

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO QUÍMICOS

ESTUDO EXPLORATÓRIO DA APLICABILIDADE DOS MEIOS
SUPERCRÍTICOS PARA A EXTRAÇÃO E O PROCESSAMENTO DE
ÓLEOS VEGETAIS COM ÊNFASE EM CONTROLE APLICADO À
UNIDADE EXTRATORA

Área de Concentração
"Desenvolvimento de Processos Químicos"

"ESTUDO EXPLORATÓRIO DA APLICABILIDADE DOS MEIOS
SUPERCRÍTICOS PARA A EXTRAÇÃO E O PROCESSAMENTO DE ÓLEOS
VEGETAIS COM ÊNFASE EM CONTROLE APLICADO À UNIDADE
EXTRATORA"

Autor: Daiton de Freitas Rezende
Orientador: Prof. Dr. Rubens Maccil Filho

DEZEMBRO / 1998

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Campinas, Dezembro de 1998

9909281

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
V.	37342
TOMBO BC	229/99
PROG.	0 <input type="checkbox"/> 1 <input type="checkbox"/> 2 <input type="checkbox"/> 3 <input checked="" type="checkbox"/>
PRECIO	R\$ 11,00
DATA	23/04/99
N.º OPD	

CM-00122439-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R339e Rezende, Daiton de Freitas
Estudo exploratório do processo com dióxido de carbono supercrítico para a extração e o processamento de óleos vegetais com ênfase em controle aplicado à unidade / Daiton de Freitas Rezende. --Campinas, SP; [s.n.], 1998.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração (Química). 2. Dióxido de carbono. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

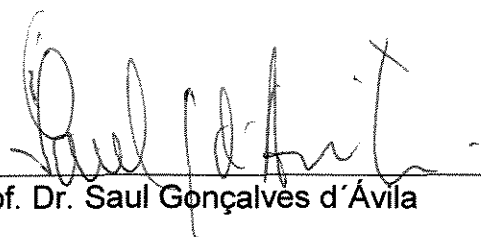
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 21 de Dezembro de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



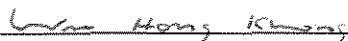
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Orientador



Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila



Prof. Dr. Wu Hong Kwong



Dra. Aline Carvalho da Costa

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Daiton de Freitas Rezende e aprovada pela Comissão Julgadora em 21 de dezembro de 1998)

A handwritten signature in black ink, reading "Rubens Maciel Filho", written over a horizontal line.

Professor PhD: Rubens Maciel Filho

Orientador

A partida do Sr. Darcy Ribeiro e a chegada de minha pequena Moira coincidiram com o tempo de desenvolvimento deste trabalho e, eu não poderia deixar de dizer, foram eles as maiores influências que recebi durante este período.

SUMÁRIO

Prefácio	i
Índice de Figuras	ii
Índice de Tabelas	xi
Índice de variáveis	xvi
Resumo	xx
Abstract	xxi

PARTE I

CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CONTEÚDO.	
I.1	INTRODUÇÃO.	01
I.2	OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES.	02
I.3	CONTEÚDO.	03
CAPÍTULO II	PLANTA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL POR SOLVENTE	
II.1	INTRODUÇÃO.	04
II.2	SOLVENTES PARA A EXTRAÇÃO DE OLEAGINOSAS: CARACTERÍSTICAS E TIPOS.	04
II.3	EXTRAÇÃO CONVENCIONAL DE ÓLEO POR HEXANO.	08
II.4	EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBON SUPERCRÍTICO.	16
CAPÍTULO III	DESEMPENHO ENERGÉTICO DE PLANTAS INDUSTRIAIS.	
III.1	CONCEITOS BÁSICOS DE OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA TECNOLOGIA <i>PINCH</i> .	22
III.2	ANÁLISE ENERGÉTICA EM PLANTAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL.	29
CAPÍTULO IV	COMENTÁRIOS E DIRECIONAMENTOS.	34

PARTE II

CAPÍTULO V	MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O EXTRATOR DE ÓLEO VEGETAL A SOLVENTE.	
V.1	INTRODUÇÃO.	37
V.2	MODELO PARA EXTRAÇÃO CONVENCIONAL COM HEXANO.	40
V.3	MODELO MATEMÁTICO PARA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.	43
V.4	CONCLUSÕES.	47
CAPÍTULO VI	SOLUÇÃO NUMÉRICA PARA O MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.	
VI.1	MÉTODOS DE SOLUÇÃO NUMÉRICA.	49
VI.2	ANÁLISE DE ESTABILIDADE NUMÉRICA.	58
VI.3	SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA.	65
VI.4	ANÁLISE DE PRECISÃO AO LONGO DO EXTRATOR.	74
VI.5	CONCLUSÕES.	77
CAPÍTULO VII	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA.	
VII.1	PLANEJAMENTO FATORIAL: ASPECTOS TEÓRICOS.	79
VII.2	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA APLICADA À EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS VEGETAIS.	84
VII.3	EFEITOS E CONTROLABILIDADE.	96
CAPÍTULO VIII	ESTRATÉGIAS DE CONTROLE DE PROCESSOS POR RETROALIMENTAÇÃO (“FEEDBACK”).	
VIII.1	PROCESSOS CONTÍNUOS E PROCESSOS DESCONTÍNUOS.	97
VIII.2	CONTROLADORES COM RETROALIMENTAÇÃO.	99
VIII.3	APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONTROLE À EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE SEMENTES OLEAGINOSAS.	110
VIII.4	CONCLUSÕES.	125
CAPÍTULO IX	CONCLUSÕES FINAIS.	128

PARTE III

BIBLIOGRAFIA		132
APÊNDICE A	ADAPTAÇÕES DO MODELO DE EXTRAÇÃO PARA SOLUÇÃO NUMÉRICA.	139
APÊNDICE B	SINTONIA DOS CONTROLADORES.	142
ANEXO 1	PROGRAMAS PARA PLANEJAMENTO FATORIAL E CONTROLE PID E PARA CÁLCULO DE EFEITOS	155
ANEXO 2	PROGRAMAS PARA CONTROLE DMC	163

PREFÁCIO

Foi nesta instituição de nome UNICAMP, que a meu ver vale mais pelos confrontos culturais que induz, que pela inegável estrutura que tem, onde formou-se dentro de mim, o ser brasileiro.

Na verdade, os conflitos gerados pelos choques que aqui sofri e a necessidade urgente de minimizá-los foram os combustíveis para este trabalho, que como se poderá perceber, procura soluções que não precisam necessariamente estar "norteadas", mas permeadas pelo apego zeloso a este nosso lugar.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA II.3.1	Etapas de preparo dos grãos para extração	12
FIGURA II.3.2	Sistema de remoção do solvente da micela. DT: dessolventizador-tostador da torta; 1°EVP: primeiro estágio do evaporador; 2° EVP: segundo estágio de evaporação	15
FIGURA II.3.3	Detalhes do Dessolventizador-Tostador. Os pratos superiores visam, sobretudo à remoção de solvente, enquanto os pratos inferiores à tostagem	16
FIGURE II.4.1	Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico. EXT-1: Extrator; S-1: Separador; P-1: bomba para reciclar CO ₂ ; E1 e E2 resfriadores de CO ₂ ; E3: é aquecedor de CO ₂ ; E4: resfriador de CO ₂ ; K-1: Compressor de fluido refrigerante	19
FIGURA III.1.1	Diagrama representando as correntes quentes (escala esquerda) e frias (escala direita).	24
FIGURA III.1.2	Diagrama em cascatas, representando as trocas de calores remanescentes entre os intervalos de temperaturas	26
FIGURA III.1.3	Curvas compostas para as correntes quentes e frias para uma diferença mínima de temperatura de 10°F.	28
FIGURA III.1.4	Diagrama Entalpia contra Temperatura. Evidencia-se o deslocamento da curva composta para as correntes frias	28
FIGURA V.4.1	Representação esquemática do extrator semi-contínuo de óleo de sementes. O leito de sólidos permanece fixo enquanto o solvente escoava continuamente	44
FIGURA V.4.2	Efeitos da vazão de solvente da quantidade de solvente na quantidade de óleo extraída para uma dada massa de sólidos submetida à extração. Faixa granulométrica 4 (Apêndice A: Tabela A1). Adaptado de Sovová et alii (1994).	46

FIGURA V.4.3	Efeito da dimensão das partículas do sólido sob extração no consumo de solvente e na quantidade de óleo extraída para de uma dada massa de sólidos. Adaptado de Sovová et alii (1994).	46
FIGURA VI.3.1	Relação numericamente estável entre os passos de variação para as coordenadas temporal e espacial em função da velocidade de percolação do solvente para a distribuição granulométrica 4 (Tabela 1: Materiais e Métodos).	71
FIGURA VI.4.1	Precisões nos cálculos numéricos do teor de residual de óleo nos sólidos postados na entrada do extrator. Em (a) o intervalo de amostragem é de 20 segundos e, em (b), de 200 segundos	74
FIGURA VI.4.2	Precisões nos cálculos numéricos do teor residual de óleo nos sólidos em função do tempo de amostragem. Em (a) 20 segundos, (b) 50 segundos, (c) 100 segundos e (d) 200 segundos	76
FIGURA VI.4.3	Precisões nos cálculos numéricos dos teores de óleo no solvente em função do tempo de amostragem. Em (a) 20 segundos, em (b) 50 segundos, em (c) 100 segundos e em (d) 200 segundos.	77
FIGURA VII.2.1	Em (a) apresenta-se os efeitos no teor residual de óleo no material sólido 0,05 m além da entrada do extrator. Em (b), são apresentados o perfil temporal do resíduo no material sólido e do erro numérico em sua determinação, para a posição $h = 0,05\text{m}$. O Período de amostragem é de 200 s.	85
FIGURA VII.2.2	Os efeitos no teor de óleo do solvente, num local 0,05 metros além da entrada do extrator, são mostrados em (a). Em (b), o perfil temporal do teor de óleo do solvente para esta mesma posição é apresentado. O intervalo de amostragem é de 200 segundos.	86

FIGURA VII.2.3	Efeitos das variáveis no teor residual do solvente no material sólido para a entrada do extrator. Em (a) o tempo de amostragem é de 20 segundos e, em (b), de 50 segundos.	88
FIGURA VII.2.4	Os efeitos das variáveis analisadas no planejamento fatorial no resíduo de óleo nos sólidos para intervalos de amostragem de 500s são mostrados em (a), na posição $h = 0,10\text{cm}$. Para estes mesmos intervalo de amostragem e local são apresentados os efeitos no teor de óleo do solvente em (b).	89
FIGURA VII.2.5	Os gráficos mostram como alteram-se as formas das curvas que descrevem os efeitos principais, na entrada do extrator, para as variáveis submetidas ao planejamento fatorial, variando-se o período de amostragem: a)100 s e b)200 s.	89
FIGURA VII.2.6	(a): Efeitos da velocidade superficial do solvente nos efeitos das demais variáveis no teor residual do material sólido, na posição $h = 0,05\text{ m}$, quando o tempo de amostragem é de 200 segundos. (b): Efeitos principais para velocidades girando em torno de um valor médio de $0,0005\text{ m/s}$ (curvas cheias) e de $0,0006\text{ m/s}$ (curvas tracejadas).	90
FIGURA VII.2.7	Em (a) apresenta-se os efeitos interação da velocidade de percolação do solvente no teor de óleo desse solvente para um tempo de amostragem de 200 s numa posição $0,05\text{ m}$ distante da entrada do extrator. Em (b) os efeitos principais são representados por linhas cheias quando a velocidade é de $0,0005\text{ m/s}$ e por linhas tracejadas para velocidade de $0,0006\text{ m/s}$.	92

FIGURA VII.2.8	Em (a) os efeitos da concentração inicial do material sólido, nos efeitos principais do teor do solvente que chega ou extrator e das dimensões das partículas sólidas, no teor de óleo do material sólido, são apresentados. O tempo de amostragem é de 200 s e a posição na qual são medidos os efeitos é de 0,05 m. Em (b), os efeitos principais no teor do material sólido são apresentados para um teor inicial de 0,16 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo (linhas tracejadas) e para 0,144 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo (linhas cheias).	93
FIGURA VII.2.9	Os efeitos do teor inicial dos sólidos nos efeitos principais de Y_0 e D_p , no teor do solvente, são apresentados. A posição de leitura dos efeitos é de 0,05 metros. O tempo de amostragem é de 200 segundos. Em (b), os efeitos principais são vistos para um valor central de X_0 de 0,144 (curvas cheias) e de 0,160 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo.	94
FIGURA VII.2.10	O efeito da concentração do solvente afluyente no extrator no efeito da dimensão dos sólidos no teor residual de óleo nestes sólidos é visto em (a). A posição na qual os efeitos são observados é de 0,05 metros e o tempo de amostragem é de 200 segundos. Em (b) mostra-se os efeitos principais da dimensão da partículas (D_p) e da concentração do solvente que aflui no extrator (Y_0) para dois valores centrais de Y_0 durante o planejamento.	95
FIGURA VII.2.11	Em (a) é mostrado o efeito da concentração do solvente afluyente no efeito da dimensão média das partículas sólidas no teor de óleo do solvente numa posição 0,05 metros afastada da entrada do extrator, para um tempo de amostragem de 200 segundos. Em (b) mostra-se os efeitos principais da dimensão da partículas (D_p) e da	95

	concentração do solvente que aflui no extrator (Y_0), no teor de óleo do solvente, para dois valores centrais de Y_0 durante o planejamento fatorial.	
FIGURA VIII.3.1	A influência do intervalo de amostragem no desempenho do controlador proporcional para o teor residual de óleo, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos, é apresentada em (a). Em (b), o comportamento da variável manipulada é mostrado.	111
FIGURA VIII.3.2	Em (a) mostra-se o efeito do intervalo de amostragem no desempenho do controlador do teor residual de óleo nos sólidos após perturbação de 10% na concentração do solvente que entra no extrator. Em (b), o efeito do intervalo de amostragem n comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é mostrado.	112
FIGURA VIII.3.3	FIGURA VIII.3.3: Os desempenhos dos controladores proporcionais para o teor residual de óleo à saída do extrator são mostrados em (a) em função do intervalo de amostragem. Em (b) a situação da variável manipulada é apresentada	114
FIGURA VIII.3.4	Desempenho da ação proporcional de controle para o resíduo de óleo no material sólido, ocorridas perturbações no teor de óleo nos sólidos alimentados, e comportamento da variável manipulada (velocidade do solvente) ao longo do tempo. Em (a) focaliza-se o resíduo de óleo nos sólidos e em (b) mostra-se como comporta-se o teor de óleo no solvente ao se efetuar o controle do resíduo nos sólidos.	115

FIGURA VIII.3.5	Desempenho do controlador proporcional para o controle do perfil temporal do resíduo no material sólido após perturbações no teor do solvente que entra no extrator. O valores da variável manipulada (velocidade do solvente) são graficados ao longo do tempo. Em (a) a concentração dos sólidos é mostrada e, em (b), a concentração do solvente	116
FIGURA VIII.3.6	Desempenho da ação proporcional de controle para o teor residual de óleo no material sólido ocorridas perturbações em x_0 e y_0 . As manipulações na velocidade do solvente ao longo do tempo são contempladas. Em (a) mostra-se a concentração dos sólidos e em (b), a concentração do solvente quando do controle da concentração dos sólidos.	117
FIGURA VIII.3.7	Desempenho da ação proporcional de controle no controle do perfil temporal do teor de solvente após perturbações na concentração inicial do material sólido e velocidade do solvente ao longo do tempo. Em (a), mostra-se o perfil temporal da concentração de óleo no solvente e em (b) a o perfil temporal da concentração do material sólido.	118
FIGURA VIII.3.8	Performance da ação proporcional para o controle do teor do solvente ocorridas perturbações no teor de óleo do solvente que entra no extrator. Tanto em (a), que mostra como varia o teor de óleo no solvente com o tempo, quanto em (b), que focaliza a concentração dos sólidos, mostra-se como a ação do controle altera a velocidade de percolação do solvente.	118
FIGURA VIII.3.9	Controle do perfil temporal do teor de óleo no solvente após perturbações simultâneas em x_0 e em y_0 . As valores da velocidade do solvente a medida que sistema	119

	de controle atua são mostrados. Em (a) mostra-se a concentração do solvente e em (b), a concentração dos sólidos.	
FIGURA VIII.3.10	Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor inicial de óleo dos sólidos, para leituras de concentrações feitas na fase sólida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo nos sólidos) e em (b) mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase sólida, na concentração da fase fluida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$	120
FIGURA VIII.3.11	Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor do solvente que aflui ao extrator, quando as leituras de concentrações são feitas na fase sólida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo nos sólidos) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase sólida, na concentração da fase fluida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.	121
FIGURA VIII.3.12	Desempenho do controlador DMC frente à perturbações simultâneas no teor do solvente que aflui ao extrator e no teor inicial de óleo nos sólidos, quando as leituras de concentrações são feitas na fase sólida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo nos sólidos) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase sólida, na concentração	122

	da fase fluida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$	
FIGURA VIII.3.13	Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor inicial de óleo dos sólidos, para leituras de concentrações feitas na fase fluida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo no solvente) e em (b) mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase fluida, na concentração da fase sólida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.	123
FIGURA VIII.3.14	Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor do solvente que aflui ao extrator, quando as leituras de concentrações são feitas na fase fluida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo no solvente) e, em (b), o resultado do controle na variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L=1$.	124
FIGURA VIII.3.15	Desempenho do controlador DMC frente à perturbações simultâneas no teor do solvente que aflui ao extrator e no teor inicial de óleo nos sólidos, quando as leituras de concentrações são feitas na fase fluida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo no solvente) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo do solvente, na concentração da fase sólida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é	125

	também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.	
--	--	--

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA II.3.1	Composição da fração de “hexano” utilizada para extração de oleaginosas (Adaptado de Johnson e Lusas, 1983).	8
TABELA II.4.1	Comparação de óleos de soja extraídos com hexano e com CO ₂ (P=8000 psi e T= 50 C) [adaptado de Friederich J.P. et alii, 1982].	19
TABELA II.4.2	Índice AOCS - de cor para óleos de caroço de algodão crus (Pressão= 7000 psi, temperatura = 80 C) [adaptado de Kuk, M.S. e Sr, R.J. Hron, 1994]. “R”= vermelho e “Y” = amarelo	20
TABELA II.4.3	Conteúdo de fósforo e gossipol em óleos crus de caroço de algodão extraídos por CO ₂ supercrítico e co-solventes (Pressão é 7000 psi e a temperatura é de 80°C) [adaptado de Kuk, M.S. e Sr, R.J. Hron, 1994].	20
TABELA III.1.1	Características das correntes a serem aquecidas e resfriadas	23
TABELA III.1.2	Calores em excesso em cada um dos intervalos	24
TABELA: III.1.3	Entalpias acumuladas para os níveis de temperatura das correntes quentes.	26
TABELA III.1.4	Entalpias acumuladas para os níveis de temperatura das correntes frias.	27
TABELA III.2.1	Consumos de vapor (em Kg de vapor por tonelada de soja processada por hora) para plantas de extração de óleo de soja para as décadas de 50 (a), 80 (b) e o possível de se atingir (c) (adaptado de Schumacher, 1983).	29
TABELA III.2.2	Consumos médios de energia térmica e de energia elétrica envolvidos na extração de óleo de soja.	30
TABELA III.2.3	Consumos de utilidades quentes e frias e de energia elétrica para plantas de extração supercrítica de óleo de soja proposta por Reverchon e Osséo, 1994 [adaptado de Reverchon e Osséo, 1994, admitindo-se que cada tonelada de soja resulte em 190 kg de óleo (teor de 20% e resíduo de 1%)].	31
TABELA III.2.4	Custos operacionais envolvidos na produção de óleo de girassol separado do solvente (mistura CO ₂ supercrítico-etanol)	32

	por aumento na temperatura à pressão de 200 bar (A) e por redução na temperatura à pressão de 400 bar (B). Em (C) e em (D), os custos envolvidos na produção de óleo em uma planta convencional com hexano são apresentados, respectivamente de acordo com Reverchon e Osséo (1994) e Schumacher (1983).	
TABELA VI.3.1	Relações entre os passos de variações das coordenadas espacial e temporal como dados pelas equações (VI.3.11) e (VI.3.17). Os valores apresentados para a equação (3.17) são os críticos, ou seja, para $x = 0,02$ e para $y = 0,0$.	70
TABELA VI.3.2	Relações entre os passos de variações das coordenadas espacial e temporal como dadas pelas equações (VI.3.21a) e (VI.3.23a), obtidas pelo método de von Neuman. Os valores gerados pelas equações (VI.3.11) e (VI.3.17), obtidas pela análise de um sistema de equações diferenciais ordinárias ao se discretizar a derivada espacial da equação (VI.3.2), são também apresentados. Os valores de concentrações utilizados são os críticos, ou seja, para $x = 0,02$ e para $y = 0,0$.	73
TABELA VII.1.1	Valores de rendimentos e sinais para o cálculo dos efeitos principais e secundários por meio de um planejamento fatorial com três variáveis em dois níveis. O número entre parêntesis nos rendimentos em cada replicata refere-se à ordem dos experimentos	80
TABELA VII.1.2	Resultados do planejamento fatorial com efeitos primários e de interação entre os fatores com erros experimentais	82
TABELA VII.2.1	Valores de operação em condições “normais” para os parâmetros. As concentrações (X_0 e Y_0) são expressas em Kg de óleo por Kg de sólidos livres de óleo (X_0) e por Kg de óleo por kg de solvente livre de óleo.	84
TABELA VIII.3.1	Índices de desempenhos (IAE e ITAE) para o controle proporcional do resíduo de óleo nos sólidos após perturbações de 10% em X_0 .	112
TABELA VIII.3.2	Valores de constante proporcional e índices IAE (integral do erro absoluto) e ITAE (integral do erro absoluto ponderado)	113

	pele tempo) na dependência do intervalo de amostragem, para o controle do teor residual de óleo após perturbação de 10% na concentração do solvente que chega à entrada do extrator.	
TABELA VIII.3.3	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação simultâneas de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator e no teor de óleo inicial dos sólidos.	114
TABELA A.1	Efeito da distribuição granulométrica em parâmetros do modelo (adaptado de Sovová, 1994 – II).	139
TABELA A.2	Valores da constante c_1 (expressão 3) na função do parâmetro x_k e do diâmetro médio do material sólido	140
TABELA B.1a	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração inicial de óleo nos sólidos.	143
TABELA B.1b	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator.	143
TABELA B.1c	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação simultâneas de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator e no teor de óleo inicial dos sólidos.	143
TABELA B.2a	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo no solvente, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos.	144
FIGURA B.2b	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo no solvente, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator.	144
FIGURA B.2c	Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o	

	controle do teor de óleo no solvente, em função do tempo de amostragem, após perturbações simultâneas de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator e no teor inicial de óleo nos sólidos.	144
TABELA B.3a	Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC). O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos, é de 55088,4. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.	145
TABELA B.3b	Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC). O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração do solvente afluente, é de 33 088,4. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.	145
TABELA B.3c	Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC). O valor de ITAE para malha aberta, após perturbações simultâneas de 10% na concentração do solvente afluente e na concentração inicial dos sólidos, é de 89182,6. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.	146
TABELA B.4a	Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC) para o teor de óleo no solvente. O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos, é de 1979,9. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.	146
TABELA B.4b	Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC) para o teor de óleo no solvente. O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração do solvente que aflui, é de 2159,5. A linha em destaque	147

	corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.	
TABELA B.4c	Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC) para o teor de óleo no solvente. O valor de ITAE para malha aberta, após perturbações simultâneas de 10% na concentração do solvente que afluí e no teor inicial dos sólidos, é de 3760,7. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.	147

LISTA DE VARIÁVEIS

a_p	área superficial das partículas por volume de leite;
A	coeficiente da equação característica (Capítulo VI);
A_j	coeficiente do erro como expresso pelo método de Von Neuman;
A	tipo de catalisador (Capítulo VII);
a	coeficiente para determinação do desvio padrão;
a_k	coeficiente de resposta ao degrau unitário;
A'	matriz com os coeficientes de resposta ao degrau unitário;
A	matriz dinâmica de dimensão $R \times L$ formada com as L primeiras colunas de A' ;
B	coeficiente da equação característica (Capítulo VI);
B	tipo de catalisador (Capítulo VII);
$B(t)$	valor medido para a variável controlada (controlador PID);
CDE	coeficiente de distribuição no equilíbrio;
c	coeficiente da expressão geral para equação diferencial parcial;
C_i	coeficiente do método de Runge-Kutta;
C	coeficiente da equação característica;
C_1	Coefficiente definido pela equação A3;
D_t	diâmetro do leito;
d_p	diâmetro da partícula;
D_z	coeficiente de dispersão axial;
d	coeficiente da expressão geral para equação diferencial parcial;
DET []	Determinante de;
DMC	Controle por matriz dinâmica;
d_i	diferença entre duas medidas para uma dada variável;
e_0	erro inicial ao se expressar o valor inicial da variável dependente no computador;
$E(x)$	erro como expresso pelo método de Von Neuman;
$e(t)$	erro na variável controlada no instante t;
\hat{E}'	Matriz de erros preditos em malha aberta, sendo avaliados com base em ações passadas de controle;
\hat{E}	Matriz de erros preditos avaliados com base em ações atuais e futuras de controle;
$f(X)$	função da concentração residual;

f	fator se supressão de movimento;
F	Parâmetro de transferência de massa para a fase fluida;
h_i	coeficientes de resposta ao pulso unitário;
h	Passo de variação na variável independente;
IAE	Integral do erro absoluto;
ITAE	Integral do erro absoluto com ponderação temporal;
JACOB	Matriz jacobiana;
k_c	ganho do controlador;
k_f	coeficiente global de transferência de massa com base na fase fluida;
k_s	coeficiente global de transferência de massa com base na fase sólida;
k_1	constante;
k_2	Constante;
K	constante;
L_A	altura do leito;
L	horizonte de controle;
n	massa de sólidos livres de óleo;
N	número de intervalos no qual se divide o domínio da variável independente (Capítulo VI);
N	número de experimentos para planejamento fatorial completo (Capítulo VII);
N	número de termos da seqüência de resposta ao pulso que foram tomados para o modelo de convolução, correspondendo ao horizonte do modelo (Capítulo VIII);
niv	:número de níveis em que se avalia as variáveis do planejamento;
O[]	ordem de;
Pe	número adimensional de Peclet;
p(t)	sinal de saída do controlador;
\bar{p}	valor de estado estacionário para a variável manipulada;
P_I	termo definido pela equação (VII.2.16);
q	Fator de supressão do erro;
Q	matriz de dimensão $R \times L$ que permite a introdução de penalidades nos erros preditos;
Re	número adimensional de Reynolds;
Re (λ)	parte de real da raiz λ da equação característica;
R	Matriz de penalidades na variável manipulada;

R	horizonte de predição;
R(t)	“set point” (valor desejado para a variável controlada);
r_k	<i>set point</i> (valor desejado para a variável controlada: controlador DMC);
S	Parâmetro de transferência de massa para a fase sólida;
Sh	número adimensional de Sherwood;
Sc	número adimensional de Schmidt;
S_M	termo definido pela equação (VII.2.17);
t	tempo (segundos);
t^*	tempo adimensional;
t_{lim}	tempo mínimo necessário para que solvente não saturado chegue a uma posição h, com velocidade U_s ;
U_s	velocidade superficial do solvente;
U_s^*	velocidade superficial adimensional;
u_k	variável de entrada no instante k;
var	número de variáveis analisadas no planejamento fatorial;
\hat{v}_i	variância para a variável i;
X	Concentração de óleo [gramas de óleo/(gramas de sólidos)];
x	fração mássica de óleo na micela da fase “bulk” (Capítulo V);
x_p	fração mássica de óleo na micela estagnada no interior dos sólidos;
X_k	concentração residual crítica de óleo (kg de óleo/kg de sólidos livres de óleo);
x	variável independente (Capítulo VI);
y_i	concentração inicial do solvente (fração mássica);
Y	teor de óleo no solvente (Kg de óleo/Kg de solvente livre de óleo);
Y_i	valor de concentração do solvente para um tempo inferior a t_{lim} .
Y_r	solubilidade do óleo no solvente;
y	valor da variável dependente determinada numericamente;
$y(x)$	valor exato da variável dependente;
\dot{y}	derivada primeira da variável dependente;
\hat{y}_{k+1}	valor que se prediz para a variável de saída no instante de amostragem k+1;
y_{k+j}^o	valor corrigido da variável de saída no instante k+j;
\bar{y}_{k+j}	é o valor lido para a variável de saída no instante k+j;
z	coordenada axial do extrator;

z'	coordenada axial adimensional do extrator;
α_i	coeficiente do método de Runge-Kutta;
α	coeficiente do erro pelo método de Von Neuman (Capítulo VI);
α	parâmetro para trajetória da variável controlada (Capítulo VIII);
β	coeficiente do erro pelo método de Von Neuman;
β_i	coeficiente do método de Runge-Kutta;
Δt	intervalo de amostragem;
ε_b	porosidade do leito;
ε_p	porosidade da partícula;
ϕ	variável dependente arbitrária;
γ	tensão superficial da micela;
λ	alto-valor da equação característica;
μ	viscosidade da micela;
θ	Coordenada angular;
ρ	densidade da micela;
ρ_s	densidade do sólido (Kg/m^3);
ρ_f	densidade do CO_2 (Kg/m^3);
τ_I	constante de ação integral;
τ_D	constante de ação derivativa;
ξ_{n+1}	erro global no n-ésimo intervalo;
Ψ	variável dependente arbitrária;

RESUMO

Desde a concepção do processo a solvente para a extração de óleos vegetais, no início deste século, tem-se utilizado produtos petro-derivados como agentes de extração. Muito embora a qualidade destes agentes tenha melhorado significativamente ao longo dos anos, a fração hexana (atualmente utilizada) ainda traz consigo inconvenientes tais como a toxidez, a não-renovabilidade e a elevada inflamabilidade. Solventes em condições supercríticas, mais comumente o dióxido de carbono, por outro lado, vêm sendo empregados para a extração de produtos naturais, conferindo aos mesmos altas qualidades e, se feitos operar em ciclo, não produzem impacto ambiental.

Objetivando investigar a viabilidade da tecnologia supercrítica com relação ao processo convencional de extração de óleos vegetais a hexano, faz-se revisões do consumo energético durante a operação e da problemática da modelagem do processo extrativo. Para contribuir com dados operacionais, pouco comuns, uma proposta de modelagem apresentada na literatura para a extração semi-contínua com dióxido de carbono supercrítico é adaptada para solução numérica e simulada em computador para estudos de sensibilidade paramétrica e de desempenhos para controladores clássicos (Proporcional) e avançados (Por Matriz Dinâmica: DMC).

A análise de sensibilidade paramétrica, conduzida por intermédio de planejamentos fatoriais completos, mostrou ser possível por manipulação da velocidade de percolação do solvente, os controles das concentrações de óleo nas fases ao longo do período de extração, ocorridas perturbações nos teores inicial de óleo dos sólidos e do solvente que ganha o extrator.

Os controladores clássicos e avançados mostraram-se capazes de controlar o processo extrativo. Para as malhas de controle com entradas e saídas simples (SISO), aqui analisadas, o controlador clássico apresentou melhor desempenho que o DMC. Entende-se porém, que para malhas com múltiplas entradas e saídas (MIMO), mais prováveis na prática, estratégias de controle mais complexas que a clássica e mais adequadas que a por Matriz Dinâmica, como aqui adaptada para a extração semi-contínua, serão necessárias.

ABSTRACT

Since it was proposed in 20's, the solvent extraction process for oilseeds has employed petrol-derived solvents. Even though these extraction agents have been significantly improved in quality, the hexane (nowadays used) still presents detrimental features such as toxicity, non-renewability as well as high flammability. Supercritical solvents, most often the carbon dioxide, on the other hand, have been applied to extract natural products, giving them high qualities and, if operated in a closed cycle, producing no environmental impacts.

Intending to investigate the viability of the supercritical extraction process for lipids and to compare it with the conventional liquid hexane extraction process, the state of the art on the mathematical modelling and operational costs was up to dated. To contribute with operational data, not common in the literature, a dynamic model for a semi-batch supercritical extraction with carbon dioxide was adapted to a numerical solution and simulated on a microcomputer. This numerical solution made possible a study of parameter sensitivity and analyses of performances for the classical Proportional and advanced Dynamic Matrix (DMC) controllers.

The analyses of parameter sensitivity, made by means of a factorial design, had shown that the solvent superficial velocity can be used to control oil concentrations in the solid and in the solvent phases, after disturbances in the initial solid oil concentration and solvent inlet concentration.

Both kinds of analysed controllers, specially the classical Proportional, showed good performances for controlling the residual oil in the solids and the solvent oil content, after disturbances in the initial oil content of the fed solids and in the solvent inlet concentration. However, in situations in what multiple inputs and outputs are involved, control strategies more complex than the classical Proportional and more suitable than the DMC, as adapted here to the semi-continuous extraction, will be necessary to good performances.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CONTEÚDO

I.1. INTRODUÇÃO

Num país com dimensões continentais, variedades climáticas e disponibilidade hídrica, em solos agricultáveis quase que em sua totalidade, como o Brasil, a vocação agrícola impõe-se de modo óbvio e natural. Esta condição favorável tem permitido, via de regra, que o volume de grãos produzidos cresça a despeito da aplicação de técnicas, na maioria das vezes, pouco qualificadas e da ausência de políticas governamentais para esse setor.

A conjuntura política e econômica internacional que exige, a qualquer custo, a abertura dos mercados deixa-nos como melhor alternativa, pelo menos a curto e médio prazos, o investimento na agregação de valor aos produtos do setor agrícola, com os quais temos maiores chances de competição interna e externamente.

Entre as agroindústrias brasileiras, a de extração de óleos vegetais tem tido um certo destaque graças à oferta, em grande escala, de grãos tais como o de soja, o de algodão e o de milho, entre outros. Todavia, entende-se que esta agroindústria está ainda pouco eficiente tanto na produção de óleos comestíveis, que tem sido a sua finalidade preponderante, quanto no aproveitamento de uma grande variedade de óleos vegetais com finalidades outras, por exemplo, como fonte de hidrocarbonetos para a indústria química e como fonte energética.

A extração por solvente, desde as primeiras décadas deste século, mostrou-se o modo mais interessante de se extrair óleos vegetais de suas matrizes. O sucesso do processo a solvente está em sua capacidade de reduzir a níveis bastante baixos, o resíduo de óleo presente em materiais oleaginosos. O solvente que se estabeleceu, desde o início do processo a solvente, foi a fração hexana do petróleo, que além de vir de uma fonte não-renovável de matéria-prima, traz consigo os infortúnios atrelados ao mercado do petróleo, sendo ainda tóxico e inflamável.

Ao longo deste século, vários solventes têm sido testados para substituir o hexano. Nenhum, entretanto, conseguiu até o momento, reunir qualidades que superassem as suas, apesar dos mencionados inconvenientes.

O dióxido de carbono em condições supercríticas, nos últimos vinte anos, tem se mostrado um solvente bastante atrativo para a extração de produtos naturais pelas baixas temperaturas necessárias, pela atoxicidade, pela estabilidade química, inclusive à oxidação, pela sua disponibilidade e pelo baixo custo.

Em razão da ainda pouco desenvolvida tecnologia mecânica na construção de equipamentos para operação sob elevadas pressões e da ausência de dados operacionais, o processo de extração com dióxido de carbono supercrítico está restrito à extração de substâncias com elevados valores agregados e em processos descontínuos com capacidades relativamente baixas se comparadas às do processo convencional com hexano.

Os fluidos supercríticos além das vantagens já mencionadas constituem-se em meios ímpares para a condução de processos físicos de separação e de reações químicas por propiciarem, através de manipulações na temperatura e na pressão, o controle de solubilidades, de tipos de produtos formados e de taxas de reações em amplas faixas.

As facilidades de se realizar processos de separação em condições supercríticas têm incentivado alguns pesquisadores a comparar os custos operacionais envolvidos nas plantas convencional e supercrítica de extração de óleo. Entretanto, tais análises têm sido bastante grosseiras pela falta de modelos que permitam avaliar condições ótimas de operação para cada um destes processos de extração por solvente. Há que se dizer ainda que a falta de modelos dinâmicos mais confiáveis também tem impedido a avaliação do desempenho de técnicas de controle de processos a solvente. A implementação de um sistema de controle adequado tem o potencial de reduzir custos operacionais e qualidade de produtos.

1.2 OBJETIVOS E CONTRIBUIÇÕES

O presente trabalho visa, de uma forma geral, explorar aspectos relativos à extração e processamento de óleos vegetais com olhos postos em tecnologias menos ofensivas ao homem e ao meio, assim como nas perspectivas que se apresentam para um país com as características do Brasil. Para tal, revisões do estado da arte são conduzidas numa abordagem pouco comum na literatura, qual a seja a de focar a extração e o processamento de óleos vegetais sob a ótica da engenharia.

Tendo em vista que análises de sensibilidade paramétrica e de desempenhos de estratégias de controle estão ausentes na literatura, e que a falta de informações advindas destes tipos de análises têm sido um dos principais fatores, impedindo a utilização de tecnologias mais recentes para a extração de óleos vegetais, vai-se conduzi-las neste trabalho para a extração supercrítica **semi-contínua**.

I.3 CONTEÚDO DO TRABALHO

O trabalho que se apresenta está dividido em três partes. A primeira delas, basicamente uma revisão de literatura, é composta por três capítulos, sendo este, o primeiro deles, introdutório. No Capítulo II, os processos convencional e com dióxido de carbono supercrítico são revistos. No Capítulo III, trata-se dos consumos de energia envolvidos nas plantas convencional e supercrítica. No Capítulo IV, as conclusões a que se chegou analisando-se o estado da arte, são expostas.

A segunda parte, desse trabalho, compreende os Capítulos V, VI, VII, VIII, IX e X. No Capítulo V, a problemática da modelagem dinâmica do processo extrativo é analisada e, no VI, métodos de solução numérica são introduzidos e, os que se julgou mais convenientes para uma simulação inicial, empregados para a solução do modelo de extração supercrítica. No Capítulo VII faz-se análise de sensibilidade paramétrica, por planejamento fatorial, para extração com dióxido de carbono supercrítico e, no Capítulo VIII, avalia-se o desempenho de estratégias clássicas (PID) e avançadas (DMC) de controle também para o processo supercrítico. As conclusões finais e sugestões são apresentadas no Capítulo IX.

A parte III deste trabalho é reservada aos apêndices e anexos. No apêndice A, as adaptações do modelo de extração supercrítica para solução numérica, aqui realizada, são apresentadas. No apêndice B mostra-se as sintonias para os controladores clássico e DMC e no apêndice C, as bases de uma proposta de operação para extratores, utilizando materiais oleaginosos típicos do cerrado brasileiro, é apresentada. No anexo I, o programa utilizado para a simulação, para o planejamento fatorial e para o controle clássico tão bem quanto o programa utilizado para o cálculo dos efeitos são listados. No anexo II, é a vez do programa utilizado para o controle por matriz dinâmica (DMC).

CAPÍTULO II

PLANTA DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL POR SOLVENTE

II.1. INTRODUÇÃO

Até as duas primeiras décadas do século XX, a extração industrial de oleaginosas se fazia, exclusivamente pelo uso de prensas. As prensas, embora extraíam um óleo de muito boa qualidade, deixam resíduos no material sólido (torta) superiores, por exemplo a 5% para grãos como o de soja. Tais resíduos além de implicarem em perda de óleo, afetam a qualidade da torta, que é também um dos produtos efluentes do extrator.

A extração por solvente, por outro lado, é capaz de retirar o óleo, deixando resíduos inferiores a 1%. Para oleaginosas com altos teores (> 20%) tem-se, primeiramente, executado a prensagem das sementes e só depois submetido as mesmas à extração por solvente. Para oleaginosas com teores de óleo inferiores, faz-se diretamente a extração por solvente sem a prensagem inicial dos sólidos.

Entre os solventes testados, desde o início do processo a solvente, o hexano mostrou-se o mais interessante. Sua toxicidade e inflamabilidade, entretanto, juntamente com a crise do petróleo dos anos 70, com o crescente enrijecimento nas legislações de controle de resíduos tóxicos em produtos alimentícios e com a busca de processos menos dispendiosos, levaram à proposição de outros solventes como agentes extratores de oleaginosas. Entre os solventes testados, o dióxido de carbono supercrítico é o que tem se apresentado com as maiores chances de substituir o hexano, já o fazendo para óleos com altos valores agregados.

Na próxima seção apresentam-se as características e tipos de solventes que se tem testado, ao longo deste último século, para a extração de oleaginosas e, logo em seguida, concentra-se nos processos de extração com hexano e com dióxido de carbono supercrítico, detalhando-os.

II.2. SOLVENTES PARA A EXTRAÇÃO DE OLEAGINOSAS: CARACTERÍSTICAS E TIPOS

A principal propriedade de um solvente para extração de oleaginosas é a de solubilizar os triglicerídeos. É interessante ainda, que a solubilidade seja uma forte função da temperatura e da pressão para que a recuperação posterior do solvente seja facilitada. O solvente deve também ser atóxico para os trabalhadores na usina de extração e, nos produtos finais (óleo e

torta), inofensivo aos consumidores.

A seletividade do solvente é outra característica importante. Tal seletividade, todavia, dependerá da oleaginosa que se extrai e do produto final que se deseja. Se o produto desejado for apenas o óleo será interessante que o solvente extraia somente os triglicerídeos, deixando os fosfatídeos, os ácidos graxos livres, os pigmentos e ceras na torta. Por outro lado, desejando-se que a torta seja utilizada como fonte alimentar (humana ou animal), o solvente deverá ser capaz da remoção das “impurezas”. Substâncias tais como o gossípol, a aflatoxina, alcalóides e aromáticos são comumente removidas juntamente com os triglicerídeos de certas oleaginosas que os contenham e posteriormente separados, pois prejudicam a qualidade dos produtos.

O solvente deve ser não inflamável. Apesar dos cuidados observados, pelo menos um grande acidente por ano é registrado, no mundo, em plantas operando com hexano (Johnson e Lusas, 1983).

A estabilidade do solvente é também uma característica desejável. O solvente é, em geral, reciclado várias vezes, sendo submetido ao calor e ao contato com luz, com a umidade, com os produtos e com o equipamento, por um período considerável. Se não for estável, os compostos advindos da decomposição do solvente poderão afetar as qualidades do óleo e da torta.

A pureza do solvente é de grande importância. Solventes que se constituem numa mistura de compostos ebulem segundo uma faixa de temperatura. Se esta faixa não for muito estreita, as perdas de alguns compostos são facilitadas, resultando em condições não uniformes de operação com a reciclagem.

O solvente deve também ser obtido nas quantidades necessárias a baixos custos. Perdas em vazamentos e nos produtos, por menores que sejam, são inevitáveis, devendo, portanto, haver reposição de solvente.

BREVE HISTÓRICO SOBRE SOLVENTES UTILIZADOS COMO AGENTES EXTRATORES

Hidrocarbonetos naftênicos

Nos primeiros anos da Indústria Petrolífera, as frações obtidas eram utilizadas como remédios, lubrificantes e óleos para aquecimento e iluminação. As frações leves (gás natural e gasolina) não tiveram nenhuma aplicação até o advento dos motores a combustão. Nos primeiros 10 anos do presente século, porém, os hidrocarbonetos naftênicos tornaram-se, ao invés de produtos indesejados, os principais produtos do petróleo.

Na Europa, durante e imediatamente após a primeira grande guerra mundial, a necessidade de óleos e gorduras para alimentação, para uso industrial e para a produção de explosivos levou ao desenvolvimento de processos mais eficientes para a extração de óleo de oleaginosas. Os processos a solvente até então conduzidos em bateladas foram feitos contínuos.

Até meados de 1940, a maior parte das naftas utilizadas para extração eram obtidas diretamente do petróleo cru, contendo altas proporções de enxofre, nitrogênio e compostos de elevados pontos de ebulição e viscosidade que polimerizavam durante o uso. As posteriores eliminações do solvente da torta e do óleo eram extremamente demoradas, onerosas e imperfeitas de modo que os óleos extraídos por solvente, na década de 30, eram tidos como de qualidade bem inferior à de óleos obtidos por prensas.

A busca por solventes mais puros que ebulissem em pequenas faixas de temperatura levou ao desenvolvimento de naftas de pentano ($t_{eb} = 35 - 39^{\circ}\text{C}$), de hexano ($63 - 69^{\circ}\text{C}$) e de ciclohexano ($89-98^{\circ}$). Com esses novos solventes, as qualidades da torta e do óleo cru provindos da extração por solvente melhoraram significativamente. Destas frações a de Hexano foi a que melhor se adaptou às exigências da indústria de extração de óleo vegetal, sendo responsável por quase que a totalidade do óleo extraído, hoje, no mundo.

Tricloroetileno

Os elevados riscos de incêndios e explosões nas plantas de hexano, limitou, inicialmente o desenvolvimento dos processos de extração a solvente. Apenas regiões com grande e centralizada infra-estrutura (matéria prima e mercado de consumo) podiam bancar os investimentos e obter mão de obra suficientemente qualificada para o estabelecimento desses processos. A necessidade de se ter indústrias de processamento viáveis em condições menos rigorosas levou (nos EUA, por volta de 1940) à proposição do tricloroetileno como solvente, que dado a sua não-inflamabilidade reduziu custos de equipamentos e instalações anti-incêndios.

O tricloroetileno é também abundante, extrai óleo a despeito da umidade do grão, é um único composto e ebule numa temperatura fixa (87°C), que é baixa o suficiente para se ter fácil evaporação sem excessiva volatilidade. O calor latente de vaporização é baixo assim como a solubilidade em água, evitando perda na separação solvente-água. Comparado aos hidrocarbonetos naftênicos, o tricloroetileno é mais caro e menos seletivo, mas de forma não significativa.

Até meados de 1951 plantas operando com tricloroetileno foram construídas nos EUA. Entretanto, foram substituídas pelas de hexano ao se perceber que ruminantes alimentados

com as tortas de sólidos extraídas por esse solvente clorado apresentaram hemorragias seguidas de morte (anemia hemorrágica aplática). Na verdade, Stockman em 1916 (Johnson e Lusas, 1983) já havia detectado esse problema, na Escócia!

Etanol

Preocupados com esgotabilidade do petróleo, os japoneses desenvolveram processos de extração de oleaginosas a etanol. O óleo extraído com etanol apresenta coloração clara, estando pronto para propósitos comestíveis sem a necessidade de refino, ao contrário do que ocorre com o óleo extraído por hexano. Além disso, a torta de sólidos extraídos com etanol mostrou-se de qualidade bem superior à obtida por extração com hexano. No entanto, o custo mais elevado do etanol com relação aos hidrocarbonetos e o maior calor latente de vaporização (que eleva os custos de recuperação do solvente do óleo e dos sólidos) têm sido os principais entraves à substituição do hexano pelo etanol.

A extração de óleo de milho com a mistura etanol-água, no ponto de azeotropia, foi estudada por Chien et alli (1990). O processo proposto por estes pesquisadores visava além da extração do óleo, desidratação do etanol. Apesar de o etanol extrair o óleo com vantagens com relação ao processo convencional, no tocante à qualidade, Chien e seus colaboradores não concluem com relação à eficácia na desidratação do etanol.

Dióxido de carbono supercrítico

A procura por solventes de fontes renováveis e inofensivos, em produtos alimentares, assim como as peculiaridades dos meios supercríticos na condução de separações a custos reduzidos, levaram, nos últimos 20 anos, à intensas pesquisas do dióxido de carbono supercrítico como agente extrator de produtos naturais. Porém, a ausência de equipamentos capazes de processar continuamente grandes quantidades de oleaginosas ,sob elevadas pressões, tão bem quanto legislações pouco rigorosas no controle de resíduos tóxicos em produtos alimentícios, ainda restringem a utilização desse solvente à extração, em pequena escala, de óleos com elevados valores agregados.

Entre os solventes anteriormente descritos, o etanol e o dióxido de carbono supercrítico, assistido ou não por co-solventes, são os agentes de extração com maior potencial para substituir o hexano, tradicionalmente utilizado. No entanto, apesar de etanol apresentar grandes vantagens com relação ao hexano, apresenta ainda, entre outros, o inconveniente de alta inflamabilidade. O dióxido de carbono supercrítico, por sua vez, elimina todos os inconvenientes do hexano e com vantagens em adição. Objetivando referenciar e salientar as características desse solvente alternativo, que tem sido objeto de inúmeros

trabalhos científicos, primeiramente descreve-se o processo convencional com hexano e, em seguida, passa-se à descrição dessa nova tecnologia supercrítica.

II.3. EXTRAÇÃO CONVENCIONAL DE ÓLEO POR HEXANO

Antes de se descrever as etapas envolvidas na planta de extração a hexano, apresenta-se mais algumas características e propriedades desse solvente e os extratores que utilizam-se dele para extrair oleaginosas.

II.3.1 CARACTERÍSTICAS DO HEXANO

As frações de hidrocarbonetos são produtos advindos da destilação do petróleo e, portanto, constituem-se em misturas de vários compostos, cada um dos quais com seus próprios pontos de ebulição e poderes de extrair o óleo. A fração comumente chamada “hexano” tem conteúdo de n-hexano variando entre 45 e 90%. Outros constituintes em proporções significativas são o 2- e 3-metil pentano, o metil ciclopentano e o ciclohexano (Tabela II.3.1).

SUBSTÂNCIA	VALOR	TESTE
Máximo de Resíduo não-volátil (g/100ml)	0,001	_____
Máximo de Enxofre	10	ASTM D 1266-62T
Composição (CGL: cromatografia , % área)		_____
n-Hexano	45-70	_____
Metil ciclopentano	10-25	_____
total: 2-metil pentano; 2,3 dimetil butano e 3-metilpentano	18-36	_____
Máximo de ciclohexano	2,5	_____
Máximo de benzeno	0,1	_____

TABELA II.3.1: Composição da fração de “hexano” utilizada para extração de oleaginosas (Adaptado de Johnson e Lusas, 1983).

Estudos com diferentes tipos de “hexanos” mostraram que o n-hexano puro extrai óleo de soja mais *lentamente* e óleo de algodão a mesmas taxas que as frações do petróleo comumente utilizadas. Apesar da toxidez e inflamabilidade, o “hexano” acabou sendo o solvente mais largamente utilizado em razão de sua alta estabilidade, das baixas perdas na

evaporação, da baixa corrosão de equipamentos, dos baixos resíduos graxos e melhores sabor e aroma nos produtos.

Tradicionalmente, o hexano é adicionado à gasolina apesar de apresentar menor octanagem. Para justificar sua comercialização, a produção de hexano deve ser mais vantajosa que sua venda como combustível. Está, portanto, o seu custo, determinado pela oferta e procura desse combustível.

II.3.2. TIPOS DE EXTRATORES QUE UTILIZAM HEXANO

O extrator pode ser entendido como “o coração” da planta de extração. Para o processo convencional, ele deve desempenhar as seguintes funções:

- Movimentar grandes volumes de sólidos, promovendo um tempo de retenção variando de 30 minutos a 120 minutos;
- Contatar os grandes volumes de sólidos com volumes igualmente grandes de solvente;
- Separar, após a extração, os sólidos do solvente de modo a minimizar o arraste de solvente.

Os extratores a solvente podem ser agrupados em extratores por percolação e extratores por imersão, conforme se explica a seguir.

EXTRATORES POR PERCOLAÇÃO

No extrator por percolação, que é o tipo mais utilizado atualmente, o solvente líquido ou a micela (mistura solvente-óleo) é bombeado sobre um leito de sólidos, percola esse leito e sai ao fundo através de furos em placas ou telas de sustentação.

O sucesso deste tipo de extrator está no menor volume que ocupa na planta de extração. Isto porque o leito percolado é mais compacto que o de sólidos dispersos no extrator por imersão. Além disso, o transporte de elevados volumes de sólidos em células ou cestos é mecanicamente mais simples que o transporte desses volumes sólidos em roscas sem fim (por exemplo) através de um meio líquido. A drenagem do solvente em sistemas por percolação é também mais simples de ser realizada mecanicamente que em sistemas por imersão.

Extrator Rotatório

Os extratores rotatórios consistem numa carcaça cilíndrica no interior das quais existem células girantes em torno de um eixo central, ou ainda estacionárias. Entre os extratores desta categoria estão o Dravo, o EMI e o Extraktionstechnik Carousel, nos quais as células e os sólidos giram em torno de um eixo central. À medida que giram, o solvente é aspergido sobre elas em contra-corrente. Ou seja, o solvente percola os sólidos e é coletado

em tanques, sendo lançado sobre a próxima célula consecutivamente de modo que os flocos mais frescos (à entrada) filtrem micela bem concentrada em óleo e, em sentido oposto, o solvente puro escoar por flocos pobres em óleo.

Um arranjo um pouco diferente apresenta o Extrator French de Cestos estacionários. Nele, as células são estacionárias, enquanto os distribuidores de solvente e sólidos giram de forma a realizar extração em contracorrente.

Extrator a corrente e cestos

O tipo mais antigo (vertical) combina percolações co-corrente e contracorrente. Na coluna descendente, meia micela (micela pouco concentrada) é bombeada ao topo da coluna e descende juntamente com os flocos frescos co-correntemente, até que atinge o fundo como micela concentrada. Os cestos, então retornam em direção ao topo quando são percolados em contracorrente por solvente puro, antes que tenham seus conteúdos vertidos. O solvente que escoar deste lado da coluna atinge o fundo como meia micela. O inconveniente desse arranjo é que o fluxo pelos cestos não pode ser ajustado de estágio para estágio.

O tipo mais recente opera horizontalmente de modo similar aos extratores rotativos. O líquido que flui pelos estágios combina recirculações com avanços da micela, tornando esse arranjo mais flexível que o vertical.

Extrator de Correias Perfuradas

Neste tipo de extrator, a extração ocorre sobre uma correia circular perfurada. As células são formadas distribuindo-se leitos de flocos periodicamente, para se evitar mistura entre os estágios (Extrator De Smet).

Extrator tipo Filtro

Este tipo de extrator consiste num sistema de filtração a vácuo. Nele, a drenagem natural por gravidade é intensificada pela imposição de vácuo na região coletora de líquido filtrado. Um exemplo desse tipo de extrator é o extrator Crown.

EXTRATORES POR IMERSÃO

Os extratores de imersão são utilizados nos seguintes casos:

- Extração de pequenos volumes de sementes (fármacos e cosméticos);
- Extração direta de sementes de alto teor de óleo como o coco, o amendoim, o caroço de algodão, além de outras que tendem a desintegrar formando finos;
- Extração combinada percolação-imersão em sistemas de dois estágios;

Os extratores por imersão têm como vantagens:

- Simplicidade de operação. Não são tão sensíveis ao preparo das sementes como o extrator por percolação; são capazes de extrair eficientemente finos que são muito impróprios para extração em sistemas por percolação.
- Facilidade de operação. A razão líquido/sólido não é muito crítica, sendo ajustada de modo a impedir fluxo inverso e arraste de finos.

II.3.3 ETAPAS ENVOLVIDAS NA PLANTA DE EXTRAÇÃO A HEXANO

Antes de serem submetidos ao extrator, os grãos necessitam um preparo inicial para que possam ter seus conteúdos de óleo devidamente removidos. Após a extração, os sólidos são encaminhados ao dessolventizador e a micela (mistura óleo-solvente) ao sistema de destilação, composto por dois evaporadores em série e uma coluna de dessorção (*stripping*). As diferenças fundamentais entre as plantas convencionais de extração para diferentes oleaginosas estão no preparo inicial. As etapas de extração, propriamente dita, e de recuperação do solvente do óleo são essencialmente as mesmas a despeito da semente extraída. Essas etapas da planta de extração são a seguir descritas.

PREPARO INICIAL DAS SEMENTES

Para serem armazenados, os grãos necessitam, a depender de como vieram do campo, ser secos até uma umidade na qual possam ser armazenados sem perigo de deterioração. Ao saírem do armazém, os grãos passam por um série de unidades básicas de processamento até serem submetidos à extração, como se mostra no diagrama da Figura II.3.1. O objetivo dos preparos realizados, nestas unidades, é conseguir uma matéria-prima em condições de se realizar uma extração rápida e econômica. A escolha do método de preparo depende do tipo e qualidade da matéria-prima e das qualidades desejadas para os produtos finais. Por ser a soja, a oleaginosa mais utilizada para a extração de lipídios, no Brasil, descreve-se a seguir as etapas de preparo inicial para esta oleaginosa.

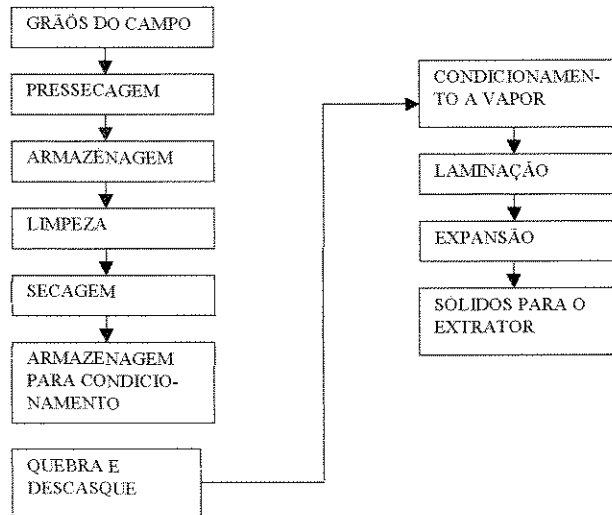


FIGURA II.3.1: Etapas de preparo dos grãos para extração

Limpeza

O primeiro procedimento é o de limpeza dos grãos para a remoção de materiais que podem contaminar os produtos, reduzir a capacidade do extrator e danificar o equipamento de processamento. Os sólidos passam por duas peneiras vibratórias. Na primeira ficam materiais maiores que os grãos e materiais leves. Na segunda ficam os grãos de soja e passam materiais menores que estes.

Secagem

A soja é, em geral, descascada antes do beneficiamento em óleo e em torta. Isto porque as cascas têm conteúdos inferiores de óleo e proteína. Para um descasque eficiente, os grãos são secos até um teor de cerca de 10% de umidade e armazenados durante 1 a 5 dias para que haja equilíbrio de umidade no interior do grão.

Quebra dos Grãos

O objetivo da quebra é de reduzir as dimensões do material sólido para facilitar os processos subsequentes de condicionamento e laminação, além de ainda permitir a separação das cascas. A quebra dos grãos se faz, em geral, em dois pares de rolos estriados e rotativos. Em cada par, a velocidade de cada rolo é diferente com o objetivo de provocar ação cisalhante nos grãos. As estrias são mais profundas e menos numerosas no primeiro par e em maior número no segundo par de rolos, promovendo a quebra dos grãos de forma ótima quando cada um deles é dividido de 4 a 6 partes.

Descasque

Alguns métodos tem sido desenvolvidos e aprimorados, para diferentes matérias primas, com o intuito de se diminuir custos. Para o descasque da soja, existem atualmente três métodos que são mais utilizados:

- O Método Convencional em que as cascas são separadas após a quebra e antes do condicionamento e da laminação;
- O Método Escher-Wyss no qual as cascas são separadas após realizar-se a quebra, sendo que os grãos recebem tratamento térmico inicial com ar quente;
- O Método “Popping” no qual as cascas são removidas após tratamento térmico com divisão das sementes em leito fluidizado, antes mesmo da quebra e da laminação;

Condicionamento

Para condicionar os grãos injeta-se vapor direto de modo a se aumentar ao mesmo tempo a umidade e a temperatura dos grãos. O condicionamento apresenta vários benefícios.

- Controle da umidade e da coagulação parcial de proteínas;
- Incremento na permeabilidade das células;
- Aglomeração das gotículas de óleo;
- Redução na viscosidade do óleo;
- Melhora na plasticidade do material a ser floculado (laminado);
- Aquecimento para extração em temperatura ótima;

Laminação

O objetivo da laminação é o de aumentar a superfície de contato sólido/solvente. Durante a laminação, o material sólido passa entre dois rolos que rompem e distorcem as células. Em consequência, melhora-se simultaneamente a permeabilidade no interior das partículas sólidas (que após a laminação recebem a denominação de flocos) e a percolabilidade do solvente num meio composto por camadas de flocos. Tem-se assim, maior contato entre as fases e melhor penetração e drenagem do solvente no leito.

Flocos muito finos apresentam elevada permeabilidade, mas produzem leitos com baixa percolabilidade. Por outro lado, flocos mais espessos apresentam menor permeabilidade, mas formam leitos com alta percolabilidade. Há, portanto, uma condição ótima de operação na qual se tem boas permeabilidade no floco e percolabilidade no leito.

Expansão

O expansor consiste, na verdade, em um extrusor. As partículas após condicionamento e laminação são comprimidas a temperaturas bem superiores à do ponto de ebulição da água. Ao atingirem a saída do expansor (a pressão atmosférica), o vapor de água expande-se, modificando as propriedades do material estrudado. As principais vantagens da expansão (ou extrusão) são:

- acréscimo da densidade em relação ao material laminado;
- melhor percolabilidade por ser menos frágil, o material expandido, e por se ter menos finos;
- melhor drenagem do material sólido ao final da extração, com menor arraste de solvente pelos sólidos;

A expansão tem sido utilizada para a extração de óleo de soja, de caroço de algodão e de farelo de arroz. Segundo Bredeson (1983), a capacidade de processamento de plantas com expansores pode aumentar de 50 a 100%.

EXTRAÇÃO DO ÓLEO

No extrator, o material sólido é contatado com o solvente, liberando ao final do processo extrativo micela (mistura óleo-solvente) e torta (sólidos extraídos), cujos teores de solvente precisam ser removidos tanto porque afetam as qualidades dos produtos, quanto porque diminuem custos ao serem reciclados para o extrator.

RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE DO ÓLEO

O sistema de remoção do solvente da micela tem como elementos principais dois evaporadores em série seguidos de uma coluna de dessorção (“stripping”), conforme a Figura II.3.2. Os evaporadores são do tipo tubo-carcaça, com a micela entrando nos tubos ao fundo e o vapor sendo coletado no topo. A fonte de calor para o primeiro estágio são os excessos de vapor de água e de vapor de solvente provindos do sistema de dessolventização dos sólidos extraídos.

O segundo estágio do evaporador utiliza vapor de água como fonte de calor e, juntamente com o primeiro estágio, remove a maior parte do solvente. O restante do solvente, cuja eliminação é mais difícil, remove-se na coluna de dessorção.

O sistema de remoção do solvente opera sob vácuo. O solvente separado é bombeado para o tanque decantador de água. Esta água é oriunda tanto da coluna de dessorção quanto do dessolventizador de torta com injeção direta de vapor.

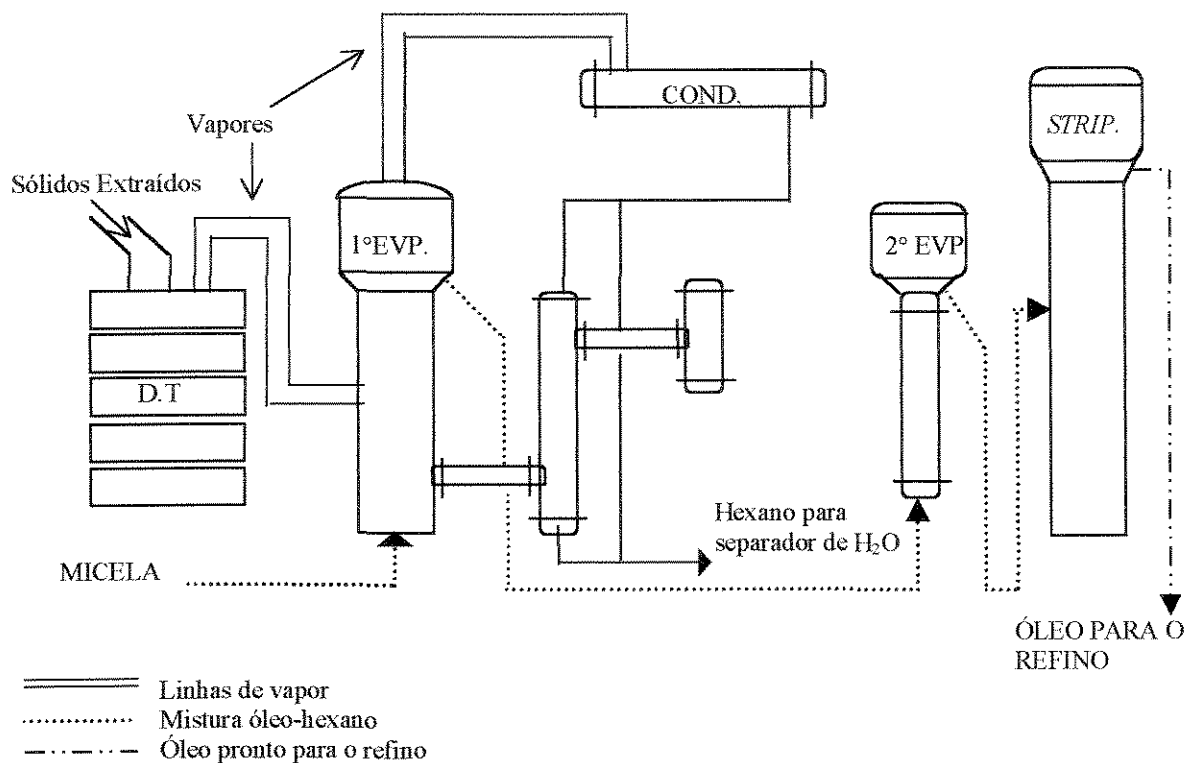


FIGURA II.3.2: Sistema de remoção do solvente da micela. DT: dessolventizador-tostador da torta; 1ºEVP: primeiro estágio do evaporador; 2º EVP: segundo estágio de evaporação.

REMOÇÃO DO SOLVENTE DOS SÓLIDOS

A remoção do solvente dos flocos é conduzida no chamado dessolventizador que no caso de flocos de soja é também tostador (Dessolventizador-tostador). A tostagem tem o objetivo de inativar enzimas inibidoras da tripsina e desnaturar proteínas de soja, tornando-a suscetível ao ataque de enzimas proteolíticas.

Na Figura a seguir (II.3.3) mostra-se um típico dessolventizador-tostador (DT). Os flocos são alimentados no topo e aquecidos direta e indiretamente com vapor de água para evaporação do hexano. O vapor de água do aquecimento direto condensa sobre a torta, aumentando sua umidade de modo a facilitar os aquecimentos subsequentes.

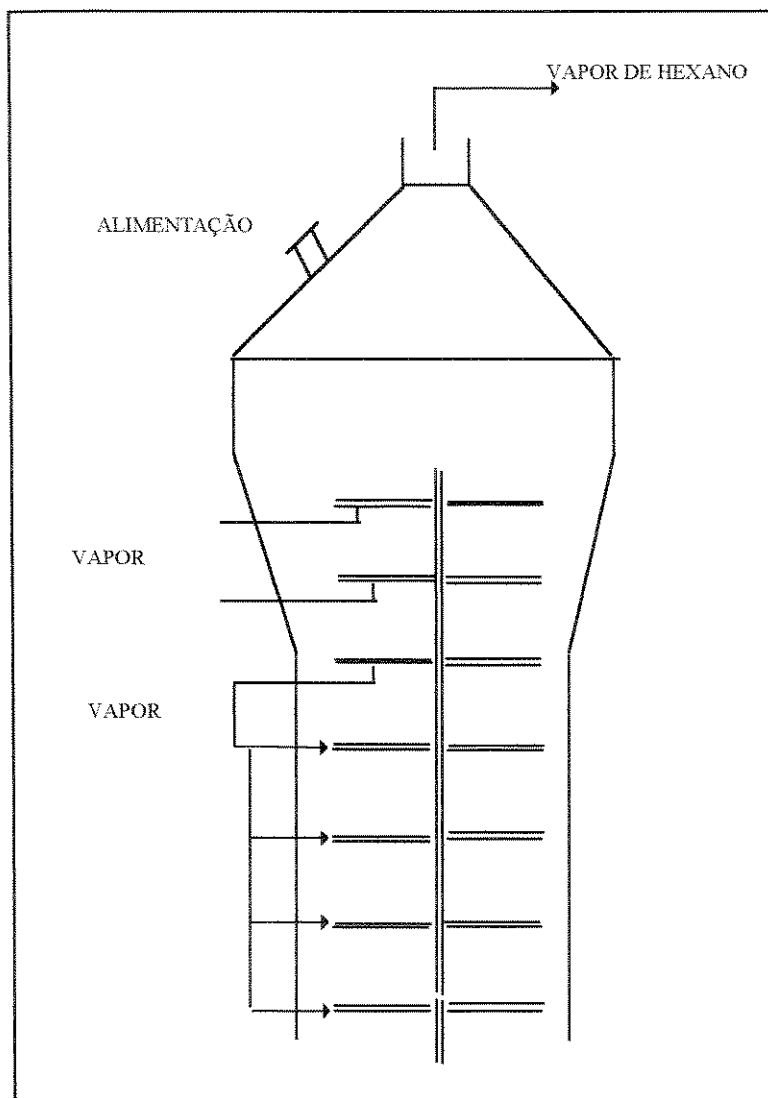


FIGURA II.3.3: Detalhes do Dessorventizador-Tostador. Os pratos superiores visam, sobretudo à remoção de solvente, enquanto os pratos inferiores à tostagem.

Os três pratos superiores constituem a seção de alimentação e os quatro inferiores a seção de tostagem. Cada prato é varrido por braços presos a um eixo central rotativo para misturar os flocos e promover a passagem destes por aberturas que levam a um fluxo descendente numa taxa controlada.

II.4. EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

II.4.1 INTRODUÇÃO

A capacidade dos gases comprimidos de, similarmente aos líquidos, agirem como solventes é conhecida desde o século passado como “efeito extrativo dos gases”. A primeira aplicação prática desse efeito, entretanto, só ocorreu a partir do segundo quarto do presente

século, na extração de petróleo, quando gases eram injetados em poços para manter alta a pressão de forma a se reter hidrocarbonetos de maior peso molecular em soluções de metano ou outros hidrocarbonetos leves. A necessidade de se compreender este, entre outros efeitos, levou a um considerável desenvolvimento na termodinâmica dos fluidos supercríticos.

Ao mesmo tempo em que desenvolvia-se a indústria do petróleo, os processos de extração foram sendo concebidos baseados em seus derivados, como é o caso do hexano para a extração de oleaginosas. No entanto, as sucessivas crises do petróleo ao final deste século, e a busca de solventes menos nocivos ao homem, assim como a urgência de processos menos dispendiosos, fizeram intensificar as pesquisas com fluidos supercríticos (“gases” a altas pressões), sobretudo, para a extração de produtos naturais.

A principal característica dos fluidos supercríticos origina-se do fato de, nas proximidades do ponto crítico, altas compressibilidades serem alcançadas, tornando possível o controle do poder de solvatação do solvente, por manipulação de sua densidade. Este procedimento simplifica, sobremaneira, os processos de separações subsequentes à extração.

II.4.2 CARACTERÍSTICAS DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A extração com fluidos, nas proximidades da região crítica, não apenas remove eficazmente lipídios vegetais, como também apresenta uma série de peculiaridades que torna mais vantajoso o processo supercrítico com relação ao processo convencional. Entre as principais vantagens, cita-se:

- Ausência absoluta de resíduos do solvente nos produtos;
- As etapas de recuperação do solvente do óleo e do sólido extraídos é mais simples e mais barata;
- Uma variedade maior de solventes pode ser utilizada, já que as características básicas da extração supercrítica devem-se, além das propriedades do solvente, às condições termodinâmicas;
- A seletividade de um dado soluto, em uma solução do solvente, pode ser controlada, manipulando-se a densidade do solvente ou ainda, adicionando-se um co-solvente;

Tem-se, na maioria das vezes, utilizado o dióxido de carbono para a extração supercrítica de produtos naturais. A grande aceitação do dióxido de carbono deve-se:

- À sua atoxicidade, em pequenas quantidades;
- À sua não-inflamabilidade;
- Ao seu ponto crítico ocorrer em condições relativamente brandas. A temperatura crítica é de 31,0 °C e a pressão crítica de 73,8 bars.

- À sua estabilidade química;
- À sua disponibilidade e baixo custo. O dióxido de carbono pode ser obtido, por exemplo, a partir de processos fermentativos;

II.4.3 PLANTA DE EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Os experimentos com a extração supercrítica de oleaginosas têm sido conduzidos em leitos percolados, a exemplo do que se faz atualmente para a extração convencional da maioria das oleaginosas. Portanto, é de se esperar que as etapas envolvidas no preparo das sementes não difiram daquelas da extração convencional com n-hexano. Entretanto, as etapas de extração e, principalmente, as etapas de recuperação do solvente do óleo e da torta são significativamente alteradas.

A Figura II.4.1 mostra um esquema de extração supercrítica contínua idealizado por Reverchom e Osséo, 1994. Neste modo de operação proposto, o solvente entra em contato com sólidos devidamente preparados, no extrator (EXT. 1); a mistura solvente/óleo (micela) efluente do extrator é, então, previamente resfriada, em E1, ao trocar calor com o dióxido de carbono proveniente do separador S1 e, novamente, resfriada até a temperatura necessária para condensação do óleo por meio do resfriador E2. No separador S1, o óleo é separado do dióxido de carbono por diminuição da temperatura, num processo isobárico.

O dióxido de carbono que deixa o separador S1 é conduzido à bomba P1 que o envia ao trocador de calor E1, para ser preaquecido pela micela efluente do extrator. A corrente de CO₂ preaquecida é, então novamente aquecida por E3 que a deixa nas condições necessárias para entrar no extrator EXT1.

O óleo efluente do separador S1 é, em geral, de qualidade bem superior ao extraído na planta convencional a hexano. Na Tabela II.4.1 confronta-se óleos extraídos de sementes de soja com hexano e com dióxido de carbono supercrítico. A quantidade de fósforo (fosfolipídeos), a quantidade de ferro, a quantidade de ácidos graxos livres e as perdas no refino são bem menores na extração supercrítica.

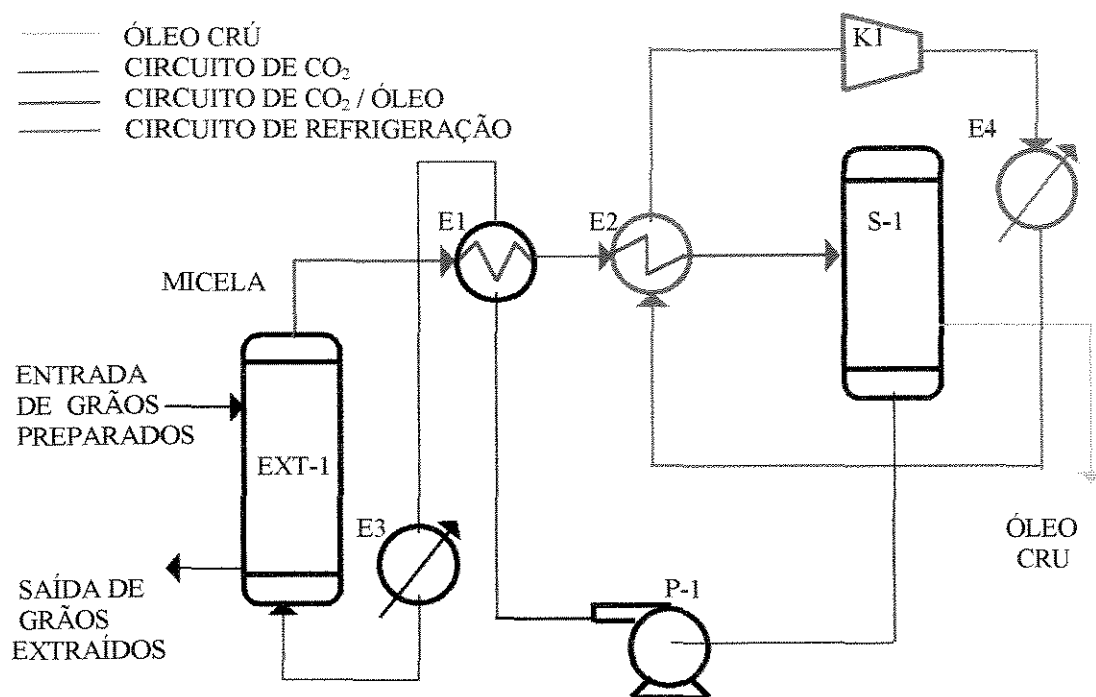


FIGURE II.4.1: Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico. EXT-1: Extrator; S-1: Separador; P-1: bomba para reciclar CO₂; E1 e E2 resfriadores de CO₂; E3: é aquecedor de CO₂; E4: resfriador de CO₂; K-1: Compressor de fluido refrigerante (adaptado de Reverchon e Osséo, 1994).

	HEXANO	CO ₂ SUPERC
ÓLEO RESIDUAL (%)	0.7	2.1
PERDAS NO REFINO (%)	1.9	0.6
ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (%)	0.6	0.3
ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)	< 0.1	< 0.1
NÃO-SAPONIFICÁVEIS (%)	0.6	0.7
Fe (ppm)	1.45	0.3
FÓSFORO (ppm)	505	45

TABELA II.4.1: Comparação (em percentagens mássicas) de óleos de soja extraídos com hexano e com CO₂ (P=8000 psi e T= 50 C) [adaptado de Friederich J.P. et alii, 1982].

Na Tabela II.4.2 é mostrada a escala AOCS (*American Oil Chemists Society*) de cor para extração de óleo de caroço de algodão, utilizando-se dióxido de carbono supercrítico, extração com etanol e extração com dióxido de carbono supercrítico assistido com etanol e com propanol como co-solventes. Como se pode ver, o óleo extraído com dióxido de carbono puro é muito mais claro que o extraído com a adição de co-solventes ou com etanol puro.

Apresenta-se, na Tabela II.4.3, as quantidades de fósforo e de gossipol, no óleo de algodão, extraídas pelo dióxido de carbono supercrítico puro e com a adição de co-solventes. Pode-se verificar que o dióxido de carbono puro extrai a menor quantidade de fósforo e nenhum gossipol. A adição de etanol ou 2-propanol ao dióxido de carbono supercrítico leva à uma considerável extração de fósforo e à extração de pequenas proporções de gossipol.

ÓLEO	SOLVENTE	ÍNDICE AOCS-DE COR
CRU	CO ₂ S.C	0.2 R/1.0 Y
CRU	CO ₂ S.C COM ETANOL	2.8 R/23.8 Y
CRU	CO ₂ S.C. COM 2-PROPANOL	3.6 R/26.4 Y
CRU	ETANOL	56.0 R/70.0 Y
REFINADO	ETANOL	1.1 R/6.1 Y

TABELA II.4.2.: Índice AOCS - DE cor para óleos de caroço de algodão crus (Pressão= 7000 psi, temperatura = 80 C) [adaptado de Kuk, M.S. e R.J. Hron, 1994]. “R”= vermelho e “Y” = amarelo.

SOLVENTE	GOSSIPOL (%)	FÓSFORO (ppm)
CO ₂ S.C.	0.0	270
CO ₂ S.C/ETANOL	0.0228	570
CO ₂ S.C./2-PROPANOL	0.0207	573
ETANOL	1.37	876
2-PROPANOL	1.33	880

TABELA II.4.3: Conteúdo de fósforo e gossipol em óleos crus de caroço de algodão extraídos por CO₂ supercrítico e co-solventes (Pressão é 7000 psi e a temperatura é de 80°C) [adaptado de Kuk, M.S. e R.J. Hron, 1994].

É importante, neste ponto, que se ressalte que o solvente (ou a combinação de solventes) ideal para uma dada extração de oleaginosa dependerá dos produtos e das qualidades que se deseja para tais produtos.

Para os casos analisados acima, o dióxido de carbono supercrítico puro leva, indubitavelmente, a óleos comestíveis de melhores qualidades que os extraídos por solventes líquidos. Entretanto, deixam tortas com substâncias que deterioram suas qualidades (fosfolipídeos, no caso da soja, e gossipol, no caso do caroço de algodão) e, se a torta for um dos produtos desejados, ainda necessitará ser re-extraída.

Os solventes líquidos (hexano e etanol, para os casos analisados), por outro lado, extraem, juntamente como os lipídios, a maior parte dos compostos que afetam a qualidade das tortas, mas geram óleos que exigem etapas dispendiosas de tratamento e tortas com difícil eliminação do solvente.

O dióxido de carbono supercrítico, entretanto, quando associado a co-solventes adequados, pode extrair os compostos que afetam as qualidades da torta e do óleo, mas que por controles de temperatura e pressão (densidade) podem ser facilmente removidos do óleo extraído, valendo-se ainda de sua fácil recuperação dos sólidos extraídos (torta). Estudos para situações nas quais a extração não é conduzida necessariamente pelo processo supercrítico têm sido conduzidos para a avaliação do potencial dos fluidos supercríticos como meio de separação para refinar-se o óleo (Ooi et alii, 1996).

Pelo apresentado, existe um grande potencial de utilização dos fluidos supercríticos para a extração de lipídios de sementes oleaginosas, objetivando à obtenção de óleos comestíveis e torta. Apesar das vantagens dos fluidos supercríticos, especialmente do dióxido de carbono, quanto à atoxidade, renovabilidade e facilidade de remoção dos produtos, ainda existem limitações quanto à disponibilidade de equipamentos e políticas operacionais que tornem esta alternativa economicamente atraente. Considerando-se que o desempenho energético é um importante dado operacional, aborda-se esta questão, no próximo capítulo, para os processos convencional e supercrítico.

CAPÍTULO III

DESEMPENHO ENERGÉTICO DE PLANTAS INDUSTRIAIS

Em maior ou menor grau, o fator energético foi sempre relevante no projeto de processos. A partir da década de setenta, entretanto, o fator energético tornou-se prioritário, para o projeto de processos. A conjuntura política do final deste século que, por um lado, fez cair substancialmente o preço do petróleo é a mesma que, por outro, por força dos países mais industrializados, induz à abertura dos mercados internacionais e torna prioritários todos os custos envolvidos na produção de bens.

A necessidade de um maior rigor na análise do potencial de trocas térmicas entre as correntes envolvidas em processos industriais, desde os anos 70, tem levado à aplicação sistemática de leis termodinâmicas para otimizar os potenciais de tais trocas. A análise energética por tecnologia *pinch* vem se destacando pela simplicidade de aplicação e pelo impacto que produz no desempenho energético de plantas industriais. Na seção III.1, introduz-se os fundamentos deste método de otimização que será decisivo tanto na melhoria do desempenho energético das plantas convencionais quanto como instrumento de avaliação da viabilidade econômica do novos processos, como o com dióxido de carbono supercrítico, que se tem proposto.

Trabalhos que fornecem dados operacionais para a planta de extração e que investigam seu desempenho energético são relativamente raros na literatura. Apesar de pouco rigor nas análises energéticas feitas, esses trabalhos permitem algumas conclusões interessantes, sendo estas conclusões objetos da seção III.2.

III.1. CONCEITOS BÁSICOS DE OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA VIA TECNOLOGIA *PINCH*

A necessidade de um maior rigor na análise do potencial de trocas entre correntes envolvidas em processos industriais fez com que se aplicasse de um modo mais sistemático as leis básicas da termodinâmica para a descrição de tais trocas. Como se verá os conceitos básicos de tecnologia *Pinch* estão fundamentados nestas leis clássicas. A descrição que se faz a seguir, para esta tecnologia, está baseada na conduzida por Douglas J. M. (1988).

III.1.1 DEMANDA MÍNIMA DE RESFRIAMENTO E AQUECIMENTO DE CORRENTES

A análise via tecnologia “Pinch” consiste em se tratar o processo ou a planta a ser otimizada como se fosse uma rede de trocadores de calor. O ponto de partida, para esta

análise, é o cálculo das quantidades mínimas de calor a ser fornecida e retirada da rede como um todo. Salienta-se que esse cálculo pode ser realizado sem que se especifique uma dada rede de troca.

Do mesmo modo, é possível obter o número mínimo de trocadores para se obedecer quantidades mínimas de utilidades quentes e frias sem que se especifique a rede de trocadores. Assim, a necessidade mínima de utilidades quentes e frias e o número mínimo de trocadores fornecem uma meta a ser atingida durante o projeto da rede de troca térmica.

Primeira e Segunda leis da Termodinâmica

Considera-se uma situação bem simples na qual dispõe-se de duas correntes que necessitam ser aquecidas e duas correntes a serem resfriadas e com as características mostradas na Tabela III.1.1, abaixo. Se forem calculados o calor disponível nas correntes quentes, o a ser fornecido para as correntes frias e a diferença entre estes valores, ter-se-á a quantidade de calor a ser fornecida ou retirada do sistema formado pelas quatro correntes, de modo a se satisfazer a primeira lei da termodinâmica.

Corrente	Condição	FCp[Btu/(h.°F)]	T _{inicial}	T _{final}	Q disponível 10 ³ Btu/h
1	Quente	1000	250	120	130
2	Quente	4000	200	100	400
3	Fria	3000	90	150	-180
4	Fria	6000	130	190	-360
					Σ Q = -10

TABELA III.1.1: Características das correntes a serem aquecidas e resfriadas.

A primeira lei, entretanto, não considera o fato de que a transferência de calor de uma corrente quente para uma corrente fria ocorre apenas se a temperatura da corrente quente for superior à da corrente fria (como enuncia a segunda lei). Assim, para que se tenha uma estimativa correta da necessidade de utilidades quente e fria, deve-se ter sempre um valor positivo para a diferença de temperatura entre a corrente quente e a corrente fria. Em suma, um projeto adequado para a rede de trocadores deve obedecer não apenas à primeira lei, mas também à segunda lei da termodinâmica.

Intervalos de Temperatura

Um procedimento simples para fazer com que a segunda lei seja satisfeita foi proposto por Hohmann, Umeda et alii e por Linnhoff e Flower (Douglas, 1988). Este procedimento consiste em se escolher um gradiente mínimo de temperatura para o qual se julga que a transferência de calor ocorre sob taxas aceitáveis. Cria-se, em seguida, duas escalas de

temperaturas uma para as correntes quentes e outra para as correntes frias, defasadas pelo gradiente mínimo.

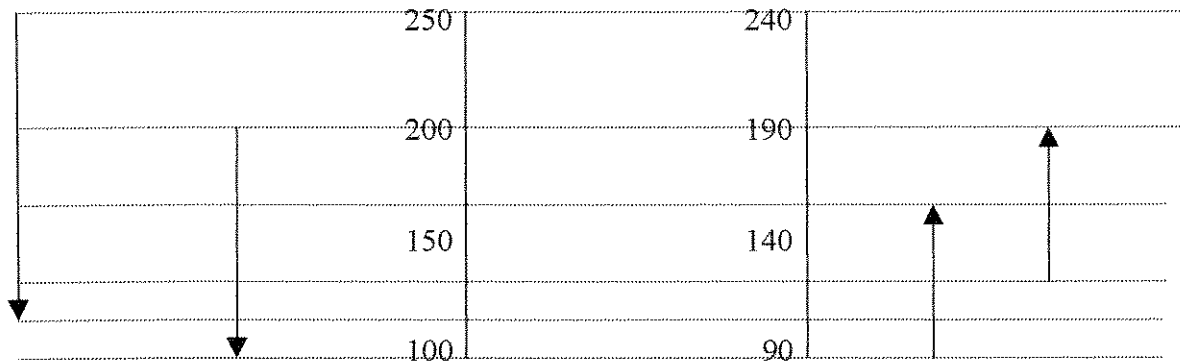


FIGURA III.1.1: Diagrama representando as correntes quentes (escala à esquerda) e as correntes frias (escala à direita).

Os dados de temperatura que se tem e que se deseja para as entradas e as saídas das correntes são, então, plotados nas escalas (defasadas, aqui, segundo uma diferença mínima de temperatura de 10°F), conforme a Figura III.1.1. Nesta Figura pode-se notar que foram criados intervalos de temperatura pelas linhas que definem as condições de entrada e saída para as correntes. Em cada um desses intervalos, a transferência de calor é garantida pela diferença de temperatura imposta de 10°F, podendo ocorrer de um dado intervalo para quaisquer dos intervalos posicionados abaixo deste.

A quantidade de calor em excesso referente a cada intervalo de temperatura pode ser determinada pela expressão:

$$Q_i = \left[\sum (FCp)_{\text{quente},i} - \sum (FCp)_{\text{fria},i} \right] \Delta T_i \quad (\text{III.1.1})$$

Assim, tem-se as quantidade apresentadas na Tabela III.1.2 para cada um dos intervalos e a somatória dessas quantidades que obedece à primeira lei.

Intervalo	1	2	3	4	5	Σ
Q (10 ³ Btu/h)	50	-40	-80	40	20	-10

TABELA III.1.2: Calores em excesso em cada um dos intervalos.

Diagramas de Cascatas

Uma forma de se levar as correntes até as temperaturas desejadas é, transferindo-se para utilidades quentes e frias, os excessos de calores correspondentes a cada um dos

intervalos. Seriam, então, necessários $[(50 + 40 + 20) \times 10^3] = 110 \times 10^3$ Btu/h de utilidades frias e $[(-40 - 80) \times 10^3] = 120 \times 10^3$ de utilidades quentes.

Obviamente, o procedimento apontado no parágrafo acima não é o mais interessante do ponto de vista de consumo energético. Se os calores em excesso, ao invés de serem trocados diretamente com as utilidades, fossem trocados entre os intervalos de temperaturas, poder-se-ia chegar a consumos bem menores de utilidades.

O diagrama apresentado na Figura III.1.2, Diagrama em Cascatas, mostra o procedimento capaz de levar ao menor consumo de utilidades. Ele consiste em, partindo-se do intervalo superior, transferir o calor em excesso para os intervalos seguintes. Assim, garante-se a obediência da segunda lei. Ou seja, o calor sendo transferido da fonte de maior temperatura para a de menor temperatura.

Cargas Mínimas de Utilidades

Para o caso considerado, aqui, o intervalo superior possui 50×10^3 Btu/h em excesso. Este calor é suficiente para suprir a demanda do segundo intervalo, restando ainda 10×10^3 Btu/h para serem trocadas com o terceiro intervalo. O terceiro intervalo necessita ainda de 70×10^3 Btu/h de utilidades quentes, já que todo o calor disponível em intervalos superiores já foi trocado. Necessita-se ainda, para o quarto e o quinto intervalos, de 60×10^3 Btu/h de utilidades frias.

De acordo com o procedimento adotado no diagrama em cascatas (que obedece à segunda lei), necessita-se de 70 000 Btu/h de utilidades quentes e de 60 000 Btu/h de utilidades frias. Deve-se notar que a diferença entre esses valores obedece também à primeira lei da termodinâmica.

Temperatura "Pinch"

No diagrama em cascatas não houve transferência de energia entre o terceiro e o quarto intervalos. Tem-se denominado a temperatura de transição entre estes intervalos (130°F para as correntes frias e 140°F para as correntes quentes) de *Temperatura Pinch*. Nesta temperatura a análise do potencial de trocas fica dividida, pois acima da temperatura *Pinch* só se fornece calor e abaixo desta temperatura só se remove calor.

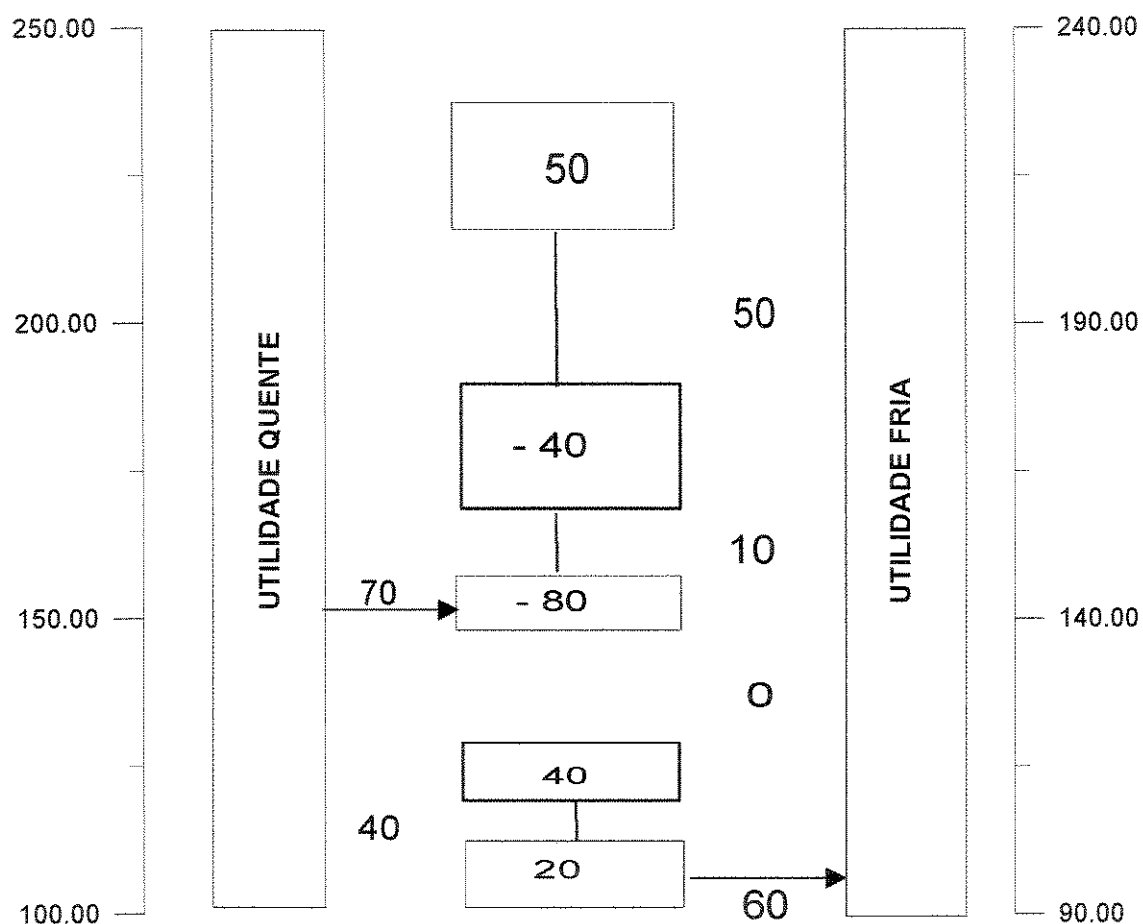


FIGURA III.1.2: Diagrama em cascadas, representando as trocas de calores remanescentes entre os intervalos de temperaturas.

Diagramas de Entalpia - Temperatura

Para se construir um diagrama de Entalpia - Temperatura é preciso, primeiramente, que se calcule as demandas de utilidades quente e fria, como se descreveu anteriormente. Estipula-se, em seguida, o nível zero de entalpia para a menor temperatura das correntes. Calcula-se, então, o calor disponível nas correntes quentes, acumulando-o à medida que se caminha em direção às temperaturas maiores, conforme mostra-se na Tabela III.1.3.

Temp. das Correntes Quentes (°F)	Entalpia Acumulada (Btu/hora)
100	0,0
120	$0,0 + 4000(120-100) = 80\ 000$
140	$80\ 000 + (1000+4000)(140-120) = 180\ 000$
160	$180\ 000 + (1000+4000)(160-140) = 280\ 000$
200	$280\ 000 + (1000+4000)(200-160) = 480\ 000$
250	$480\ 000 + (1000)(250-200) = 530\ 000$

TABELA: III.1.3: Entalpias acumuladas para os níveis de temperatura das correntes quentes.

Para a demanda de utilidades frias adota-se a entalpia para o menor valor de

temperatura das correntes frias. Calcula-se a partir desse valor, a entalpia acumulada para as correntes frias, conforme a Tabela III.1.4.

Temp. das Correntes Frias (°F)	Entalpia Acumulada (Btu/hora)
90	60 000
130	$60\ 000 + 3000(130-90) = 180\ 000$
150	$180\ 000 + (3000+6000)(150-130) + 360\ 000$
190	$360\ 000 + 6000(190-150) = 600\ 000$

TABELA III.1.4: Entalpias acumuladas para os níveis de temperatura das correntes frias.

Plotando-se esses valores de Entalpias Acumuladas para as correntes quentes e frias contra a Temperatura, tem-se as *Curvas Compostas* para tais correntes, conforme a Figura III.1.3.

As mesmas verificações feitas no diagrama em cascatas podem ser feitas nesta construção de entalpia acumulada contra temperatura. Ou seja, as demandas de utilidades e a temperatura “pinch”, que é evidenciada pela menor aproximação entre as curvas. Outras verificações, porém são facilitadas nesta nova construção gráfica.

Supõe-se, por exemplo, que a demanda de utilidades frias suba em 50 000 Btu ($50\ 000 + 60000 = 110\ 000$). Os cálculos para as correntes frias são, então, refeitos. Isto fará com que a curva composta para as correntes frias desloque-se para a direita, elevando a demanda de utilidades quentes em 50 000 Btu e levando a aproximação máxima entre as curvas a 20°F, conforme se mostra na Figura III.1.4. Isto significa que se a aproximação mínima de temperatura fosse estipulada em 20°F, seriam necessárias 110 000 Btu/hora de utilidades frias e de 120 000 Btu/hora de utilidades quentes. A temperatura *pinch* mudaria de 140°F para 150°F para as correntes quentes e permaneceria inalterada para as correntes frias.

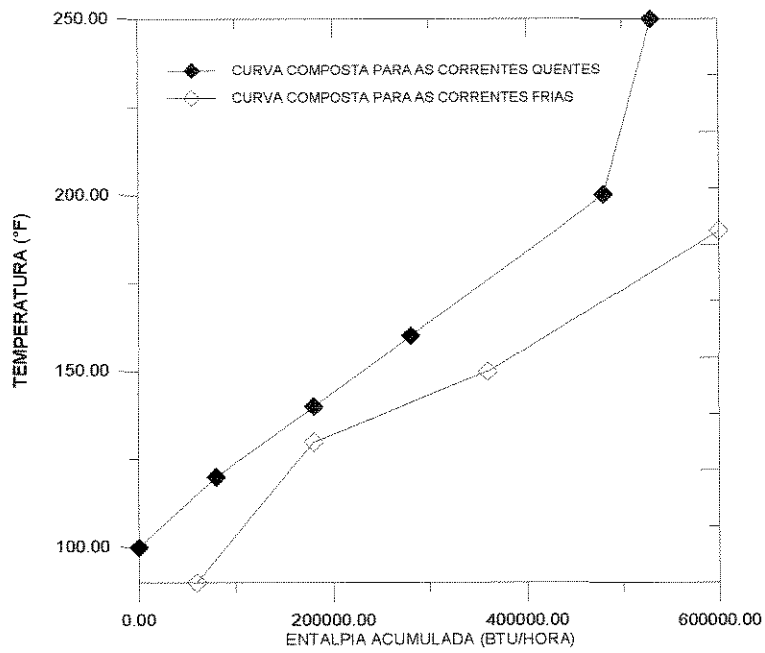


FIGURA III.1.3: Curvas compostas para as correntes quentes e frias para uma diferença mínima de temperatura de 10°F.

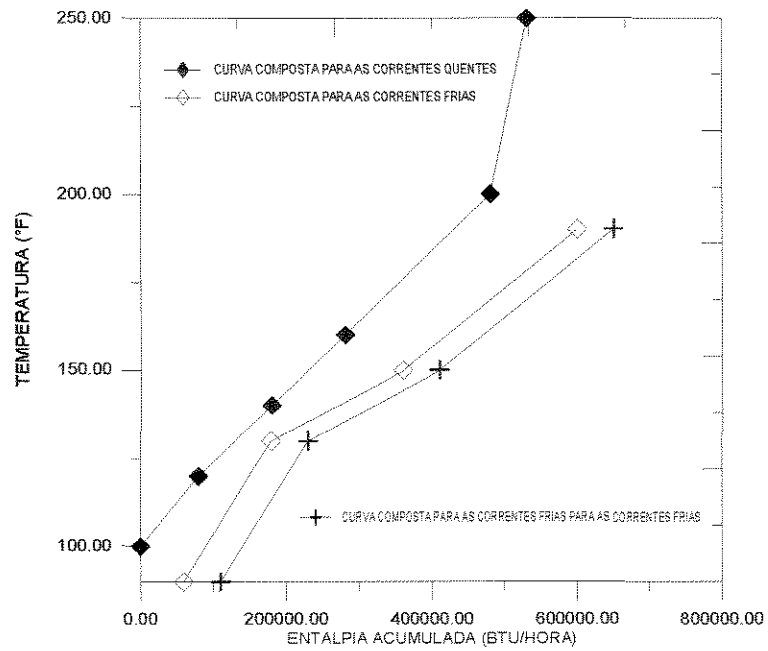


FIGURA III.1.4: Diagrama Entalpia contra Temperatura. Evidencia-se o deslocamento da curva composta para as correntes frias.

III.2. ANÁLISE ENERGÉTICA EM PLANTAS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

Apesar da escassez de trabalhos contemplando os consumos energéticos em plantas de extração de óleo vegetal, assim como do pouco rigor nas análises feitas, elas indicam procedimentos que poderiam ser adotados no sentido de melhorar o desempenho dessas plantas, tão bem quanto a viabilidade de processos alternativos com relação ao convencional a hexano. A seguir são apresentadas as evoluções que tem sofrido o processo convencional, com vistas a se reduzir o consumo energético, e avaliações dos consumos de energia para uma proposta de operação supercrítica para a extração de óleo de soja.

III.2.1 PLANTAS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO

Estima-se que os custos com energia e com o solvente (hexano) representem de 40-50% dos custos operacionais envolvidos numa planta convencional de extração por hexano (Dada, 1983). Na verdade, poucas foram as evoluções desse processo desde a década de 50 até o início da década de oitenta, como mostram os dados expostos na Tabela III.2.1. Estes dados, devidos a Schumacher (1983), referem-se à extração de óleo de soja. Na coluna (a)

Operação	a	b	c
Aquecimento das sementes (20-40°C)	45	45	45
Aquecimento do hexano (40 - 55°C)	15	--	--
Aquecimento do extrator	10	10	--
Dessolventizador-tostador (75°C)	140	140	110
Dessolventização da micela			
1º Estágio	60	--	--
2º Estágio	10	10	--
<i>Stripper</i>	15	15	5
Secagem da torta	60	60	--
Degomagem e secagem da lecitina	12	12	12
Recuperação do hexano	23	23	--
Perdas por radiação	15	15	5
Total (kg de vapor por tonelada de soja processada)	405	330	177

Tabela III.2.1: Consumos de vapor (em Kg de vapor por tonelada de soja processada por hora) para plantas de extração de óleo de soja para as décadas de 50 (a), 80 (b) e o possível de se atingir (c) (adaptado de Schumacher, 1983).

estão valores médios para os consumos de vapor típicos nos anos 50, na coluna (b) os consumos dos anos 80 e em (c), o consumo possível de se atingir, segundo Schumacher.

De acordo com esta Tabela de dados, até os anos 80, que se vai considerar como o consumo atual, por falta de dados mais recentes, as operações que mais consomem energia são as de dessolventização e secagem da torta. Schumacher propõe operar-se, o extrator, sob pressões de 1,5 a 2,5 atmosferas e à temperaturas entre 95 e 115 °C. Com esse procedimento, a energia contida nos sólidos e no próprio hexano seria suficiente para vaporizar de 80 a 90% do hexano contido na torta, por um *flash* com resfriamento até 70°C. Esse tipo de dessolventização indireta levaria a um menor consumo de vapor direto e a um menor conteúdo de umidade na torta. Um menor consumo de vapor poderia ser ainda conseguido preaquecendo-se o ar de secagem com o ar úmido de saída.

Além dos procedimentos acima descritos, outros tão simples quanto o perfeito isolamento do extrator, a prevenção de vazamentos e a reutilização de vapor condensado da planta, no segundo estágio do evaporador, levariam à diminuição proposta na coluna (c) da Tabela III.2.1. Para o engenheiro envolvido diretamente com a planta de extração, os consumos energéticos expressos em Kwh¹ e kg de vapor podem ser bastante paupáveis, mas carecem de coerência dimensional, principalmente para os que apreciam o sistema internacional de unidades. Portanto, estando-se no último grupo, procede-se a transformação destas unidades em KJoules. Para tal admite-se que cada Kg de vapor esteja a 100°C e 1 atm e que contenha, portanto, 2 256,88 KJ de energia até o estado de líquido saturado. Os consumos totais de vapor e de energia elétrica são também apresentados na Tabela III.2.1. Na Tabela III.2.2 esses consumos aparecem transformados em KJ por tonelada de soja processada.

	1950	1980	Possível
Consumo médio de energia térmica (KJ/tonelada de soja processada)	914 036,4	744 770,4	399 467,8
Consumo médio de energia elétrica (KJ/ tonelada de soja processada)	--	104 400	90 000

TABELA III.2.2: Consumos médios de energia térmica e de energia elétrica envolvidos na extração de óleo de soja.

¹ Um Kwh é a quantidade de energia que se transfere sob uma potência de 1KW por 3600 segundos (uma hora). Ou seja, 1KWh = 3600 KJoules.

III.2.2. CONSUMOS ENERGÉTICOS EM PLANTA SUPERCRÍTICA

Na seção II.4.3 mostrou-se uma planta de extração supercrítica isobárica com dióxido de carbono, otimizada energeticamente via conceitos de *tecnologia pinch*. Deve-se recordar que a separação do óleo se fazia por redução na temperatura. Os consumos de utilidades quente e fria e de energia elétrica, em função da pressão de operação para esta planta, durante a extração de óleo de soja, são apresentados na Tabela III.2.3. Excluindo-se os consumos das etapas de degomagem e secagem da lecitina (27 082,56 KJ/ton de soja), dos valores de consumos apresentados na Tabela III.2.2, pode-se constatar que os consumos energéticos para o processo supercrítico são da mesma ordem de grandeza daqueles do processo convencional, podendo ser até mesmo inferiores à medida que se aumenta a pressão de operação acima de 500 bars.

Os dados apresentados na Tabela III.2.3, revelam a tendência de queda nos custos operacionais à medida que se aumenta a pressão de operação. Este resultado decorre do aumento na solubilidade do dióxido de carbono que faz reduzir o fluxo mássico desse solvente no circuito de extração. Entretanto, os custos fixos, que obviamente crescem com o aumento da pressão de operação, não foram considerados por Reverchon e Osséo (1994).

Pressão (bar)	Utilidade Quente (KJ/ton de soja)	Utilidade Fria (KJ/ton de soja)	Energia Elétrica (KJ/ton de soja)
400	1 101 924	1 309 860	207 936
500	426 132	506 844	80 712
600	239 400	284 544	45 144

TABELA III.2.3: Consumos de utilidades quentes e frias e de energia elétrica para plantas de extração supercrítica de óleo de soja proposta por Reverchon e Osséo, 1994 [adaptado de Reverchon e Osséo, 1994, admitindo-se que cada tonelada de soja resulte em 190 kg de óleo (teor de 20% e resíduo de 1%)].

Calvo e Cocero (1997) investigaram os custos operacionais e fixos envolvidos na extração supercrítica de óleo de girassol, utilizando etanol (10%) como co-solvente. A planta de extração é bem semelhante à proposta por Reverchon e Osséo (1994), ou seja, a separação do solvente é feita alterando-se a temperatura e mantendo-se a pressão praticamente inalterada. Dois processos foram avaliados: um que induz à separação solvente-óleo por aumento na temperatura (abaixo do ponto de inversão) e outro que leva à separação óleo-solvente por redução na temperatura (acima do ponto de inversão).

A inversão da solubilidade é um fenômeno já bem compreendido e decorre da

competição entre os efeitos de diminuição na densidade (e na solubilidade) do solvente e de aumento da pressão de vapor do óleo com o aumento da temperatura. Mais detalhes podem ser vistos em King e Bott (1993). Abaixo do ponto de inversão (cerca de 400 bar) e operando-se com dióxido de carbono puro (na ausência do co-solvente), as diferenças nas solubilidades com a alteração da temperatura são pequenas demais para permitirem separação significativa soluto-solvente. Operando-se com o etanol como co-solvente, entretanto, as diferenças na solubilidade são significativamente ampliadas, possibilitando o processo de separação.

Os consumos energéticos avaliados por Calvo e Cocero (1997) para operação A, abaixo do ponto de inversão (200 bar e separação por aumento na temperatura de 40 para 80°C) e para operação B, acima do ponto de inversão (400 bar e separação óleo-solvente por redução na temperatura), são apresentados na Tabela III.2.4. A operação C corresponde à produção de óleo em planta convencional a hexano para os anos 80 (Tabela III.2.2), segundo Schumacher (1983) e a operação D, corresponde aos custos possíveis, para a planta convencional (Tabela III.2.2), de acordo com esse mesmo trabalho. Nas operações C e D eliminou-se o consumo de vapor para a degomagem e a secagem da lecitina.

Operação	Energia Térmica (MJ/ton de óleo ²)	Energia Elétrica (MJ/ton de óleo)
A	4 320,00	374,40
B	2 206,80	194,40
C	3 777,30	549,47
D	1 959,92	473,68

TABELA III.2.4: Custos operacionais envolvidos na produção de óleo de girassol separado do solvente (mistura CO₂ supercrítico-etanol) por aumento na temperatura à pressão de 200 bar (A) e por redução na temperatura à pressão de 400 bar (B). Em (C) e em (D), os custos envolvidos na produção de óleo em uma planta convencional com hexano são apresentados de acordo com Schumacher (1983).

A alternativa de operação A, que traz consigo os benefícios da otimização energética, apresenta consumo energético comparável ao da planta convencional dos anos 80 (operação C), porém bem superior ao possível de ser obtido de acordo com Schumacher, 1983, para esta planta convencional (operação D). A alternativa de operação B, por sua vez, também

² Deve-se notar que os valores fornecidos nesta tabela são para cada tonelada de óleo produzido, enquanto que os fornecidos na Tabela III.2.2 têm como base de cálculo cada tonelada de grão processado. Admite-se para a soja um teor de 20% de óleo e um resíduo de 1%, para aproveitamento dos dados da Tabela III.2.2 na Tabela III.2.3.

otimizada energeticamente, apresenta consumo comparável ao possível de ser obtido para a planta de extração com hexano (operação D).

Comparando-se apenas os consumos energéticos para a planta supercrítica, a alternativa de operação B é mais viável que a alternativa A, em razão da maior solubilidade do solvente e, em consequência, do menor fluxo deste a ser processado e reciclado. Considerando-se, entretanto, os custos fixos para operação em três colunas (duas em série e uma fora da linha), a alternativa de operação A (menor pressão, abaixo do ponto de inversão) leva a custos totais bem menores, segundo Calvo e Cocero (1997), que a alternativa B (pressão maior, acima do ponto de inversão).

Sem dúvidas, a adição do co-solvente proposta por Calvo e Cocero (1997) constitui-se numa forma bastante interessante de operação para o extrator supercrítico já que desse procedimento decorre que:

- O poder do dióxido de carbono supercrítico de solubilizar os lípidios é aumentado e, em consequência, os custos operacionais diminuem com relação à operação com solvente puro;
- A operação do extrator em pressões abaixo do ponto de inversão é possibilitada e, em consequência, os custos fixos envolvidos na construção do extrator ficam sensivelmente diminuídos;

É importante que se atente para o fato de que as análises feitas para os custos operacionais referem-se exclusivamente às plantas de extração. Conforme já se comentou no Capítulo II, o processo supercrítico tem o grande mérito de propiciar um meio ímpar para a condução de processos de separação que tornam mais simples e menos onerosas as etapas de refino do óleo bruto extraído. A inclusão destas etapas posteriores de processamento do óleo nas avaliações de consumo energético levarão, muito provavelmente, a custos totais bem inferiores para as plantas supercríticas, além, é claro, de se gozar dos benefícios certos desse processo já descritos no mencionado capítulo.

Do mesmo modo que Reverchon e Osséo (1994), Calvo e Cocero (1997) necessitaram admitir uma eficiência com relação ao equilíbrio, para que pudessem conduzir suas análises energéticas, na ausência de um modelo mais preciso da unidade de extração. Os fluxos de solvente nestas análises podem estar inadequados, do ponto de vista da transferência de massa, com a quantidade de óleo extraída. Entende-se que para uma análise energética mais precisa necessite-se dispor de um modelo que leve estes aspectos da transferência de massa em consideração.

CAPÍTULO IV

COMENTÁRIOS E DIRECIONAMENTOS

Qualidade do óleo obtido

Entre os solventes que se tem testado como alternativos para o hexano, o etanol e o dióxido de carbono supercrítico apresentam-se como os mais promissores **para a produção de óleo e torta comestíveis**. O etanol puro, embora produza um óleo de excelente qualidade, ainda traz consigo, tal qual o hexano, o inconveniente de ser altamente inflamável. O dióxido de carbono supercrítico, por outro lado, apresenta características que harmonizam-se com as atuais tendências de se aumentar a segurança no ambiente de trabalho, a qualidade dos produtos, assim como às de se minimizar o impacto ambiental e os custos operacionais.

De um modo geral, entretanto, o solvente ou a combinação ideal de solventes, para uma dada extração, dependerá dos produtos e das qualidades e finalidades propostas para tais produtos; entendendo-se que os critérios de qualidade são dependentes de legislações mutáveis, no que se refere, por exemplo, aos níveis residuais de solvente e de impurezas nesses produtos e ainda de padrões sensoriais. Ressalta-se, todavia, que:

- Solventes como o hexano e o etanol têm o poder de solubilizar, em maior ou menor grau, grande parte das substâncias presentes em oleaginosas;
- O dióxido de carbono supercrítico, quando puro, extrai em maior proporção os lipídios presentes nos grãos. A adição de um co-solvente apropriado pode levar à extração de substâncias outras, que porventura se deseja obter;
- O dióxido de carbono em condições supercríticas permite que se manipule variáveis como a pressão e a temperatura de modo a refinar óleos extraídos ou não pelo processo supercrítico e ainda, levar ao fracionamento desses óleos;

Volume de produção

O processo de extração supercrítica está ainda restrito à extração de óleos com alto valor agregado, em processos descontínuos de baixa capacidade. No processo convencional tem-se produzido quantidades tão elevadas quanto uma mil toneladas diárias de óleo de sementes comuns, tais como a soja, o caroço de algodão, o girassol, o milho, etc.. Esta elevada capacidade influi no sentido de reduzir custos por tonelada de óleo produzido.

A demanda por produtos com características especiais, em quantidades pequenas, por outro lado, é uma tendência recente que pode contribuir para a expansão do processo

supercrítico, sobretudo se, após a extração, outras unidades, operando também a elevadas pressões, forem demandadas para conferir aos produtos estas características especiais.

Consumo energético

Estudos mostram que admitindo-se operação contínua em plantas que utilizam como solvente o dióxido de carbono puro, sob pressões acima do ponto de inversão (cerca de 400 atmosferas), os custos operacionais tendem a ser inferiores aos das plantas convencionais que operam sob pressões atmosféricas. Nestas condições, a possibilidade de se executar a separação óleo solvente, por manipulação da temperatura, mantendo-se a pressão constante, é que torna esse processo supercrítico energeticamente viável.

A adição de etanol como co-solvente ao dióxido de carbono supercrítico, além de aumentar a solubilidade do óleo permite que se execute sua separação do solvente, após a extração, por aumento da temperatura. Em conseqüência, pode-se conceber plantas supercríticas a custos fixos menores, em pressões abaixo do ponto de inversão.

Se as análises comparativas de custos que se têm realizado para as plantas de extração fossem feitas, considerando-se também os custos fixos e operacionais envolvidos nas etapas de processamento posteriores à planta de extração (degomagem, refino, branqueamento, etc.), as conclusões relativas à viabilidade do processo supercrítico poderiam, a depender da finalidade do óleo obtido, ser bem mais favoráveis a esse novo processo.

Há que se dizer que as comparações de consumos energéticos, até o presente momento feitas, baseiam-se na utilização de modelos bastante superficiais, a começar pela unidade extratora, que permitem análises apenas de ordens de grandeza. A utilização de modelos mais rigorosos é imprescindível para a determinação das condições ótimas de operação das plantas de extração e para proceder-se comparações mais precisas entre modos alternativos de operação.

Utilização dos meios supercríticos para a extração e o processamento de óleos vegetais

A inércia em se empregar leitos percolados, consagrados para a extração com hexano líquido, para a extração supercrítica de óleos vegetais pode estar impondo limites mais rigorosos para a concepção de processos contínuos que os de fato existentes. Ao mesmo tempo, pensa-se que a indústria de extração de óleos vegetais poderia estar bem melhor equipada e predisposta à exploração, seja em grande ou pequena escala, de uma série de materiais oleaginosos plenamente adaptados às condições climáticas brasileiras.

Dados Operacionais e Contribuições

Dentre as áreas relacionadas à extração de óleos vegetais por solvente, aqui identificadas como ainda pouco exploradas, certamente aquela referente a dados de operação é a que necessita maiores evoluções. Com o intuito de contribuir neste setor vai-se, neste trabalho, conduzir análises de sensibilidade paramétrica e, com o subsídios destas análises, vai-se avaliar os desempenhos de estratégias de controle para a extração supercrítica.

Considerando-se que um pré-requisito para as análises acima referidas está na disponibilidade de um modelo dinâmico, para a simulação do processo extrativo em computador, inicialmente revisa-se a questão da modelagem matemática a solvente (Capítulo V). Em seguida, Capítulo VI, trata-se da solução numérica do modelo semi-contínuo de extração supercrítica.

CAPÍTULO V

MODELAGEM MATEMÁTICA PARA O EXTRATOR DE ÓLEO VEGETAL A SOLVENTE

V.1. INTRODUÇÃO

A problemática da modelagem do processo de extração de oleaginosas tem sido abordada pela literatura desde a década de 40 (Karnofsky, 1949). Entretanto modelos transientes confiáveis, necessários para a avaliação de políticas de controle e aplicação de técnicas de otimização, somente nesta última década foram por esta literatura contemplados.

Ao mesmo tempo em que se tem assistido a um considerável aperfeiçoamento em unidades de processamento presentes na indústria petroquímica, para a qual se tem desenvolvido e aplicado técnicas bastante apuradas de controle e otimização, outros setores como o agro-industrial não têm experimentado a mesma evolução, provavelmente pela novidade que representa ou mesmo pela ausência de um profissional da área de engenharia diretamente ligado a este setor. Majumdar et alii (1995) expressam mais ou menos assim, esta lacuna para a área de extração de óleos vegetais:

“... Uma revisão na literatura sugere que, enquanto um considerável trabalho experimental tratando da extração de óleo por solvente tem sido realizado por vários pesquisadores, os esforços para se modelar este processo têm sido inadequados. Para a modelagem da extração, os esforços de Fan e Morris, de Lee et alii, de Karnofsky, de Abraham et alii e de Chien et alii devem ser reconhecidos. Entretanto, todos os trabalhos anteriores falharam no que se refere à apreciação da natureza transiente do processo de extração num leito de partículas ou não puderam identificar as variáveis que governam o processo e, em consequência, não conseguiram adequadamente determinar os efeitos das variáveis...”

Majumdar et alii (1995), aparentemente não conheciam os trabalhos de Sovová (1994) que analisou, com modelo transiente, os efeitos de certos parâmetros adimensionais na extração supercrítica de óleo de sementes de uva com dióxido de carbono. Embora nem a análise de efeitos de Majumdar et alii (1995) (para a extração convencional) nem a de Sovová (1994) (para a extração supercrítica) seja a mais adequada para a aplicação de técnicas de controle, os modelos por eles apresentados permitem a simulação do processo e a análise de efeitos conduzida de modo mais adequado com esse propósito. Por este motivo, estes modelos são aqui apresentados. Antes porém, faz-se um breve histórico dos mecanismos até o momento propostos para o processo o extrativo.

V.2 MECANISMOS DE EXTRAÇÃO

A transferência de massa de **solutos não adsorvidos**, no interior de sólidos cujos **poros estejam completamente cheios pelo fluido extrativo**, ocorre de acordo como a primeira lei de Fick. Ou seja, é proporcional a um coeficiente de transferência de massa e a um gradiente de concentração. Os primeiros trabalhos que investigaram a extração de sementes oleaginosas, no entanto, identificaram dependência fraca e não proporcional da taxa de extração com o gradiente de concentração (Karnofsky, 1949, Othmer e Agarwal, 1955).

Face a estas constatações, mecanismos têm sido desenvolvidos, propondo, cada um deles, etapas limitantes para o processo extrativo. Um deles, *o Mecanismo da Lenta Dissolução do Óleo*, admite que o solvente flua facilmente pelos poros preenchendo-os. Outro mecanismo, *o Mecanismo do Escoamento Capilar*, supõe que a resistência à extração esteja justo nos escoamentos do solvente e do óleo pelos espaços capilares do sólido. A seguir estes mecanismos são melhor explicados.

MECANISMO DA LENTA DISSOLUÇÃO DO ÓLEO.

Os princípios desse mecanismo foram propostos por Karnofsky (1949). Segundo ele, certos componentes do óleo, pouco solúveis em hexano, inibiriam a dissolução dos triglicerídeos. Mais tarde (Karnofsky, 1986), esse mesmo pesquisador atribui a ação inibidora à presença dos fosfatídeos, reconhecidamente pouco solúveis em hexano.

Karnofsky admite que o óleo presente no interior de partículas de sementes possa ser dividido numa porção dissolvida no solvente estagnado e noutra porção não dissolvida. A resistência à extração estaria, sobretudo, na dissolução do *óleo não-dissolvido*, sendo a difusão do óleo dissolvido até o seio da micela um processo rápido.

Bair e Snyder (1980), estudando a estrutura de corpúsculos lipídicos de óleo de soja, concluíram que eles ocupam os espaços entre corpúsculos protéicos, no interior do citoplasma de células cotiledôneas. Observaram ainda que os corpúsculos lipídicos são envolvidos por uma fina membrana e que apresentam afinidade pelos corpúsculos protéicos e pela membrana celular. Entretanto, não concluíram com respeito à influência dos fosfatídeos no processo extrativo.

MECANISMO DO ESCOAMENTO CAPILAR

Segundo Othmer e Agarwal (1955), a extração seria fundamentalmente um problema fluido-dinâmico no qual o solvente e o óleo escoam num complicado sistema capilar, formado por células vegetais rompidas com a quebra e a laminação das sementes. A taxa de extração seria definida pela lei de Hagen-Poiseuille para escoamento capilar, sendo independente da

difusão molecular e, portanto, pouco afetada por operação em contra-corrente.

Nos instantes iniciais, haveria dissolução do óleo da superfície das partículas e das mais próximas células rompidas. O solvente, então, penetraria pelos espaços capilares para dissolver mais óleo. Gradientes de concentração seriam estabelecidos na rede de capilares. O escoamento capilar levaria o óleo até a superfície da partícula onde nova dissolução ocorreria. Assim, o potencial para escoamento decresceria juntamente com a taxa de extração à medida que o equilíbrio fosse aproximado.

Alterações nas propriedades físicas da micela com a concentração do óleo influenciariam significativamente a taxa de extração, de acordo com a equação modificada de Hagen-Poiseuille:

$$\frac{dX}{dt} = -K (\gamma \rho / \mu) f(X) \quad (V.2.1)$$

onde:

dX/dt → taxa de extração do óleo [gramas de óleo/(grama de sólidos inertes . tempo)];

K → constante;

γ → tensão superficial da micela;

ρ → densidade da micela;

μ → viscosidade da micela;

$f(X)$ → função da concentração residual;

De acordo com a equação anterior, a taxa de extração deve aumentar com os aumentos da tensão superficial e da densidade e diminuir com o aumento da viscosidade. Othmer e Jaatinen (1959) mostraram que o termo $\gamma\rho/\mu$ é essencialmente constante para micelas de hexano até concentrações de 20% em óleo. Para os demais solventes estudados esse adimensional diminui com o aumento da concentração do óleo. A taxa de extração mostrou alterações no comportamento inicial (rápida), para todos os solventes estudados, apenas quando o referido adimensional decrescia abaixo de 30.

CONSTATAÇÕES MAIS RECENTES

Experimentos relativamente recentes realizados por Nieh e Snyder (1991) com farelo de soja (soja em pó) revelaram tempos de extração muito inferiores aos necessários para flocos (partículas laminadas). Se a lenta dissolução do óleo fosse a etapa limitante da extração de flocos, segundo estes pesquisadores, seria de se esperar o mesmo para o farelo.

Chien et alii (1990), extraindo óleo de milho com etanol, observaram comportamentos similares para a extração de farelo ($d_p=123\mu\text{m}$) e de partículas grandes ($d_p=849\mu\text{m}$), quando estas partículas grandes eram pré-tratadas com etanol numa proporção de $0,4 \text{ ml}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{milho}}$, por 18 horas. Com isto eles concluíram que a difusão do etanol em regiões “secas” das partículas é muito menor que a difusão em regiões molhadas pelo solvente. Isto levou a crer que a difusão do solvente pelo sólido seco seja o fator limitante da extração.

Ao que parece, a diminuição nas dimensões das partículas sólidas elimina progressivamente as resistências aos transportes do solvente e do óleo no interior destas partículas e a resistência ao transporte mássico do solvente nos poros do sólido, ainda vazios, deve ser elevada o suficiente para mascarar os efeitos de contra-difusão solvente-óleo. Uma evidência disto é que a quantidade de solvente empregada para a extração de farelo influencia, segundo Nieh e Snyder (1991), a taxa de extração, enquanto não influencia a taxa de extração de flocos (grandes partículas).

Como se pode ver, a literatura não é conclusiva com relação aos mecanismos através dos quais ocorre a extração dos lipídios de suas matrizes sólidas. Na verdade, modelos mais rigorosos com parâmetros com significação física consistente ainda faltam. Na ausência desses modelos, vai-se apresentar os modelos mais recentes para a extração de óleo com hexano (extração convencional) e com dióxido de carbono supercrítico.

V.3. MODELO PARA A EXTRAÇÃO CONVENCIONAL COM HEXANO

Muito embora Majumdar et alii (1995) reconheçam a necessidade de modelos transientes, suas análises restringem-se à avaliação da influência de certas variáveis no processo extrativo com vistas ao projeto de unidades industriais, com base em dados de escalas piloto ou de laboratório. As seguintes considerações são feitas para a extração semi-continua em leito fixo de sólidos:

- O óleo é considerado uma única espécie química;
- As partículas sólidas apresentam poros com dimensões que permitem fácil acesso para o solvente;
- A concentração da micela estagnada no interior dos poros está em equilíbrio termodinâmico com o óleo não dissolvido, presente no interior dos poros dos sólidos;
- O óleo dissolvido na miscela dos poros transfere-se para a micela da fase contínua ao longo de todo o comprimento do extrator;
- Um gradiente de concentração estabelece-se entre o solvente à entrada e o solvente à saída do extrator, levando a certa dispersão axial do óleo;
- A razão entre o comprimento e o diâmetro do leito é elevada o suficiente para se poder

desprezar o gradiente radial de concentração;

- A porosidade do leito é considerada constante e uniforme;
- O leito apresenta simetria na coordenada angular θ ;
- A porosidade das partículas é constante e uniforme;
- Não há calor de mistura envolvido na dissolução do óleo e a temperatura é constante e uniforme.

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

Um balanço de massa global numa seção infinitesimal (dz) do leito leva à seguinte expressão para a velocidade de percolação:

$$\frac{d U_s}{dz} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} k_f a_p (x_p - x) \quad (\text{V.3.1})$$

onde U_s é a velocidade superficial do solvente; z é a coordenada axial do extrator; ε_b é a porosidade do leito; k_f é o coeficiente de transferência de massa; x é a fração mássica de óleo na micela da fase “bulk” e x_p é a fração mássica de óleo na micela estagnada no interior dos poros. A seguinte condição de contorno é conhecida:

$$U_s = U_{s0} \quad \text{em } z = 0$$

Introduzindo-se as seguintes variáveis adimensionais:

$$U'_s = \frac{U_s}{U_{s0}}; \quad t' = U_{s0} \frac{t}{L_A}; \quad z' = \frac{z}{L_A}$$

na equação (V.3.1) tem-se:

$$\frac{d U'_s}{d z'} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} (a_p L_A) \frac{Sh}{Pe} (x_p - x) \quad (\text{V.3.2})$$

onde L_A é o comprimento axial do leito, Sh é o número de Sherwood dado por $(k_f L_A / D)$ e Pe é o número de Peclet dado por $(L_A V_{s0} / D)$, sendo D a difusividade mássica do óleo.

Um balanço de massa para óleo contido na micela da fase contínua fornece a seguinte expressão após a adimensionalização:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial (U_s)}{\partial z} = \frac{D_z}{D_{zi}} \frac{D_{zi}}{D_{mi}} \frac{1}{Pe_i L_A} \frac{d_p}{L_A} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \frac{1-\epsilon_p}{\epsilon_p} (a_p L_A) \frac{Sh}{Pe_i} (x_p - x) \quad (V.3.3)$$

onde D_z e D_m são coeficientes de dispersão axial.

As seguintes condições inicial e de contorno adimensionais podem ser impostas:

$x = x_i$ para $t = 0$ e para todo z .

$$U_s x - \left(\frac{D_z}{D_{zi}} \frac{D_{zi}}{D_{mi}} \frac{1}{Pe_i L_A} \frac{d_p}{L_A} \right) \frac{\partial x}{\partial z} = x_i \quad \text{para } z = 0 \text{ e para todo o } t.$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z = 1 \text{ e para todo o } t.$$

Um balanço mássico de óleo para a micela contida no interior dos poros fornece:

$$\frac{d x_p}{d t} \left[1 + \frac{1}{\epsilon_p} \frac{d n}{d x_p} \right] + \frac{1}{\epsilon_p} \frac{Sh}{Pe_i} (x_p - x) = 0 \quad (V.3.4)$$

com a seguinte condição inicial:

$x_p = x_{pi}$ para $t = 0$ e para todo o z .

A relação de equilíbrio entre o óleo residual presente nos “Pellets” de farelo de arroz (n , em fração mássica) e a concentração da micela estagnada nos poros (x_p , fração mássica) é dada de acordo com Majumdar et alii (1995) por:

$$n = 0,2032 x_p \quad (V.3.5)$$

As equações (V.3.2) e (V.3.4) foram resolvidas por Majumdar et alii (1995) pelo método modificado de Euler e a equação (V.3.3) resolvida pelo método de Crank-Nicolson.

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

Majumdar et alii (1995) investigaram os efeitos (por pi-grupos adimensionais) das

variáveis agrupadas nos seguintes adimensionais:

Re_i : número de Reynolds inicial baseado no diâmetro da partícula;

Sc_i : número de Schmidt inicial;

ϵ_b : porosidade do leito;

D_t/d_p : diâmetro do leito/diâmetro da partícula;

L_A/D_t : altura do leito/diâmetro do leito;

$(a_p L_A)$: razão entre a área superficial do partícula por volume de leito e a área de seção do leito;

x_i : concentração inicial do solvente (fração mássica);

CDE: coeficiente de distribuição no equilíbrio,

Da análise realizada, Majumdar et alii (1995) concluíram com relação ao tempo necessário para se atingir um determinado resíduo final de óleo nos sólidos que:

- Altos valores de Re_i associam-se com maiores tempos de extração. Vale dizer que a elevação do número de Reynolds se fez por aumentos na vazão de solvente;
- Menores valores para o número de Schmidt (difusividade de momento linear/difusividade mássica) estão ligados com menores tempos de extração;
- Entre os parâmetros com pouca influência ou parâmetros que não puderam ser significativamente alterados, pode-se dizer que altos valores de ϵ_b e $a_p L$ e baixos valores de ϵ_p , D_t/d_p , L/D_t e CDE estão associados com menores tempos de extração;

V.4. MODELO MATEMÁTICO PARA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Com o intuito de elaborar um modelo simples e confiável para projeto de extratores e para a determinação de condições ótimas de operação, Sovová (1994) e Sovová et alii (1994), utilizando-se de um procedimento similar ao proposto por Lack (Sovová, 1994) para as taxas de extração nas fases fluida e sólida, resolvem analiticamente o problema da extração tendo sementes de uva como oleaginosas e dióxido de carbono em condições supercríticas como agente extrator do óleo.

O modelo de extração adotado por Sovová (1994) consiste num leito fixo para os sólidos com o solvente escoando continuamente (Figura V.4.1). Admite-se que o perfil de velocidades seja plano (*Plug Flow*), que os efeitos térmicos sejam desprezíveis (operação isotérmica) e que a queda de pressão ao longo do leito seja negligenciável (operação isobárica). Considera-se ainda que os efeitos de difusão axial possam ser ignorados e que, no seio da fase fluida, o transporte mássico ocorra apenas por convecção.

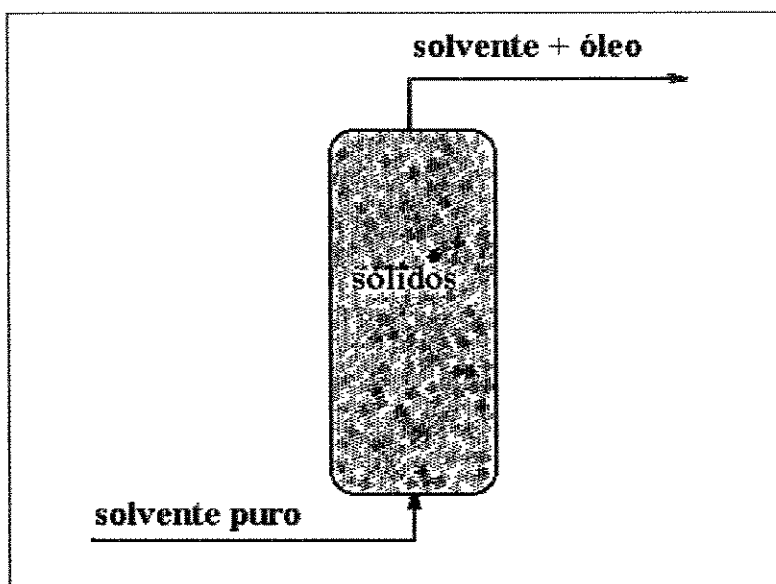


FIGURA V.4.1: Representação esquemática do extrator semi-contínuo de óleo de sementes. O leito de sólidos permanece fixo enquanto o solvente escoava continuamente.

O equacionamento consiste em um balanço mássico de óleo para a fase sólida:

$$-\rho_s (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (\text{V.4.1})$$

e um balanço de massa de óleo para a fase fluida:

$$\rho_f \varepsilon_b \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho_f U \frac{\partial Y}{\partial z} = J(X, Y) \quad (\text{V.4.2})$$

As condições inicial e de contorno são dadas por:

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (\text{V.4.3a})$$

$$Y(z = 0, t) = Y_0 \quad (\text{V.4.3b})$$

$$Y(z, t \leq t_{\text{lim}}) = Y_i \quad (\text{V.4.3c})$$

onde: t_{lim} é o tempo mínimo necessário para que solvente não saturado chegue a uma posição z , com velocidade U ; " ρ_s " é a densidade do sólido (Kg/m^3); " ε_b " é a porosidade do meio (m^3/m^3); " X " é a concentração de óleo no sólido ($\text{Kg de óleo}/\text{Kg de sólido livre de óleo}$); " t " é

o tempo (s); “ ρ_f ” é a densidade do CO₂ (Kg/m³); “Y” é o teor de óleo no solvente (Kg de óleo/Kg de solvente livre de óleo); “z” é a posição axial ao longo do extrator (m) e “U” é a velocidade superficial de percolação do solvente (m/s); Y_i é o valor de concentração do solvente para um tempo inferior a t_{lim}.

O processo extrativo é dividido em duas etapas, tendo como limite, entre elas, uma concentração residual, X_k. A primeira etapa tem resistência ao transporte de massa na fase supercrítica, sendo a taxa de extração dada pela expressão:

$$J(X, Y) = k_f a_0 \rho_f (Y_r - Y) \quad (V.4.4)$$

válida para X < X_k. “Y_r” é a solubilidade do óleo no solvente e “k_fa₀” é o coeficiente global de transferência de massa com base na fase supercrítica. A outra etapa, muito mais lenta que a primeira, tem resistência ao transporte mássico na matriz sólida, sendo dada pela expressão:

$$J(X, Y) = k_s a_0 \rho_s X \left(1 - \frac{Y}{Y_r} \right) \quad (V.4.5)$$

Sovová (1994) desprezou o termo de variação da concentração do solvente com o tempo na equação (V.4.2), resolveu analiticamente as equações (V.4.1) e (V.4.2) e aplicou para a extração de óleo de sementes de uva. Com o auxílio de um programa otimizador de parâmetros, Sovová et alii (1994) determinaram valores para os coeficientes de transferência de massa e para o resíduo crítico, a partir de dados experimentais.

Na Figura V.4.2 mostra-se, por meio de resultados experimentais (e pelas curvas teórica obtidas com a solução analítica do modelo), a influência da vazão de solvente e da quantidade de solvente para se extrair óleo de uma dada massa de sólidos. Deve-se notar que para a maior vazão (59,5 kg de solvente/ segundo por kg de sólidos) gasta-se mais solvente para uma dada quantidade de óleo extraída, entretanto, o tempo de extração (não mostrado) é menor.

O efeito do grau de moagem e da quantidade de solvente utilizada, na quantidade de óleo extraída por massa de sólidos, é apresentado na Figura V.4.3. Vê-se que quanto mais cominuído estiver o material maior será a quantidade de óleo extraído para dadas massas de solvente e de sólidos. Este resultado advém dos maiores coeficientes de transferência de massa alcançados com partículas menores (ver Tabela A1: apêndice A).

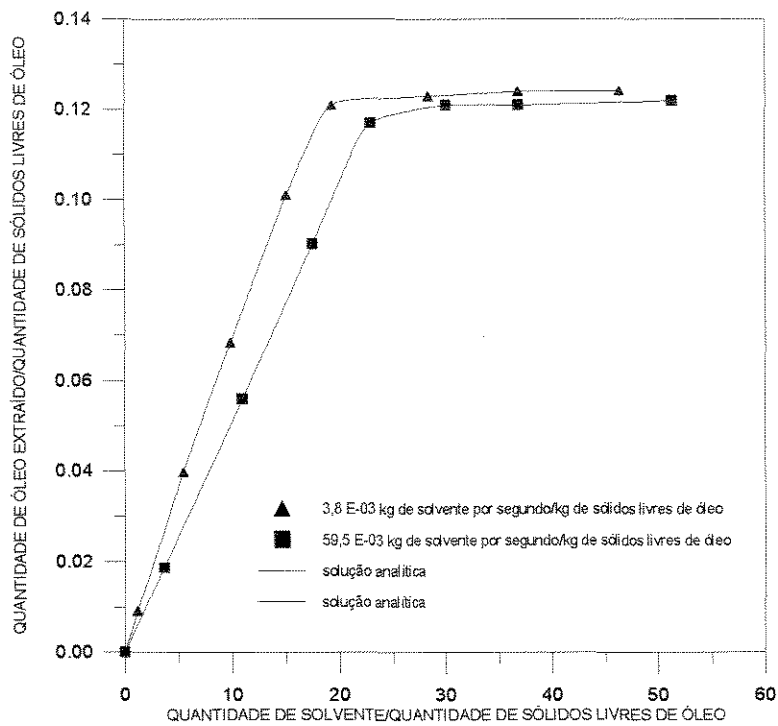


FIGURA V.4.2: Efeitos da vazão de solvente da quantidade de solvente na quantidade de óleo extraída para uma dada massa de sólidos submetida à extração. Faixa granulométrica 4 (apêndice A: Tabela A1). Adaptado de Sovová et alii (1994).

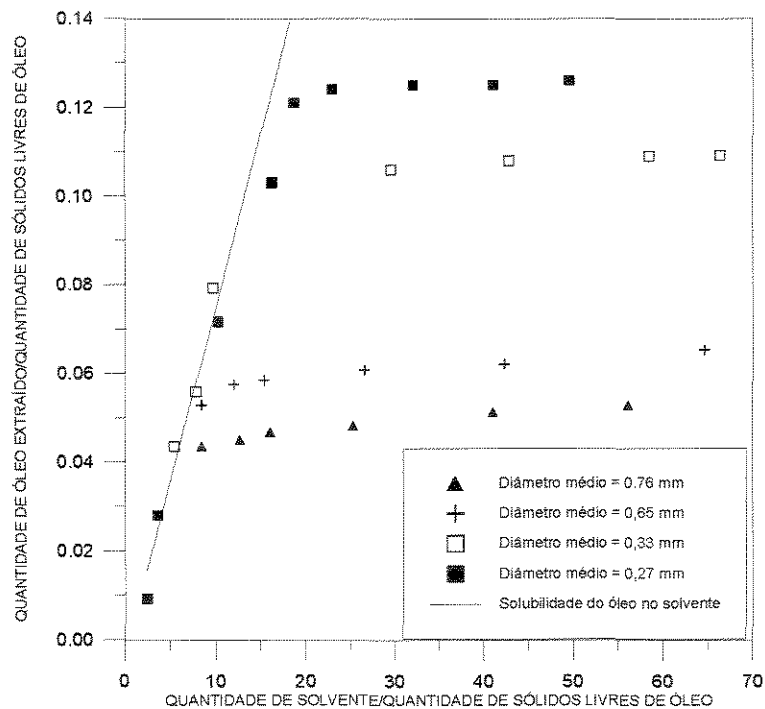


FIGURA V.4.3: Efeito da dimensão das partículas do sólido sob extração no consumo de solvente e na quantidade de óleo extraída para de uma dada massa de sólidos. Adaptado de Sovová et alii (1994).

É importante que se ressalte, neste instante, que os experimentos que levaram às

construções gráficas das Figuras V.4.2 e V.4.3 foram realizados com o solvente entrando no topo do extrator e saindo ao fundo do mesmo (sentido contrário ao apresentado na Figura V.4.1). Com este procedimento, Sovová et alii (1994) evitaram que correntes de convecção natural ocorressem no sentido axial do extrator, em razão da maior densidade do solvente mais concentrado.

Os resultados de Sovová et alii (1994) são bastante interessantes e necessários para o projeto e para a otimização do processo extrativo. Todavia, uma análise estatisticamente mais rigorosa dos efeitos das variáveis no processo de extração com vistas inclusive ao controle desse processo ainda falta.

A modelagem matemática proposta por Sovová (1994) admite expressões relativamente simples e distintas para os coeficientes de transferência de massa para as fases fluida e sólida. Considera-se ainda nesta modelagem que o termo de variação na concentração do solvente com o tempo seja desprezível com relação ao termo de variação com a posição. Tais considerações são feitas com o intuito de se obter solução analítica.

No entanto, pretende-se, na presente pesquisa, a proposição de uma rotina com solução numérica que admita quaisquer modelos de extração não necessariamente limitados pelas considerações feitas por Sovová (1994). Esta rotina será aplicável à situações nas quais as expressões para a taxa de transferência de massa sejam mais complexas e que ambos os termos de variação na concentração do solvente (com o tempo e com a posição) sejam significantes.

V.4 CONCLUSÕES

A modelagem do processo de extração de óleo vegetal por solvente foi bastante discutida nas décadas de 40 e 50 e, embora não se tenha chegado a um consenso, desapareceu da literatura até o final da década de 80. Aparentemente, os pesquisadores mais recentes têm ignorado as questões levantadas pelos que primeiro estudaram os mecanismos desse processo extrativo. Os trabalhos mais recentes têm utilizado modelos adaptados de operações que não envolvem meios sólidos, tais como a absorção, envolvendo apenas fases fluidas.

A presença do meio sólido poroso, no entanto, influi significativamente na transferência de massa de tal forma que os parâmetros de transferência ficam desgastados de significação física. Entende-se que modelos mais apropriados para o processo de extração devam ser desenvolvidos para dar maior consistência e confiabilidade às análises de otimização, projeto e de controle aplicados à extração de óleos vegetais.

Considera-se que as revisões e os tratamentos aqui conduzidos, com respeito aos modelos de extração de óleos de sementes oleaginosas, constituam-se num suporte importante

e necessário para o desenvolvimento de representações matemáticas mais detalhadas. Na condição aqui deixada, entretanto, estes modelos já permitem análises da operacionalidade assim como o desenvolvimento e a implementação de algoritmos de controle para o processo supercrítico de extração de óleos vegetais. Tais desenvolvimentos são matéria dos próximos capítulos.

CAPÍTULO VI

SOLUÇÃO NUMÉRICA PARA O MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

As características da extração de óleo com dióxido de carbono supercrítico, discutidas no capítulo II, conferem a esse novo processo uma perspectiva bastante interessante, seja para a extração e o processamento de óleos finos com alto valor agregado, como para a extração e o processamento de óleos comestíveis comuns (soja, arroz, girassol, canola, milho, etc.). Este quadro favorável ao processo supercrítico estimulou à aplicação de técnicas de otimização e de controle para tal processo., com o intuito de avaliar possíveis estratégias operacionais e de controle.

As implementações de estratégias de controle e otimização exigem que se simule o processo extrativo em computador. Porém, antes de se passar à solução numérica do modelo de extração supercrítica aqui adotado (seção VI.3), vai-se rever algumas técnicas normalmente utilizadas para a solução numérica de equações diferenciais, na seção IV.1, e para a avaliação da estabilidade numérica durante estas soluções, na seção VI.2.

Ao final deste capítulo, em sua seção VI.4, executa-se uma análise da precisão na determinação das concentrações de óleo nas fases supercrítica e sólida, na dependência dos passos de variações utilizados no processo de integração numérica.

VI.1. MÉTODOS DE SOLUÇÃO NUMÉRICA

VI.1.1 MÉTODO DE DIFERENÇAS FINITAS

O método das diferenças finitas pode ser empregado para as soluções de problemas de valor inicial e de problemas de valor de contorno, envolvendo equações diferenciais ordinárias ou parciais. Se aplicado à equações diferenciais ordinárias, o método das diferenças finitas gera equações algébricas e se aplicado à equações diferenciais parciais gera equações diferenciais ordinárias.

A aplicação do método das diferenças finitas pode ser dividida em três etapas. A primeira etapa consiste na discretização do domínio da variável independente, ou seja, em sua divisão em subdomínios uniformes (subdomínios de mesma dimensão) ou não uniformes. A segunda etapa consiste na geração de aproximações para as derivadas das variáveis dependentes e, a terceira etapa, na introdução destas expressões de diferenças na equação diferencial que se deseja solucionar.

Aproximação de derivadas por diferenças

Um modo simples de se obter aproximações para as derivadas é através da série de Taylor em torno de um dado ponto. Chamando-se esse ponto de referência de x_j , pode-se obter o valor da variável dependente $y(x_{j+1}) = y_{j+1}$ pela seguinte série infinita:

$$y_{j+1} = y_j + \dot{y}_j(x_{j+1} - x_j) + \ddot{y}_j \frac{(x_{j+1} - x_j)^2}{2!} + \ddot{\ddot{y}}_j \frac{(x_{j+1} - x_j)^3}{3!} + y_j^{(4)} \frac{(x_{j+1} - x_j)^4}{4!} + \dots \quad (\text{VI.1.1})$$

O valor de $y(x_{j-1}) = y_{j-1}$ pode ser dado por:

$$y_{j-1} = y_j - \dot{y}_j(x_{j-1} - x_j) + \ddot{y}_j \frac{(x_{j-1} - x_j)^2}{2!} - \ddot{\ddot{y}}_j \frac{(x_{j-1} - x_j)^3}{3!} + y_j^{(4)} \frac{(x_{j-1} - x_j)^4}{4!} - \dots \quad (\text{VI.1.2})$$

Substituindo-se a diferença $(x_j - x_{j-1})$ por h_j e multiplicando-se a expressão (VI.1.1) por h_j^2 e a expressão (VI.1.2) por h_{j+1}^2 e fazendo-se a diferença entre as expressões resultantes de tais multiplicações chega-se à seguinte **expressão para a derivada primeira**:

$$\dot{y}_j = \frac{h_j^2 y_{j+1} + (h_{j+1}^2) y_j - h_{j+1}^2 y_{j-1}}{h_j^2 h_{j+1} + h_j h_{j+1}^2} + O\left(\frac{h_j^2 h_{j+1}^3 + h_j^3 h_{j+1}^2}{h_j^2 h_{j+1} + h_j h_{j+1}^2}\right) \quad (\text{VI.1.3})$$

onde $O(w)$ indica que o erro cometido na aproximação da derivada tem a ordem de grandeza w . Esse erro advém do truncamento da série de Taylor.

Em uma malha uniforme tem-se que $h_j = h$ para todo o j , de modo que a expressão (VI.1.3) passa a assumir a forma:

$$\dot{y}_j = \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2h} + O(h^2) \quad (\text{VI.1.4})$$

que é conhecida como **aproximação por diferença central** para a derivada primeira de y .

As equações (VI.1.1) e (VI.1.2) podem ainda ser manipuladas para se obter outras duas expressões de diferenças. São elas:

- Expressão de diferenças para trás (**backward difference**):

$$\dot{y}_j = \frac{y_j - y_{j-1}}{h} + O(h) \quad (\text{VI.1.5})$$

- Expressão de diferenças par frente (*forward difference*):

$$\dot{y}_j = \frac{y_{j+1} - y_j}{h} + O(h) \quad (\text{VI.1.6})$$

As equações (VI.1.1) e (VI.1.2) podem ainda ser utilizadas para se obter expressões de diferenças para a derivada segunda. Desse modo, multiplicando-se a expressão (VI.1.1) por h_j e a expressão (VI.1.2) por h_{j+1} e somando-se as expressões multiplicadas chega-se a:

$$\ddot{y}_j = \frac{h_j y_{j+1} - (h_j + h_{j+1}) y_j + h_{j+1} y_{j-1}}{h_{j+1} h_j \frac{h_{j+1} + h_j}{2}} - \ddot{y}_j \frac{2 h_{j+1}^2 - h_j^2}{3! h_{j+1} + h_j} - y_j^{(4)} \frac{2 h_{j+1}^3 + h_j^3}{4! h_{j+1} + h_j} + \dots \quad (\text{VI.1.7})$$

O termo da derivada terceira de (VI.1.7) é da ordem de h , ou seja, $O(h)$. Entretanto, se a malha for uniforme, esse termo se anulará e as expressões para diferenças finitas com truncamentos anteriores ao segundo e ao terceiro termos apresentarão erros locais de truncamento iguais e da ordem de h^2 , conforme expressão abaixo:

$$\ddot{y}_j = \frac{y_{j+1} - 2y_j + y_{j-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (\text{VI.1.8})$$

que é conhecida como aproximação por diferenças centrais para a derivada segunda de y . Se por outro lado, a malha não for uniforme, os erros serão apenas aproximadamente da ordem de h^2 .

Expressões de diferenças finitas para a derivada segunda mais precisas que a expressão (VI.1.8) podem ser conseguidas truncando-se a série de Taylor em termos de menor ordem, todavia, aproximações envolvendo mais que três valores funcionais levam à equações algébricas mais difíceis de serem resolvidas.

Métodos de Euler

Considera-se o seguinte problema de valor inicial, com apenas uma única equação diferencial ordinária de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \dot{y} &= f(t, y) \\ t &= 0, y = y_0 \end{aligned} \tag{VI.1.9}$$

Utilizando-se a aproximação por diferenças finitas para frente (*forward difference*) (equação (VI.1.6)) para solucionar a equação (VI.1.9) para o instante genérico t_j :

$$y_{j+1} = y_j + h f(t_j, y_j) + O(h^2), \quad h = t_{j+1} - t_j \tag{VI.1.10}$$

A expressão (VI.1.10) representa o **método explícito de Euler** aplicado à equação $\dot{y} = f(t, y)$. Ela permite que se calcule explicitamente o valor de y no instante $j+1$ conhecido o valor desta função no instante j , com erros da ordem de h^2 , mesmo que a função $f(t, y)$ seja não linear.

Caso se deseje, por outro lado, determinar a solução de (VI.1.9) utilizando-se diferenças finitas para trás (*backward difference*), em acordo com a expressão (VI.1.5), ter-se-à:

$$y_{j+1} = y_j + h f(t_{j+1}, y_{j+1}) + O(h^2), \quad h = t_{j+1} - t_j \tag{VI.1.11}$$

A expressão (VI.1.11) define o chamado **método implícito de Euler**. Da mesma forma que para a expressão (VI.1.10) (método explícito), o erro é da ordem de h^2 . Deve-se notar que para o caso em que a função $f(t, y)$ for não-linear, ou mesmo para o caso linear, a menos que se explicitar y_{j+1} , um método apropriado para a solução de equações algébricas não-lineares será necessário.

Método de Crank-Nicholson

Utilizando-se diferenças finitas centrais de $y_{j+1/2}$ para a aproximação da derivada de y (equação (VI.1.9)) no intervalo entre y_{j+1} e y_j , chega-se à seguinte expressão:

$$y_{j+1} = y_j + \frac{h}{2} [f(t_j, y_j) + f(t_{j+1}, y_{j+1})] + O(h^3), \quad h = t_{j+1} - t_j \tag{VI.1.12}$$

que possibilita o cálculo implícito de y_{j+1} . Este método de resolução de equações diferenciais é conhecido como método Trapezoidal ou Método de Crank-Nicholson. Novamente, o caráter implícito do método leva à necessidade de um método de solução de equações algébricas não-lineares.

Método Modificado de Euler

Um modo distinto de se resolver a equação implícita (VI.1.12) consiste em se predizer y_{j+1} pelo método explícito de Euler (equação VI.1.10). Isto é:

$$y_{j+1}^p = y_j + h f(t_j, y_j), \quad h = t_{j+1} - t_j \quad (\text{VI.1.13})$$

$$y_{j+1} = y_j + \frac{h}{2} \left[f(t_j, y_j) + f(t_{j+1}, y_{j+1}^p) \right], \quad h = t_{j+1} - t_j \quad (\text{VI.1.14})$$

Assim, gera-se um método explícito em dois estágios do tipo preditor-corretor, conhecido como método modificado de Euler.

Nas equações de diferenças que se apresentou anteriormente (por exemplo, equações (VI.1.10), (VI.1.11), (VI.1.12)), a ordem de erro apresentada corresponde ao erro local de truncamento da série de Taylor. O erro global decorrente do truncamento, ou seja, da aplicação de uma determinada expressão de diferenças, é superior a esse erro local. Considerando-se a integração de y (equação (VI.1.9)) em N -intervalos iguais, a partir do instante t_0 ao instante t_N , pelo método explícito de Euler (equação (VI.1.10)). O valor de y no instante final pode ser avaliado por:

$$y_N = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} (y_{n+1} - y_n) = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} h f(t_n, y_n) + NO(h^2) \quad (\text{VI.1.15})$$

Lembrando-se que $N = (t_N - t_0)/h$ chega-se à seguinte expressão:

$$y_N = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} h f(t_n, y_n) + (t_N - t_0) h^{-1} O(h^2) = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} h f(t_n, y_n) + O(h) \quad (\text{VI.1.16})$$

que mostra que o erro global de integração ao se utilizar o método de Euler para integração é da ordem de h . Na verdade, pode-se mostrar que para todos os métodos de integração por diferenças finitas, o erro global terá sempre a ordem do erro local de truncamento menos um.

Métodos de Runge-Kutta

Os métodos de Runge-Kutta são tipicamente explícitos e com vários estágios. Estes métodos têm como objetivo projetar, num dado passo, uma alteração na variável dependente que seja uma média ponderada entre as variações calculadas com avaliações distintas da

função derivada. Ou seja:

$$y_{j+1} - y_j = \sum_{i=1}^n C_i \Delta y_i \quad (\text{VI.1.17})$$

$$\Delta y_1 = \Delta t f(t_j, y_j) \quad (\text{VI.1.18})$$

$$\Delta y_i = \Delta t f(t_j + \alpha_i, y_j + \beta_i), \quad i > 1 \quad (\text{VI.1.19})$$

onde C_i , α_i e β_i são coeficientes determinados impondo-se a condição de que a equação (VI.1.17) concorde com a série de Taylor até a precisão desejada.

O leitor atento, se já não o sabia, deve ter percebido que a equação (VI.1.18) corresponde ao método explícito de Euler. O valor para a variável independente ($t_j + \alpha_i$) é, normalmente, escolhido dentro do intervalo $[t_j, t_{j+1}]$ e β_i é uma combinação linear dos Δy_k anteriores, onde $k=1, 2, \dots, i-1$.

Ao se fazer $n=2$ nas equações (VI.1.18) - (VI.1.19) obtém-se o método de Runge-Kutta de segunda ordem, que em nada difere do método modificado de Euler, já apresentado. Entre os métodos de Runge-Kutta, os de quarta ordem são, certamente, os mais conhecidos já que têm um compromisso entre aproximação e o número de avaliações da derivada da variável dependente. Assim, para $n = 4$ (R-K de quarta ordem) obtém-se os seguintes valores para as constantes: $C_1 = C_4 = 1/6$, $C_2 = C_3 = 1/3$, $\alpha_2 = \alpha_3 = h/2$, $\alpha_4 = h$, $\beta_2 = \Delta y_1/2$, $\beta_3 = \Delta y_2/2$, $\beta_4 = \Delta y_3$.

Erros da solução aproximada

A integração numérica por diferenças finitas agrega em si dois tipos básicos de erros: o erro de truncamento e o erro de arredondamento. O erro de arredondamento decorre da limitação da máquina em expressar e tratar números com precisão infinita. Daí, se cuidados não forem tomados, esses erros podem danificar completamente a solução numérica. O erro de truncamento, advém de passos anteriores do processo de integração como resultado do erro local de truncamento *da equação de diferenças*.

Consistência

Uma equação de diferenças é dita consistente com uma equação diferencial se a diferença entre elas, ou seja, se o erro de truncamento da equação de diferenças tender a zero quando o maior elemento de discretização da malha também o fizer.

Estabilidade

A estabilidade de integrações numéricas ao se aproximar uma equação diferencial por diferenças finitas está vinculada aos erros de truncamento da equação de diferenças e de arredondamento. Mesmo em problemas nos quais esses erros são desprezíveis, os métodos de solução numérica podem tornar ilimitado o erro cometido na aproximação de equações diferenciais.

A estabilidade numérica das soluções de equações de diferenças finitas utilizadas para aproximar derivadas e equações diferenciais difere de acordo com o método utilizado para gerar estas aproximações. Por exemplo, métodos explícitos são considerados condicionalmente estáveis, ou seja, são estáveis apenas sob determinadas condições.

Em problemas de valor inicial, diz-se que uma equação de diferenças é estável se ela leva a uma solução limitada quando a solução exata é limitada e, do mesmo modo, conduz a um solução ilimitada se a solução exata também o for. Em se tratando de problemas de valor no contorno, diz-se que uma equação de diferenças é estável. Na seção IV.2 vai-se detalhar a estabilidade para a solução de equações diferenciais ordinárias e equações diferenciais parciais.

Rigidez numérica

Equações diferenciais ordinárias assim como sistemas de equações diferenciais ordinárias estão sujeitos à rigidez numérica. Abaixo são dadas algumas definições de rigidez que se referem às equações isoladas e aos sistemas.

- Quando o passo de variação na variável independente, necessário para estabilidade, for muito menor que o passo de variação necessário para acurácia ou ainda quando esse passo de variação for pequeno o suficiente para tornar significativo o erro de arredondamento diz-se que uma dada equação é rígida;
- Se uma equação diferencial ordinária contiver termos transientes que decaiam com velocidades bem distintas diz-se também que esta equação diferencial ordinária é rígida;
- Se num sistema de equações diferenciais ordinárias, as variáveis dependentes apresentarem comportamentos transientes bem diferentes, de tal modo que pelo menos um auto-valor da matriz jacobiana com parte real negativa seja, em valor absoluto, bem superior à dos demais auto-valores, diz-se que esse sistema de equações diferenciais ordinárias é rígido. O grau de rigidez do sistema é definido pela equação (VI.1.21) abaixo. Juntamente com uma análise de estabilidade para equações diferenciais ordinárias (seção IV.2.1) volta-se à questão da rigidez numérica.

$$\text{grau de rigidez} = \frac{\max|\text{Re}(\lambda_i)|}{\min|\text{Re}(\lambda_i)|} \quad (\text{VI.1.20})$$

Um sistema com grau de rigidez de 10 é não rígido enquanto que com um grau de rigidez de 10^3 é dito rígido e com grau de rigidez acima de 10^6 é muito rígido.

VI.1.2 MÉTODO DAS CARACTERÍSTICAS

O método das características permite que se transforme uma equação diferencial parcial hiperbólica, em uma equação diferencial ordinária que deve ser integrada ao longo de uma curva especificada (Holland e Liapis, 1983). Para ilustrar a aplicação do método propõe-se encontrar a solução numérica para o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial z} = -k_1(\phi - b\Psi) \quad (\text{VI.1.21})$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = k_2(\phi - b\Psi) \quad (\text{VI.1.22})$$

com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$z = 0 \quad \phi = \phi_0 \quad \text{para } t > 0 \quad (\text{VI.1.23a})$$

$$t = 0 \quad \Psi = 0 \quad \text{para } z \geq 0 \quad (\text{VI.1.23b})$$

O primeiro procedimento para se transformar as equações parciais em equações ordinárias é o de expressar as variáveis dependentes em função das variáveis independentes, pela regra da cadeia, conforme equações abaixo:

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{dz}{dz} + \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{dt}{dz} \quad (\text{VI.1.24a})$$

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{\partial \Psi}{\partial t} \frac{dt}{dt} + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad (\text{VI.1.24b})$$

Adotando-se a trajetória $dt/dz = 1$ para a integração da equação (VI.1.24a) e a trajetória $dz/dt = 0$ para a integração da equação (VI.1.24b) obtém-se as seguintes expressões:

$$\left(\frac{d\phi}{dz}\right)_I = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad \text{para } \frac{dt}{dz} = 1 \quad (\text{VI.1.25a})$$

$$\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)_{II} = \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad \text{para } z = \text{constante} \quad (\text{VI.1.25b})$$

Os segundos membros das equações (VI.1.25a) e (VI.1.25b) são idênticos aos primeiros membros das equações (VI.1.21) e (VI.1.22), nesta ordem. Em consequência, pode-se reescrever o sistema de equações parciais (VI.1.21) e (VI.1.22) na forma do seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\left(\frac{d\phi}{dz}\right)_I = -k_1(\phi - b\Psi) \quad \text{para } \frac{dt}{dz} = 1 \quad (\text{VI.1.26a})$$

$$\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)_{II} = k_2(\phi - b\Psi) \quad \text{para } z = \text{constante} \quad (\text{VI.1.26b})$$

onde os subscritos I e II mostram que as derivadas devem ser avaliadas a longo das curvas características I ($dt/dz=1$) e II ($z = \text{constante}$).

As equações diferenciais ordinárias (VI.1.26a) e (VI.1.26b) podem ser resolvidas por quaisquer dos métodos comumente utilizados para integrar equações diferenciais ordinárias desde que cada uma seja resolvida ao longo da curva característica pré-especificada.

Para que se conduza a integração é preciso ainda que se obtenha valores para as funções ϕ e Ψ para $t = 0$ e para $z = 0$. A função ϕ já é conhecida (como ϕ_0), pela condição de contorno (VI.1.23a) para todo o t . Resta conhecê-la em todo o z , para $t=0$. Por sua vez, a função Ψ é conhecida pela condição (VI.1.23b) (como $\Psi = 0$) em $t = 0$ para todo o z . Resta conhecê-la para todo o t , em $z = 0$.

Para a condição inicial, $t = 0$, a equação (VI.1.26a) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{d\phi}{dz}\right)_I = -k_1\phi \quad \text{para } \frac{dt}{dz} = 1 \quad (\text{VI.1.27})$$

Integrando-se (VI.1.27a) analiticamente obtém-se:

$$\phi(z,0) = \phi_0 e^{-k_1 z} \quad (\text{VI.1.28})$$

Para a condição de contorno, $z = 0$, a equação (VI.1.26b) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)_{II} = k_2(\phi_0 - b\Psi) \quad \text{para } z = \text{constante} \quad (\text{VI.1.29})$$

Integrando-se analiticamente a expressão (VI.1.29) chega-se a:

$$\Psi(0,t) = \frac{\phi_0}{b} \left(1 - e^{-k_2bt}\right) \quad (\text{VI.1.30})$$

Finalmente, as equações (VI.1.26a) e (VI.1.26b) podem, juntamente com as condições iniciais e de contornos dadas pelas expressões (VI.1.28) e (VI.1.30), ser resolvidas numericamente. Deve-se notar que ao contrário da discretização por diferenças finitas, mostrada anteriormente, o método das características não pressupõe nenhuma aproximação para a transformação de equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias.

VI.2. ANÁLISE DE ESTABILIDADE NUMÉRICA

Sendo y_n a solução numérica de uma equação diferencial e $y(x_n)$, a solução exata, a estabilidade de um método numérico, a grosso modo, refere-se ao comportamento da diferença (ou erro) $(y_n - y(x_n))$ a medida que n aumenta (onde n refere-se à condição da variável independente (x), ao longo do domínio de integração). Nas seções seguintes trata-se do fenômeno de instabilidade numérica para equações diferenciais ordinárias e para equações diferenciais parciais.

VI.2.1 ESTABILIDADE DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS

Considera-se a seguinte equação diferencial ordinária linear e de primeira ordem:

$$\frac{dy}{dx} = \lambda y \quad (\text{VI.2.2.1})$$

com $y(0) = y_0$

Aproximando-se a equação (VI.2.1) pelo método de Euler, tem-se:

$$y_{n+1} = y_n + \lambda h y_n = (1 + \lambda h) y_n \quad (\text{VI.2.2})$$

ou ainda

$$y_{n+1} = (1 + \lambda h)^2 y_{n-1} = \dots = (1 + h\lambda)^{n+1} y_0 \quad (\text{VI.2.3})$$

A equação (VI.2.1), por outro lado, tem solução analítica do tipo:

$$y(x_{n+1}) = y_0 \text{Exp}(\lambda x_{n+1}) = y_0 \text{Exp}[(n+1)h\lambda] \quad (\text{VI.2.4})$$

Comparando-se as equações (VI.2.4) e (VI.2.3) pode-se ver que a aplicação do método de Euler implica na aproximação de $\text{Exp}(\lambda h)$ por $(1 + \lambda h)$. Chamando-se e_0 a diferença entre o valor inicial exato de y , y_0 , e o valor inicial de y , y_0^c expresso pelo computador, tem-se que:

$$y_{n+1} = (1 + \lambda h)^{n+1} (y_0 - e_0) \quad (\text{VI.2.5})$$

O erro global, ξ_{n+1} , pode ser dado por:

$$y(x_{n+1}) - y_{n+1} = y_0 \text{Exp}[(n+1)h\lambda] - (1 + h\lambda)^{n+1} (y_0 - e_0) \quad (\text{VI.2.6})$$

ou ainda por:

$$\xi_{n+1} = \left[\text{Exp}[(n+1)h\lambda] - (1 + h\lambda)^{n+1} \right] y_0 + (1 + \lambda h)^{n+1} e_0 \quad (\text{VI.2.7})$$

A expressão (VI.2.7) mostra que o erro global compõe-se de dois termos:

1. O primeiro termo representa o erro cometido na aproximação de $\text{Exp}(\lambda h)$ por $(1 + \lambda h)$;
2. O segundo termo representa a propagação do erro inicial e_0 ;

Se $|1 + h\lambda| > 1$, o termo de propagação, independentemente do da magnitude de e_0 , tornar-se-á dominante na expressão do erro global. Assim, para que se limite o efeito de propagação é necessário que $|1 + h\lambda| \leq 1$. Se λ for real, então:

$$-2 \leq h\lambda \leq 0 \quad (\text{VI.2.8})$$

Se o termo de propagação for o dominante em (VI.2.7), o erro global oscilará em sinal se:

$$-2 \leq h\lambda \leq -1 \quad (\text{VI.2.9})$$

Em consequência, para que se tenha uma solução numérica estável com erro não oscilatório, deve-se ter ao utilizar-se o método de Euler para solucionar numericamente a expressão (VI.2.1):

$$0 \geq h\lambda \geq -1 \quad (\text{VI.2.10})$$

A aproximação da expressão (VI.2.1) por Runge-Kutta de quarta ordem gera-se a seguinte expressão:

$$y_{n+1} = \left[1 + h\lambda + \frac{1}{2}h^2\lambda^2 + \frac{1}{6}h^3\lambda^3 + \frac{1}{24}h^4\lambda^4 \right] y_n \quad (\text{VI.2.11})$$

Para que o efeito de propagação não se torne dominante é necessário que:

$$\left[1 + \lambda h + \frac{1}{2}h^2\lambda^2 + \frac{1}{6}h^3\lambda^3 + \frac{1}{24}h^4\lambda^4 \right] \leq 1 \quad (\text{VI.2.12})$$

Se λ for um real tem-se que:

$$-2 \leq \left[\lambda h + \frac{1}{2}h^2\lambda^2 + \frac{1}{6}h^3\lambda^3 + \frac{1}{24}h^4\lambda^4 \right] \leq 0 \quad (\text{VI.2.13})$$

Assim, o erro oscilará em sinal se:

$$-2 \leq \left[h\lambda + \frac{1}{2}h^2\lambda^2 + \frac{1}{6}h^3\lambda^3 + \frac{1}{24}h^4\lambda^4 \right] \leq -1 \quad (\text{VI.2.14})$$

Para o método de Runge-Kutta, então, ter-se-á solução estável com erro não oscilatório no intervalo:

$$0 \geq \left[h\lambda + \frac{1}{2}h^2\lambda^2 + \frac{1}{6}h^3\lambda^3 + \frac{1}{24}h^4\lambda^4 \right] > -1 \quad (\text{VI.2.15})$$

Para um sistema de equações diferenciais ordinárias, a análise de estabilidade se faz por meio da matriz jacobiana, $\underline{A} = [\partial f / \partial y]$. Se a matriz jacobiana for função da variável independente (para o caso de equações não-lineares), os alto-valores da equação característica, $|\underline{A} - \lambda \underline{I}| = 0$, variarão em magnitude no intervalo de integração.

VI.2.2 ESTABILIDADE DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS

Um dos métodos mais utilizados para análise de estabilidade numérica para resolução de equações diferenciais parciais, por diferenças finitas, é o **método de Neuman**. Neste método faz-se a decomposição harmônica do erro “Z” em pontos da malha, num dado intervalo de tempo, obtendo-se a função erro:

$$E(x) = \sum_j A_j \text{Exp}(i\beta_j x) \quad (\text{VI.2.16})$$

onde, em geral, as frequências β_j são arbitrárias. É necessário considerar-se apenas o termo $\text{Exp}(i\beta x)$, onde β é um real qualquer. Por conveniência escolhe-se o nível zero de tempo ($t = 0$). Para se encontrar a propagação do erro, a medida que t aumenta, é preciso encontrar a solução da equação de diferenças finitas que se reduz a $\text{Exp}(i\beta x)$ para $t = 0$. Faz-se esta tal solução do tipo:

$$\text{Exp}(\alpha t) \text{Exp}(i\beta x) \quad (\text{VI.2.17})$$

onde $\alpha = \alpha(\beta)$ é geralmente complexo. O erro original, $\text{Exp}(i\beta x)$, não se propagará se:

$$|\text{Exp}(\alpha k)| \leq 1 \quad (\text{VI.2.18})$$

para todo α . Este critério é o critério de Neuman.

Analisa-se como fica o critério de estabilidade para um equação diferencial parcial do tipo:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \lambda \frac{\partial y}{\partial x} + cy + d \quad (\text{VI.2.19})$$

Discretizando-se por diferenças finitas de primeira ordem, tem-se:

$$\frac{Y_m^{n+1} - Y_m^n}{\Delta t} = \lambda \left(\frac{Y_m^n - Y_{m-1}^n}{\Delta h} \right) + cY_m^n + d \quad (\text{VI.2.20})$$

onde n indica a posição na malha para a discretização no tempo e m para a discretização no espaço. Rearranjando-se:

$$Y_m^n = Y_m^n \left[1 + \frac{\lambda \Delta t}{\Delta h} + c \Delta t \right] - \frac{\lambda \Delta t}{\Delta t} Y_{m-1}^n + d \Delta t \quad (\text{VI.2.21})$$

Para se estabelecer um critério para o erro local de truncamento cometido na equação (VI.2.21) de diferenças finitas, o erro na posição “m” e no tempo “n + 1” pode ser dado pela expressão:

$$Z_m^{n+1} = y_m^{n+1} - Y_m^{n+1} \quad (\text{VI.2.22})$$

onde y_m^{n+1} é o valor “correto” e Y_m^{n+1} é o valor aproximado.

Os valores “corretos” são determinados pelas seguintes expansões de Taylor:

$$y_m^{n+1} = y_m^n + \Delta t \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)_m^n + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left(\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \right)_m^n + \dots \quad (\text{VI.2.23})$$

$$y_{m-1}^n = y_m^n - \Delta h \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_m^n + \frac{1}{2} \Delta h^2 \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)_m^n + \dots \quad (\text{VI.2.24})$$

A partir das equações (VI.2.22) e (VI.2.23) e da seguinte expressão:

$$y_m^{n+1} - y_m^n \left(\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c \Delta t + 1 \right) + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} y_{m-1}^n - d \Delta t \quad (\text{VI.2.25})$$

chega-se a:

$$y_m^{n+1} - y_m^n \left(\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + 1 \right) + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} y_{m-1}^n - d\Delta t = \quad (VI.2.26)$$

$$\frac{1}{2} \left(\Delta t^2 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \Delta t \Delta h \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) + \Delta t \left(\frac{\partial y}{\partial t} - \lambda \frac{\partial y}{\partial x} - yc - d \right)$$

O segundo termo do lado direito da equação acima é identicamente nulo de acordo com a equação (VI.2.19). Substituindo-se (VI.2.21) e (VI.2.25) em (VI.2.22) chega-se a expressão:

$$Z_m^{n+1} = Z_m^n \left(\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + 1 \right) + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} Z_{m-1}^n + \frac{1}{2} \left(\Delta t^2 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \Delta t \Delta h \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)_n^m \quad (VI.2.27)$$

O termo $\frac{1}{2} \left(\Delta t^2 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \Delta t \Delta h \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)_n^m$ é chamado de erro local de truncamento, que não

deve ser confundido com o erro global de truncamento, muito mais difícil de se estimar. Para a aplicação do método de Neuman, admite-se que o erro Z_m^{n+1} possa ser dividido no produto abaixo:

$$Z_m^{n+1} = \text{Exp}(\alpha n \Delta t) \text{Exp}(i\beta m \Delta h) \quad (VI.2.28)$$

ou

$$Z_m^{n+1} = \xi^n \text{Exp}(i\beta m \Delta h) \quad (VI.2.29)$$

onde

$$\xi^n = \text{Exp}(\alpha k) \quad (VI.2.30)$$

Substituindo-se (VI.2.29) e suas similares necessárias em (VI.2.27), tem-se uma expressão na qual o termo de propagação do erro ξ aparece isoladamente:

$$\xi = \left(\lambda \Delta t / \Delta h + c\Delta t + 1 \right) + \lambda \Delta t / \Delta h \text{Exp}(-i\beta \Delta h) \quad (VI.2.31)$$

Mas $\text{Exp}(-i\beta\Delta h) = \cos(\beta\Delta h) - i \text{sen}(\beta\Delta h)$. Assim, tem-se que:

$$\xi = \left(\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + 1\right) + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} (\cos(\beta\Delta h) - i \text{sen}(\beta\Delta h)) \quad (\text{VI.2.32})$$

Impondo-se a condição $|\xi| \leq 1$ decorre que:

$$\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + 1 + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} (\cos\beta\Delta h - i \text{sen}(\beta\Delta h)) \geq -1 \quad (\text{VI.2.33a})$$

ou ainda:

$$\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} (\cos\beta\Delta h - i \text{sen}\beta\Delta h) \geq -2 \quad (\text{VI.2.33b})$$

Para $\cos\beta\Delta h = 1$, $\text{sen}\beta\Delta h = 0$, daí:

$$2\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t \geq -2 \quad (\text{VI.2.34})$$

- Para $\cos\beta\Delta h = 0$, $\text{sen}\beta\Delta h = 1$: solução complexa que não interessa.

$$\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + 1 + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} (\cos\beta\Delta h - i \text{sen}\beta\Delta h) \leq 1 \quad (\text{VI.2.35a})$$

$$\lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} + c\Delta t + \lambda \frac{\Delta t}{\Delta h} (\cos\beta\Delta h - i \text{sen}\beta\Delta h) \leq 0 \quad (\text{VI.2.35b})$$

- Para $\cos\beta\Delta h = 1$, $\text{sen}\beta\Delta h = 0$, daí:

$$\frac{2\lambda}{\Delta h} + c \leq 0 \quad (\text{VI.2.36})$$

VI.3. SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Simulou-se em computador o processo de extração de óleo com dióxido de carbono supercrítico. No Anexo 1 lista-se o programa simulador que presta-se também ao controle clássico. A seguir estabelece-se as condições sob as quais a solução numérica é estável, considerando-se o sistema de equações que descrevem o processo extrativo e considerando-se apenas a equação que descreve a transferência de massa para a fase fluida. As condições obtidas com os dois procedimentos são depois comparadas.

VI.3.1 INTRODUÇÃO

O modelo de extração supercrítica apresentado no Capítulo V consiste no seguinte sistema de equações diferenciais:

$$-\frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y)/\rho_s (1 - \epsilon) \quad (\text{VI.3.1})$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -\frac{U}{\epsilon} \frac{\partial Y}{\partial z} + J(X, Y)/\rho_f \epsilon \quad (\text{VI.3.2})$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (\text{VI.3.3a})$$

$$Y(z = 0, t) = Y_0 \quad (\text{VI.3.3b})$$

$$Y(z, t \leq t_{\text{lim}}) = Y_i \quad (\text{VI.3.3c})$$

A taxa de extração, $J(X, Y)$ é dada pelas expressões abaixo:

$$J(X, Y) = k_f a_0 \rho_f (Y_r - Y), \quad X \geq X_k \quad (\text{VI.3.4a})$$

$$J(X, Y) = k_s a_0 \rho_s X \left(1 - \frac{Y}{Y_r}\right), \quad X < X_k \quad (\text{VI.3.4b})$$

Para que o conjunto de equações de (VI.3.1) - (VI.3.4b) seja solucionado numericamente é preciso que se transforme as equações (VI.3.1) e (VI.3.2) em equações algébricas. O primeiro passo nesta direção consiste em se transformar as equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias. Uma forma alternativa de se conseguir este feito é

através da discretização da derivada com relação à posição, $\frac{\partial Y}{\partial z}$, por diferenças finitas.

Procedendo-se desse modo, pode-se substituir o sistema de equações parciais (VI.3.1) e (VI.3.2) pelo seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dX}{dt} = -J(X, Y)/\rho_s (1-\varepsilon) \quad (VI.3.5a)$$

$$\frac{dY}{dt} = -\frac{U}{\varepsilon} \left(\frac{Y_z - Y_{z-1}}{\Delta z} \right) + J(X, Y)/\rho_f \varepsilon \quad (VI.3.5b)$$

onde os índices de Y, ou seja, z e z-1, referem-se respectivamente aos valores desta concentração na posição z, para a qual se executa a integração no tempo, e na posição anterior, z-1.

As equações (VI.3.5a) e (VI.3.5b) formam um sistema de equações diferenciais ordinárias que pode ser resolvido por um dos métodos mostrados na seção VI.1. Neste trabalho, adotou-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem por contrabalançar acurácia e número de avaliações da derivada da variável independente.

VI.3.2 ESTABILIDADE DA SOLUÇÃO NUMÉRICA E RIGIDEZ

ANÁLISE DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS

Em razão da maior facilidade para se executar uma análise de rigidez numérica para a integração, utilizando-se o método de Euler, vai-se proceder tal análise admitindo-se uma solução no tempo por meio deste método. Como o método de Runge-Kutta, adotado para a solução numérica, é mais estável que o de Euler espera-se que havendo estabilidade para o segundo método, estará garantida a estabilidade para a solução com o primeiro.

Primeiro período de extração (equações lineares)

Considerando-se, primeiramente, a expressão (VI.3.4a) da taxa de extração, obtém-se o seguinte sistema de equações lineares, cuja solução se quer obter para a posição z:

$$\frac{dX_z}{dt} = -\frac{k_f a_0 \rho_f}{\rho_s (1-\varepsilon)} (Y_R - Y_z) \quad (VI.3.6a)$$

$$\frac{dY_z}{dt} = -\left[\frac{k_f a_0}{\varepsilon} + \frac{U}{\varepsilon \Delta z} \right] Y_b + \frac{k_f a_0}{\varepsilon} Y_R + \frac{U}{\varepsilon \Delta z} Y_{z-1} \quad (VI.3.6b)$$

Para a geração da equação característica é preciso que se determine a matriz jacobiana do sistema de equações (VI.3.6a) e (VI.3.6b). Após derivação de cada uma destas equações com respeito às variáveis dependentes (x e y) chega-se a:

$$\text{JACOB} = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{dX}{dt} \right] & \frac{\partial}{\partial Y} \left[\frac{dX}{dt} \right] \\ \frac{\partial}{\partial X} \left[\frac{dY}{dt} \right] & \frac{\partial}{\partial Y} \left[\frac{dY}{dt} \right] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{k_f a_0 \rho_f}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \\ 0 & - \left(\frac{k_f a_0}{\varepsilon} + \frac{U}{\varepsilon \Delta z} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{VI.3.7})$$

A equação característica é dada pelo determinante da matriz que resulta da diferença entre a matriz jacobiana e do produto de λ pela matriz identidade (I), ou seja:

$$\text{DET}[\text{JACOB} - \lambda \mathbf{I}] = 0 \quad (\text{VI.3.8})$$

Resolvendo-se a equação (VI.3.8) para as raízes λ_s chega-se a:

$$\lambda_1 = 0 \quad (\text{VI.3.9a})$$

$$\lambda_2 = - \left(\frac{k_f a_0}{\varepsilon} + \frac{U}{\varepsilon \Delta z} \right) \quad (\text{VI.3.9b})$$

A condição para solução não oscilatória, utilizando-se o método de Euler para a integração no tempo, é dada pela expressão:

$$0 \geq \lambda \Delta t \geq -1 \quad (\text{VI.3.10})$$

A nulidade da raiz λ_1 traduz o fato de a extração independer da concentração na fase sólida, durante o primeiro período. A substituição de um valor nulo de raiz (equação (VI.3.9a)), na equação (VI.3.10), leva à condição de que o passo de variação no tempo deve ser superior a um valor negativo infinitamente grande. Na verdade, esta condição já é satisfeita ao se impor um passo de variação positivo. Substituindo-se (VI.3.9b) em (VI.3.10) obtém-se a condição de estabilidade para extração no primeiro período:

$$0 < \Delta t \leq \varepsilon \Delta z / (k_f a_0 \Delta z + U) \quad (\text{VI.3.11})$$

Segundo período de extração (equações não-lineares)

Considerando-se, agora, a expressão (VI.3.4b) para a taxa de extração chega-se (a partir das equações (VI.3.6a) e (VI.3.6b)) ao seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares:

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{k_s a_0 x_z \left(1 - \frac{Y_z}{Y_R}\right)}{(1-\varepsilon)} \quad (\text{VI.3.12a})$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k_s a_0 \rho_s x_z \left(1 - \frac{Y_z}{Y_R}\right)}{\rho_f \varepsilon} - \frac{U Y_z}{\varepsilon \Delta z} - \frac{Y_{z-1}}{\varepsilon \Delta z} \quad (\text{VI.3.12b})$$

Adotando-se o mesmo procedimento anterior, chega-se à seguinte expressão para a equação característica:

$$A \lambda^2 + B \lambda + C = 0 \quad (\text{VI.3.13})$$

onde os termos A, B e C são dados por:

$$A = 1 \quad (\text{VI.3.14a})$$

$$B = \frac{k_s a_0 \left(1 - \frac{Y_z}{Y_R}\right)}{1-\varepsilon} + \frac{k_s a_0 \rho_s X_z}{\rho_f \varepsilon Y_R} + \frac{U}{\varepsilon \Delta z} \quad (\text{VI.3.14b})$$

$$C = \frac{k_s a_0 U \left(1 - \frac{Y_z}{Y_R}\right)}{(1-\varepsilon)\varepsilon \Delta z} \quad (\text{VI.3.14c})$$

Num intervalo em que a concentração de óleo na fase sólida (X_z) é da ordem de 0,01 , que o coeficiente de transferência de massa na fase sólida é da ordem de 0,00001 e que a velocidade de percolação do solvente é da ordem de 0,0001 (Tabela VII.2.1), as ordens máximas dos termos B e C, podem ser avaliadas por:

$$B \cong O(10^{-6}) + O(10^{-3}) + O(10^{-4} / \Delta z) \quad (\text{VI.3.15a})$$

$$C \cong O(10^{-8} / \Delta z) \quad (\text{VI.3.15b})$$

O coeficiente C é de, pelo menos, cerca de 10^4 vezes menor que o coeficiente B, podendo, portanto, ser desprezado na equação (VI.3.13) que, assim, passa a ter uma das raízes quase nula (λ_3) e outra (λ_4), aproximadamente representada pela seguinte equação de primeiro grau:

$$\lambda_4 = -\frac{B}{A} = -B, \text{ pois } A = 1 \quad (\text{VI.3.16})$$

A substituição das raízes λ_3 e λ_4 na expressão de estabilidade para integração por Euler (equação VI.3.10) leva à seguinte condição, relacionando os passos de variações para as coordenadas espacial (Δz) e temporal (Δt):

$$0 < \Delta t \leq \left| \frac{1}{B} \right| \quad (\text{VI.3.17})$$

A condição global de estabilidade não-oscilarória para a integração, ao se utilizar passos de variações fixos durante a integração, é dada pela interseção entre as condições impostas pelas equações (VI.3.11) e (VI.3.17), respectivamente para o primeiro e para o segundo períodos de extração. Numa solução com passo variável, entretanto, as condições de estabilidade devem ser utilizadas isoladamente, cada qual para o período de extração ao qual se refere.

Com o objetivo de se avaliar o efeito da velocidade de percolação do solvente no valor máximo do passo de variação no tempo, em função do passo de variação no espaço, introduz-se na equação (VI.3.11) a expressão (VI.3.18) para o coeficiente de transferência de massa global com base na fase fluida, válida para a granulometria 4 (Tabela A1).

$$k_f a_0 = 2,7 \left(\frac{U}{\varepsilon} \right)^{0,54} \quad (\text{VI.3.18})$$

Para a situação padrão, em que a velocidade é de $5,0 \cdot 10^{-4}$ m/s, os passos máximos de variações na coordenada temporal em função do passo espacial de variação, como dados pelas expressões (VI.3.11) e (VI.3.17), são fornecidas na Tabela VI.3.1. Nesta Tabela mostra-se que a expressão (VI.3.17) (válida para o segundo período de extração) prediz elevados valores máximos de passo de variação, na coordenada temporal, mostrando seu caráter pouco restritivo para ser utilizado durante todo o período de extração. A expressão (VI.3.11), por

outro lado, fornece valores máximos para o passo de variação bem mais restritivos. Em consequência, pelo menos para as condições estipuladas para os cálculos apresentados, a expressão (VI.3.11) é que deve ser obedecida durante todo o período de extração, quando um passo constante for utilizado.

É importante que se atente para o fato de que a estabilidade na solução numérica não garante acurácia nos cálculos. Portanto, uma solução numérica adequada necessita ser também suficientemente acurada para o objetivo ao qual destina-se.

PASSO Δz (METROS)	PASSO Δt (SEGUNDOS)	
	EQUAÇÃO (VI.3.11)	EQUAÇÃO (VI.3.17)
1,0	4,05	589,90
0,1	3,83	65,2
0,01	2,51	6,6
0,001	0,57	0,66
0,0001	0,065	0,066
0,00001	0,0066	0,0066

TABELA VI.3.1: Relações entre os passos de variações das coordenadas espacial e temporal como dados pelas equações (VI.3.11) e (VI.3.17). Os valores apresentados para a equação (VI.3.17) são os críticos, ou seja, para $X_K = 0,02$ e para $Y = 0,0$.

O efeito da velocidade de percolação do solvente na relação entre os passos de variações como fornecidos pela equação (VI.3.11) é mostrado na Figura VI.3.1. À medida que a velocidade de percolação do solvente aumenta, o valor máximo para o passo de variação na coordenada temporal diminui, para um dado valor de passo para a coordenada espacial, aumentando o esforço computacional para a solução numérica. Esse resultado é de fundamental importância, sobretudo, durante simulações nas quais a velocidade de percolação do solvente é manipulada para se controlar o processo extrativo.

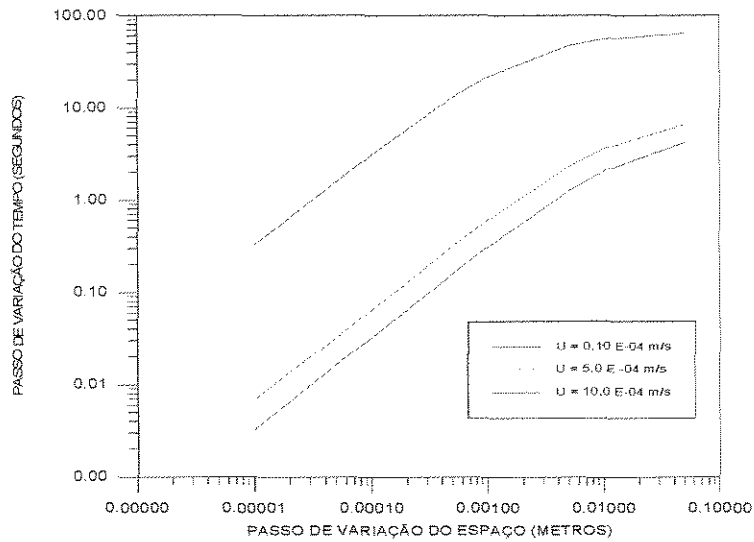


FIGURA VI.3.1: Relação numericamente estável entre os passos de variação para as coordenadas temporal e espacial em função da velocidade de percolação do solvente para a distribuição granulométrica 4 (Tabela A1: Apêndice A).

ANÁLISE DE ESTABILIDADE PARA A EQUAÇÃO DIFERENCIAL PARCIAL

Da análise anterior para a estabilidade da solução para o sistema de equações diferenciais observou-se que as condições impostas pelas equação (VI.3.6a) são pouco restritivas. Isto permite concluir que a estabilidade do sistema pode ser determinada analisando-se tão somente a equação (VI.3.6b). Esta análise é conduzida a seguir, pelo método de Neuman para equações diferenciais parciais.

O método de estabilidade de Neuman é aqui aplicado a uma equação diferencial parcial do tipo:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \lambda \frac{\partial Y}{\partial z} + cY + d \quad (\text{VI.3.19})$$

A estabilidade numérica para este tipo de equação, conforme se mostrou na seção anterior (VI.2) é encontrada pela interseção entre as seguintes condições:

$$2\lambda \frac{\Delta t}{\Delta z} + c\Delta t \geq -2 \quad (\text{VI.3.20a})$$

$$\frac{2\lambda}{\Delta z} + c \leq 0 \quad (\text{VI.3.20b})$$

Estabilidade para a solução durante o primeiro período de extração (equação linear):

Colocando-se na forma geral (VI.3.19), o resultado da substituição da expressão (VI.3.4a) para a taxa de extração, em (VI.3.2), tem-se os seguintes valores para as constantes:

$$\lambda = \frac{U}{\varepsilon}, \quad c = -\frac{k_f a_0}{\varepsilon}, \quad d = \frac{k_f a_0 Y_R}{\varepsilon}$$

Substituindo-se esses valores de constantes na condição de estabilidade (VI.3.20a) chega-se a:

$$\Delta t \leq \frac{2}{\frac{2U}{\Delta z \varepsilon} + \frac{k_f a_0}{\varepsilon}} \quad (\text{VI.3.21a})$$

Procedendo-se a substituição dos valores encontrados para as constantes, na condição de estabilidade (VI.3.20b), chega-se:

$$k_f a_0 \Delta z \geq -2U \Rightarrow \Delta z \geq 0 \quad (\text{VI.3.21b})$$

Estabilidade para a solução durante o segundo período de extração (equação não-linear):

A análise de estabilidade, aqui conduzida, para o método de Neuman aplica-se apenas à equações lineares. No entanto, como a variação na concentração (X) da fase sólida é mínima, neste período de extração, pode-se admiti-la como constante, na tentativa de eliminar a não linearidade.

Colocando-se na forma geral (VI.3.19), o resultado da substituição da expressão (VI.3.4b) para a taxa de extração, em (VI.3.2), tem-se os seguintes valores para as constantes:

$$\lambda = \frac{-U}{\varepsilon}, \quad c = -\frac{k_s a_0 \rho_s X}{\rho_f \varepsilon Y_R} \quad (\text{VI.3.22})$$

Após substituição dos valores de constantes (VI.3.22) na condição (VI.3.20a), encontra-se a seguinte expressão:

$$\Delta t \leq \frac{2}{\frac{2U}{\varepsilon \Delta z} + \frac{k_s a_0 \rho_s X}{\rho_f \varepsilon y_R}} \quad (\text{VI.3.23a})$$

A condição (VI.3.20b) fornece, como no caso anterior, o resultado:

$$\Delta z \geq 0 \quad (VI.3.23b)$$

A Tabela VI.3.2 apresenta valores para os passos de variações obtidos por intermédio da análise de estabilidade de Neuman, juntamente com os valores encontrados pela análise do sistema de equações ordinárias, após efetuar-se discretização da derivada espacial à equação (VI.3.2). Como se pode ver, há concordância bastante boa entre os valores máximos para o passo temporal calculados por ambas as análises. Este resultado indica estar correta a hipótese de que no segundo período, a equação da taxa de extração pode ser considerada aproximadamente linear, como se supôs para a análise de Neuman.

A Tabela VI.3.2 deixa claro que o primeiro período de extração é o que é mais susceptível à instabilidades, sobretudo, a medida que se aumenta o passo de variação da coordenada espacial. A partir de passos tão pequenos quanto 0,001 metros, as quatro condições de estabilidade dadas pelas equações (VI.3.11), (VI.3.17), (VI.3.21a) e (VI.3.23a) limitam o passo da coordenada temporal praticamente no mesmo valor.

PASSO Δz (METROS)	PASSO Δt (SEGUNDOS)			
	SISTEMA DE EQUAÇÕES		EQUAÇÃO DIF. PARCIAL	
	EQ. (IV.3.11)	EQ. (VI.3.17)	EQ. (VI.3.21a)	EQ. (VI.3.23a)
1,0	4,05	589,90	6,88	627,3
0,1	3,83	65,20	6,29	65,7
0,01	2,51	6,60	3,38	6,60
0,001	0,57	0,66	0,60	0,66
0,0001	0,065	0,066	0,065	0,066
0,00001	0,0066	0,0066	0,0066	0,0066

TABELA VI.3.2: Relações entre os passos de variações das coordenadas espacial e temporal como dadas pelas equações (VI.3.21a) e (VI.3.23a), obtidas pelo método de Neuman. Os valores gerados pelas equações (VI.3.11) e (VI.3.17), obtidas pela análise de um sistema de equações diferenciais ordinárias ao se discretizar a derivada espacial da equação (VI.3.2), são também apresentados. Os valores de concentrações utilizados são os críticos, ou seja, para $X = 0,02$ e para $Y = 0,0$.

VI.4. ANÁLISE DE PRECISÃO AO LONGO DO EXTRATOR

A precisão nos cálculos das concentrações altera-se a medida que se caminha na direção axial do extrator e a medida que decorre o tempo. Conforme se observará a seguir, a precisão diminui com a chegada da frente de extração, sendo assim, de se esperar que esta precisão dependa também do intervalo de amostragem, já que a depender deste intervalo, toma-se os valores das concentrações, em “regiões” de precisões distintas. Como admitiu-se um extrator com comprimento de 0,05 metros, vai-se analisar a precisão nos cálculos até esta posição.

Entrada do extrator

À entrada do extrator, o valor da concentração do solvente é uma condição de contorno considerada constante com o tempo. Resta, portanto, apenas a determinação da precisão do cálculo do teor residual de óleo nos sólidos. É tal determinação que se apresenta nas Figuras VI.4.1a e VI.4.1b, respectivamente para intervalos de amostragem de 20 e de 200 segundos.

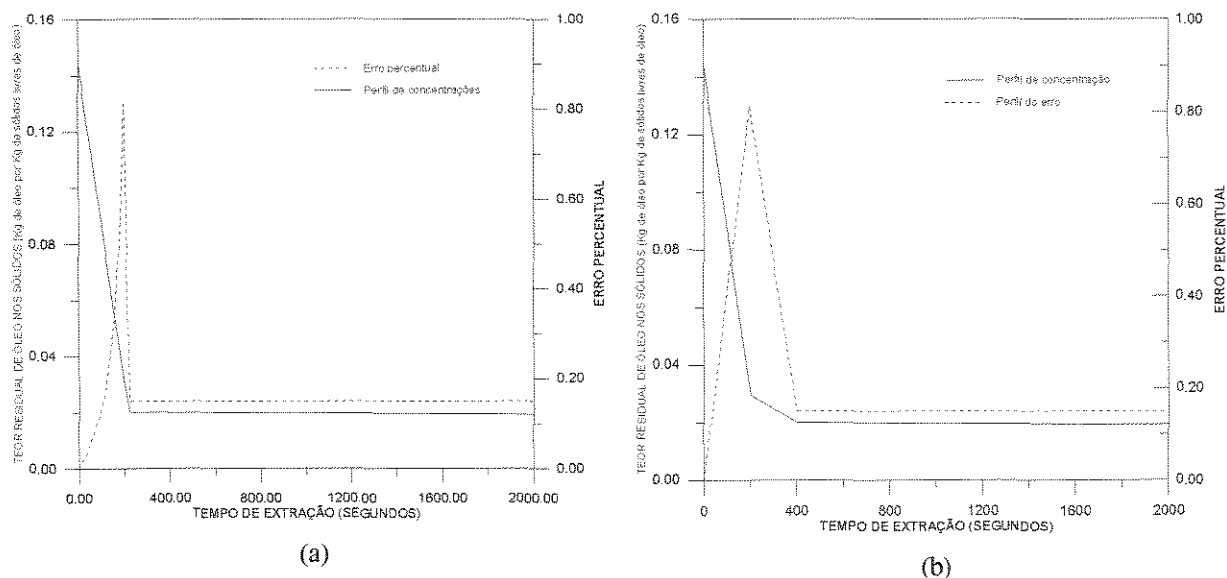


FIGURA VI.4.1: Precisões nos cálculos numéricos do teor de residual de óleo nos sólidos para a entrada do extrator. Em (a), o intervalo de amostragem é de 20 segundos e, em (b), de 200 segundos.

Admitiu-se como corretos os valores de resíduos obtidos com um passo de variação na coordenada temporal de 0,05 segundos. Pode-se ver, nas Figuras mencionadas, que os erros cometidos ao se utilizar um passo de variação de 0,1 segundos crescem durante o primeiro período de extração até atingirem não mais que 1%, nas proximidades da transição entre os

períodos de extração, e depois praticamente anulam-se no segundo período de extração. Tanto o intervalo de amostragem de 20 segundos quanto o de 200 segundos são igualmente capazes de captarem o período de precisão crítica na determinação dos erros.

Saída do Extrator: 0,05 metros além da entrada

As simulações que levaram à determinação dos efeitos na posição axial $z = 0,05$ metros, assim como aquelas para o controle (nesta mesma posição axial) foram conduzidas tomando-se 50 pontos para a coordenada espacial do extrator (passo de variação de 0,001 metros) e 20 000 pontos para a coordenada temporal (passo de variação de 0,1 segundos). A análise de precisão fez-se admitindo-se como corretos os valores de concentrações obtidos tomando-se 500 pontos para a coordenada espacial (passo de variação de 0,0001 metros) e 40 000 pontos (passo de variação de 0,05 segundos) para a coordenada temporal.

Os gráficos das Figuras VI.4.2a, VI.4.2b, VI.4.2c e VI.4.2d mostram como varia a precisão nos cálculos do teor residual de óleo nos sólidos com o tempo de amostragem adotado. Como se pode ver, para esta concentração, o erro é praticamente nulo ao início da extração, aumenta até um máximo de cerca de 2,5% durante a passagem da frente de extração e volta a cair a zero para o segundo período de extração. Os intervalos de amostragens mostram-se igualmente aptos a captarem a região do cálculo numérico do processo extrativo com precisão mínima.

Na Figura VI.4.3a (intervalo de amostragem de 20 segundos) pode-se ver que ao início da extração, o erro cometido no cálculo do teor de óleo no solvente é quase nulo. Com a chegada da frente de extração, o erro tende a aumentar e ao final do primeiro período de extração, aproxima-se de 80%. Nas Figuras VI.4.3b e VI.4.3c (intervalos de amostragem de 50 e de 100 segundos), o comportamento é semelhante ao de VI.4.3a, entretanto, o erro diminui para cerca de 50% no cálculo da concentração do solvente. Para o intervalo de amostragem de 200 segundos (Figura VI.4.3d), o erro máximo passa a ser de 2% no cálculo do teor de óleo no solvente. Ocorre que para o tempo de amostragem de 200 segundos evita-se a região da curva de extração para a qual os erros são maiores.

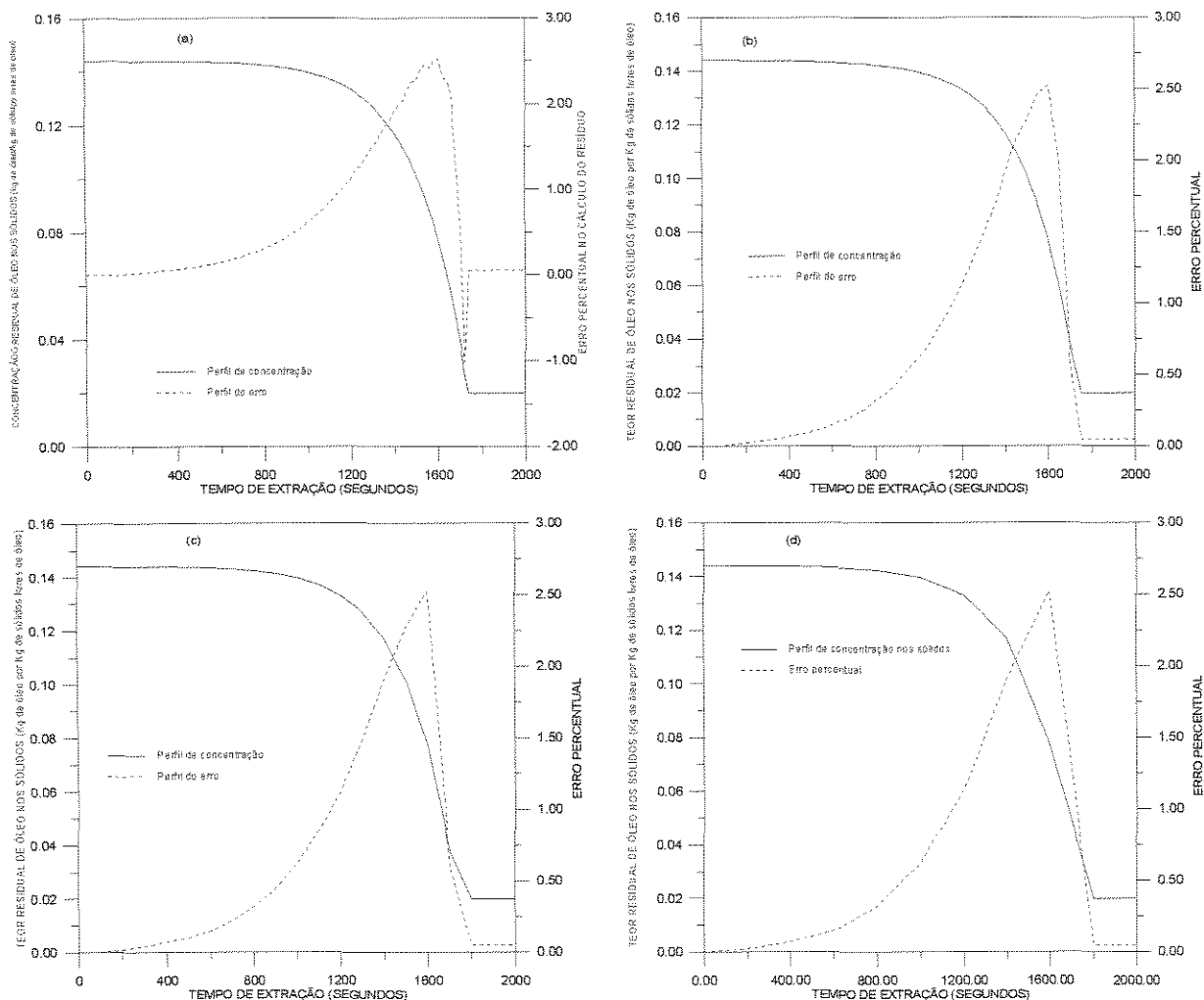


Figura VI.4.2: Precisões nos cálculos numéricos do teor residual de óleo nos sólidos em função do tempo de amostragem. Em (a) 20 segundos, (b) 50 segundos, (c) 100 segundos e (d) 200 segundos.

Não se deve, todavia, confiar de todo nos resultados das simulações e controles realizados para o teor de óleo no solvente, tomando-se apenas 50 pontos na distância axial, mesmo para o intervalo de amostragem de 200 segundos. Deve-se perceber que as condições das variáveis de entrada (por exemplo de concentração inicial do material sólido, granulometria, velocidade do solvente e concentração do solvente à entrada do extrator) alteram-se relativamente às condições padronizadas que originaram a Figura VI.4.3d, durante o cálculo dos efeitos e durante o controle. Esta alteração pode levar as amostragens para “regiões” da curva de extração nas quais os erros sejam tão elevados quanto os medidos para as Figuras VI.4.3a, VI.4.3b e VI.4.3c.

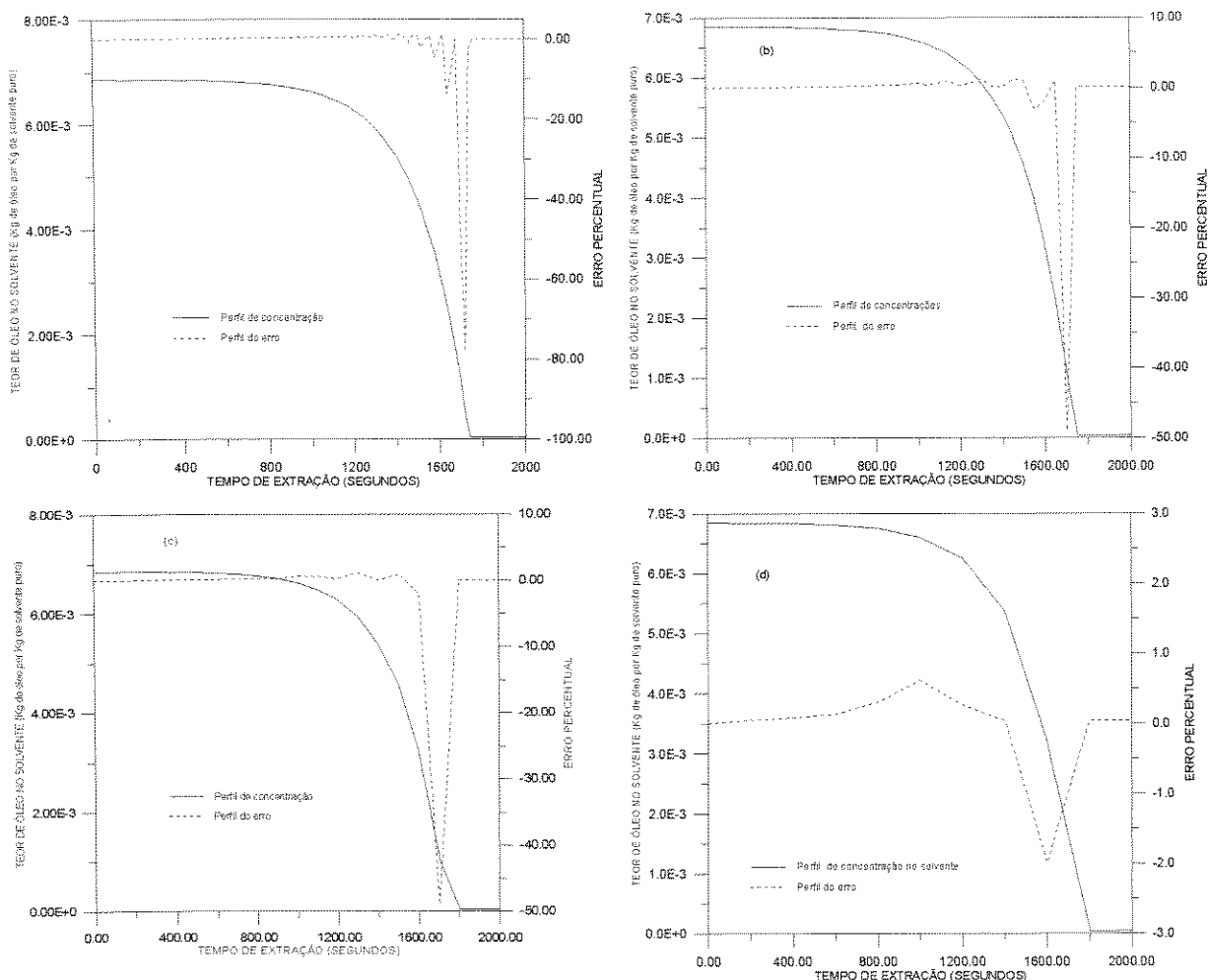


FIGURA VI.4.3: Precisões nos cálculos numéricos dos teores de óleo no solvente em função do tempo de amostragem. Em (a) 20 segundos, em (b) 50 segundos, em (c) 100 segundos e em (d) 200 segundos.

VI.5. CONCLUSÕES

A variação dos passos para a solução numérica, aqui conduzida, para o sistema de equações que descreve o processo de extração (V.4.1 e V.4.2), mostrou que se pode conseguir, em tempos de simulação praticáveis com os computadores utilizados (PENTIUM CELERON 300 MHz), boa precisão para as concentrações nas fases sólida e supercrítica. Na transição entre os períodos de rápida e lenta extrações, todavia, a precisão na determinação numérica da concentração da fase supercrítica cai acentuadamente.

Para que se consiga valores mais precisos de concentração na fase supercrítica, métodos de solução numérica menos rígidos que os aqui utilizados, devem ser testados para que os resultados das análises de sensibilidade paramétrica e de desempenhos de estratégias de controle, que se realiza nos próximos capítulos, sejam confiáveis, durante todo o período de extração. É preciso ter em mente, todavia, que o próprio modelo de extração necessita

melhorias, que se realizadas, provavelmente conduzirão a sistemas de equações com características e comportamentos numéricos distintos do aqui solucionado.

CAPÍTULO VII

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

Conhecidas as variáveis com prováveis efeitos num dado processo, a quantificação desses efeitos se pode executar de modo elegante e econômico por meio de planejamentos fatoriais completos, sejam aplicados à experimentos em laboratório, sejam aplicados à simulações computacionais. Na primeira seção deste capítulo são introduzidas conceitos fundamentais envolvidos na técnica de análise de sensibilidade paramétrica por meio de planejamentos fatoriais, com base em Bruns et alii (1994). Em seguida, estes conceitos são aplicados à extração supercrítica de sementes oleaginosas.

VII.1. PLANEJAMENTO FATORIAL : ASPECTOS TEÓRICOS

Os efeitos das variáveis de um processo sob um determinado resultado do mesmo têm sido, na maioria dos trabalhos científicos, calculados alterando-se a variável para a qual se quer determinar o efeito e mantendo-se as demais constantes. Com esse procedimento, os efeitos de interação entre as variáveis não são captados, podendo ficar comprometida toda a análise caso esses efeitos de interações sejam significativos.

A análise por planejamento fatorial, por outro lado, calcula os efeitos das variáveis produzindo, ao mesmo tempo, alterações em todas as variáveis do processo e medindo-se, por análise estatística, os efeitos principais e de interações entre elas.

O número de experimentos (N) necessários para um planejamento fatorial completo é determinado pela seguinte expressão:

$$N = \text{niv}^{\text{var}} \quad (\text{VII.1.1})$$

onde niv. é o número de níveis nos quais se analisa cada uma das variáveis e var. é o número de variáveis submetidas ao planejamento fatorial. Por exemplo, querendo-se analisar os efeitos de três variáveis tomadas cada uma em dois níveis será necessária a realização de $2^3 = 8$ experimentos.

CÁLCULO DE EFEITOS

Para melhor compreensão do cálculo e interpretação dos efeitos principais e secundários vai-se supor o seguinte problema (Bruns et alii, 1994):

A tabela abaixo apresenta os resultados de rendimentos médios para uma reação na qual

avalia-se os efeitos da temperatura (1), do tipo de catalisador (2) e da concentração (3). O sinal positivo refere-se ao nível superior da variável, enquanto o sinal negativo ao nível inferior.

Variáveis:

	(-)	(+)
1: Temperatura(°C)	40	60
2:Catalisador (tipo)	A	B
3:Concentração(M)	1,0	1,5

Quer-se determinar os efeitos principais e secundários (interação) com os erros associados em suas determinações.

ENSAIO	1	2	3	12	13	23	123	RENDIMENTO		
								REPL.1	REPL.2	MÉDIA
1	-	-	-	+	+	+	-	56(7)	52(12)	54,0
2	+	-	-	-	-	+	+	85(9)	88(10)	86,5
3	-	+	-	-	+	-	+	49(11)	47(15)	48,0
4	+	+	-	+	-	-	-	64(2)	62(1)	63,0
5	-	-	+	+	-	-	+	65(2)	61(5)	63,0
6	+	-	+	-	+	-	-	92(6)	95(16)	93,5
7	-	+	+	-	-	+	-	57(14)	60(3)	58,5
8	+	+	+	+	+	+	+	70(8)	745(4)	72,0

TABELAVII.1.1: Valores de rendimentos e sinais para o cálculo dos efeitos principais e secundários por meio de um planejamento fatorial com três variáveis em dois níveis. O número entre parêntesis nos rendimentos em cada replicata refere-se à ordem dos experimentos.

Para o fator 1(temperatura) os níveis alternam-se um a um ao longo dos ensaios. Para o fator 2 (tipo de catalisador) os níveis dos fatores alteram-se a cada dois experimentos e para o fator 3 (concentração) os níveis dos fatores alteram-se a cada quatro ensaios. Os sinais para as interações entre os fatores (12,13,23,123)são determinados fazendo-se a multiplicação entre os sinais de cada fator.

Os efeitos são determinados multiplicando-se a transposta da matriz formada pelos sinais dos fatores, acrescida de uma coluna com sinais positivos, pelo vetor de rendimentos.

Ou seja:

$$\begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 & -1 & -1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & +1 & -1 & +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 54,0 \\ 86,5 \\ 48,0 \\ 63,0 \\ 63,0 \\ 93,5 \\ 58,5 \\ 72,0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 538,50 \\ 91,50 \\ -55,50 \\ 35,50 \\ -34,50 \\ -3,50 \\ 3,50 \\ 0,50 \end{bmatrix} \quad (\text{VII.1.2})$$

Se o primeiro termo do vetor resultante acima for dividido por 8 (2^3) ter-se-á a média do rendimento para os oito ensaios realizados. Se cada um dos outros efeitos forem divididos por 4 (2^{3-1}) ter-se-á os efeitos principais e secundários conforme expressão abaixo:

$$\begin{bmatrix} M \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 12 \\ 13 \\ 23 \\ 123 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 67,31 \\ 22,88 \\ -13,88 \\ 8,88 \\ -8,63 \\ -0,88 \\ 0,88 \\ 0,50 \end{bmatrix} \quad (\text{VII.1.3})$$

Como os ensaios foram realizados em duplicatas, a estimativa combinada da variância de uma observação individual é dada por:

$$\hat{v}_i = s_i^2 = \sum d_i^2 / 2N \quad (\text{VII.1.4})$$

onde d_i é a diferença entre duas observações correspondentes ao i -ésimo ensaio.

Substituindo-se as diferenças indicadas em (VII.1.4) e N por 8 tem-se:

$$\hat{v}_i = \frac{1}{16} (4^2 + 3^2 + 2^2 + 2^2 + 4^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2) \cong 5,2 \quad (\text{VII.1.5})$$

Num planejamento fatorial 2^3 cada efeito é uma combinação linear de oito valores, com coeficientes $\pm 1/(2^{3-1})$, ou seja, $\pm 1/4$. Cada um dos oito valores da combinação linear é a

média de dois outros, porque os ensaios foram feitos em duplicatas. Se a variância de uma observação individual foi estimada em 5,2, a variância da média de duas observações será de $5,2/2 = 2,6$. Para variáveis independentemente distribuídas, a variância da combinação linear pode ser dada por:

$$s^2 = \sum a_i^2 s_i^2 \quad (\text{VII.1.6})$$

Como os coeficientes a_i^2 são iguais a 1/16 (para o presente planejamento), o somatório da equação (6) pode ser colocado sobre a forma:

$$s^2 = \hat{v}(\text{efeito}) = \sum_{i=1}^N (1/16) \times 2,6 = 8/16 \times 2,6 = 1,30 \quad (\text{VII.1.7})$$

O desvio padrão (s) de um efeito é dado pela raiz quadrada da variância, isto é, $s = 1,1$. O desvio padrão do rendimento médio global será de 0,55, pois os coeficientes da combinação para a média são todos iguais a 1/8 ao invés de $\pm 1/4$. Os valores de efeitos e média obtidos na expressão (3) podem, agora, ser expostos com devidos erros embutidos, conforme a Tabela VII.1.2, abaixo:

MÉDIA	67,3 ± 0,55
EFEITOS PRINCIPAIS:	
1: Temperatura	22,9 ± 1,1
2: Catalisador	-13,9 ± 1,1
3: Concentração	8,9 ± 1,1
EFEITOS DE INTERAÇÃO AOS PARES	
12	-8,6 ± 1,1
13	-0,9 ± 1,1
23	0,9 ± 1,1
EFEITO DE INTERAÇÃO TERNÁRIO	
123	0,1 ± 1,1

TABELA VII.1.2: Resultados do planejamento fatorial com efeitos primários e de interação entre os fatores com erros experimentais.

A Tabela VII.1.2 acima mostra que o valor médio de rendimento é 63,31%, que o efeito médio do aumento da temperatura de 40 para 60°C é de aumento no rendimento de

22,88%, que o efeito de se alterar o tipo de catalisador de A para B é de -13,88%, ou seja, ao se trocar o catalisador de A para B tem-se uma queda média de 13,88% no rendimento. Ainda na mesma Tabela pode ser visto que o aumento na concentração leva a um incremento de 8,88%, em média, para o rendimento.

Os efeitos de interações são também determinados. O valor negativo para a interação (temperatura-tipo de catalisador: 12) indica que o efeito da temperatura diminui em média 8,63 % o rendimento da reação, ao se trocar o catalisador (A) pelo catalisador (B). Os efeitos calculados para as interações temperatura-concentração (13), catalisador-concentração (23) e temperatura-catalisador-concentração não são significativos, já que os valores encontrados são menores, em valor absoluto, que o erro experimental associado.

VII.2. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA APLICADA À EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS VEGETAIS

As variáveis velocidade superficial do solvente (U), teor inicial de óleo no material sólido (X₀), teor de óleo no solvente à entrada do extrator (Y₀) e granulometria do material sólido (dp) tiveram seus efeitos principais e de interação nos perfis temporais de concentração de óleo nas fases (à saída do extrator), avaliados segundo um planejamento fatorial em dois níveis. Os programas utilizados para a realização deste planejamento e para o cálculo dos efeitos são apresentados no ANEXO 1.

Os valores apresentados na Tabela VII.2.1 (considerados valores de referência) foram perturbados em +10% e -10%, excetuando-se a concentração de óleo do solvente (Y₀), cujo valor tabelado corresponde ao nível inferior, sendo o nível superior um teor de óleo equivalente a 10% do valor de saturação. Ao final desta seção discute-se as prováveis conseqüências dos efeitos principais e de interação na controlabilidade do extrator.

Parâmetro	U(m/s)	X ₀	Y ₀	dp(m)
valor	5,0E-4	0,144	0,0	2.7 E-4

TABELA VII.2.1: Valores de operação em condições “normais” para os parâmetros. As concentrações (X₀ e Y₀) são expressas em Kg de óleo por Kg de sólidos livres de óleo (X₀) e por Kg de óleo por kg de solvente livre de óleo.

VII.2.1. EFEITOS PRINCIPAIS

Os efeitos no teor residual de óleo do material sólido e no solvente são analisados, tendo como base uma posição axial 0,05 metros distante da entrada do extrator e um intervalo de amostragem de 200 segundos. A razão desse procedimento é que para esta posição consegue-se simulações rápidas e acuradas, ao mesmo tempo em que se capta, com esse intervalo de amostragem, todas as informações importantes para o sistema de controle com respeito ao processo extrativo (mais detalhes, ver seção VI.4).

Os efeitos principais são apresentados respectivamente nas Figuras VII.2.1a e VII.2.2a em função do tempo de extração, para um intervalo de amostragem de 200 segundos (A influência da posição de medida nos efeitos e do intervalo de amostragem, nas formas das curvas para os efeitos, são vistos em breve). Nas Figuras, anteriormente referidas, pode-se ver que os efeitos apresentam, ao início e ao final do tempo de extração, a exemplo dos perfis de concentrações, valores constantes.

Nos primeiros minutos, o solvente que chega ao ponto analisado está saturado pelo óleo, impedindo que ocorra extração. Em conseqüência, as perturbações em U, Y₀ e dp não

são percebidas e o teor inicial de óleo nos sólidos (X_0) é mantido. Passado algum tempo, porém, solvente não saturado começa a atingir o ponto de análise e os efeitos das perturbações são sentidos até que o resíduo no material sólido caia abaixo do valor crítico X_k , quando as taxas voltam a cair. A “região” intermediária, nas Figuras VII.2.1b e VII.2.2b, onde as taxas de extração são relativamente elevadas, denomina-se, aqui, região da frente de extração.

É de grande relevância na determinação dos efeitos, seja via experimental ou por simulação computacional (como é o caso presente), o conhecimento do erro na obtenção da variável da qual se medem esses efeitos. Nas Figuras VII.2.1b e VII.2.2b, juntamente com os perfis de concentrações, são mostrados os perfis temporais dos erros numéricos cometidos nos cálculos das concentrações nas fases. Como os efeitos tratam-se de diferenças de concentrações, espera-se que estejam sujeitos a erros da mesma magnitude que tais concentrações.

Efeito da Velocidade Superficial do Solvente

O aumento na velocidade superficial do solvente leva à diminuições nos teores de óleo nos sólidos (Figura VII.2.1a) e no solvente (Figura VII.2.2a). O efeito da velocidade é significativo apenas durante o primeiro período de extração no qual domina a transferência de massa por convecção. Durante esse período, o efeito decresce (cresce em valor absoluto), atinge um valor mínimo (máximo em valor absoluto) e, então, cresce (decresce em valor absoluto) até que é anulado ao se passar para o período final, quando domina a transferência de massa difusiva, no interior dos sólidos, segundo o modelo adotado.

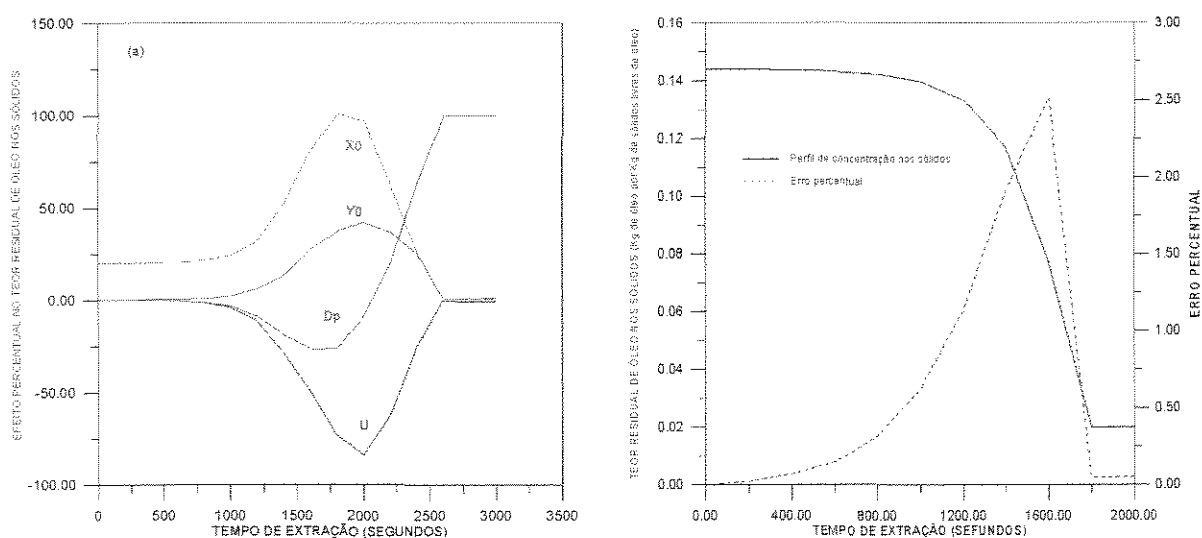


FIGURA VII.2.1: Em (a) apresenta-se os efeitos no teor residual de óleo no material sólido 0,05 m além da entrada do extrator. Em (b), são apresentados o perfil temporal do resíduo no material sólido e do erro numérico em sua determinação, para a posição $z = 0,05\text{m}$. O Período de amostragem é de 200 s.

Efeito do Teor Inicial de Óleo nos Sólidos

Elevando-se o teor inicial de óleo nos sólidos (X_0) tem-se maiores concentrações nos sólidos durante todo o primeiro período de extração. Até o instante em que a frente de extração alcança o ponto no qual as concentrações são medidas, o efeito em X é essencialmente constante (Figura VII.2.1a) e em Y praticamente nulo (Figura VII.2.2a). Alcançado este ponto, os efeitos crescem até que chegam a um máximo e, a partir daí, decrescem até que são anulados, ao se passar ao segundo período de extração.

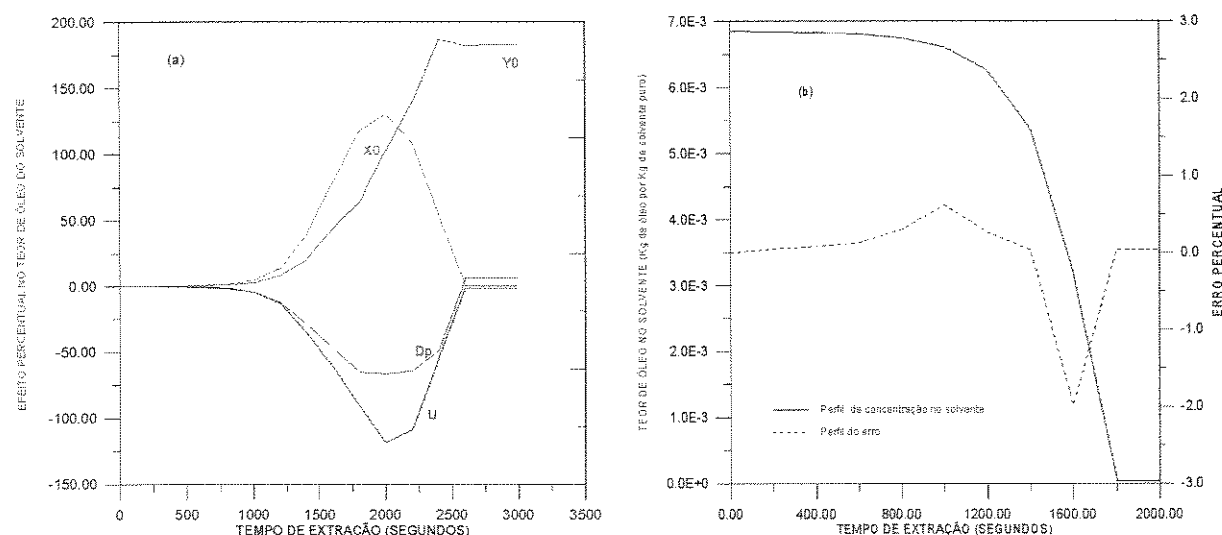


FIGURA VII.2.2: Os efeitos no teor de óleo do solvente, num local 0,05 metros além da entrada do extrator, são mostrados em (a). Em (b), o perfil temporal do teor de óleo do solvente para esta mesma posição é apresentado. O intervalo de amostragem é de 200 segundos.

Teor de Óleo no Solvente à Entrada do Extrator

A perturbação no teor inicial do solvente à entrada do extrator, fez-se adicionando 10% do valor de equilíbrio para o nível superior e utilizando-se solvente puro para o nível inferior do planejamento fatorial.

O acréscimo no teor do solvente que entra no extrator faz com que se tenha, na frente de extração, maiores teores de óleo nos sólidos e no solvente. O efeito no teor do solvente cresce até atingir um valor máximo e nele se estabilizar ao longo do segundo período de extração (Figura VII.2a). O efeito na concentração dos sólidos, por outro lado, cresce, alcança um máximo e decresce até anular-se no segundo período de extração (Figura VII.2.1a).

Efeito da Dimensão das Partículas Sólidas

O efeito do diâmetro médio (d_p) das partículas sólidas é o mais interessante e inesperado, já que apresenta inversão de sinal para as concentrações em ambas as fases analisadas. Antes da chegada da frente ele é nulo para ambas as concentrações (X e Y). Com a chegada da frente de extração, maiores partículas levam a menores concentrações no solvente, durante o primeiro período. Durante o segundo período, o comportamento é invertido, ou seja, maiores partículas levam a maiores concentrações no solvente (Figura VII.2.2a).

Na “região” da frente, o efeito no resíduo de óleo dos sólidos (Figura VII.2.1a), por sua vez, decresce (cresce em valor absoluto) até alcançar um mínimo (máximo em valor absoluto) quando passa a crescer até atingir um patamar máximo, ainda no primeiro período. Este valor máximo é, então, mantido durante o segundo período de extração.

A inversão no sinal do efeito é consequência de se ter extração em ambos os períodos na posição em que se observa os efeitos e em posições anteriores a ela. Menores teores para o solvente, com a chegada da frente, indicam que nas posições anteriores, a extração ocorre, sobretudo, no segundo período (taxas muito pequenas). Isto leva (em razão do elevado gradiente de concentração), na posição observada, a maiores taxas que se refletem num menor teor residual para os sólidos (Figura VII.2.1a). Com o decorrer da extração, entretanto, o solvente vai se concentrando (em posições imediatamente anteriores) e a extração passa ocorrer em taxas cada vez menores, levando a resíduos maiores, até que, como nas posições anteriores, passa para o segundo período.

A influência de posições anteriores na extração, em certo local além da entrada do extrator, é evidenciada pela ausência de inversão no sinal do efeito, para a dimensão das partículas, quando se mede os efeitos exatamente na entrada do extrator, como se verá a seguir.

Influência da posição de medida dos efeitos

Apresenta-se na Figura VII.2.3 os efeitos principais das variáveis submetidas ao planejamento fatorial no teor de óleo para os sólidos, na posição $z = 0,0$ m, para amostragens num período de 20 e de 50 segundos. A diferença fundamental com relação à construção gráfica das Figura VII.2.1a (para $z = 0,05$ m e para um intervalo de amostragem de 200 segundos) é que não há inversão no sinal do efeito para o efeito da dimensão das partículas. Esta diferença é esperada já que o efeito de saturação do solvente, em posições anteriores à que se observa os efeitos, não ocorre para a entrada do extrator. Deve-se lembrar que, para a entrada do extrator, a concentração do solvente é constante a despeito do tempo de extração.

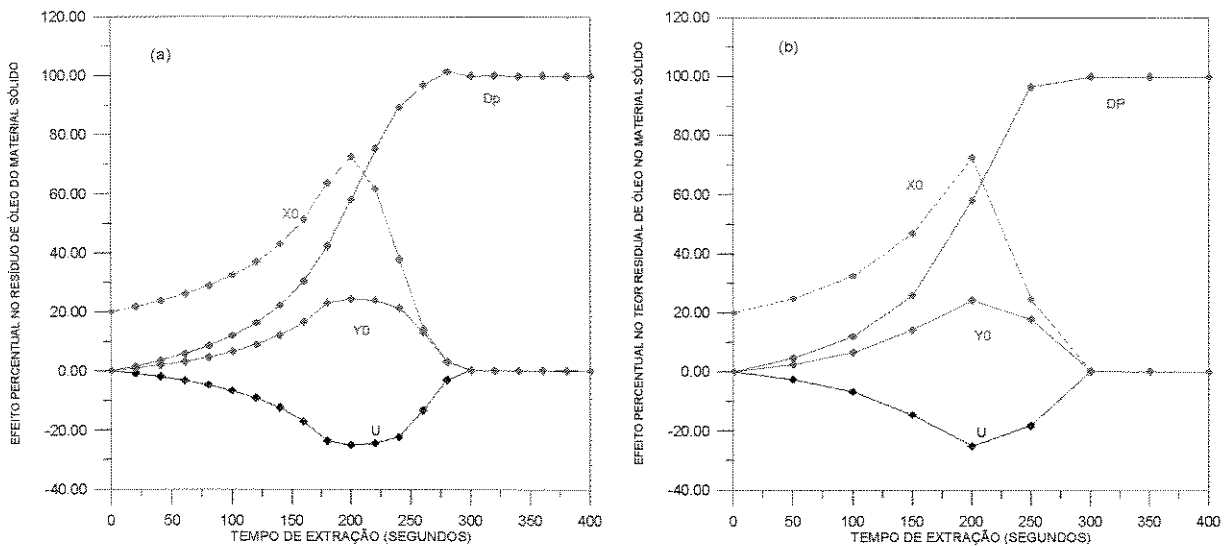


FIGURA VII.2.3: Efeitos das variáveis no teor residual do solvente no material sólido para a entrada do extrator. Em (a) o tempo de amostragem é de 20 segundos e, em (b), de 50 segundos.

Nas Figuras VII.2.4a e VII.2.4b são mostrados os efeitos principais nos teores de óleo dos sólidos e do solvente, numa posição afastada 0,10 m da entrada do extrator, para tempos de amostragem de 500 s. Pela observação das Figuras VII.2.3a, VII.2.3b, VII.2.1a, VII.2a, VII.2.4a e VII.2.4b deduz-se que à medida que se afasta da entrada do extrator, as curvas que representam os efeitos assumem cada vez, por mais tempo, valores significativos. É de se esperar, portanto, que se a medição de uma variável que se queira controlar for um procedimento demorado, o afastamento da posição de leitura pode melhorar a controlabilidade do processo ou ainda que após perturbações em variáveis que geram respostas inversas para a variável controlada, o controle possa ser mais adequadamente realizado por períodos maiores nos quais não há inversão no sinal do efeito. Observa-se ainda uma tendência de aumento nos valores máximos e mínimos dos efeitos à medida que se afasta da entrada do extrator.

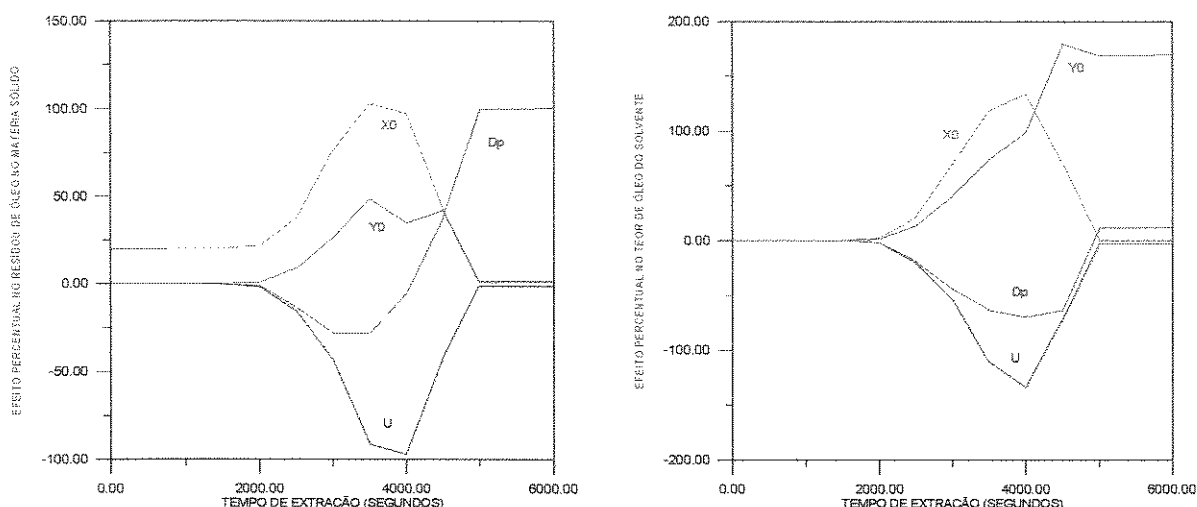


FIGURA VII.2.4: Os efeitos das variáveis analisadas no planejamento fatorial no resíduo de óleo nos sólidos para intervalos de amostragem de 500s são mostrados em (a), na posição $z = 0,10\text{cm}$. Para estes mesmos intervalo de amostragem e local são apresentados os efeitos no teor de óleo do solvente em (b).

Influência do intervalo de amostragem nas curvas para os efeitos principais

O período de amostragem não altera os valores dos efeitos em dados momento e posição. Entretanto, se esse período for muito aumentado, isto é, se a frequência de amostragem for diminuída, as formas das curvas dos efeitos podem ser sensivelmente alteradas. Os gráficos das Figuras VII.2.3a, VII.2.3b, VII.2.5a e VII.2.5b mostram como

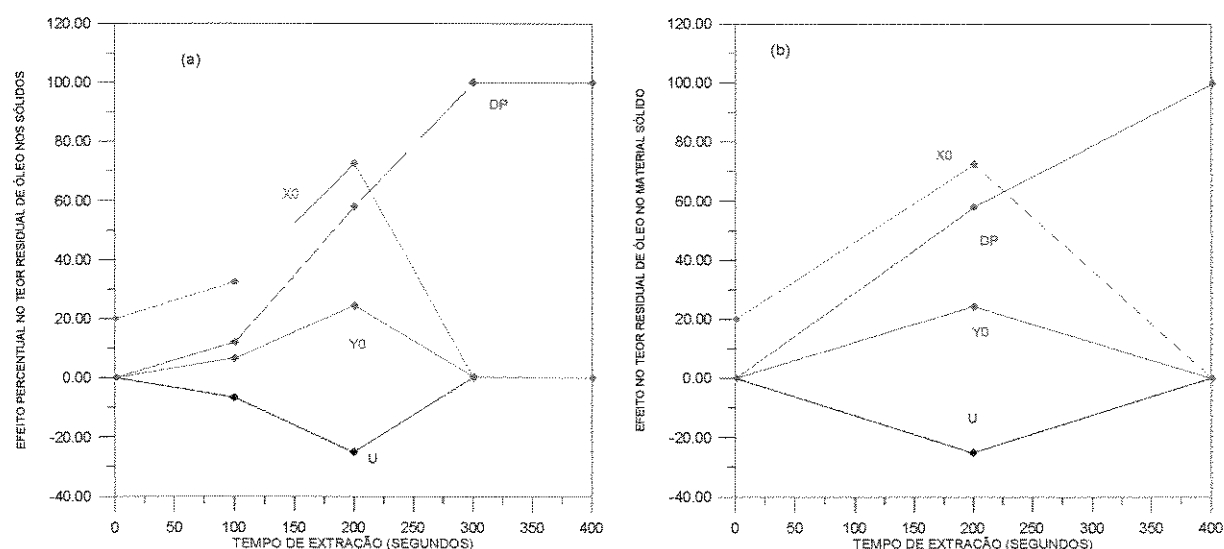


FIGURA VII.2.5: Os gráficos mostram como alteram-se as formas das curvas que descrevem os efeitos principais, na entrada do extrator, para as variáveis submetidas ao planejamento fatorial, variando-se o período de amostragem: a) 100 s e b) 200 s.

variam os formatos das curvas dos efeitos para o resíduo de óleo no material sólido, na entrada do extrator, variando-se o intervalo de amostragem.

A consequência direta das alterações mostradas para as curvas que descrevem os efeitos com a diminuição da frequência de amostragem, é que informações faltarão ao sistema de controle e seu bom desempenho ficará potencialmente ameaçado.

VII.2.2 EFEITOS DE INTERAÇÃO AOS PARES

Conforme dito, quando da introdução de conceitos relativos à análise de efeitos por planejamento fatorial, um dos principais méritos desse tipo de análise está em sua capacidade de captar efeitos de interações entre os fatores (variáveis) do planejamento. Estas interações podem interferir de modo decisivo no desempenho de políticas de controle. A seguir, são analisados os efeitos de cada uma das variáveis nos efeitos principais das demais variáveis, nos teores de óleo do material sólido e do solvente.

Efeito da velocidade superficial do solvente

São graficados na Figura VII.2.6a os *efeitos* da velocidade superficial do solvente nos *efeitos* do teor inicial de óleo do material sólido (X_0), do teor do solvente que entra no extrator (Y_0) e da dimensão média das partículas do material a ser extraído no teor residual de óleo nos sólidos, para posição $h = 0,05$ m e para um intervalo de amostragem de 200 segundos.

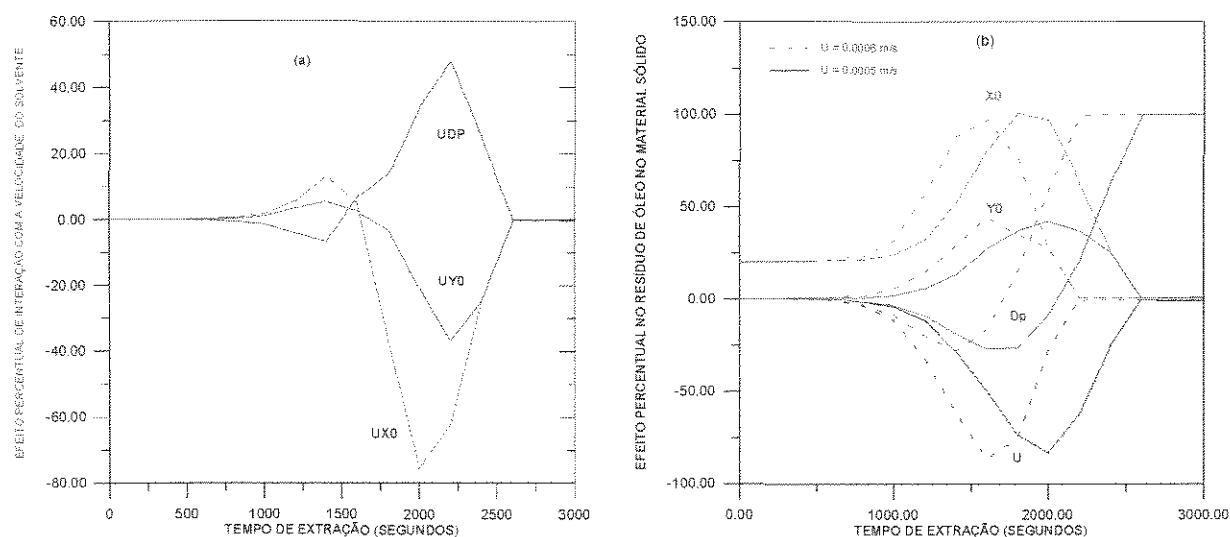


FIGURA VII.2.6: (a): Efeitos da velocidade superficial do solvente nos efeitos das demais variáveis no teor residual do material sólido, na posição $z = 0,05$ m, quando o tempo de amostragem é de 200 segundos. (b): Efeitos principais para velocidades girando em torno de um valor médio de $0,0005$ m/s (curvas cheias) e de $0,0006$ m/s (curvas tracejadas).

A interpretação dos efeitos principais das variáveis já não é tão simples, portanto, não é de se surpreender se o leitor sente-se meio embaraçado com o “emaranhado” de curvas apresentados na Figura VII.2.6a. Entretanto, caso se tenha compreendido a interpretação dada para os efeitos principais, a interpretação dos efeitos do nível da velocidade de percolação do solvente nos efeitos das demais variáveis pode ser facilmente compreendida reconhecendo-se que, fundamentalmente, o efeito do aumento na velocidade é o de deslocamento das curvas dos demais efeitos em direção à origem do eixo dos tempos.

A construção gráfica apresentada na Figura VII.2.6b compõe-se de dois conjuntos de curvas de efeitos para um intervalo de amostragem de 200 segundos, numa posição 0,05 metros afastada da entrada do extrator. As curvas cheias correspondem aos efeitos encontrados quando o valor central para a velocidade superficial do solvente é de 0,0005 m/s, durante as simulações do planejamento fatorial. As curvas tracejadas foram obtidas ao se utilizar um valor central de velocidade de 0,0006 m/s durante as simulações. Esse último valor é, na verdade, arbitrário e tem como único objetivo interpretar os efeitos de interações mostrados na Figura VII.2.6a.

O efeito de uma variável v_1 , no efeito principal de uma variável v_2 (efeito de interação), é definido como uma quantidade proporcional à diferença entre os valores dos efeitos de v_2 nos níveis superior e inferior de v_1 , respectivamente. Assim, pode-se ter uma idéia dos efeitos da velocidade nas demais variáveis do planejamento fatorial tomando-se a diferença entre os valores dos efeitos no nível superior da velocidade (curva tracejada da Figura VII.2.6b) e no nível inferior da velocidade (curva cheia da Figura VII.2.6b).

Fazendo-se a diferença entre as curvas azuis da Figura VII.2.6b, gera-se a curva com comportamento qualitativo igual ao da azul, que representa o efeito da velocidade superficial do solvente nos efeitos principais do teor inicial do material sólido (X_0) no resíduo (Figura VII.2.6a). Ao início do processo extrativo, a velocidade não influi no valor dos efeitos principais de x_0 (Figura VII.2.6a) de modo que o efeito de interação é nulo (Figura VII.2.6b). Esse resultado é esperado, considerando-se que nos primeiros instantes o solvente que chega até a posição na qual se mede os efeitos está essencialmente saturado. A medida que solvente não saturado começa a atingir o ponto de medida é previsível que os efeitos para a maior velocidade sejam superiores. Entretanto, pela defasagem entre as curvas no decorrer do processo extrativo, o material sólido estará já mais saturado para a maior velocidade (afinal se extraiu mais rapidamente). Então, a diferença entre os valores atinge um máximo positivo, anula-se e torna-se negativa até atingir um mínimo (ou outro máximo em termos absolutos). A partir desse mínimo, a diferença entre os efeitos decresce em valor absoluto até que se anula, quando o segundo período de extração é atingido para ambas as velocidades de extrações.

O efeito da velocidade no efeito da concentração do solvente que ganha o extrator, no teor residual de óleo no material sólido, é uma quantidade positiva, ao início do processo extrativo, já que para a velocidade maior, o solvente que chega até a posição de medida encontra-se menos saturado. À medida que a extração se processa, a situação inverte-se de modo semelhante ao do efeito do teor inicial de óleo no material sólido. Ou seja, o efeito da velocidade passa por um ponto de máximo, seguido de um ponto de mínimo e, a partir desse último extremo, tende a se anular com a aproximação do resíduo crítico, X_k , que leva a extração para taxas muito lentas.

O aumento na velocidade superficial do solvente influi no efeito da dimensão do material sólido no teor residual de óleo nos sólidos, a exemplo dos efeitos de interações acima descritos, antecipando a chegada da frente de extração. Assim, ao chegar as primeiras levas de solvente não saturado, os efeitos da dimensão para a velocidade maior são superiores em valor absoluto (menores em valores relativos), levando a efeitos secundários negativos. A análise segue as mesmas linhas das anteriormente feitas até que se atinge o segundo período de extração para ambas as velocidades, marcado por taxas muito pequenas. Neste período, os efeitos principais da dimensão das partículas são elevados e independentes da velocidade de percolação do solvente de sorte que o efeito de interação anula-se.

Na Figura VII.2.7a apresenta-se os efeitos da velocidade de percolação nos efeitos das demais variáveis submetidas ao planejamento fatorial (teor inicial de óleo nos sólidos: X_0 ,

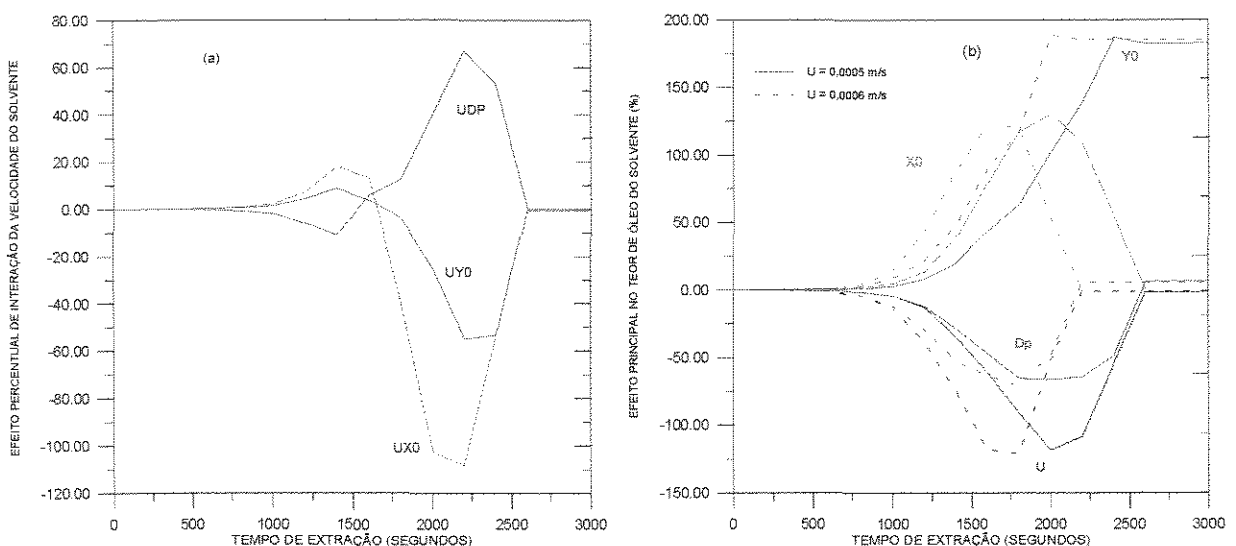


FIGURA VII.2.7: Em (a) apresenta-se os efeitos interação da velocidade de percolação do solvente no teor de óleo desse solvente para um tempo de amostragem de 200 s numa posição 0,05 m distante da entrada do extrator. Em (b) os efeitos principais são representados por linhas cheias quando a velocidade é de 0,0005 m/s e por linhas tracejadas para velocidade de 0,0006 m/s.

teor de óleo no solvente que entra no extrator: Y_0 e dimensão média das partículas sólidas: d_p) no teor de óleo do solvente ($z = 0,05$ metros e intervalo de amostragem de 200 segundos). A interpretação dos efeitos pode ser conduzida do mesmo modo da realizada para os efeitos interação da velocidade de percolação do solvente no teor de óleo do material sólido.

Efeito do teor inicial de óleo no material sólido

Os efeitos do teor inicial do material sólido nos efeitos do teor inicial do solvente que entra pelo extrator e no efeito da dimensão das partículas sólidas são mostrados na Figura VII.2.8a. Na Figura VII.2.8b os efeitos principais são apresentados para um teor inicial de 0,16 kg de óleo/kg de sólidos livres de óleo (linhas tracejadas) e para um teor inicial de 0,144 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo. Os efeitos de interações podem ser interpretados do mesmo modo que se interpretou os da velocidade superficial do solvente (Figura VII.2.6). Assim, fazendo-se a diferença entre os valores dos efeitos principais do teor de solvente que ganha o extrator e da dimensão das partículas sólidas no resíduo de óleo da material sólido (Figura VII.2.8b), tem-se os efeitos de interação da concentração inicial dos sólidos nos efeitos das variáveis acima referidas (Figura VII.2.8a).

Na Figura VII.2.9a são graficados os efeitos do teor inicial de óleo nos sólidos nos

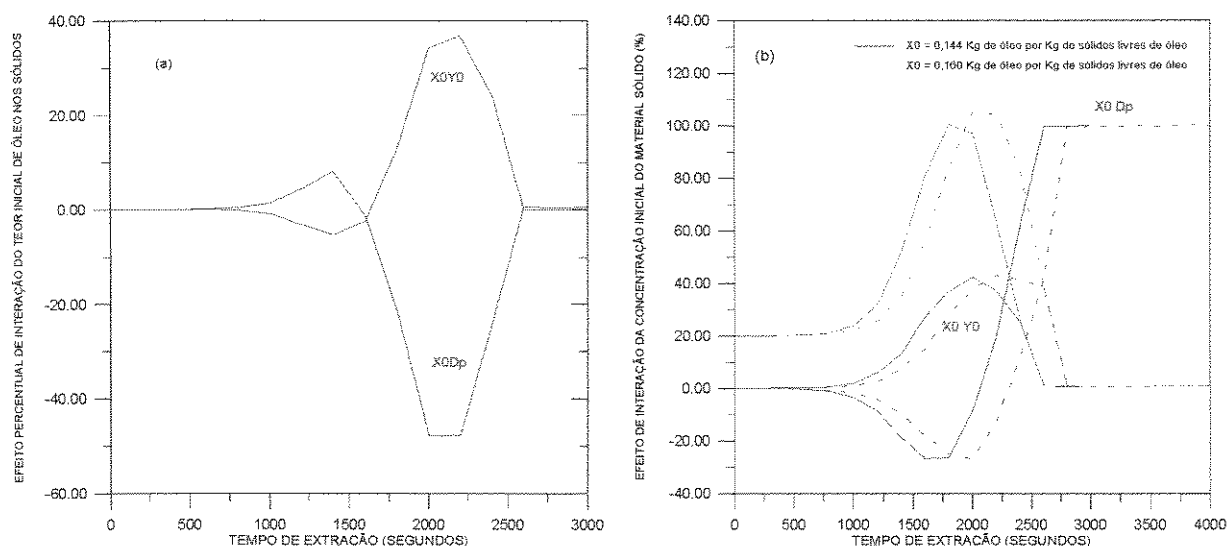


FIGURA VII.2.8: Em (a) os efeitos da concentração inicial do material sólido, nos efeitos principais do teor do solvente que chega ao extrator e das dimensões das partículas sólidas, no teor de óleo do material sólido, são apresentados. O tempo de amostragem é de 200 s e a posição na qual são medidos os efeitos é de 0,05 m. Em (b), os efeitos principais no teor do material sólido são apresentados para um teor inicial de 0,16 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo (linhas tracejadas) e para 0,144 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo (linhas cheias).

efeitos principais para a concentração do solvente. Na Figura VII.2.9b, a construção gráfica com os efeitos principais, para os dois níveis médios de concentração inicial dos sólidos, permite fácil interpretação do efeitos de interações.

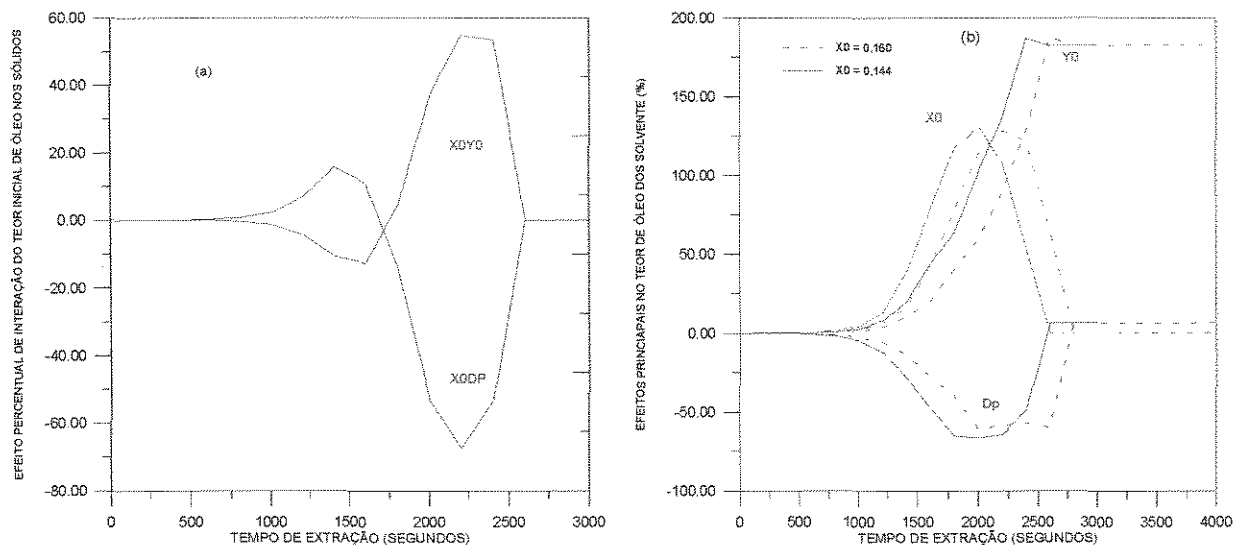


FIGURA VII.2.9: Os efeitos do teor inicial dos sólidos nos efeitos principais de Y_0 e D_p , no teor do solvente, são apresentados. A posição de leitura dos efeitos é de 0,05 metros. O tempo de amostragem é de 200 segundos. Em (b), os efeitos principais são vistos para um valor central de X_0 de 0,144 (curvas cheias) e de 0,160 kg de óleo por kg de sólidos livres de óleo.

Efeito da concentração do solvente à entrada do extrator

O efeito do teor com que o solvente entra no extrator no efeito principal da dimensão média das partículas sólidas é exposto na Figura VII.2.10a para o conteúdo de óleo dos sólidos. Aumentando-se de zero para 10% do valor de equilíbrio, o valor central de concentração (durante o planejamento fatorial) para o solvente na entrada, o efeito é o de atraso no processo extrativo. Em consequência, a curva do efeito principal das dimensões das partículas translada-se para a direita com relação ao eixo dos tempos, conforme se mostra na Figura VII.2.10b. Como nas análises anteriores, a curva da Figura VII.2.10a obtém-se como um valor proporcional à diferença entre as curvas tracejada e cheia da Figura VII.2.10b.

Obviamente, como os valores centrais arbitrariamente utilizados na Figura VII.2.10b, com fins didáticos, não são os mesmos que geraram a Figura VII.2.10a, os sinais dos efeitos de interação, nem sempre coincidem com os obtidos fazendo-se a diferença entre as curvas vermelhas tracejada e cheia da Figura VII.2.10b. Todavia, a Figura VII.2.10b fornece uma idéia de como poderiam aparecer as interações nos efeitos de interação mostrados na Figura VII.2.10a.

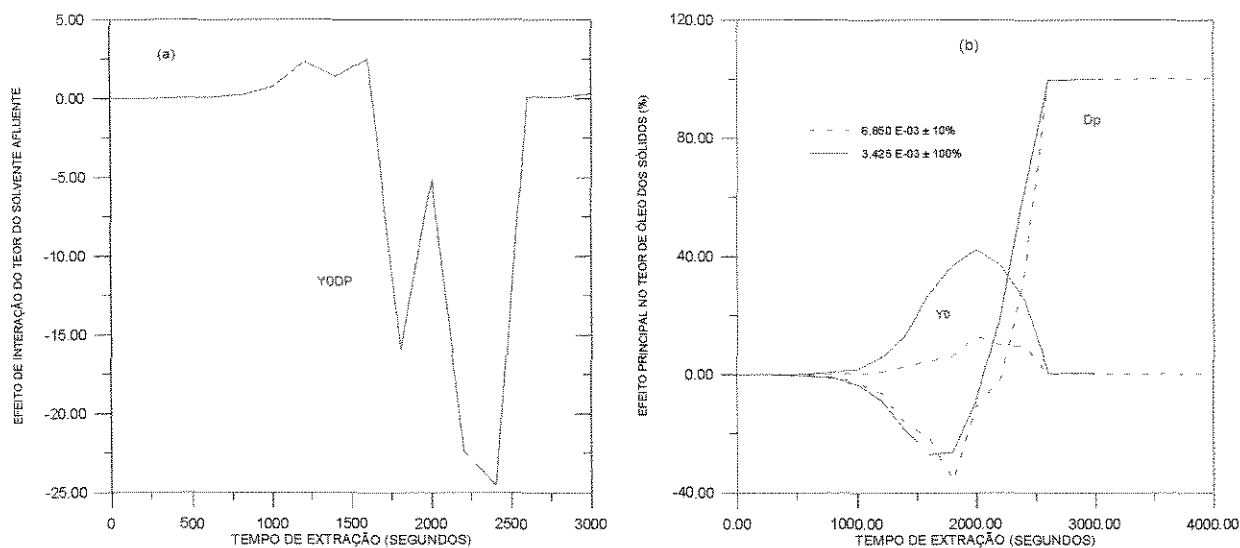


FIGURA VII.2.10: O efeito da concentração do solvente afluyente no extrator no efeito da dimensão dos sólidos no teor residual de óleo nestes sólidos é visto em (a). A posição na qual os efeitos são observados é de 0,05 metros e o tempo de amostragem é de 200 segundos. Em (b) mostra-se os efeitos principais da dimensão da partículas (D_p) e da concentração do solvente que afluí no extrator (Y_0) para dois valores centrais de Y_0 durante o planeamento.

Considerações semelhantes às realizadas nos dois últimos parágrafos conduzem e explicam as Figuras VII.2.11a e VII.2.11b, relacionadas com o efeito do teor de óleo no solvente à entrada do extrator no efeito principal da dimensão média do material sólido no teor do solvente durante o processo de extração.

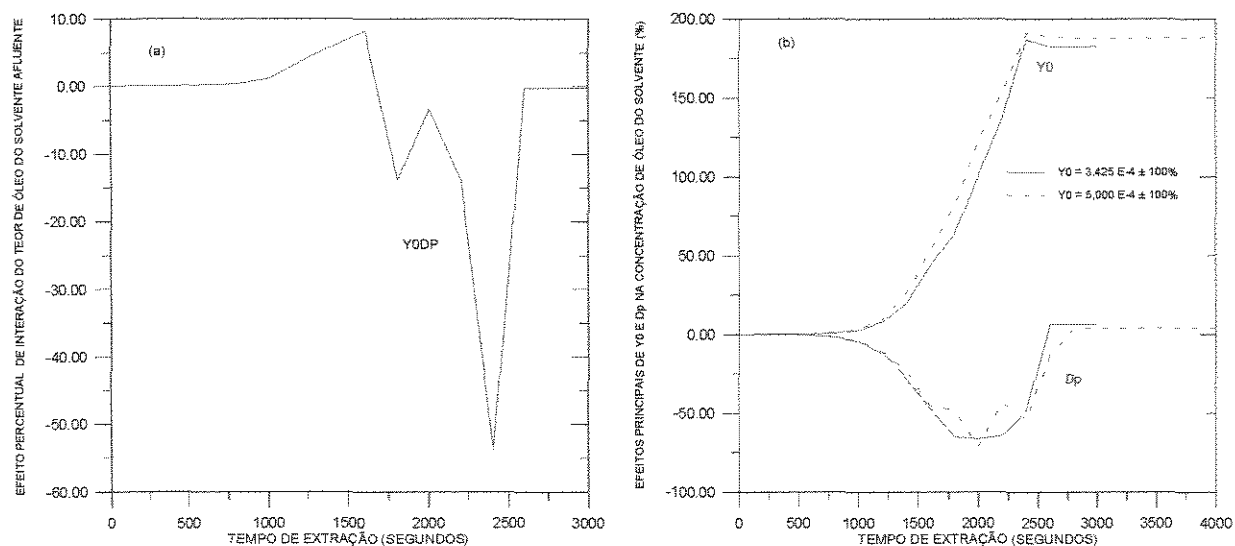


FIGURA VII.2.11: Em (a) é mostrado o efeito da concentração do solvente afluyente no efeito da dimensão média das partículas sólidas no teor de óleo do solvente numa posição 0,05 metros afastada da entrada do extrator, para um tempo de amostragem de 200 segundos. Em (b) mostra-se os efeitos principais da dimensão da partículas (d_p) e da concentração do solvente que afluí no extrator (Y_0), no teor de óleo do solvente, para dois valores centrais de Y_0 durante o planeamento fatorial.

VII.3 EFEITOS E CONTROLABILIDADE

A análise de sensibilidade paramétrica realizada nas seções anteriores constitui-se numa ferramenta chave para a implementação de estratégias de controle na medida em que mostra quais variáveis podem ser manipuladas para se controlar um dado processo, assim como o resultado das interações entre estas variáveis e possíveis conseqüências na controlabilidade desse processo.

Efeitos Principais e Controlabilidade

As Figuras VII.2.1a e VII.2.2a mostraram que todos os parâmetros analisados têm efeitos consideráveis *durante o primeiro período* de extração, em especial, na “região” da frente. Durante o *segundo período*, por outro lado, apenas o diâmetro médio das partículas, para ambas as concentrações (X e Y), e o teor do solvente à entrada do extrator, para o teor do solvente (Y), são significativos. Destas considerações, decorre que:

- A velocidade de percolação do solvente é uma variável que se pode manipular, durante o primeiro período de extração, para compensar tanto perturbações na fase sólida (X0), quanto no solvente (Y0);
- Se a dimensão das partículas alimentadas, d_p , for alterada, não será possível o controle do teor residual, X, manipulando-se quaisquer das outras variáveis analisadas. Não apenas, pela inversão no sinal do efeito da dimensão das partículas sólidas, como também pelo desprezível efeito da velocidade de percolação (que se poderia manipular para compensar esta alteração de dimensões), durante o segundo período.

É interessante notar que perturbações no material sólido (X0 e d_p) podem ser detectadas e ações corretivas iniciadas (manipulações na própria dimensão do material sólido), antes mesmo que a extração comece, já que os sólidos são alimentados de forma descontínua. Entretanto, só se vai tratar aqui da extração com retroalimentação.

Efeitos de Interação e Controlabilidade

Os efeitos de interação entre as variáveis, nas concentrações de óleo das fases fluida e sólida, foram apresentados desde a Figura VII.2.6a até a Figura VII.2.11a. Estes efeitos apresentaram valores bastante significativos, refletindo o momento pelo qual passava o processo extrativo sem, no entanto, causarem alteração no aspecto qualitativo global dos efeitos principais.

Por estarem as políticas de controle, aqui adotadas, baseadas no tempo de extração é de se esperar que os efeitos de interação afetem os desempenhos das estratégias de controle, especialmente aquelas com modelos preditivos.

CAPÍTULO VIII

ESTRATÉGIAS DE CONTROLE DE PROCESSOS POR RETROALIMENTAÇÃO (*FEEDBACK*)

A necessidade de processos operando sob condições controladas e otimizadas tem requerido que estes estejam razoavelmente bem modelados matematicamente. Operações envolvendo apenas fases fluidas, tais como destilação e absorção, ou ainda fases fluidas e fases sólidas como a lixiviação, onde o soluto encontra-se livre na superfície externa de partículas sólidas impermeáveis, têm sido alvos de intensas pesquisas, notadamente na indústria petroquímica de onde é originária a própria Engenharia Química. Não é difícil encontrar na literatura um grande número de trabalhos de modelagem, simulação, otimização e controle para processos nos quais figuram operações como estas.

Para a extração de produtos de origem vegetal ou animal, por outro lado, onde contata-se uma fase fluida com um meio sólido, cujas propriedades são bem distintas das de meios sólidos descritos no parágrafo anterior (Traybal, 1981), somente nesta última década modelos matemáticos mais confiáveis foram propostos (ver Capítulo V). Aparentemente esta ausência de modelos dinâmicos adequados é a grande responsável pela absoluta ausência de trabalhos nas literaturas de línguas portuguesa e inglesa, tratando do controle aplicado a esse processo extrativo.

Objetivando contribuir para a evolução do conhecimento, nesta área pouco explorada, avalia-se, na seção VIII.3, os desempenhos de controladores proporcionais e por matriz dinâmica (DMC) quando aplicados ao processo semi-contínuo de extração supercrítica de óleo de sementes de uva. Este caso estudo foi escolhido pela relativa abundância de dados, sendo que os resultados e conclusões alcançados como o mesmo, são iguais para a extração de outras sementes oleaginosas. Antes de se avaliar os desempenhos dos controladores citados porém, comenta-se alguns aspectos peculiares de processos descontínuos, comparando-os com os processos contínuos e, em seguida, as estratégias que se vai aplicar são abordadas em termos de suas características e formulações matemáticas.

VIII.1. PROCESSOS CONTÍNUOS E PROCESSOS DESCONTÍNUOS

CARACTERÍSTICAS DE PROCESSOS EM BATELADAS

Processos que eram originalmente conduzidos em bateladas foram substituídos, num passado recente, por processos contínuos. A razão desta substituição é que os processos em

bateladas demandam excessiva mão-de-obra, que deve ainda estar devidamente qualificada e empenhada para que um padrão de qualidade seja mantido.

Os processos contínuos por lidarem com maiores volumes de produtos, concentraram investimentos em políticas de automação. Os processos em bateladas, por outro lado, apenas recentemente conseguiram direcionar pesquisas na elaboração de *softwares* e *hardwares* para automatizá-los.

O interesse por processos descontínuos (em bateladas) reflete a demanda por produtos especiais provenientes de processos biotecnológicos e químicos mais flexíveis. Há quem diga que estes foram a tábua de salvação para indústrias como a norte-americana diante da concorrência com países que oferecem menores remunerações à mão-de-obra. O mais provável, entretanto, é que, em médio ou longo prazo, com a democratização e pluralização dos meios de produção e propaganda, os mercados diversifiquem seus produtos a tal ponto de inviabilizarem a produção em massa de muitos dos gêneros hoje produzidos continuamente em processos que lhes conferem pouca especificidade. Os processos em bateladas, nesta “ficção científica”, poderiam ressuscitar os artesãos. Seriam neo-artesãos, tão qualificados tecnicamente quanto os atuais “engenheiros industriais” e melhor que eles ajustados ao seu tempo.

PROCESSOS CONTÍNUOS VERSUS PROCESSOS DESCONTÍNUOS

Os processos contínuos operam em estado estacionário ou em suas vizinhanças. Os valores das variáveis do processo devem ser essencialmente constantes em qualquer ponto do processo. Não deve haver acúmulos de matéria no equipamento e alterações nas correntes de saída. O objetivo do controle para estes processos é o de minimizar flutuações causadas por perturbações externas. Os processos contínuos são tanto mais econômicos quanto maiores forem as quantidades de materiais processados e quanto maior for o período de produção de um dado gênero.

Os processos em bateladas, por outro lado, são geralmente transientes. Eles envolvem ações sequenciais (etapas) conduzidas com uma quantidade discreta (descontínua) de matéria. Os materiais e os equipamentos têm seus estados alterados num dado ponto, de tal forma que a consideração de estado-estacionário não é válida. Bateladas de produtos são transferidas de uma parte a outra do equipamento, necessitando partidas e finalizações automáticas. O mesmo equipamento pode ser utilizado para a elaboração de diferentes produtos.

Existe uma grande variedade de processos em bateladas na indústria química, no entanto, certas características são comuns a todos estes processos. Tipicamente, processos em bateladas são empregados para produzir uma grande variedade de produtos. Para cada produto

há ainda um grande número de especificações que necessitam ajustes menores e que só são possíveis em razão da flexibilidade destes processos.

Algumas diferenças fundamentais distinguem os processos em bateladas dos contínuos, com efeitos que refletem-se nas controlabilidades dos mesmos, quais sejam:

- Nos processos em bateladas, as cargas são alimentadas de forma discreta (descontínua), enquanto nos processos contínuos, as cargas são alimentadas continuamente.
- Cada batelada de material processado pode ser identificada ao longo do processo em razão de estarem separadas umas das outras. Na maior parte dos processos contínuos, as matérias primas podem ser traçadas ao serem processadas.
- Cada batelada de matéria prima pode ser processada diferentemente nas várias partes do equipamento. O mesmo equipamento pode ser utilizado para produzir diferentes produtos com diferentes especificações. Nos processos contínuos, as matérias primas levam, em geral, a produtos com mesmas especificações.
- Os processos em bateladas necessitam vários aparelhos de dois estados, tais como válvulas automáticas. Estes aparelhos contribuem para a dificuldade e para a complexidade da aplicação do sistema de controle já que muitas ações liga-desliga devem ser tomadas durante cada etapa do processo. Isto pode levar a problemas como:
 - Etapas de processamento conduzidas segundo seqüências erradas;
 - Etapas de processamento realizadas em momentos ou por durações inapropriadas;
 - Adição incorreta de materiais;
- Um sistema descontínuo faz uso de várias malhas de controle que operam em cada uma das etapas do processo. Embora estas etapas também ocorram em sistemas contínuos, a natureza descontínua dos sistemas em bateladas levam a dificuldades para a automação. O termo da ação integral de controladores regulatórios, por exemplo, pode assumir valores elevados o suficiente para determinar ações de controle que se prolongam por períodos nos quais elas são desnecessárias. Embora esses mesmos problemas ocorram também em sistemas contínuos, eles restringem-se à situações atípicas como partida e desligamento.

VIII.2. CONTROLADORES COM RETROALIMENTAÇÃO: ASPECTOS TEÓRICOS

Os controladores com retroalimentação (*feedback*) caracterizam-se por realizar medidas nas variáveis de saída do processo (variável controlada). O valor medido para a variável controlada é, então, transmitido até o controlador. O controlador compara o valor medido com o valor desejado (*set point*) e envia um sinal de controle, que alterará a variável manipulada no sentido de se alcançar o valor desejado .

Os tipos mais comuns de controladores com retroalimentação são o controlador liga-desliga e o controlador PID, que compõe-se das ações proporcional, integral e derivativa de controle. Apesar de suas simplicidades, os controladores PIDs são eficazes no controle de uma grande variedade de processos. Por esta razão, seus desempenhos têm servido de referência para a avaliação de estratégias mais complexas de controle.

Em processos nos quais necessita-se o controle multi-variável, estratégias mais complexas como a de controle por matriz dinâmica (DMC) têm, em geral, maior sucesso que controladores clássicos, como o PID. A seguir os fundamentos destas estratégias são revisados.

VIII.2.1 CONTROLADOR PROPORCIONAL-INTEGRAL-DERIVATIVO

O controlador PID (proporcional-integral-derivativo) associa numa única malha de controle às ações proporcional, integral e derivativa de controle. As características destas ações são vistas do modo isolado a seguir.

AÇÃO PROPORCIONAL

O objetivo da ação proporcional é o de reduzir o sinal do erro, $e(t)$ a zero. A expressão do erro tem a forma:

$$e(t) = R(t) - B(t) \quad (\text{VIII.2.1})$$

onde $R(t)$ é o *set point* (valor desejado) e $B(t)$ é o valor medido para a variável controlada.

O sinal de saída do controlador (*output*) é dado por:

$$p(t) = \bar{p} + k_c e(t) \quad (\text{VIII.2.2})$$

onde $p(t)$ é o sinal de saída do controlador, \bar{p} é o valor de estado estacionário para a variável manipulada e k_c é o ganho do controlador.

Uma desvantagem da ação proporcional isolada está em sua incapacidade de eliminar erros de estado estacionário após perturbações nas condições de entrada ou no *set point*. Em aplicações nas quais os erros (*offset*) podem ser tolerados, como por exemplo em alguns problemas de controle de nível, a ação proporcional isolada é interessante, considerando-se sua simplicidade. Se a eliminação do *offset*, entretanto, for necessária, é preciso adicionar a ação integral cujas características são apresentadas a seguir.

AÇÃO INTEGRAL

A ação integral de controle depende da integral do erro ao longo do tempo:

$$p(t) = \bar{p} + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt \quad (\text{VIII.2.3})$$

onde τ_I é a constante de ação integral.

O objetivo da ação integral é o de eliminar erros de estado estacionário (*offsets*). Em estado estacionário, de acordo com a equação (VIII.2.1), o sinal do erro $e(t)$ e o sinal de saída do controlador devem ser constantes. Mas de acordo como a equação anterior (VIII.2.3), o sinal de saída do controlador, $p(t)$, mudará com o tempo até que a integral de $e(t)$ seja anulada. Isto ocorrerá, certamente, quando o valor de estado estacionário para a variável controlada for o seu próprio *set point*.

Uma desvantagem da ação integral é que ela produz respostas oscilatórias para o sistema que se controla. Se por um lado as oscilações indicam que o sistema responde rapidamente, por outro, elas o tornam instável. Estas oscilações podem ser eliminadas diminuindo-se a ação integral (aumentando-se a constante) ou ainda introduzindo-se a ação derivativa.

A ação integral gera um fenômeno conhecido como *reset windup*. Esse fenômeno ocorre quando erros positivos ou negativos perduram por longos tempos. Isto faz com que a integral do erro torne-se muito elevada, levando à saturação do sinal de saída do controlador. Tipicamente, esse fenômeno ocorre quando controladores PI ou PID deparam-se com erros continuados como, por exemplo, durante a partida de processos em bateladas ou grandes alterações no *set point*.

AÇÃO DERIVATIVA

A ação derivativa de controle tem a função de antecipar comportamentos futuros para o sinal do erro através de sua derivada ou taxa. Ou seja:

$$p(t) = \bar{p} + \tau_D \frac{d e(t)}{dt} \quad (\text{VIII.2.4})$$

onde τ_D é a constante de ação derivativa.

A ação derivativa tende a estabilizar o processo que se controla, amortecendo as oscilações geradas pela ação integral quando estas estão associadas. Em consequência, a ação derivativa termina por melhorar a resposta dinâmica da variável controlada, diminuindo o tempo para se atingir o estado estacionário.

Se as medidas, entretanto, contiverem ruído, ou seja, se apresentarem oscilações aleatórias de alta frequência, elas serão rapidamente alteradas e a ação derivativa ampliará o ruído a menos que a medida seja filtrada.

Se as ações proporcional, integral e derivativa forem utilizadas em conjunto, originarão o controlador PID cuja equação tem a seguinte forma:

$$p(t) = \bar{p} + k_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{d e(t)}{dt} \right] \quad (\text{VIII.2.5})$$

VERSÕES DIGITAIS PARA O CONTROLADOR PID

A equação VIII.2.5 admite que os sinais de entrada e de saída do controlador sejam funções contínuas do tempo. Para controladores pneumáticos e eletrônicos ela será adequada.

Com os progressivos aumentos da velocidade de processamento e da capacidade de armazenagem de dados, os computadores digitais determinaram a disseminação de técnicas digitais de controle.

Quando uma estratégia digital de controle *feedback* (retroalimentação) é implementada, os sinais de entrada e de saída do computador devem ser digitais (ou amostrados) ao invés de analógicos (contínuos). Assim, os sinais contínuos do transmissor devem ser amostrados e convertidos periodicamente em sinais digitais por um conversor analógico-digital. Um algoritmo de controle é, então utilizado para calcular o sinal de saída do controlador. Antes que este sinal seja enviado ao elemento final de controle, o sinal digital deve ser convertido em sinal contínuo por um conversor digital-analógico.

Uma forma simples de se obter uma versão digital a partir de um controlador ideal (equação (VIII.2.5)), consiste em se substituir os termos integral e derivativo por equivalentes discretos (ou descontínuos). Ou seja, aproximando-se a integral por um somatório e a derivada por uma diferença:

$$p_n = \bar{p} + k_c \left[e_n + \frac{\Delta t}{\tau_I} \sum_{k=1}^n e_k + \frac{\tau_D}{\Delta t} (e_n - e_{n-1}) \right] \quad (\text{VIII.2.6})$$

onde:

Δt é o período de amostragem,

p_n é o valor de saída do controlador no n-ésimo instante de amostragem e

e_n é o erro no n-ésimo instante de amostragem.

A expressão (VIII.2.6) é conhecida como forma da posição para o algoritmo PID de controle, já que o sinal de saída do controlador é o próprio valor da variável manipulada para o instante “n”.

Uma forma alternativa, a forma da velocidade, determina a variação a ser implementada na variável manipulada de acordo com a expressão abaixo:

$$\Delta p_n = k_c \left[(e_n - e_{n-1}) + \frac{\Delta t}{\tau_I} e_n + \frac{\tau_D}{\Delta t} (e_n - 2 e_{n-1} + e_{n-2}) \right] \quad (\text{VIII.2.7})$$

onde Δp_n é o incremento determinado pelo controlador no n-ésimo instante de amostragem.

A forma da velocidade apresenta as seguintes vantagens com relação à forma da posição:

- Encontra-se, naturalmente, numa forma que dificulta a manifestação do fenômeno de *reset Windup*, já que uma soma de erros não é explicitamente calculada;
- Fornece um sinal de saída na forma de um incremento, mais facilmente utilizável pelo elemento final de controle;

O algoritmo da velocidade tem, no entanto, a desvantagem de necessitar sempre da ação integral. Deve-se notar que os *set points* são cancelados nas expressões dos erros para os termos derivativo e proporcional. No caso de uma perturbação no *set point*, a forma da velocidade poderia, na ausência da ação integral, levar o sistema para um ponto fora do *set point*.

VIII.2.2 CONTROLE POR MATRIZ DINÂMICA (DMC)

O controle por matriz dinâmica (DMC) é um dos tipos de controladores com modelo interno que realiza previsões de respostas futuras do sistema, em períodos longos de tempo. Controladores deste tipo são capazes de lidar com múltiplas saídas e múltiplas entradas, muitas vezes essenciais a um bom desempenho do sistema de controle.

O DMC, entre os controladores com modelo interno, caracteriza-se por utilizar para as previsões um modelo discreto de convolução. Nas seções seguintes, apresenta-se a dedução

do algoritmo para o caso monovariável, que pode ser facilmente extrapolado para a situação multivariável.

ALGORITMO DE CONTROLE PARA SISTEMAS MONOVARIÁVEIS

O algoritmo de controle DMC, para processos SISO (*single input, single output*), relaciona a variável de saída (y) com a variável de entrada (u), ao longo do tempo, através do seguinte modelo de convolução:

$$\hat{y}_{k+1} = \sum_{i=1}^N h_i u_{k+1-i} \quad (\text{VIII.2.8})$$

sendo que \hat{y}_{k+1} é o valor que se prediz para a variável de saída no instante de amostragem $k+1$; u_{k+1-i} é o valor da variável de entrada no instante de amostragem $k+1-i$. Os h_i s são os coeficientes de resposta ao pulso unitário, obtidos pela diferença abaixo:

$$h_k = a_k - a_{k-1} \quad (\text{VIII.2.9})$$

Os coeficientes a_k e a_{k-1} são coeficientes de resposta ao degrau unitário. “N”, na equação (VII.2.8), é o número de termos da seqüência de resposta ao pulso que foram tomados para o modelo de convolução, correspondendo ao **horizonte do modelo**.

O valor predito para a variável de saída, \hat{y}_{k+1} , pode ser também determinado com base numa variação de valor da variável manipulada (que é a própria manipulação: $\Delta u_k = u_k - u_{k-1}$):

$$\hat{y}_{k+1} = \hat{y}_k + \sum_{i=1}^N h_i \Delta u_{k+1-i} \quad (\text{VIII.2.10})$$

O controlador por matriz dinâmica (DMC) baseia-se na minimização do erro predito por um número finito R de instantes de amostragens futuras. Estendendo-se o modelo de convolução na forma da equação (VIII.2.10) para os R instantes futuros tem-se:

$$\hat{y}_{k+J} = \hat{y}_{k+J-1} + \sum_{i=1}^N h_i \Delta u_{k+J-i} \quad (\text{VIII.2.11})$$

sendo que $J = 1, 2, \dots, R$ e $R < N$.

A informação realimentada corrige a predição de modo recursivo. Ou seja:

$$y_{k+j}^c = \bar{y}_{k+j} + (y_{k+j-1}^c - \hat{y}_{k+j-1}) \quad (\text{VIII.2.12})$$

onde y_{k+j}^c é o valor corrigido da variável de saída no instante $k+j$; \bar{y}_{k+j} é o valor lido para a variável de saída no instante $k+j$.

Substituindo-se a equação (VIII.2.11) em (VIII.2.12) vem que:

$$y_{k+j}^c = y_{k+j-1}^c + \sum_{i=1}^N h_i \Delta u_{k+j-i} \quad (\text{VIII.2.13})$$

para $j = 1, 2, \dots, R$ e $y_k^c = y_k$.

Reescrevendo-se a equação (VIII.2.13) em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} y_{k+1}^c \\ y_{k+2}^c \\ y_{k+R-1}^c \\ y_{k+R}^c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 & 0 \\ a & a_1 & 0 & 0 \\ a_{R-1} & a_{R-2} & a_1 & 0 \\ a_R & a_{R-1} & a_2 & a_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta u_k \\ \Delta u_{k+1} \\ \Delta u_{k+R-2} \\ \Delta u_{k+R-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} y_k + P_1 \\ y_k + P_2 \\ y_k + P_{R-1} \\ y_k + P_R \end{bmatrix} \quad (\text{VIII.2.14})$$

onde os coeficientes, a_i , da matriz quadrada $R \times R$, acima, são dados por:

$$a_i = \sum_{j=1}^i h_j \quad (\text{VIII.2.15})$$

e

$$P_i = \sum_{m=1}^i S_m \quad (\text{VIII.2.16})$$

onde $i = 1, 2, \dots, R$. O termo S_m é dado por:

$$S_m = \sum_{i=m+1}^N h_i \Delta u_{k+m-i} \quad (\text{VIII.2.17})$$

Uma trajetória para o valor desejado para a variável de saída pode ser especificada. Esta trajetória, que determina a velocidade com que a variável de saída atinge o *set point* (r_k), é estipulada, introduzindo-se um parâmetro α conforme a expressão abaixo:

$$y_{k+j}^d = \alpha^j y_k + (1 - \alpha^j) r_k \quad (\text{VIII.2.18})$$

onde $J = 1, 2, \dots, R$ e $0 < \alpha < 1$.

Expressando-se (VIII.2.18) numa forma vetorial tem-se:

$$\begin{bmatrix} y_{k+1}^d \\ y_{k+2}^d \\ \vdots \\ y_{k+R-1}^d \\ y_{k+R}^d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha^1 y_k + (1 - \alpha^1) r_k \\ \alpha^2 y_k + (1 - \alpha^2) r_k \\ \vdots \\ \alpha^{R-1} y_k + (1 - \alpha^{R-1}) r_k \\ \alpha^R y_k + (1 - \alpha^R) r_k \end{bmatrix} \quad (\text{VIII.2.19})$$

Subtraindo-se a equação (VIII.2.14) da equação (VIII.2.19) chega-se a:

$$\hat{\mathbf{E}} = -\mathbf{A}' \Delta \mathbf{u} + \hat{\mathbf{E}}' \quad (\text{VIII.2.20})$$

onde:

$$\hat{\mathbf{E}} = \begin{bmatrix} y_{k+1}^d - y_{k+1}^c \\ y_{k+2}^d - y_{k+2}^c \\ \vdots \\ y_{k+R-1}^d - y_{k+R-1}^c \\ y_{k+R}^d - y_{k+R}^c \end{bmatrix} \quad (\text{VIII.2.21})$$

$$\hat{\mathbf{E}}' = \begin{bmatrix} (1 - \alpha^1) \mathbf{E}_K - \mathbf{P}_1 \\ (1 - \alpha^2) \mathbf{E}_K - \mathbf{P}_2 \\ \vdots \\ (1 - \alpha^{R-1}) \mathbf{E}_K - \mathbf{P}_{R-1} \\ (1 - \alpha^R) \mathbf{E}_K - \mathbf{P}_R \end{bmatrix} \quad (\text{VIII.2.22})$$

sendo que $\mathbf{E}_k = r_k - y_k$.

Os vetores $\hat{\mathbf{E}}$ e $\hat{\mathbf{E}}'$ são vetores de erros preditos. O vetor $\hat{\mathbf{E}}'$ pode ser considerado uma

predição em malha aberta já que é avaliado com base em ações passadas de controle. O vetor $\hat{\mathbf{E}}$, entretanto, é avaliado com base em ações atuais e futuras de controle.

Impondo-se a condição de o valor predito para a variável de saída ser igual ao valor desejado ,ou seja $\hat{\mathbf{E}} = 0$, tem-se:

$$\Delta \mathbf{u} = (\mathbf{A}')^{-1} \hat{\mathbf{E}}' \quad (\text{VIII.2.23})$$

que fornece os incrementos futuros na variável manipulada.

A estratégia do DMC consiste em se obter um sistema sobredeterminado pela redução na dimensão do vetor $\Delta \mathbf{u}$ de R para L ($L < R$). Assim, apenas L ações futuras de controle serão determinadas e a equação (VIII.2.23) passa a ter a forma:

$$\begin{bmatrix} y_{k+1}^c \\ y_{k+2}^c \\ \vdots \\ y_{k+L}^c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & & 0 \\ a_2 & a_1 & & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{R-1} & a_{R-2} & & a_{R-L} \\ a_R & a_{R-1} & & a_{R-L+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta u_k \\ \Delta u_{k+1} \\ \vdots \\ \Delta u_{k+L-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} y_k + P_1 \\ y_k + P_2 \\ \vdots \\ y_k + P_{R-1} \\ y_k + P_R \end{bmatrix} \quad (\text{VIII.2.24})$$

A equação (VIII.2.20) pode, então, ser re-escrita da seguinte maneira:

$$\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{A} \Delta \mathbf{u} + \hat{\mathbf{E}}' \quad (\text{VIII.2.25})$$

onde \mathbf{A} é uma matriz dinâmica de dimensão $R \times L$, definida pelas L primeiras colunas de $\hat{\mathbf{A}}'$.

O sistema sobredeterminado da equação (VIII.2.25) não tem uma solução única. Pode-se, porém, obter a melhor solução para esta equação, minimizando-se o seguinte índice de desempenho:

$$\mathbf{J}(\Delta \mathbf{u}) = \hat{\mathbf{E}}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \hat{\mathbf{E}} \quad (\text{VIII.2.26})$$

A matriz \mathbf{Q} de dimensão $R \times L$ permite a introdução de penalidades nos erros preditos.

A solução ótima segundo o critério acima é:

$$\Delta \mathbf{u} = (\mathbf{A}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \hat{\mathbf{E}}' = \mathbf{K}_c \hat{\mathbf{E}}' \quad (\text{VIII.2.27})$$

Deve-se notar que para sistemas lineares onde a matriz \mathbf{A} é constante, a matriz \mathbf{K}_c é calculada apenas uma vez.

A lei de controle dada por (VIII.2.27) pode levar a um desempenho fraco do controlador DMC por em razão de movimentos bruscos em \mathbf{u} . Para melhores performances, é interessante que se minimize um índice de desempenho que penalize as manipulações, como o seguinte:

$$\mathbf{J}(\Delta\mathbf{u}) = \hat{\mathbf{E}}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \hat{\mathbf{E}} + \Delta\mathbf{u}^T \mathbf{R} \Delta\mathbf{u} \quad (\text{VIII.2.28})$$

onde \mathbf{R} é a matriz de penalidades com dimensão $L \times L$.

A nova lei de controle que minimiza o índice de desempenho dado pela equação anterior é expressa por:

$$\Delta\mathbf{u} = (\mathbf{A}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \mathbf{A} + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{Q}^T \mathbf{Q} \hat{\mathbf{E}}' = \mathbf{K}_c \hat{\mathbf{E}}' \quad (\text{VIII.2.29})$$

A equação (VIII.2.29) fornece os L -próximos movimentos para a variável manipulada. Todavia, realiza-se, normalmente, apenas a primeira manipulação, Δu_k , observa-se y_{k+1} e, em seguida, volta-se à equação (VIII.2.29). Deste modo, apenas a primeira fila da matriz \mathbf{K}_c , contendo R elementos, é utilizada.

Embora a dedução, aqui transcrita (Kwong, 1992), tenha considerado apenas uma entrada e uma saída, pelo princípio da superposição ela é válida para estruturas mais complexas de controle multivariável, onde são consideradas mais que uma variáveis de entrada e de saída.

PARÂMETROS DO CONTROLADOR DMC

O projeto do controlador DMC envolve a especificação de parâmetros escalares (N , R , L , Δt) e a especificação de duas matrizes de ponderação (\mathbf{Q} e \mathbf{R}). A seguir, os efeitos de cada um deste parâmetros são brevemente discutidos.

Fator de supressão de movimento:

A matriz de pênaltis na variável manipulada (variável de entrada), em geral, é feita do tipo $\mathbf{R} = f \mathbf{I}$. Aumentando-se o valor de f , a resposta torna-se mais lenta, já que as manipulações são suavizadas e a robustez aumentada.

Matriz Q de ponderação dos erros preditos:

Quando se iguala a matriz $\mathbf{Q} = q \mathbf{I}$ à matriz identidade, tem-se os R erros preditos, igualmente ponderados.

Horizonte do Modelo

O horizonte do modelo ($N \cdot \Delta t$) afeta também a escolha do parâmetro R. O horizonte do modelo é escolhido de tal modo que se tenha $N \cdot \Delta t \geq$ tempo para que a resposta à perturbação degrau, malha aberta, atinja cerca de 99% da variação total.

Horizonte de Predição

Aumentando-se o horizonte de predição, R, tem-se ações de controle mais conservativas, por um lado, e maior esforço computacional por outro. O horizonte de predição é, em geral, escolhido de tal modo que o tempo morto e o tempo para que cerca de 60% do valor de estado estacionário sejam alcançados.

Horizonte de Controle

Valores elevados para o horizonte de controle, L, implicam em excessivas manipulações e, muitas vezes, a uma performance ruim para o controlador. Valores pequenos dão performances robustas mesmo quando o modelo de convolução não descreve bem o comportamento do sistema.

VIII.3 APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONTROLE À EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE SEMENTES OLEAGINOSAS

Tratando-se do processo de extração supercrítica de óleos vegetais, indubitavelmente os trabalhos de Sovová (1994) e de Sovová et alii (1994) são os mais completos, que se encontrou na literatura, já que incluem as influências de parâmetros como a dimensão do material sólido e a velocidade de percolação nos coeficientes de transferência de massa das fases envolvidas. Assim como a análise de sensibilidade paramétrica realizada no Capítulo anterior, a investigação do desempenho de estratégias de controle conduzida, no presente capítulo, está baseada na modelagem feita por Sovová et alii (1994) para a extração de óleo de sementes de uva. Qualitativamente, no entanto, esta análise pode ser extrapolada para a extração de qualquer outra oleaginosa, pois os mecanismos envolvidos não devem diferir.

A referência que se adota para as estratégias de controle clássico e por matriz dinâmica (DMC) consiste na curva concentração *versus* tempo gerada para uma situação padrão de extração, na qual os parâmetros avaliados têm os valores apresentados na Tabela VII.2.1. Como se constatará adiante, os gráficos que mostram os desempenhos do sistema de controle, medindo-se concentrações em uma das fases (fluida ou sólida), são acompanhados por gráficos que mostram os efeitos desse sistema de controle na outra fase. O objetivo desse procedimento é salientar que a fase na qual se lê a concentração de óleo pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade de sistemas de medida.

De início, observa-se como o tempo de amostragem influi nos desempenhos dos controladores clássicos para a concentração na fase sólida. A posição na qual são medidas as concentrações é de 0,05 metros além da entrada do extrator, como para a observação dos efeitos. Nesta posição, conseguiu-se precisão razoável nos cálculos das concentrações e rapidez nas simulações.

VIII.3.1. CONTROLE CLÁSSICO

VIII.3.1.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AMOSTRAGEM NO DESEMPENHO DOS CONTROLADORES CLÁSSICOS PROPORCIONAIS.

Efetua-se o controle dos perfis temporais das concentrações nas fases sólida (X) e fluida (Y) ocorridas perturbações isoladas e simultâneas na concentração inicial de óleo dos sólidos (X0) e na concentração em óleo do solvente que entra no extrator (Y0), através de manipulações na velocidade superficial do solvente (U). Observou-se que a adição das ações integral e derivativa não levaram a índices de desempenhos (IAE: integral do erro absoluto e ITAE: integral do erro com ponderação do tempo) melhores que os obtidos com a ação proporcional isolada.

CONTROLE DO TEOR RESIDUAL DE ÓLEO NOS SÓLIDOS

Perturbação na concentração inicial dos sólidos

Na Figura VIII.3.1a apresenta-se os pontos, ao longo do tempo, nos quais se efetuou controle clássico proporcional mensurando-se o teor de óleo residual no material sólido. Durante a passagem da frente de extração (aproximadamente entre 800 e 1700 segundos de extração), um intervalo de amostragem de 500 s é muito elevado para que se capte as alterações ocorrentes em tal período, considerando-se que é nele que quase que a totalidade do óleo é extraído. Entretanto, como os pontos correspondem apenas às posições de amostragem, não é possível, através da Figura VIII.3.1a, garantir que o intervalo de amostragem de 500 s produz uma curva de extração mais distante da curva de referência que as curvas geradas ao se controlar com os intervalos de amostragens inferiores.

Deve-se dizer ainda, que utilizando-se os índices IAE e ITAE, para os pontos de amostragens, o intervalo de amostragem de 500 segundos foi o que apresentou o melhor desempenho, conforme a Tabela VIII.3.1, também apresentada no Apêndice B. Obviamente, esse índice de desempenho é uma condição necessária, no entanto, não suficiente para se garantir bom desempenho do sistema de controle.

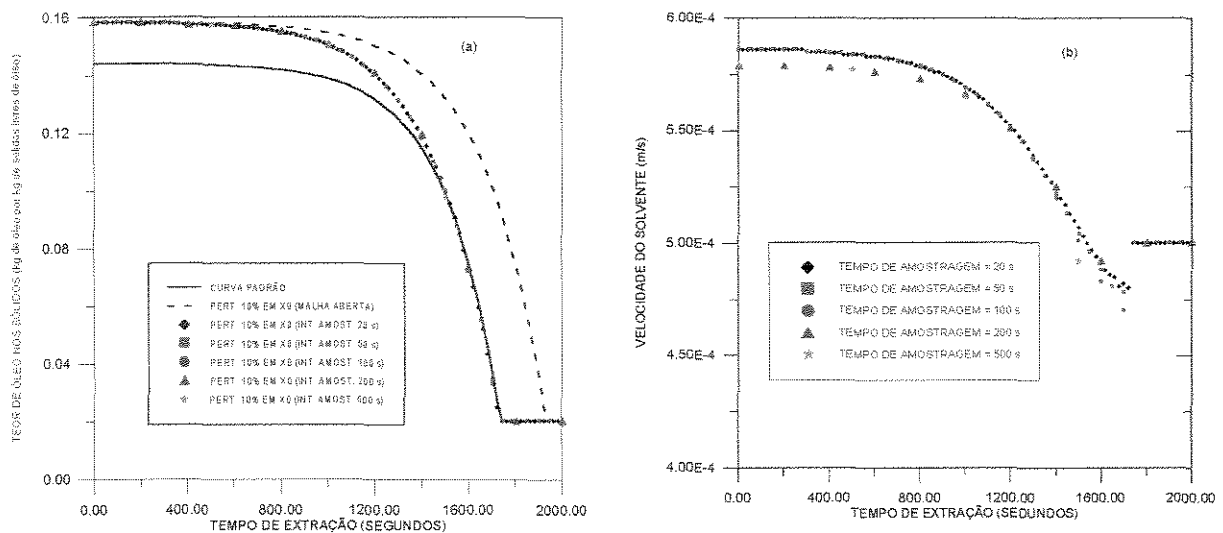


FIGURA VIII.3.1: A influência do intervalo de amostragem no desempenho do controlador proporcional para o teor residual de óleo, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos, é apresentada em (a). Em (b), o comportamento da variável manipulada é mostrado.

O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é apresentado na Figura VIII.3.1b. Observa-se que nenhum dos valores escolhidos para a constante proporcional, com base nos índices de desempenhos (IAE e ITAE), levaram à

oscilações indesejáveis na variável manipulada.

Const. prop. [(m/s)/(kg de óleo /kg de sólidos livres de óleo)]	6,0 E-03	6,0 E-03	6,0E-03	5,5 E-03	5,5 E-03
Intervalo de amostragem (s)	20	50	100	200	500
IAE	17,553	17,728	17,886	18,018	17,290
ITAE	11 603,9	11 655,0	11 954,9	11 860,4	10 563,9

TABELA VIII.3.1: Índices de desempenhos (IAE e ITAE) para o controle proporcional do resíduo de óleo nos sólidos após perturbações de 10% em X0.

Perturbação na concentração do solvente afluente

O efeito do tempo de amostragem no desempenho do controle proporcional após perturbações na concentração do solvente que afluí ao extrator é apresentado na Figura VIII.3.2a abaixo.

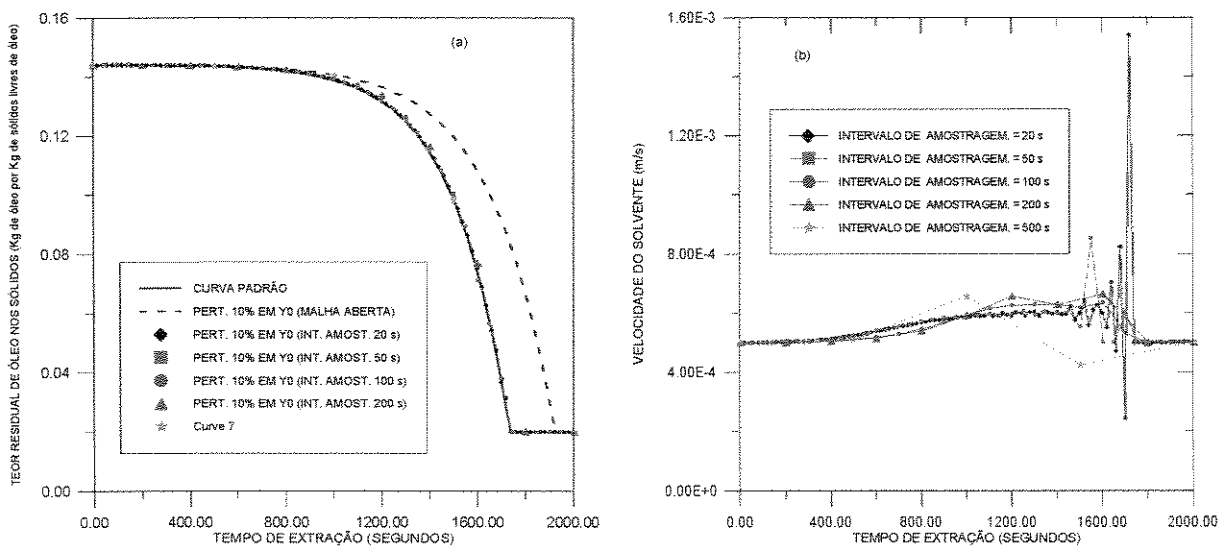


FIGURA VIII.3.2: Em (a) mostra-se o efeito do intervalo de amostragem no desempenho do controlador do teor residual de óleo nos sólidos após perturbação de 10% na concentração do solvente que entra no extrator. Em (b), o efeito do intervalo de amostragem no comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é mostrado.

Como no caso anterior (perturbações na concentração inicial dos sólidos), não se pode ter certeza de bom desempenho do controle para o intervalo de amostragem de 500 s. Entretanto, como nesse intervalo de tempo, realiza-se praticamente uma única amostragem durante a passagem da frente extratora, é mais interessante que se tome para o controle amostragens mais frequentes. A Figura VIII.3.2b mostra como ficam as manipulações da

velocidade de percolação do solvente na dependência do intervalo de amostragem. Para os intervalos de amostragem de 20 e de 50 segundos, há muita oscilação na variável manipulada, o que é indesejável para o bom desempenho do sistema de controle. Considerando-se que a maior oscilação coincide com a região de menor precisão nos cálculos das concentrações (ver seção VI.4) é provável que o sistema de controle esteja atuando (nesta região) não só por desvios reais no teor residual de óleo, mas também por possíveis “ruídos numéricos” neste resíduo que se está controlando.

Vale dizer que para cada intervalo de amostragem, como para as perturbações no teor inicial dos sólidos, buscou-se os melhores valores para a constante proporcional, calcando-se nos índices IAE e ITAE de desempenho. Nenhum coeficiente de segurança (por exemplo os de Ziegler e Nichols, Seborg et alii, 1989) foi imposto, até por não ser necessário para todos os tempos de amostragem (por ausência de oscilações). Os referidos índices de desempenhos e as constantes proporcionais são apresentados na Tabela VIII.3.2 em função do intervalo de amostragem.

Intervalo de amostragem	20 s	50 s	100 s	200 s	500 s
Const. prop. [(m/s)/(kg de óleo /kg de sólidos livres de óleo)]	0,3	0,3	0,1	0,075	0,10
IAE	0,434	0,627	1,054	1,596	1,222
ITAE	559,1	857,4	1302,1	2034,9	1395,9

TABELA VIII.3.2: Valores de constante proporcional e índices IAE (integral do erro absoluto) e ITAE (integral do erro absoluto ponderado pelo tempo) na dependência do intervalo de amostragem, para o controle do teor residual de óleo após perturbação de 10% na concentração do solvente que chega à entrada do extrator.

Perturbações simultâneas na concentração inicial dos sólidos e no teor do solvente afluyente

Na Figura VIII.3.3a mostra-se como o intervalo de amostragem influi nos desempenhos do controlador clássico proporcional para o teor residual de óleo nos sólidos. Como nos casos anteriores, os valores das constantes proporcionais, para cada intervalo de amostragem, foram escolhidos de forma a se minimizar os índices de desempenhos IAE e ITAE. A Tabela VIII.3.3 fornece os valores da constante proporcional obtidos com base nestes índices de desempenhos.

Na Figura VIII.3.3b, o comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é mostrado. A menos dos intervalos de amostragens de 20 e 50 segundos, que levam a uma pequena oscilação, os demais intervalos de amostragens não

produzem oscilação na variável manipulada.

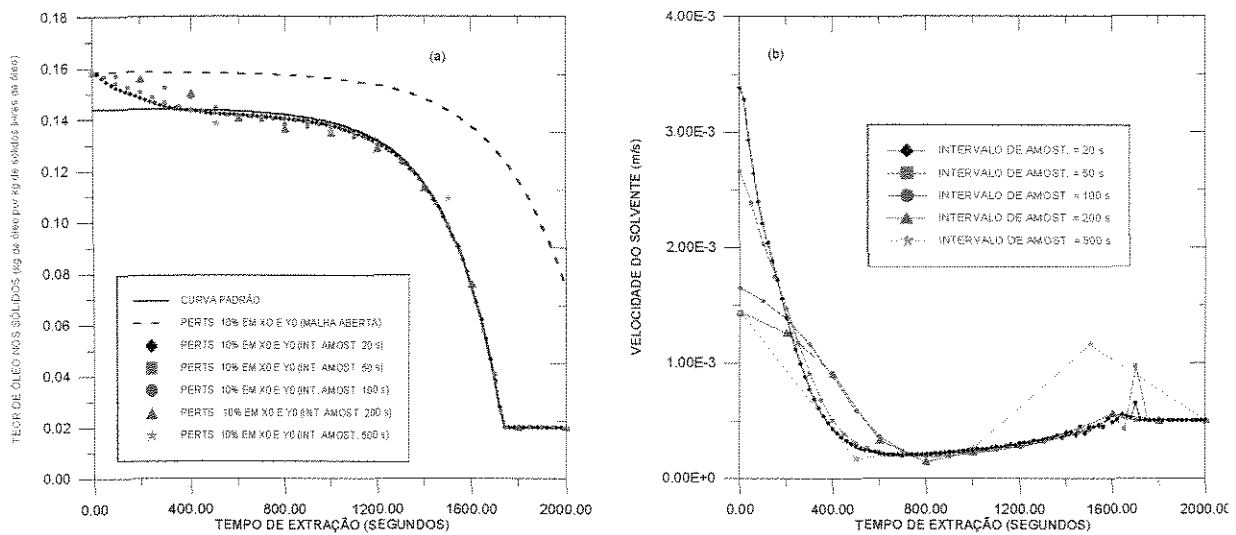


FIGURA VIII.3.3: Os desempenhos dos controladores proporcionais para o teor residual de óleo à saída do extrator são mostrados em (a) em função do intervalo de amostragem. Em (b) a situação da variável manipulada é apresentada.

Intervalo de amostragem	20	50	100	200	500
Const. prop. [(m/s)/(kg de óleo /kg de sólidos livres de óleo)]	0,20	0,15	0,08	0,065	0,065
IAE	3,4101	4,500	7,321	8,675	13,089
ITAE	1406,1	2181,3	3668,1	4531,0	10788,4

TABELA VIII.3.3: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação simultâneas de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator e no teor de óleo inicial dos sólidos.

CONTROLE DA CONCENTRAÇÃO DO SOLVENTE

Conforme já mostrado na seção VI.4, a precisão no cálculo numérico do teor de óleo no solvente é bem menor que a precisão no cálculo de concentrações na fase sólida. Para intervalos de amostragem de 20 a 100 segundos captam-se erros máximos, variando de 50 a 80% no cálculo da concentração de óleo na fase fluida. Nestas condições, o sistema de controle passa a atuar, na frente de extração, muito mais para “controlar” oscilações no cálculo numérico, que desvios na concentração de óleo do solvente com relação à curva de referência. Por este motivo não se realizará análise da influência do intervalo de amostragem no controle da concentração do solvente. Todavia, como para o intervalo de amostragem de 200 segundos, o erro no cálculo numérico das concentrações (seja na fase fluida ou na fase

sólida) não ultrapassa a 2,5% vai-se realizar a análise dos desempenhos dos controladores frente à perturbações distintas das de sintonia desses controladores (10%).

VIII.3.1.2. DESEMPENHOS DE CONTROLADORES CLÁSSICOS

Os desempenhos dos controladores proporcionais são analisados ao se controlar os perfis temporais (curva concentração em função do tempo numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator) para as concentrações de óleo nas fases sólida e fluida. A sintonia dos controladores é feita para perturbações de 10%, sendo mostrada no Apêndice B.

CONTROLE DO PERFIL TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DOS SÓLIDOS

Perturbação no teor inicial dos sólidos (X_0)

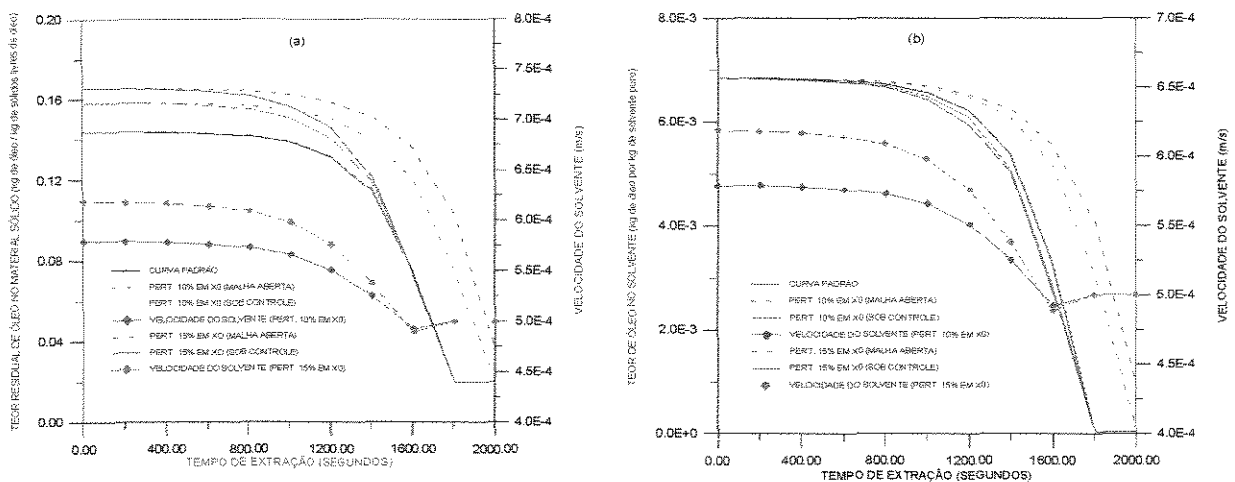


FIGURA VIII.3.4: Desempenho da ação proporcional de controle para o resíduo de óleo no material sólido, ocorridas perturbações no teor de óleo nos sólidos alimentados, e comportamento da variável manipulada (velocidade do solvente) ao longo do tempo. Em (a) focaliza-se o resíduo de óleo nos sólidos e em (b) mostra-se como comporta-se o teor de óleo no solvente ao se efetuar o controle do resíduo nos sólidos.

O gráfico da Figura VIII.3.4a (acima) mostra o desempenho da ação proporcional de controle para o perfil temporal de resíduo no material sólido, por medidas do próprio resíduo, ao se alterar o teor de óleo nos sólidos alimentados, em $t = 0$. Como se pode ver, após cerca de 1400 segundos, as curvas de extrações coincidem com a curva de referência, indicando bom desempenho do sistema de controle. O resultado do controle do teor de óleo dos sólidos, no teor de óleo do solvente, é apresentado na Figura VIII.3.4b. Vê-se que o teor do solvente acaba sendo indiretamente controlado.

As variações provocadas pelo sistema de controle na variável manipulada (velocidade

do solvente) são também apresentadas em VIII.3.4a e VIII.3.4b. Nestas Figuras pode-se perceber que atingido o período de lentas extrações, quando as manipulações são ineficazes, a velocidade de extração volta ao valor padrão (ou de referência) de $5E-04$ m/s.

Perturbação no solvente afluyente (Y0)

Apresenta-se na Figura VIII.3.5 o desempenho do controlador proporcional para o controle do perfil temporal do resíduo de óleo nos sólidos, após perturbações na concentração do solvente que entra no extrator, medindo-se o referido resíduo. A proximidade entre as curvas de extrações e a curva padrão, durante toda a extração, evidencia a boa performance do controle. Como no caso da perturbação em X0, a perturbação em Y0 leva o sistema de controle a manipular a velocidade de percolação do solvente até que o período de lentas taxas seja atingido.

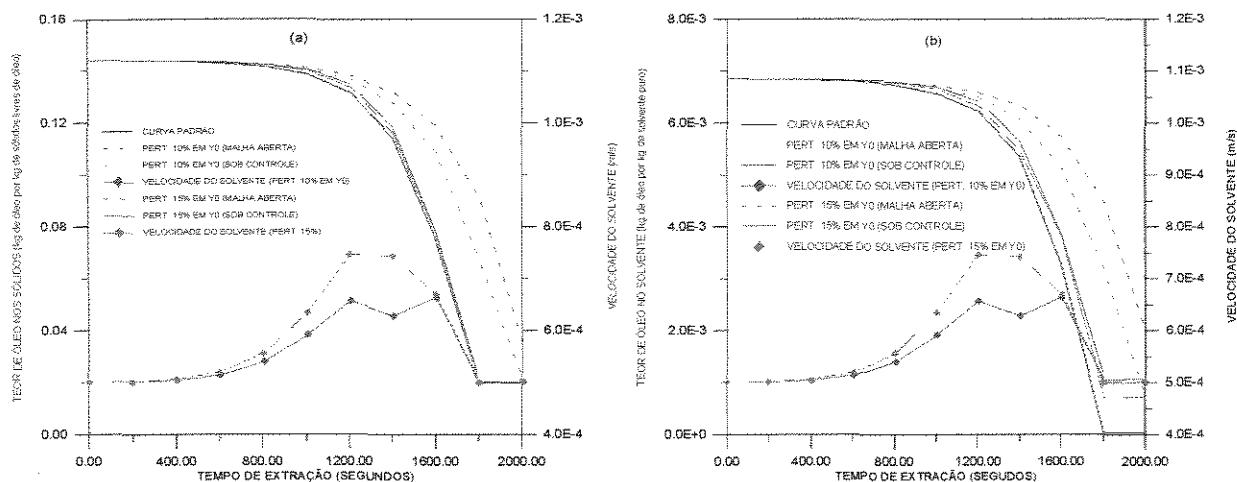


FIGURA VIII.3.5: Desempenho do controlador proporcional para o controle do perfil temporal do resíduo no material sólido após perturbações no teor do solvente que entra no extrator. O valores da variável manipulada (velocidade do solvente) são graficados ao longo do tempo. Em (a) a concentração dos sólidos é mostrada e, em (b), a concentração do solvente.

Perturbações simultâneas em X0 e Y0.

O desempenho da ação proporcional para o controle do perfil temporal do resíduo no material sólido, mensurando-o, é exibido na Figura VIII.3.6. É interessante observar como são mais intensas as manipulações para as perturbações ocorrendo simultaneamente em X0 e Y0 que para as perturbações isoladas em X0 e Y0 (Figura VIII.3.4 e Figura VIII.3.5, respectivamente).

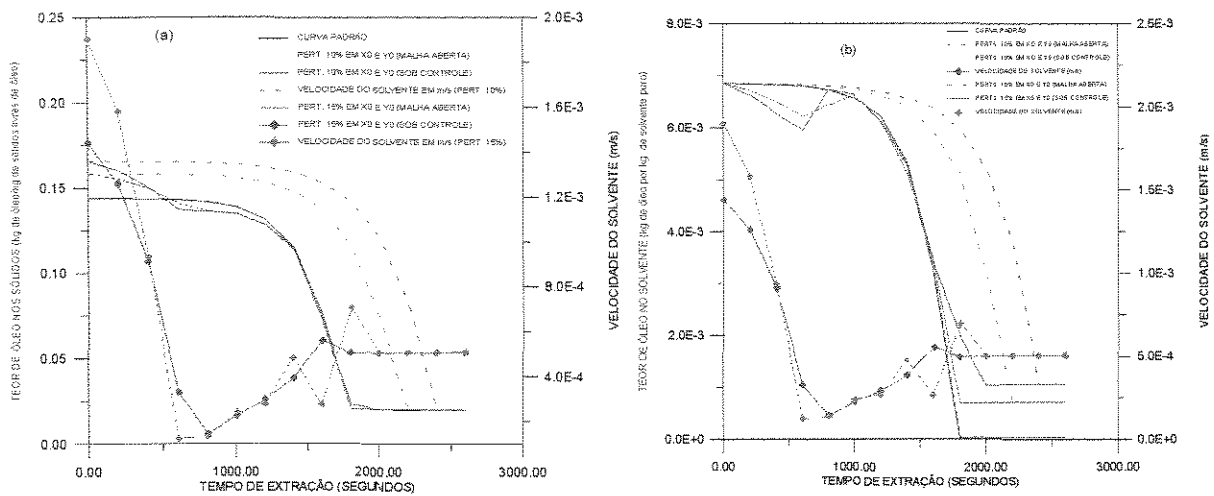


FIGURA VIII.3.6: Desempenho da ação proporcional de controle para o teor residual de óleo no material sólido ocorridas perturbações em X_0 e Y_0 . As manipulações na velocidade do solvente ao longo do tempo são contempladas. Em (a) mostra-se a concentração dos sólidos e em (b), a concentração do solvente quando do controle da concentração dos sólidos.

CONTROLE DO PERFIL TEMPORAL DO TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE

Perturbação no teor inicial dos sólidos (X_0)

O gráfico da Figura VIII.3.7 mostra o desempenho da ação proporcional para o controle do perfil temporal do teor de óleo no solvente, medindo-se esse teor, após perturbações no teor inicial do material sólido. A ação do sistema de controle é interrompida com a chegada do segundo período de extração, quando aumentos na velocidade do solvente são ineficazes para o controle da extração.

Perturbação no teor do solvente afluente (Y_0)

A performance da ação proporcional no controle do teor de óleo no solvente, ocorridas perturbações no teor do solvente na entrada do extrator é apresentada na Figura VIII.3.8 (mede-se o teor de óleo no solvente). O desempenho do sistema de controle é bom até que se alcança o segundo período de extração. Alcançado esse período, a perturbação em Y_0 faz com que não se tenha solvente puro, como no caso da extração padrão. O erro irrecuperável na concentração do solvente faz com que o controle mantenha sempre elevado o valor da velocidade do solvente, embora sem nenhum benefício para o controle da extração.

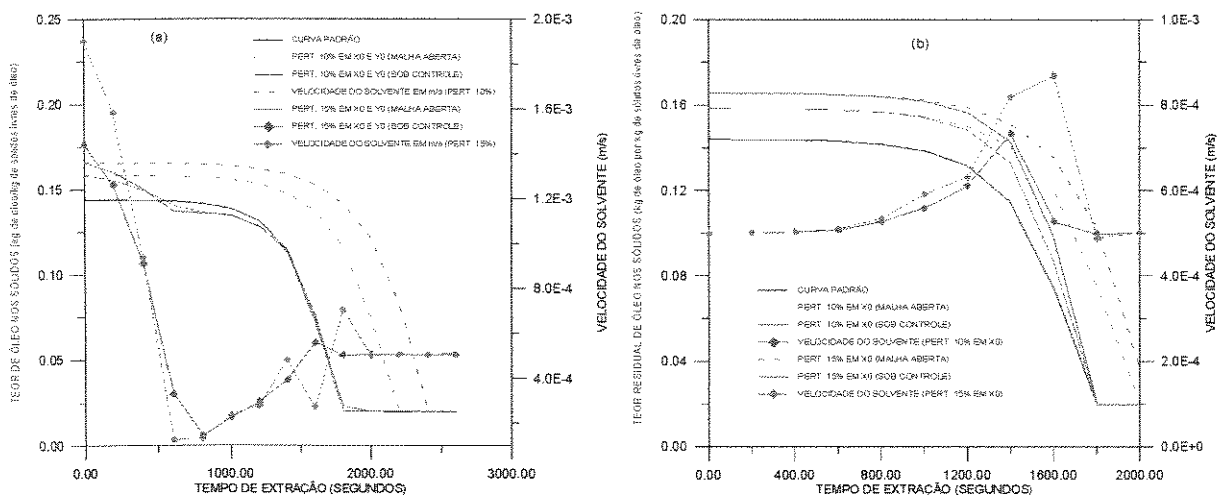


FIGURA VIII.3.7: Desempenho da ação proporcional de controle no controle do perfil temporal do teor de solvente após perturbações na concentração inicial do material sólido e velocidade do solvente ao longo do tempo. Em (a), mostra-se o perfil temporal da concentração de óleo no solvente e em (b) a o perfil temporal da concentração do material sólido.

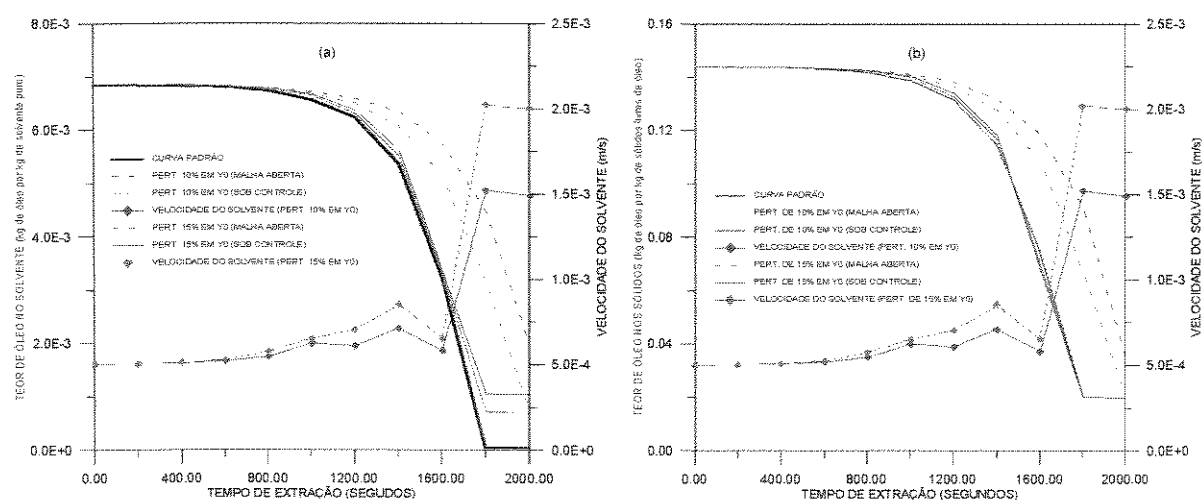


FIGURA VIII.3.8: Performance da ação proporcional para o controle do teor do solvente ocorridas perturbações no teor de óleo do solvente que entra no extrator. Tanto em (a), que mostra como varia o teor de óleo no solvente com o tempo, quanto em (b), que focaliza a concentração dos sólidos, mostra-se como a ação do controle altera a velocidade de percolação do solvente.

Perturbações no teor inicial de óleo nos sólidos e no teor do solvente à entrada do extrator

Na Figura VIII.3.9 mostra-se como a ação proporcional controla o teor de óleo no solvente, ocorridas perturbações em X0 e em Y0 (as medidas de concentrações são realizadas no meio fluido). Como no caso anterior, a perturbação em Y0 impede que se tenha solvente puro (ou quase puro), como ocorre para a extração padrão. De qualquer modo, tem-se as curvas de extração acompanhando a curva de referência por todo o primeiro período de

extração.

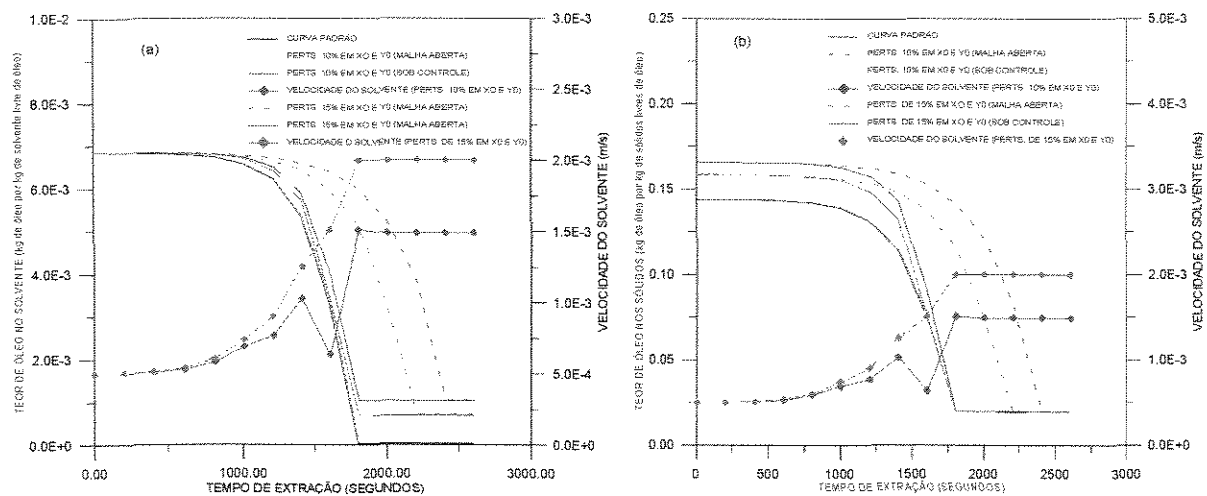


FIGURA VIII.3.9: Controle do perfil temporal do teor de óleo no solvente após perturbações simultâneas em X_0 e em Y_0 . As valores da velocidade do solvente a medida que sistema de controle atua são mostrados. Em (a) mostra-se a concentração do solvente e em (b), a concentração dos sólidos.

VIII.3.2 CONTROLE POR MATRIZ DINÂMICA (DMC)

Os desempenhos dos controladores por Matriz Dinâmica são analisados ao se controlar os perfis temporais (curva concentração em função do tempo numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator) para as concentrações de óleo nas fases sólida e fluida. As sintonias dos controladores são feitas para perturbações de 10%, sendo mostrada Apêndice B.

CONTROLE DO TEOR RESIDUAL DE ÓLEO NOS SÓLIDOS

Perturbação no teor inicial de óleo nos sólidos (X_0)

O desempenho do controlador DMC para o perfil temporal do teor de óleo nos sólidos é mostrado na Figura VIII.3.10a, juntamente com o resultado do controle para a fase sólida, na concentração do solvente, após perturbações de 10 e 15% no teor inicial de óleo no material sólido. Como se pode ver, não apenas o teor de óleo nos sólidos é controlado, mas também de forma indireta, o teor de óleo no solvente acaba sendo, e certo grau, controlado.

Nos gráficos da Figura VIII.3.10, o comportamento da velocidade de percolação do solvente, utilizada para o controle, é visto em função do tempo de extração. Atingido o segundo período de extração, os erros diminuem sensivelmente e a velocidade de extração volta ao seu valor padrão (ou de referência), afortunadamente, num momento em que as manipulações seriam, em acordo com a análise de efeitos, ineficazes, mesmo que o erro não

se tornasse diminuto.

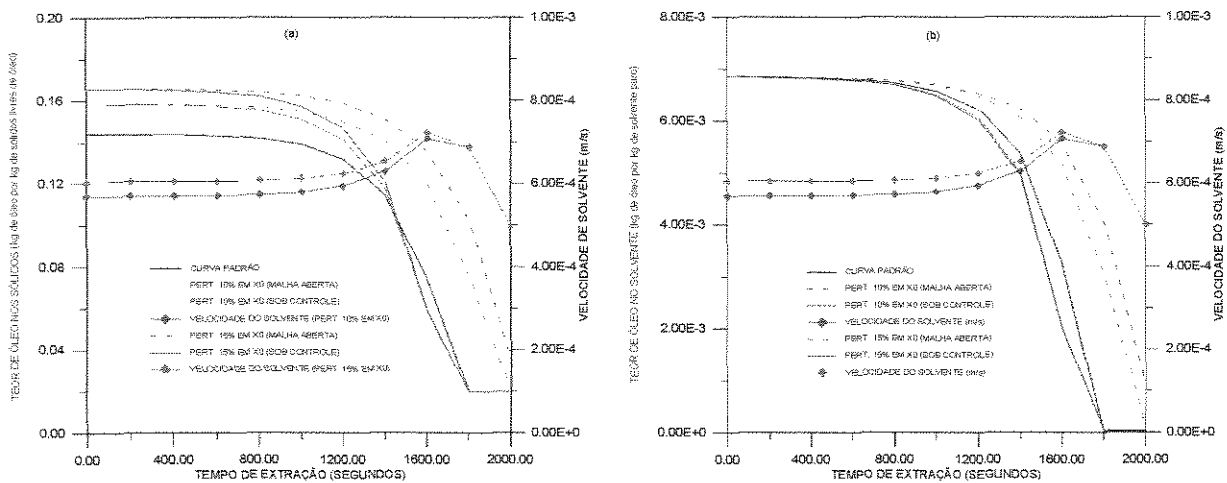


FIGURA VIII.3.10: Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor inicial de óleo dos sólidos, para leituras de concentrações feitas na fase sólida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo nos sólidos) e em (b) mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase sólida, na concentração da fase fluida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.

Perturbação no teor de óleo do solvente que aflui ao extrator

A Figura VIII.3.11a apresenta o desempenho do controle DMC para o teor de óleo no material sólido ocorridas perturbações no teor de óleo do solvente que entra no extrator. Como se pode verificar, o controlador faz com que a extração ocorra nas proximidades na curva de referência. Na Figura VIII.3.11b, a consequência do controle do teor residual de óleo nos sólidos no teor do solvente é focalizada. A concentração do solvente tende a acompanhar a dada pela curva de referência, por todo o primeiro período de extração. Atingido o segundo período, a perturbação do teor do solvente que entra pelo extrator impede que se tenha solvente puro (ou quase puro).

As manipulação realizadas pelo controlador são também mostradas nas Figuras VIII.3.11a e VIII.3.11b. Como se pode verificar, ao final do primeiro período de extração, a velocidade de percolação do solvente volta ao valor de referência, pois os erros tornam-se muito pequenos.

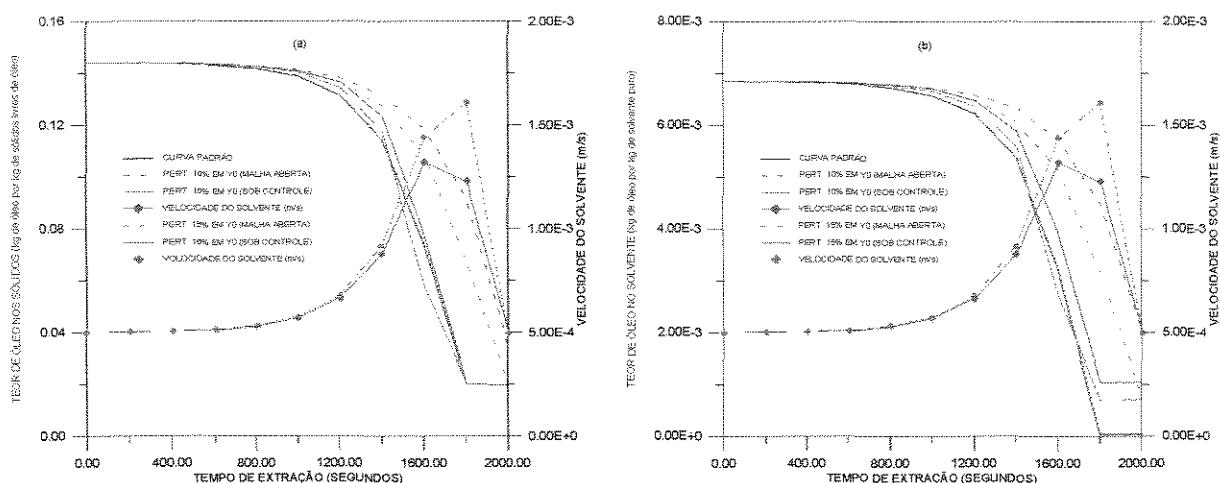


FIGURA VIII.3.11: Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor do solvente que afluí ao extrator, quando as leituras de concentrações são feitas na fase sólida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo nos sólidos) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase sólida, na concentração da fase fluida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.

Perturbações simultâneas no teor inicial de óleo dos sólidos e no teor do solvente que entra no extrator

Quando as perturbações no teor inicial de óleo nos sólidos e na concentração do solvente que entra no extrator são perturbadas, o desempenho do sistema de controle para o teor de óleo residual no material sólido é o apresentado na Figura VIII.3.12a. Na Figura VIII.3.12b, o efeito do controle do teor do resíduo no teor do solvente é exposto. Novamente, ao final do primeiro período de extração, o teor do solvente, ao contrário do que ocorre com a curva de referência (curva padrão), tem no mínimo a concentração de entrada.

As manipulações na velocidade de percolação do solvente executadas pelo controlador DMC são também contempladas nas Figuras VIII.3.12a e VIII.3.12b. Ao final do primeiro período, quando os erros medidos para o desvio tornam-se bastante pequenos, esta velocidade volta a assumir o valor padrão (inicial).

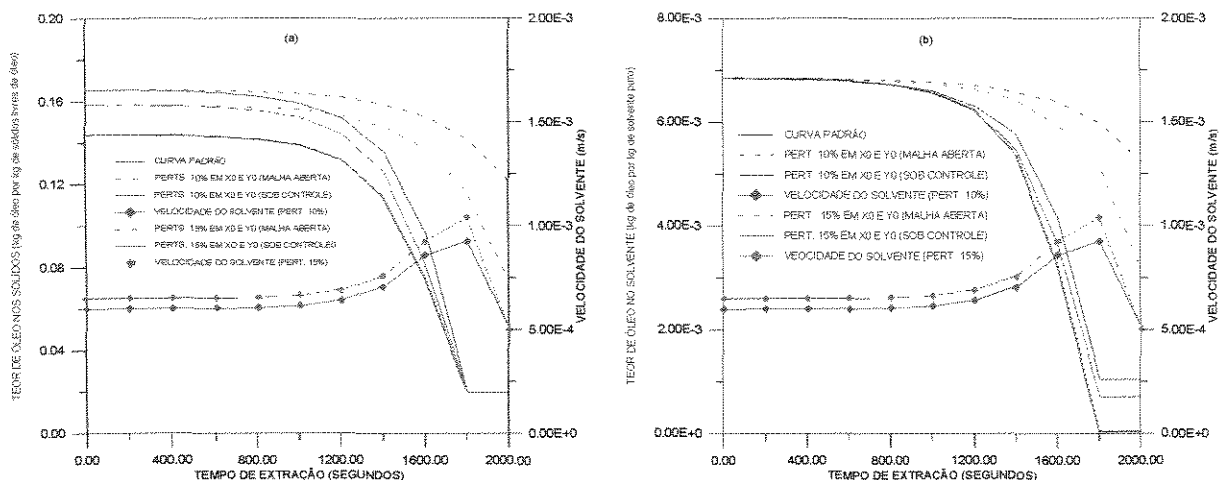


FIGURA VIII.3.12: Desempenho do controlador DMC frente à perturbações simultâneas no teor do solvente que afluí ao extrator e no teor inicial de óleo nos sólidos, quando as leituras de concentrações são feitas na fase sólida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo nos sólidos) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase sólida, na concentração da fase fluida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.

CONTROLE DO TEOR DE ÓLEO NO SOLVENTE

Perturbação no teor inicial de óleo nos sólidos

O desempenho do controlador DMC para o teor de óleo no solvente ocorridas perturbações no teor inicial de óleo nos sólidos é apresentado na Figura VIII.3.13a. Durante todo o período de extração, o perfil temporal de concentração do óleo na fase fluida aproxima-se bastante bem do perfil de referência (curva padrão), quando sob controle. O resultado do controle do teor de óleo da fase fluida, no teor de óleo da fase sólida é apresentado na Figura VIII.3.13b. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também contemplado nos gráficos da Figura supramencionada. Como pode ser visto, alcançado o segundo período de extração, a variável manipulada volta ao seu valor inicial utilizado na situação padrão (ou de referência).

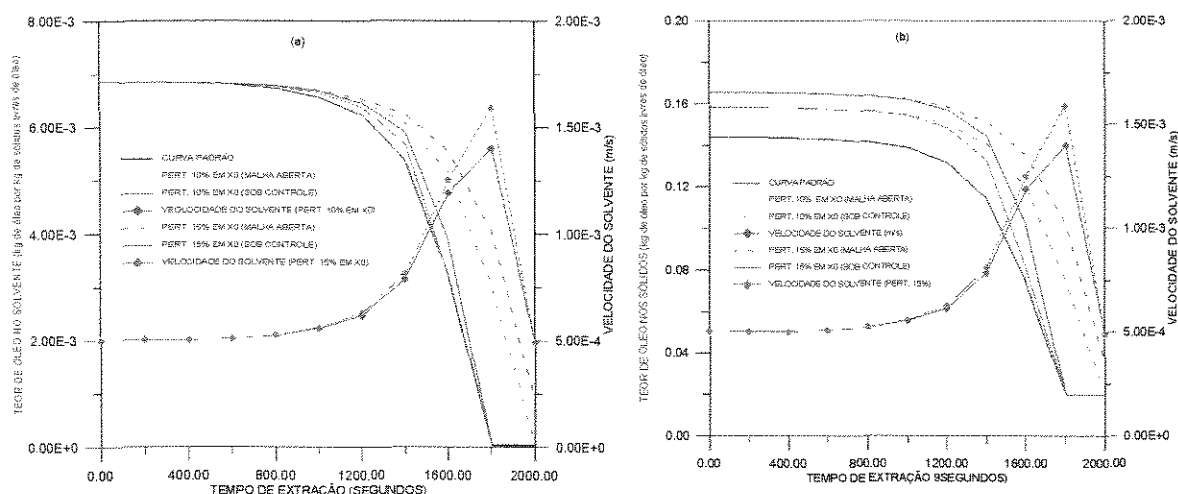


FIGURA VIII.3.13: Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor inicial de óleo dos sólidos, para leituras de concentrações feitas na fase fluida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo no solvente) e em (b) mostra-se o resultado do controle do teor de óleo na fase fluida, na concentração da fase sólida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.

Perturbação no teor de óleo do solvente que entra no extrator

Após perturbações no teor de óleo do solvente que chega à entrada do extrator, a simulação do processo extrativo mostra que as concentrações de óleo nas fases fluida e sólida reagem como expresso pelas curvas tracejadas, respectivamente, nas Figuras VIII.3.14a e VIII.3.14b. Submetendo-se o processo extrativo ao controle por matriz dinâmica (DMC), os perfis temporais das concentrações (curvas contínuas) passam a seguir bem mais de perto os perfis de referência (curvas contínuas em preto). Entretanto, em razão da perturbação no teor do solvente afluyente não se terá, ao contrário do que ocorre para a situação de referência, solvente quase puro quando a extração processa-se toda no segundo período de extração, para posições iguais e anteriores à que se mede as concentrações.

As manipulações executadas pelo controlador, durante o tempo de extração, na velocidade de percolação do solvente, são apresentadas também nas Figuras VIII.3.14a e VIII.3.14b. Como o sinal do erro no teor de óleo do solvente não cessa quando o segundo período de extração é alcançado, o controlador mantém, sem êxito, a velocidade do solvente em valores superiores ao da situação padrão.

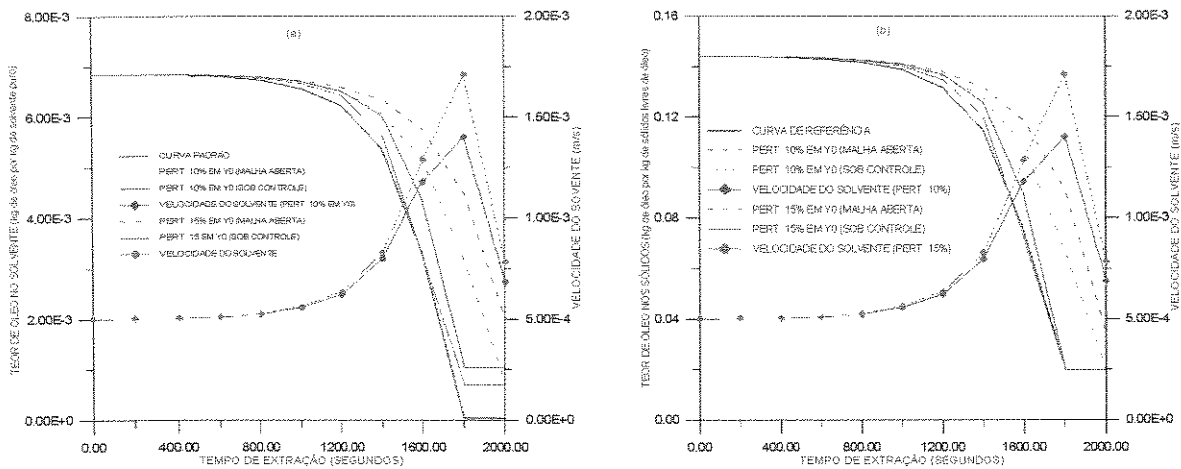


FIGURA VIII.3.14: Desempenho do controlador DMC frente à perturbações no teor do solvente que aflui ao extrator, quando as leituras de concentrações são feitas na fase fluida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo no solvente) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo da fase fluida, na concentração da fase sólida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L=1$.

Perturbações simultâneas no teor inicial de óleo dos sólidos e no teor de óleo do solvente afluente

O desempenho do controle DMC para a concentração do solvente após perturbações simultâneas no teor inicial de óleo dos sólidos e no teor de óleo do solvente que chega à entrada do extrator é mostrado na Figura VIII.3.15a. O resultado desse controle da concentração do solvente na concentração da fase sólida é mostrado na Figura VIII.3.15b. Como para o caso de perturbações isoladas na concentração do solvente que chega ao extrator, ao final do primeiro período de extração, o sistema de controle atua inutilmente no sentido de reduzir a concentração do meio fluido à concentração de referência.

As manipulações na velocidade de percolação do solvente (variável controlada) são também apresentadas nas Figuras VIII.3.15a e VIII.3.15b, nas quais se pode perceber que o valor de referência não é recuperado ao se atingir o segundo período de extração.

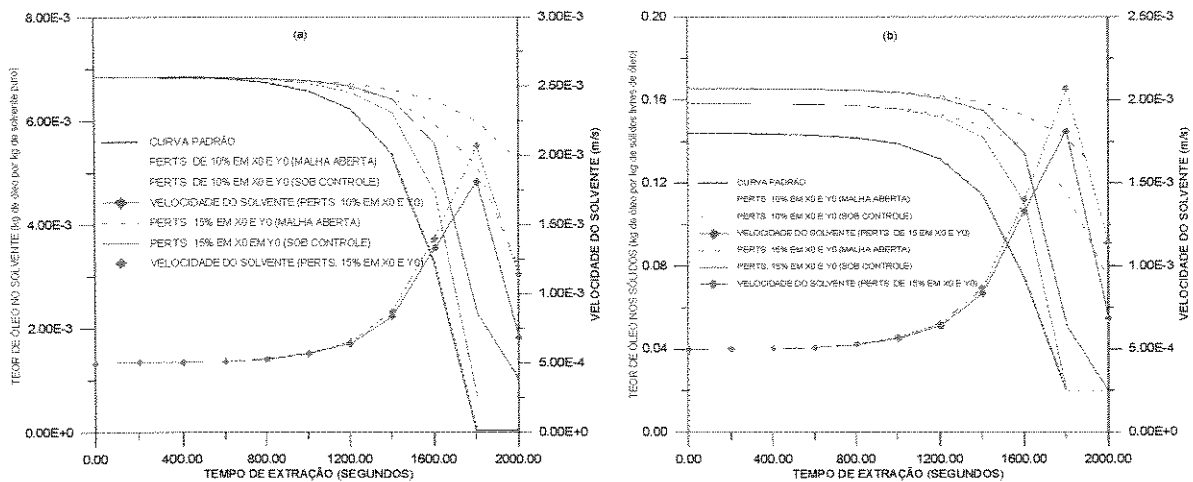


FIGURA VIII.3.15: Desempenho do controlador DMC frente à perturbações simultâneas no teor do solvente que afluí ao extrator e no teor inicial de óleo nos sólidos, quando as leituras de concentrações são feitas na fase fluida, numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator. Em (a) mostra-se a variável controlada (teor de óleo no solvente) e, em (b), mostra-se o resultado do controle do teor de óleo do solvente, na concentração da fase sólida. O comportamento da variável manipulada (velocidade de percolação do solvente) é também apresentado. O tempo de amostragem é de 200 segundos, $N = 11$, $R = 11$ e $L = 1$.

VIII.4. CONCLUSÕES

Tendo em vista a investigação do processo com dióxido de carbono supercrítico para a extração de óleos vegetais e, que a viabilidade deste processo alternativo está relacionada à possibilidade e à facilidade de se implementar estratégias de controle para o mesmo, pode-se dizer que:

- Métodos de medidas de concentrações, em tempo real para as fases (fundamentais para o sucesso de estratégias de controle, principalmente aquelas por retroalimentação) necessitem ainda ser devidamente implementados;
- Os controladores propostos neste trabalho, que se acredita pioneiro no que diz respeito à investigação de técnicas de controle para a extração de óleo por solvente, apresentaram bom desempenho;

Para o teor de umidade em meios sólidos porosos, Douglas et alii (1993) desenvolveram um aparato capaz de realizar medidas em tempo real. Acredita-se que o mesmo princípio possa ser aplicado para medidas de teores de óleo em tempo real.

Os controladores testados para o modelo de extrator aqui adotado, nesta investigação inicial, têm seus desempenhos sintetizados a seguir:

1. Controlador Clássico

O controle clássico (com ação proporcional) apresentou desempenho muito bom no controle dos perfis de concentrações de óleo em ambas as fases, após perturbações isoladas e simultâneas na concentração do solvente que chega ao extrator e na concentração inicial do material sólido, quando se executa medidas diretas da variável controlada. As adições das ações integral e derivativa não conseguiram melhorar o desempenho da ação proporcional isolada observando-se os índices IAE e ITAE de desempenho.

As análises da concentração de óleo numa das fases, ao se executar o controle da concentração da outra fase (por leituras nesta mesma fase), mostraram a possibilidade de se alcançar algum nível de controle na concentração de uma das fases, por leitura da concentração na outra fase. Este resultado é muito importante, pois abre a alternativa de se escolher o meio mais simples e menos dispendioso para se medir concentrações.

Intervalos de amostragem tão elevados quanto 200 segundos mostraram-se capazes de controlar o processo de extração, em termos das concentrações de óleo nas fases. Intervalos de amostragens inferiores a 100 segundos tendem a provocar oscilação na variável manipulada, principalmente nas regiões da curva de extração onde são máximos os erros para a solução numérica.

2. Controlador por matriz dinâmica (DMC)

O controlador por matriz dinâmica com modelo de convolução linear (DMC) conseguiu controlar o processo de extração. Seu desempenho, entretanto, mostrou-se inferior ao do controlador clássico proporcional. Três fatores contribuíram neste sentido:

- A dificuldade de se encontrar valores ótimos para os parâmetros desse controlador, dado o seu elevado número;
- A inadequação do modelo de convolução, aqui adotado, para a predição do processo extrativo, posto que os resultados das manipulações, na variável controlada, são dependentes do tempo. Ao início da extração, apenas, o modelo de predição é correto. Os efeitos das manipulações, por exemplo durante a passagem da frente de extração, são interpretados como se a extração estivesse em seu início;

Em outras palavras, pode-se dizer que o caráter transiente do processo extrativo faz com que os efeitos das perturbações não repitam um perfil pré-definido conforme se admite para um processo em estado estacionário (Luyben, 1990).

- Os elevados valores dos efeitos de interação entre as variáveis (seção VII.2.2). Estas interações fazem com os efeitos da variável manipulada, captados ao se gerar o modelo de

convolução, com a maioria das variáveis em seus níveis padrões (Tabela VII.2.1), sejam distintos daqueles que se dão após perturbações e manipulações em tais variáveis;

As variáveis do processo extrativo para as quais se observou os efeitos são importantes para operação sob condições isotérmicas e isobáricas. Nestas condições, o controlador clássico, com ação proporcional, tem desempenho muito bom, melhor até que o do DMC, para as políticas aqui propostas. Entretanto, operando-se o sistema sob condições nas quais, a temperatura e a pressão mudam (o que é mais provável, na prática), estratégias mais complexas de controle, capazes de lidar com múltiplas entradas e saídas (como a por Matriz dinâmica), serão necessárias.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES

Modelo de Extração por Solvente

Os trabalhos mais recentes, lidando com a extração a solvente de óleos vegetais, têm utilizado modelos adaptados de operações que não envolvem meios sólidos, tais como a absorção que envolve apenas fases fluidas. A presença do meio sólido poroso, no entanto, influi significativamente na transferência de massa de modo a deixar os parâmetros de transferência de massa desgastados de significação física. Entende-se que modelos mais apropriados para o processo de extração devam ser desenvolvidos para dar maior consistência e confiabilidade às análises de otimização, projeto e de controle aplicados à extração de óleos vegetais.

Solução do modelo de extração supercrítica

As simulações utilizando-se diferenças finitas para discretizar a derivada espacial e Runge-Kutta de quarta ordem para a integração no tempo mostraram-se bastante rígidas, em razão das diferenças nas magnitudes das variações do teor de óleo do solvente com a posição e com o tempo. Sugere-se que outros métodos de solução, menos rígidos, sejam testados para que se possa conseguir simulações, ao mesmo tempo, mais rápidas e mais precisas.

Análise de sensibilidade Paramétrica

1. Efeitos principais

As variáveis submetidas ao planejamento fatorial apresentaram elevados efeitos nos perfis temporais das concentrações de óleo nas fases, durante a passagem da frente de extração.

Analisando-se os efeitos, verificou-se que, durante a passagem da frente de extração, é possível o controle dos perfis de concentrações após perturbações na concentração inicial de óleo no material sólido e na concentração do solvente que chega ao extrator, por intermédio de manipulações na velocidade superficial do solvente.

A dimensão das partículas sólidas apresentou inversão no sinal do efeito, durante a passagem da frente. Característica que dificulta o controle dos perfis temporais de concentrações. A concentração do solvente, junto à entrada do extrator (influenciando o teor de óleo no solvente), e a dimensão das partículas (influenciando o teor de óleo nos sólidos)

foram as únicas variáveis com efeitos significativos após a passagem da frente. Como consequência tem-se que:

- Não é possível o controle do perfil de concentração nos sólidos ocorridas perturbações nas dimensões das partículas, manipulando-se a velocidade superficial. Durante a passagem da frente, pela inversão no sinal do efeito, e depois, no segundo período de extração, por ser nulo o efeito desta velocidade.
- Após perturbações na concentração de entrada do solvente, o controle só é possível por manipulação da velocidade de percolação, durante o primeiro período de extração. No segundo período, a velocidade tem efeito nulo na concentração de óleo do solvente.

Observou-se que a posição na qual os efeitos são medidos influi nos mesmos, sobretudo, na entrada do extrator, quando o efeito de resposta inversa para o diâmetro médio do material sólido, observado nas demais posições, desaparece.

A intensidade dos efeitos das variáveis mostrou tendência de aumento à medida que se afasta do ponto de entrada do extrator;

Para a posição na qual se executou a análise dos efeitos, a precisão da solução numérica por diferenças finitas (discretização da derivada espacial) e Runge-Kutta de quarta ordem (para a integração no tempo), na determinação da concentração de óleo do material sólido mostrou erros máximos inferiores a 2,5% para um incremento de 0,001 metros no comprimento axial e 0,1 segundos no tempo.

Para a concentração do solvente não se alcançou boa precisão durante todo o tempo de extração. Em particular, ao final do primeiro período, os erros tornam-se elevados. Apesar de a precisão ser boa para a maior parte do tempo de extração, é preciso bastante cautela nas análises dos perfis temporais de concentração e dos efeitos para o teor de óleo no solvente.

2. Efeitos de Interação entre as variáveis

Os efeitos de interação entre as variáveis foram apresentados desde a Figura VII.2.6a até a Figura VII.2.11a. Estes efeitos apresentaram valores bastante significativos, refletindo o momento pelo qual passava o processo extrativo. Por estarem as políticas de controle, aqui adotadas, baseadas no tempo de extração, os efeitos de interação prejudicaram os desempenhos das estratégias de controle, especialmente a preditiva por matriz dinâmica (DMC).

Controle do processo de extração

1. Controle Clássico

O controle clássico (com ação proporcional) apresentou desempenho muito bom no controle dos perfis de concentrações de óleo em ambas as fases, para as malhas de controle aqui propostas. As adições das ações integral e derivativa não conseguiram melhorar o desempenho da ação proporcional isolada, observando-se os índices IAE e ITAE de desempenho.

Verificou-se a possibilidade de se alcançar algum nível de controle na concentração de uma das fases, por leitura da concentração na outra fase. Este resultado é muito importante, pois permite a escolha do meio mais simples e menos dispendioso para se medir concentrações.

Intervalos de amostragem tão elevados quanto 200 segundos mostraram-se capazes de controlar o processo de extração, em termos das concentrações de óleo nas fases. Intervalos de amostragem inferiores a 100 segundos tendem a provocar oscilação na variável manipulada, principalmente nas regiões da curva de extração onde são máximos os erros para a solução numérica.

2. Controle por matriz dinâmica (DMC)

O controlador por matriz dinâmica (DMC) conseguiu controlar o processo de extração. Entretanto, alguns fatores influíram no sentido de deixá-lo com desempenho inferior àquele do controlador clássico proporcional. São estes fatores:

- A dificuldade de se encontrar valores ótimos para os parâmetros desse controlador, dado o seu elevado número;
- A inadequação do modelo de convolução, aqui adotado, para a predição do processo extrativo, posto que o resultado das manipulações, na variável controlada, são dependentes do tempo. Ao início da extração, apenas, o modelo de predição é correto. Os efeitos das manipulações, por exemplo durante a passagem da frente de extração, são interpretados como se a extração estivesse novamente se iniciando;
- Os elevados valores dos efeitos de interação entre as variáveis (seção VII.2.2). Estas interações fazem com que os efeitos da variável manipulada, captados ao se gerar o modelo de convolução com a maioria das variáveis em seus níveis padrões (Tabela VII.2.1), sejam distintos daqueles que se dão após perturbações e manipulações em tais variáveis;

As variáveis do processo extrativo para as quais se observou os efeitos são importantes para operação sob condições isotérmicas e isobáricas. Nestas condições, o controlador clássico, com ação proporcional, tem desempenho muito bom, melhor até que o do DMC, para as políticas aqui propostas. Entretanto, operando-se o sistema sob condições nas quais, a temperatura e a pressão mudam (o que é mais provável, na prática), estratégias mais complexas de controle, capazes de lidar com múltiplas entradas e saídas (como a por Matriz dinâmica), serão necessárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIR, C. W. & SNYDER, H. E. Electron Microscopy of Soybean Lipid Bodies. *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society*, v. 57, p. 279-282, september 1980.
- BARRET, L. W. , SPERLING, L. H. and MURPHY, C. J. Naturally Functionalized Triglyceride Oils in Interpenetrating Polymer Networks, *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , VOL. 70 (5), 532-534, 1993.
- BECKER, K.W. Curent Trends in Meal Dessolventizing, *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , 60(2): 168A-171A, 1983.
- BERENS, A. R. , HUVARD, G. S. , KORSMEYER, R. W. and KUNG, F. W. Aplication of Compressed Carbon Dioxide in the Incorporation of Additives into Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, 1992, 231-242.
- BILLMEYER Jr, F. W. *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons, Singapore, 1984, 578p.
- BOLING, F. Energy and Efficiency in the Solvent Plant. *OIL MILL GAZETER*, march- 1982, p. 42-45.
- BREDESON, D. K. Mechanical Oil Extraction. *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , v. 60, n. 2, p. 211-213,february, 1983.
- BRUNS, R. E. , NETO, B. B. & SCARMINIO, I. S. Otimização e Planejamento de Experimentos. Material para curso de Planejamento Experimental, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.
- CALVO, L. & COCERO, M. J. Sunflower Oil Obtention by Quasi-Isobaric Supercritical Fluid Extraction with CO₂ - Ethanol (10%). *Proceedings of The First European Congress on Chemical Engineering*, v. 4, p. 3025-3028, may 4-7, 1997.
- CARRAHER Jr, C. E. *Polyner Chemistry*, Marcel Dekker, Fourth Edition, USA, 1996, 688p.
- CHIEN, J.T. , HOFF, J.E. , LEE, M. J. , LIN, H.M. , CHEN, Y.J. 7 CHEN, L.F. ,(1990) "Oil Extraction of Ground Corn with Ethanol", *The Chemical Engineering Journal*, volume 49, pg. B102-B113.
- DADA, S. Energy Conservation in Solvent Extraction. *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society*, v. 60, n. 2, p. 409-416, february, 1983.

- DAHLKE, B. , HELLBARDT, S. , PAETOW, M. and ZECH, W. H. , Polyhidroxy Fatty Acids and Their Derivatives from Plant Oils, *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , vol. 72 (3), 349-353, 1995.
- DEVIA, N. , MANSON, J.A. , SPERLING, L. H. and CONDE, A., Simultaneous Interpenetrating Networks Based on Castor oil Elastomers and Polystyrene. 2. Synthesis and Systems Characteristics, *Macromolecules*, vol. 12 (3), 360-369, 1979.
- DOUGLAS, J.M. Conceptual Design of Chemical Process, McGraw-Hill, 1988.
- DOUGLAS, P. L., SULLIVAN, G. R. & WHALEY, M. G., Automatic Moisture Control of Soybean Meal Dryers, *Oil Mill Gazetteer*, may de 1993, 34-42.
- DIXON, D. J. , JONHSTON, K. P. and BODMEIR, R. A. Polymeric Material Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent, *AIChE Journal*, vol. 39 (1), 127-139, 1993.
- ERHAN, S. Z. and BAGBY, M. O. Polymerization of Vegetable Oils and Their uses in Printing Inks, *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , VOL. 71 (11), 1223-1226, 1994.
- ERHAN, S. M. and KLEIMAN, R. Vulcanized Meadowfoam Oil, *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , VOL. 67 (10), 670-674, 1990.
- ERICKSON, D.R. ET ALII. *Handbook of soybean utilization*, AOCS, quarta edição, 1987.
- FISHER, T. G. *Batch Control Systems Design, Applications and Implementation*. ISA, 1990, 390p.
- FLORIN, G. & BORTESCH, H.R. Processing of Oilseeds using Fluidbed Technology, *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , 60(2): 145A-149A, 1983.
- FORTES, I. C. P. and BAUGH, P. J. Study of calcium soap pyrolysates derived from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M.). Derivatization and analysis by GC/MS and CI-MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 29, 153-167, 1994.
- FRIEDRICH, J. P. , LIST, G. R. & HEAKIN, A. J. Petroleum-Free Extraction of Oil from Soybeans. *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society* , v. 59, n. 7, p.288-292, july 1982.

- GALAEV, I. Y. , GUPTA, M. N. and MATTIASSON, B. Use smart polymers for bioseparations, *CHEMETECH*, vol. 26 (12), December 1996, 19-25.
- HOLLAND, C. D. & LIAPS, A. I. *Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems*, McGraw-Hill Book Company, 1983, 475p.
- JOHSON, L. A. & LUSAS, E. W. Comparision od Alternative Solvents for Oils Extraction. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society* , v. 60, n. 2, p.229-242, february, 1983.
- KARNOFSKY, G. "The Theory of Solvent Extraction", *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society* , 1949, volume 26, pg. 564-569.
- KARNOFSKY, G. "Design of Oilseed Extractors. I. Oil Extraction", *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society* , 1986, volume 63, número 8, pg. 1011-1013.
- KARNOFSKY, G. (1987) "Design of Oilseed Extractors. I. Oil Extraction (Suplement) ", *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society* , volume 64, número 11, pg. 1533-1536.
- KHAN, G. R. and SCHEINMANN, F. Some Recent Advances in Physical Methods for Analysis and Xharacterization of Polyunsaturated Fatty Acids, *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, vol. 15, pg. 343-367.
- KING, M. B. & BOTT T. R. "Extraction of Natural Products using Near-Critical Solvents", Blackie Academic & Professional, first edition, 1993, 324p..
- KUK, M. S. & HRON, R. J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed. *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society* , v. 71, n. 12, p. 1353-1356.
- KWONG, W. H. Otimização de Plantas Industriais Complexas. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1992, 289p., Tese (Doutorado).
- LOURENÇO, M. Macaúba, *Globo Rural*, No. 129, 1996, 62-65.
- LUYBEN, W. L. Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers, McGraw-Hill, second edition, 1990, 725p.
- MAJUMDAR, G. C., SAMANTA, A. N. & SENGUPTA, S. P. , Modeling Solvent Extraction of Vegetable Oil in a Packed Bed, *JAOCS*, vol. 72 (9), 1995, 971-979.
- McHUGH and KRUKONIS *Supercritical Fluid Extraction*, first ediction, Butterworth, Boston, 1986.

- MITCHELL, A. R. & GRIFFITHS, D. F. *The Finite difference Method in Partial Differential Equations*, John Wiley & Sons, 1987, 272p.
- NAYAK, P. , MISHRA, D. K. , PARIDA, D. , SAHOO, K. C. , NANDA, M., LENKA, S. and NAYAK, P. L. Polymers from Renewable Resources. IX. Interpenetrating Polymer Networks Based on Castor Oil Polyurethane Poly (hydroxyethyl methacrylate): Synthesis, Chemical, Thermal, and Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63 (5), 671-679, 1997.
- NIEH, C. D. & SNYDER, H. E. Solvent Extraction of Oil from Soybean Flour I - Extraction rate, a Countercurrent Extraction System, and Oil Quality. *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society* , , v. 68, n. 4, p. 246-249, april 1991.
- NIEH, C. D. and SNYDER, H. E. Solvent Extraction of Oil from Soybean Flour. II. Pilot Plant and Two-Solvent Extractions, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, VOL. 68(4), 250-253, 1991.
- OOI, C. K. , BHASKAR A , YENER, M. S. , TUAN, D. Q. , HSU, J. & RIZVI, S. S. H. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, vol. 73 (2), 1996, 233-237.
- OTHMER, D. F. & AGARWAL, J. C. Extraction of Soybeans: Theory and Mechanism. *Chemical Engineering Progress*, v. 51, n. 8, p. 372-378, august 1955.
- OTHMER, D. F. & JAATINEN, W. A. Extraction of Soybeans. *Industrial and Engineering Chemistry*. , v. 51, n. 4, p. 543-546, april 1959.
- PEIXOTO, A. R. *Plantas oleaginosas arbóreas*, Livraria Nobel, São Paulo, 1973, 282p.
- PORTER, R. S. Smart Polymers - A Brief Review, *Plastics Engineering*, vol. 50 (5), 1994, 67-68.
- POWERS, P. O. Heat Bodying of Drying Oils, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, vol. 27, 1950, 468-472.
- REVERCHON E. , Supercritical fluid extraction of essential oils ans related products, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 10, No. 1,1997, 1-37.

- REVERCHON, E. & OSSÉO, L. S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, v. 71, n. 9, p. 1007-1012.
- REZENDE, D. F. & MACIEL FILHO, R. , The Supercritical Extraction Process for Oilseeds: Features, Limitations and Potentialities, *Proceedings of The First European Congress on Chemical Engineering (ECCE-1)*, Florence, Italy May 4-7, 1997., 1453-1458.
- ROCHA FILHO, G. N. , BRODZKI, D. and DJÉGA-MARIADASSOU, Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils, *Fuel*, vol. 72 (4), 543-549, 1993.
- SABIN, P. , BENJELLOUN-MLAYAH, B. and DELMAS, M. Offset Printing Based on Rapeseed and Sunflower Oil. Part I: Synthesis and Characterization of Rapessed oil- and Sunflower Oil-Modified Alkyd Resins, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, VOL. 74 (5), 481-489, 1997.
- SAVAGE, P. E. , GOPALAN, S. , MIZAN, T. I. , MARTINO, C. J. and BROCK, E. E. , Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals, *AIChE Journal*, 1995,41: 7, 1723-1778.
- SCHOLSKY, K. M. Polymerization Reactions at High Pressure and Supercritical Conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 1993, 6, 103-127.
- SEBORG, D. E. , EDGAR, T. F. & MELLICHAMP, D.A., Process Dynamics and Control, John Wiley & Sons, 1989, 717p.
- SHUMACHER, H. Ultimate Energy Possibilities in Conventional Solvent Extraction. *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, v. 60, n. 2, p. 417-419, february, 1983.
- SNYDER, H. E.; KWON, T. W. *Soybean Utilization*, first ediction, AVI, 1987.
- SOVOVÁ, H., Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ - I. Modelling of Extraction Curves, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, 1994, vol. 49, No. 3, 409-414.
- SOVOVÁ, H., KUCERA, J. & JEZ, J. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO₂ - II. Extraction of Grape Oill, *JAOCS*, 1994, vol. 49, No. 3, 415-420.

- SPERLING, L. H. , MANSON, J. A. Interpenetrating Polymer Networks from Triglyceride Oils Containing Special Functional Groups: A Brief Review, *JAOCS: Journal Of American Oil Chemists Society*, vol. 60 (11), 1887-1892, 1983.
- TRAYBAL, R. E. , *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, 3^o Edition, 1981, 784 p.
- WATKINS, J. J. , McCARTHY, T. J. Polymerization in Supercritical Fluid-Swollen Polymers: A New Route to Polymer Blends, *Macromolecules*, vol. 27, 4845-4847, 1994.
- WELTY, J. R., WICKS, C. E. & WILSON, R. E., *Fundamental of Momentum, Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, third edition, 1984, 803p.
- WHITCOMBE, M. J. , ALEXANDER, C. and VUFSON, E. N. Smart Polymers for the food industry, *Trends in Food Science and Technology*, vol. 8 (5), 1997, 140-145.
- YENWO, G. M. , MANSON, J. A. , PULIDO, J. , SPERLING, L.H. , CONDE, A. and DEVIA, N. Castor-Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks: Synthesis and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 21, 1531-1541, 1977.
- YEONG-TARNG SHEH, JAN-HON SU, GURUSAMY MANIVANNAN, PAUL H. C. LEE, SAMUEL P. SAWAN and W.DALE SPALL, Interations of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers. I. Crystalline Polymers, *Journal of Applied Polymers Science*, vol. 59, 695-705, 1996.
- YEONG-TARNG SHEH, JAN-HON SU, GURUSAMY MANIVANNAN, PAUL H. C. LEE, SAMUEL P. SAWAN and W.DALE SPALL, Interations of Supercritical Carbon Dioxide with Polymers.II. Amorfous Polymers, *Journal of Applied Polymers Science*, vol. 59, 707-717, (1996).
- ZHANG, L. and DING, H. Study on the Properties, Morphology, and Applications of Cator Oil Polyurethane - Poly (methyl methacrylate) IPNs, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 64 (7), 1393-1401, 1997.

ZHANG, Y. , GANGWANI, K. K. and LEMERT, R. M. Sorption and swelling of copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 11, 115-134, 1997.

APÊNDICE A

ADAPTAÇÕES DO MODELO DE EXTRAÇÃO PARA SOLUÇÃO NUMÉRICA

O modelo de extração supercrítica com dióxido de carbono, aqui utilizado, está baseado no apresentado por Sovová et alii (1994), para a extração de óleo de sementes de uva. Várias adaptações foram necessárias para que se pudesse simular as influências das dimensões das partículas sólidas nos parâmetros do modelo.

A.1. VALORES NUMÉRICOS PARA OS PARÂMETROS DO MODELO DE EXTRAÇÃO

A formulação de Sovová determina valores numéricos para os parâmetros por meio de otimização com resultados experimentais da extração de sementes de uva submetidas à pressão de 280 ± 2 bar e à temperatura de $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A otimização paramétrica se faz nas variáveis F, S e x_k , sendo que F e S são dados respectivamente pelas expressões abaixo:

$$F = \frac{k_f a_0 \rho}{(1-\varepsilon)\rho_s} \quad (\text{A.1})$$

$$S = \frac{k_f a_0}{(1-\varepsilon)} \quad (\text{A.2})$$

A tabela abaixo apresenta resultados para simulações nas quais avalia-se o efeito da distribuição granulométrica do material.

Diâmetro da Peneira (mm)/fração mássica (%)							$a_0/(1-\varepsilon)$ (m^{-1})	X_k	$F \cdot 10^{-2}$ (s^{-1})	$S \cdot 10^5$ (s^{-1})
G	1	0,71	0,4	0,2	0,08	0,0				
1	58,4	12,5	18,4	7,6	2,9	0,2	9400	0,098	5	0,97
2	36,7	21,6	26,0	10,1	4,3	1,3	12000	0,087	4,7	0,97
3	0,7	8,4	52,7	20,2	10,6	7,4	26100	0,039	8,3	1,6
4	0,9	3,6	38,5	32,6	14,4	10,0	33500	0,020	11,7	2,2

TABELA A.1: Efeito da distribuição granulométrica em parâmetros do modelo (adaptado de Sovová, 1994 – II).

Para que o coeficiente de transferência de massa ($k_s a_0$) seja expresso em termos da velocidade superficial do solvente através do leito, Sovová (1994 – II) supõe uma expressão para o parâmetro F do tipo:

$$F = c_1(X_k) U^{0,54} \quad (\text{A.3})$$

Onde $c_1(X_k)$ assume valores constantes numa dada faixa de granulometria.

A partir das expressões (1) e (3) chega-se a:

$$k_f a_0 = c_1(X_k) (1 - \varepsilon) \frac{\rho_s}{\rho_f} \varepsilon^{0,54} \left(\frac{U}{\varepsilon} \right)^{0,54} \quad (\text{A.4})$$

Admitiu-se que a velocidade de percolação utilizada por Sovová (1994 – II) para a construção da Tabela A.1 tenha sido a mesma e com valor de $6,8 \cdot 10^{-4}$ (m/s), obtido pela expressão (A.3), sendo dado que para a distribuição de granulometria 4 (Tabela A.1), a constante $c_1(X_k)$ vale 6,0 (Sovová, 1994 – II). Com esse valor de velocidade determinou-se constantes $c_1(X_k)$ para cada uma das faixas granulométricas. A Tabela A.2 fornece o valor das referidas constantes, em função do parâmetro X_k , e do diâmetro médio (D_p) calculado com base nas distribuições apresentadas na Tabela A.1.

G	1	2	3	4
$C_1(X_k)$	2,56	2,41	4,26	6,0
X_k	0,098	0,087	0,039	0,002
D_p (mm)	0,76	0,65	0,33	0,27

Tabela A.2: Valores da constante c_1 (expressão 3) na função do parâmetro X_k e do diâmetro médio do material sólido.

Por regressão polinomial encontrou-se a seguinte expressão relacionando a constante c_1 ao parâmetro X_k :

$$C_1(X_k) = 6,149 - 59,089X_k + 213,306X_k^2 \quad (\text{A.5})$$

Do mesmo modo, o parâmetro X_k é relacionado com o diâmetro médio do material sólido de acordo com a expressão abaixo:

$$X_k = -0,1427 + 894,972D_p - 1,2608 \cdot 10^6 D_p^2 + 6,5779 \cdot 10^8 D_p^3 \quad (\text{A.6})$$

A introdução da expressão (A.6) em (A.5) e desta em (A.4) permite cálculos do coeficiente de transferência de massa, para o primeiro período de extração, em função do diâmetro médio do material sólido e da velocidade superficial do solvente através do leito.

O coeficiente de transferência de massa para o segundo período é suposto independente da velocidade superficial do solvente. O parâmetro S (Tabela A.1), por regressão polinomial, é relacionado ao parâmetro X_k de acordo com a expressão abaixo:

$$S = 3,018 \cdot 10^{-5} - 4,360 \cdot 10^{-4} X_k + 2,6 \cdot 10^{-3} X_k^2 \quad (\text{A.7})$$

A substituição da expressão (A.7) em (A.2) fornece o valor do coeficiente de transferência de massa para o segundo período de extração em função do diâmetro médio do material sólido que se extrai. Sovová (1994 – II) mantém a porosidade, durante seus experimentos e simulações, num valor constante ($\epsilon = 0.33$). A densidade do dióxido de carbono nas condições de temperatura e pressão dos experimentos é de 899 Kg/m^3 , conferindo ao mesmo o poder de solubilizar $0,00685 \text{ kg}$ de óleo de semente de uva em cada quilograma. O material sólido tem densidade “bulk” de 730 kg/m^3 ($((1-\epsilon)\rho_s=730)$).

Durante seus experimentos, Sovová (1994 – II) fez corridas em dois extratores com volumes de 12 e 150 ml cujos diâmetros internos eram de respectivamente $8,0$ e $33,0$ milímetros, proporcionando comprimentos de $23,87$ e $17,54 \text{ cm}$ para estes extratores. A vazão era mantida constante durante as corridas, sendo a velocidade alterada manipulando-se a quantidade de material a ser extraído. Com a utilização de esferas de vidro ao início e ao final do extrator, para melhor distribuição do solvente, e com a variação da massa no interior do extrator, o comprimento útil torna-se menor e ainda variável.

APÊNDICE B

SINTONIA DOS CONTROLADORES

Para que se pudesse observar os desempenhos de controladores clássico proporcional e DMC (controle por matriz dinâmica), realizou-se a sintonia desses controladores numa posição 0,05 metros distante da entrada do extrator.

Adotou-se como critérios de desempenho os índices IAE (*Integral of the absolut error*) e ITAE (*Integral of the time weighted absolut error*) dadas respectivamente pelas expressões (B.1a) e (B.1b) abaixo:

$$IAE = \int_0^t |e(t)| dt \quad (B.1a)$$

$$ITAE = \int_0^t t |e(t)| dt \quad (B.1b)$$

onde “t” é o tempo e “e(t)” é o erro em função do tempo.

As expressões (B.1a) e (B.1b) adaptadas para solução numérica pela integral do trapézio tomam as seguintes formas:

$$IAE = \sum \left[|e(t_i)| + |e(t_{i-1})| \right] \Delta t_{\text{amost}} / 2 \quad (B.2a)$$

$$ITAE = \sum \left\{ \left[t_i |e(t_i)| + t_{i-1} |e(t_{i-1})| \right] \Delta t_{\text{amst}} / 2 \right\} \quad (B.2b)$$

onde Δt_{amost} é o intervalo de amostragem. Os erros $e(t_i)$ e $e(t_{i-1})$ são os erros observados nos tempos consecutivos de amostragem t_{i-1} e t_i , respectivamente.

CONTROLE DOS PERFIS TEMPORAIS DOS TEORES DE ÓLEO NO MATERIAL SÓLIDO E NO SOLVENTE

Controle Proporcional

A sintonia dos controladores proporcionais se fez estimando-se valores para a constante proporcional (k_c) e observando-se os valores dos índices de desempenho ITAE e IAE. A posição na qual são medidas as concentrações é de 0,05 m e o tempo final de extração é de 2000 segundos.

Nas Tabelas B.1a, B.1b e B.1c abaixo, mostra-se valores das referidas constantes e índices para o controle do teor residual de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbações isoladas de 10% na concentração inicial de óleo nos sólidos (B.1a), na concentração do solvente que entra no extrator (B.1b) e simultâneas de 10% em ambas estas concentrações (B.1c).

$\Delta t_{AMOST. (S)}$	20	50	100	200	500
k_C	0,006	0,006	0,006	0,0055	0,0055
IAE	17,553	17,728	17,886		17,290
ITAE	11609,9	11655,0	11954,9	11860,4	10563,9

TABELA B.1a: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração inicial de óleo nos sólidos.

$\Delta t_{AMOST. (S)}$	20	50	100	200	500
k_C	0,30	0,30	0,10	0,075	0,10
IAE	0,434	0,627	1,054	1,596	1,222
ITAE	559,1	857,4	1302,1	2034,9	1395,9

TABELA B.1b: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator.

$\Delta t_{AMOST. (S)}$	20	50	100	200	500
k_C	0,20	0,15	0,08	0,065	0,065
IAE	3,4101	4,500	7,321	8,675	13,089
ITAE	1406,1	2181,3	3668,1	4531,0	10788,4

TABELA B.1c: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbação simultânea de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator e no teor de óleo inicial dos sólidos.

Nas Tabelas B.2a, B.2b e B.2c que se seguem, mostra-se valores das constantes de ação proporcional e dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo no solvente que entra pelo extrator, em função do tempo de amostragem, após perturbações isoladas de 10% na concentração inicial de óleo nos sólidos (B.2a), na concentração do

solvente que entra no extrator (B.2b) e simultâneas de 10% em ambas estas concentrações (B.2c).

$\Delta t_{\text{amost. (s)}}$	20	50	100	200	500
k_C	0,70	0,65	0,60	0,80	2,0
IAE	0,175	0,179	0,172	0,118	0,442
ITAE	250,9	253,3	234,3	148,3	695,5

TABELA B.2a: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo no solvente, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos.

$\Delta t_{\text{amost. (s)}}$	20	50	100	200	500
k_C	1,90	2,00	1,40	1,55	1,80
IAE	0,369	0,402	0,275	0,276	0,249
ITAE	591,8	662,3	461,0	461,3	428,9

FIGURA B.2b: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo no solvente, em função do tempo de amostragem, após perturbação de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator.

$\Delta t_{\text{amost. (s)}}$	20	50	100	200	500
k_C	2,2	2,0	2,1	1,5	2,3
IAE	0,426	0,414	0,486	0,366	0,317
ITAE	675,1	676,4	789,6	581,8	515,0

FIGURA B.2c: Valores dos índices de desempenho IAE e ITAE para o controle do teor de óleo no solvente, em função do tempo de amostragem, após perturbações simultâneas de 10% na concentração do solvente que entra pelo extrator e no teor inicial de óleo nos sólidos.

Controle por Matriz Dinâmica

Em razão do elevado número de parâmetros para o controlador DMC, realizou-se uma sintonia sem muito rigor na qual se atribuiu valores em dois níveis para os seguintes parâmetros do DMC:

α : parâmetro de trajetória;

f : Fator de supressão de movimento na variável manipulada;

q : Fator de “supressão” do erro;

A sintonia dos parâmetros se fez analisando-se o índice de desempenho com peso do tempo (ITAE) para um tempo total de extração de 2000 segundos e para um tempo de amostragem de 200 segundos para a posição $z = 0,05$ metros.

Nas Tabelas B.3a, B.3b e B.3c abaixo, mostra-se valores dos parâmetros acima referidos e de índices de desempenho para o controle do teor residual de óleo nos sólidos, em função do tempo de amostragem, após perturbações isoladas de 10% na concentração inicial de óleo nos sólidos (B.3a), na concentração do solvente que entra no extrator (B.3b) e simultâneas de 10% em ambas estas concentrações (B.3c).

α	f	q	ITAE
0,75	1,5	0,1	24 563,0
0,25	1,5	0,1	28070,4
0,75	1,5	0,05	29 727,5
0,25	1,5	0,05	27 387,9
0,75	0,5	0,05	16 234,1
0,25	0,5	0,05	17 306,7

TABELA B.3a: Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC). O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos, é de 55088,4. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.

α	f	q	ITAE
0,75	1,5	0,1	10 282,8
0,25	1,5	0,1	9 751,7
0,75	0,5	0,1	7 093,0
0,25	0,5	0,1	8 335,8
0,75	1,5	0,05	25 957,0
0,25	1,5	0,05	25 334,9
0,75	0,5	0,05	11 800,1
0,25	0,5	0,05	11 440,9

TABELA B.3b: Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC). O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração do solvente afluente, é de 33 088,4. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.

α	f	q	ITAE
0,75	1,5	0,1	19 340,3
0,25	1,5	0,1	16 481,6
0,75	0,5	0,1	42 095,2
0,25	0,5	0,1	45 785,8
0,75	1,5	0,05	64 599,8
0,25	1,5	0,05	63 245,7
0,75	0,5	0,05	27 083,3
0,25	0,5	0,05	25 168,2

TABELA B.3c: Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC). O valor de ITAE para malha aberta, após perturbações simultâneas de 10% na concentração do solvente afluente e na concentração inicial dos sólidos, é de 89182,6. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.

Nas Tabelas B.4a, B.4b e B.4c que se seguem, apresenta-se valores para os parâmetros do controlador DMC e respectivos índices de desempenho ITAE para o controle do teor de óleo no solvente que entra pelo extrator, para um tempo de amostragem de 200 segundos e um tempo final de 2000 segundos, após perturbações isoladas de 10% na concentração inicial de óleo nos sólidos (B.4a), na concentração do solvente que entra no extrator (B.4b) e simultâneas de 10% em ambas estas concentrações (B.4c).

α	f	q	ITAE
0,5	0,1	0,5	488,9
0,25	0,1	0,5	488,5
0,5	0,05	0,5	160,5
0,25	0,05	0,5	160,6
0,5	0,1	0,1	1803,1
0,25	0,1	0,1	1803,0
0,5	0,05	0,1	1766,0
0,25	0,05	0,1	1765,9

TABELA B.4a: Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC) para o teor de óleo no solvente. O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração inicial dos sólidos, é de 1979,9. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.

α	f	q	ITAE
0,5	0,1	0,5	949,9
0,25	0,1	0,5	949,5
0,5	0,05	0,5	529,9
0,25	0,05	0,5	531,2
0,5	0,1	0,25	1890,7
0,25	0,1	0,25	1890,5
0,5	0,05	0,25	1355,1
0,25	0,05	0,25	1354,8

TABELA B.4b: Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC) para o teor de óleo no solvente. O valor de ITAE para malha aberta, após perturbação de 10% na concentração do solvente que afluí, é de 2159,5. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.

α	f	q	ITAE
0,5	0,1	0,5	2171,2
0,25	0,1	0,5	2170,6
0,5	0,05	0,5	1154,0
0,25	0,05	0,5	1152,6
0,5	0,1	0,25	3105,8
0,25	0,1	0,25	3105,5
0,5	0,05	0,25	2740,6
0,25	0,05	0,25	2740,1

TABELA B.4c: Valores para o índice ITAE de desempenho ao se variar os parâmetros α , f e q durante o controle por matriz dinâmica (DMC) para o teor de óleo no solvente. O valor de ITAE para malha aberta, após perturbações simultâneas de 10% na concentração do solvente que afluí e no teor inicial dos sólidos, é de 3760,7. A linha em destaque corresponde aos valores dos parâmetros que levaram ao menor valor para ITAE.

ANEXO 1

PROGRAMAS PARA PLANEJAMENTO FATORIAL E CONTROLE PID E PARA CÁLCULO DE EFEITOS

1.1 PROGRAMA SIMULADOR DO EXTRATOR SUPERCRÍTICO DE ÓLEO VEGETAL

O programa em linguagem FORTRAM, que se lista a seguir, foi utilizado para simulações visando conhecer perfis de concentrações ao longo do extrator e do tempo, para execução de planejamentos fatoriais e para o controle PID do teor de óleo no material sólido. Pequenas alterações fazem que este mesmo programa execute também controle PID para a concentração de óleo no solvente.

```
*****  
PROGRAMA SIMULADOR DO PROCESSO SUPERCRÍTICO DE EXTRAÇÃO DE  
ÓLEO VEGETAL.
```

```
AUTOR: DAITON DE FREITAS REZENDE
```

```
*****
```

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
```

```
DIMENSION XPAD(99),YPAD(99),XMA(99),YMA(99),XPERT(99),YPERT(99)
```

```
DIMENSION VETVEL(99),RMATEFX(99,32),RMATEFY(99,32),TP(99)
```

```
COMMON/C4/FU,FX,FY,FDP,TEMPAM,M,DELTAT,DELTAH,TA,LC,ERS,ER,SM,SM1
```

```
COMMON/C5/TF,HF,U,VETVEL,TP,BKFA0
```

```
ABERTURA DE ARQUIVOS
```

```
OPEN(UNIT = 8,FILE = 'RESPLAX8.DAT')
```

```
OPEN(UNIT = 9,FILE = 'RESPLAY8.DAT')
```

```
OPEN(UNIT = 14,FILE = 'PLAN14.ENT')
```

```
OPEN(UNIT = 15,FILE = 'PLAN15.ENT')
```

```
OPEN(UNIT = 16,FILE = 'PLAN16.ENT')
```

```
OPEN(UNIT = 17,FILE = 'PLAN17.ENT')
```

```
OPEN(UNIT = 18,FILE = 'PLAN18.ENT')
```

```
OPEN(UNIT = 19,FILE = 'RES287.DAT')
```

```
OPEN(UNIT = 20,FILE = 'PLAN20.ENT')
```

```
OPEN(UNIT = 21,FILE = 'PLAN21.ENT')
```

```
CHAMADA INICIAL DA SUBRRUTINA TEMPO
```

```
CALL TEMPO(TEMP0,TEMP1,TEMP2)
```

```
T1 = TEMP2
```

```
READ(14,*)TF,TA,DELTAT,DELTAH
```

```
TEMPAM = TA/DELTAT
```

```
M = TF/TEMPAM
```

```
READ(15,*)LC1,NPLAN
```

```
IF(LC1.EQ.1)THEN
```

SE LC1 FOR IGUAL A 1, O PROGRAMA GERA OS ARQUIVOS PADRÃO E EM MALHA ABERTA. NESSES CÁLCULOS LC DEVE VALER 2 POIS NÃO SE CONTROLARÁ.

```
LC = 2
READ(16,*)FU,FX,FY,FDP
CALL SIMUL(YPAD,XPAD,YPAD,XPAD)
DO I = 1,M+1
WRITE(17,*)XPAD(I),YPAD(I)
END DO
READ(16,*)FU,FX,FY,FDP
CALL SIMUL(YMA,XMA,YPAD,XPAD)
DO I=1,M+1
WRITE(18,*)XMA(I),YMA(I)
END DO
ELSE
```

SE LC1 NÃO VALER 1, O PROGRAMA UTILIZARÁ O ARQUIVO PADRÃO ANTERIORMENTE CALCULADO ASSIM COMO IMPRIMIRÁ (PARA COMPARAÇÃO) OS RESULTADOS EM MALHA ABERTA. NESSE CASO LC = 1 POIS SE CONTROLARÁ.

```
DO I=1,M+1
READ(17,*)XPAD(I),YPAD(I)
READ(18,*)XMA(I),YMA(I)
END DO
END IF
```

LAÇO DO PLANEJAMENTO FATORIAL

```
DO J = 1,NPLAN
READ(15,*)FU,FX,FY,FDP
FU = FU*0.10D0
FX = FX*0.10D0
C  WRITE(*,*)'ENTRE COM FX'
C  READ(*,*)FX
FX = 0.10D0
FDP = FDP*0.10D0
IF(FY.LE.0.0D0)THEN
FY = 0.0D0
ELSE
FY = 0.10D0
WRITE(*,*)'ENTRE COM FY'
READ(*,*)FY
END IF
LC = 1
ERS = 0.0D0
ER = 0.0D0
SM = 0.0D0
SM1 = 0.0D0
CALL SIMUL(YPERT,XPERT,YPAD,XPAD)
```

```

DO I = 1,M+1
TIME = (I - 1)*TEMPAM
C   WRITE(19,1)TIME,XPAD(I),YPAD(I),XMA(I),YMA(I),XPERT(I),YPERT(I),VE
C   &TVEL(I)
WRITE(19,1)TP(I),XPAD(I),YPAD(I),XMA(I),YMA(I),XPERT(I),YPERT(I),VETVEL(I)
1 FORMAT(2X,F7.1,2X,F6.4,2X,E9.3,2X,F6.4,2X,E9.3,2X,F6.4,2X,E9.3,2X,&E9.3)
RMATEFX(I,J) = XPERT(I)
RMATEFY(I,J) = YPERT(I)
END DO
WRITE(*,*)'ESTOU TRABALHANDO...'
END DO

```

GERAÇÃO DE ARQUIVO CONTENDO OS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO

```

DO I = 1,M+1
WRITE(8,3)(RMATEFX(I,J),J = 1,NPLAN)
WRITE(9,4)(RMATEFY(I,J),J = 1,NPLAN)
3  FORMAT(F6.4,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F6.4,1X,F6.4)
4  FORMAT(E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3,1X,E9.3)
END DO

```

CHAMADA FINAL DA SUBROUTINA TEMPO

```

CALL TEMPO(TEMP0,TEMP1,TEMP2)
TSIM = TEMP2 - T1
WRITE(*,2)TSIM
2  FORMAT(//,2X,'TEMPO DE EXECUCAO = ',F6.1)
STOP
END

```

SUBROUTINE SIMUL(YRES,XRES,YPAD,XPAD)

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1,10000),Y(1,10000),XRES(99),YRES(99),XPAD(99)
DIMENSION YPAD(99),VETVEL(99),TP(99)
COMMON/C1/X,Y
COMMON/C2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0,UI
COMMON/C3/DTAM,TEMPOI,AKC,AKI,AKD,LCDG4
COMMON/C4/FU,FX,FY,FDP,TEMPAM,M,DELTAT,DELTAH,TA,LC,ERS,ER,SM,SMI
COMMON/C5/TF,HF,U,VETVEL,TP,BKFA0

```

ATRIBUIÇÕES

```

POR = 0.33D0
ROS = 730.0D0/(1 - POR)
RO = 899.0D0
YR = 6.85D-3
Y0 = 0.0D0

```

VALORES PADROES PARA AS VARIÁVEIS PERTURBADAS

```

READ(21,*)X0,U,DP,HF

```

REWIND 21

PERTURBAÇÕES

```
X0 = X0*(1.0D0 + FX)
U = U*(1.0D0 + FU)
Y0 = YR*FY
DP = DP*(1.0D0 + FDP)
WRITE(*,*)U,X0,Y0,DP
UI = U
```

CALCULOS DE PARAMETROS DO MODELO

```
XK= -0.1427D0 + 894.972D0*DP - 1.2608D6*DP**2.0D0 + 6.5779D8*DP**3.0D0
AKSA0 = (3.018D-5 - 4.360D-4*XK + 2.6D-3*XK**2.0D0)*(1 - POR)
C1 = 6.149D0 - 59.089D0*XK + 213.306D0*XK**2.0D0
BKFA0 = C1*(1 - POR)*ROS/RO*U**0.54D0
```

OBS: EU PODERIA INTRODUIR ESSE VALOR CALCULADO PARA O COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASSA NAS EQUACOES DO RK. NAO FIZ ISTO PORQUE ESTAS EQUACOES JA ESTAVAM ADEQUADAMENTE ARRANJADAS ANTES DE QUE EU FIZESSE ESSE CALCULO ISOLADO PARA KSA0!

SINTONIA DO CONTROLADOR

```
IF(LC.EQ.1)THEN
READ(20,*)AKC,AKI,AKD
REWIND 20
ELSE
END IF
```

VALORES INICIAIS

```
POSIC = 0.0D0
IH = 1
10 CONTINUE
IF((POSIC - HF).LE.1.0D-8)THEN
X(1,IH) = X0
Y(1,IH) = YR
IH = IH + 1
POSIC = POSIC + DELTAH
GO TO 10
ELSE
END IF
IT = 1
Y(1,1) = Y0
POSIC = 0.0D0
TEMPO1 = 0.0D0
LCDG4 = 1
TLIMMAX = HF/U
IF(LC.EQ.1)THEN
```

```

C IF(TLIMMAX.GT.TEMPAM)THEN
C ELSE
C END IF
ERA = ER
ER = X0*(FX/(1.0D0+FX))
U = UI + AKC*(ER + TEMPAM/AKI*ERS + AKD/TEMPAM*(ER - ERA))
ELSE
END IF
VETVEL(1) = U
TP(1) = TEMPO1
XRES(1) = X(1,1)
IF((HF-0.0D0).LE.1.0D-8)THEN
YRES(1) = Y0
ELSE
YRES(1) = YR
END IF
DO 30 J = 1,M
DTAM = TEMPAM*(J)
CALL RESOL(TEMPO1,IT,IH,J,XPAD,YPAD)
XRES(J + 1) = X(1,IH)
YRES(J + 1) = Y(1,IH)
TEMPO1 = TEMPOI
TP(J + 1) = TEMPOI
30 CONTINUE
RETURN
END
*****
SUBROUTINE RESOL(TEMPO1,IT,IH,J,XPAD,YPAD)
*****
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1,10000),Y(1,10000),XPAD(99),YPAD(99),VETVEL(99),TP(99
&),YTEMPO(60000)
COMMON/C1/X,Y
COMMON/C2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0,UI
COMMON/C3/DTAM,TEMPOI,AKC,AKI,AKD,LCDG4
COMMON/C4/FU,FX,FY,FDP,TEMPAM,M,DELTAT,DELTAH,TA,LC,ERS,ER,SM,SM1
COMMON/C5/TF,HF,U,VETVEL,TP,BKFA0
POSIC = 0.0D0
IH = 1
30 CONTINUE
IH1 = IH - 1
TEMPOI = TEMPO1 + DELTAT
IT = TEMPOI/DELTAT + 1
40 CONTINUE
IT1 = IT - 1
IF(LCDG4.EQ.1)THEN
TLIM = POSIC/U
IF(TLIM.GT. TEMPOI)THEN
C   WRITE(60,600)X(1,IH),Y(1,IH),TEMPOI,IT,IH
C 600 FORMAT(E14.7,2X,E14.7,2X,F5.1,2X,I7,2X,I3)
X(1,IH) = X0
Y(1,IH) = YR

```

```

IF(LC.EQ.1)THEN
GO TO 200
ELSE
GO TO 100
END IF
ELSE
END IF
ELSE
END IF
IF(X(1,IH).LE.XK)THEN
CDG2 = 0.0D0
CDG3 = 1.0D0
ELSE
CDG2 = 1.0D0
CDG3 = 0.0D0
END IF

```

EM H = 0(IH = 1), A CONCENTRAÇÃO NO SOLVENTE É CTE = 0.0 COM O TEMPO

```

IF(IH.EQ.1)THEN
CDG1 = 0.0D0
DF = (((5.921D0 - 37.410*XK)*(1.0D0 -
POR)*POR**0.54D0*ROS/RO*(U/POR)**0.54D0)*RO*(YR - Y0))*CDG2
+AKSA0*ROS*X0*(1.0D0 - Y0/YR)*CDG3
ELSE
CDG1 = 1.0D0
DF = (Y(1,IH) - YTEMPO(IT))/DELTAH
END IF
YTEMPO(IT) = Y(1,IH)
CALL RK4(DF,IT,IT1,IH,CDG1,CDG2,CDG3)
200 CONTINUE

```

IMPRESSÕES E AÇÃO FEEDBACK DE CONTROLE

```

IF(ABS(POSIC-HF).LE.1D-8)THEN
IF(ABS(TEMPOI-DTAM).LE.1.0D-5)THEN
IF(LC.EQ.1)THEN
ERA = ER
ER = Y(1,IH) - YPAD(J + 1)
SM1 = SM1 + (ABS(ER) + ABS(ERA))/2.0D0*TEMPAM
SM = SM + (TEMPOI*(ABS(ER)) + (TEMPOI - TEMPAM)*(ABS(ERA)))/2.0D0*TEMAM
ERS = ERS + ER
U = UI + AKC*(ER + TEMPAM/AKI*ERS + AKD/TEMPAM*(ER - ERA))

```

RESTRINGINDO-SE O VALOR DA VELOCIDADE U

```

IF(U.LT.0.0D0)THEN
U = UI
ELSE
END IF

```

RESTRINGINDO-SE O VALOR DE DELTAT MIN. DELTATMIN =
 $2/(2*U/DELTAH/POR + BKFA0/POR)$

```
WRITE(*,1)TEMPOI,U,SM,SM1,DELTATMIN
  1  FORMAT(5X,F6.1,3X,F8.6,3X,F8.1,3X,E14.7,3X,F7.4)
C   WRITE(22,1)TEMPOI,X(1,IH),Y(1,IH),POSIC
C  1  FORMAT(F6.1,3X,E14.7,3X,E14.7,E14.7)
VETVEL(J + 1) = U
ELSE
END IF
ELSE
END IF
ELSE
END IF
100 CONTINUE
TEMPOI = TEMPOI + DELTAT
IF((TEMPOI - DTAM).LE.1.0D-5)THEN
IT = IT + 1
GO TO 40
ELSE
TEMPOI = TEMPOI - DELTAT
END IF
POSIC = POSIC + DELTAH
IF((POSIC - HF).LE.1.0D-8)THEN
IH = IH + 1
GO TO 30
ELSE
IF(IT1.NE.1)THEN
IF(X(1,IH1).NE.X0)THEN
LCDG4 = 2
ELSE
C IF(LC.EQ.1)THEN
C ELSE
C END IF
END IF
ELSE
END IF
END IF
RETURN
END
```

SUBROUTINE RK4(DF,IT,IT1,IH,CDG1,CDG2,CDG3)

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1,10000),Y(1,10000),VETVEL(99),TP(99)
COMMON/C1/X,Y
COMMON/C2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0,UI
COMMON/C3/DTAM,TEMPOI,AKC,AKI,AKD,LCDG4
COMMON/C4/FU,FX,FY,FDP,TEMPAM,M,DELTAT,DELTAH,TA,LC,ERS,ER,SM,SM1
COMMON/C5/TF,HF,U,VETVEL,TP,BKFA0
```

FUNÇÕES DE RECORRÊNCIA

$$DYT(Y1,X1,CDG2,CDG3,DF,U) = (((6.149 - 59.089 * XK + 213.306 * XK ** 2.0D0) * (1.0D0 - POR) * ROS / RO * POR ** 0.54D0 * (U / POR) ** 0.54D0 * RO * (YR - Y1) * CDG2 + AKSA0 * ROS * X1 * (1 - Y1 / YR) * CDG3) / (RO * POR - U / POR * DF) * DELTAT$$

$$DXT(Y1,X1,CDG2,CDG3,U) = - (((6.149 - 59.089 * XK + 213.306 * XK ** 2.0D0) * (1.0D0 - POR) * ROS / RO * POR ** 0.54D0 * (U / POR) ** 0.54D0 * (YR - Y1) * RO * CDG2 + AKSA0 * ROS * X1 * (1 - Y1 / YR) * CDG3) / (ROS * (1 - POR)) * DELTAT$$

INTEGRAÇÕES (RUNGE KUTTA)

```

AK11 = DXT(Y(1,IH),X(1,IH),CDG2,CDG3,U)
AK12 = DYT(Y(1,IH),X(1,IH),CDG2,CDG3,DF,U)
PARY = Y(1,IH)+AK11/2
PARX = X(1,IH)+AK12/2
AK21 = DXT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,U)
AK22 = DYT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,DF,U)
PARY = Y(1,IH)+AK21/2
PARX = X(1,IH)+AK22/2
AK31 = DXT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,U)
AK32 = DYT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,DF,U)
PARY = Y(1,IH)+AK31
PARX = X(1,IH)+AK32
AK41 = DXT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,U)
AK42 = DYT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,DF,U)
X(1,IH) = X(1,IH) + 1.0/6.0*(AK11 + 2*AK21 + 2*AK31 + AK41)
Y(1,IH) = Y(1,IH) + 1.0/6.0*(AK12 + 2*AK22 + 2*AK32 + AK42)*CDG1
C IF(IH.EQ.1)THEN
C WRITE(60,600)X(1,IH),Y(1,IH),TEMPO,IH
C 600 FORMAT(E14.7,2X,E14.7,2X,F5.1,2X,I7,2X,I3)
C STOP
C ELSE
C END IF
C
RETURN
END

```

SUBROUTINE TEMPO(TEMP0,TEMP1,TEMP2)

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

INTEGER*2 IHR1, IMIN1, ISEC1, ICS1

ITEL = 1

CALL GETTIM(IHR1, IMIN1, ISEC1, ICS1)

TEMP1 = FLOAT(IHR1)*3600. + FLOAT(IMIN1)*60. + FLOAT(ISEC1)* +
FLOAT(ICS1)/100.

TEMP2 = TEMP1 - TEMP0

IF(ITEL.EQ.1) THEN

END IF

RETURN

END


```
4 FORMAT(16E9.3)
WRITE(5,2)(CONC(L,J,1),J = 1,16)
WRITE(11,4)(CONC(L,J,2),J = 1,16)
READ(6,*)PAD(L,1)
WRITE(7,*)PAD(L,1)
END DO
```

"LOCALIZANDO" O TEMPO

```
READ(8,*)TF,TA,DELTAT,DELTAH
DT = TA/DELTAT
```

INICIALIZANDO OS EFEITOS

```
DO IV = 1,2
TEMPO = 0.0
DO I = 1,NPA
DO J = 1,11
EFEITO(I,J,IV) = 0.0
END DO
END DO
END DO
```

CÁLCULO DOS EFEITOS

```
DO IV = 1,2
DO I = 1,NPA
DO J = 1,11
DO K = 1,16
EFEITO(I,J,IV) = EFEITO(I,J,IV) + SINVAR(J,K)*CONC(I,K,IV)
END DO
END DO
EFEITO(I,11,IV) = EFEITO(I,11,IV)/16.0
END DO
END DO
```

CÁLCULO DO EFEITO PERCENTUAL

```
DO IV = 1,2
DO I = 1,NPA
DO J = 1,10
WRITE(*,*)EFEITO(I,11,IV),TEMPO
EFEITO(I,J,IV) = EFEITO(I,J,IV)/(8.0*EFEITO(I,11,IV))*100
EFEITO(I,J,IV) = EFEITO(I,J,IV)/8.0
END DO
END DO
END DO
```

IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

```
DO I = 1,NPA
WRITE(3,3)TEMPO,(EFEITO(I,J,1), J = 1,11)
```

```
WRITE(10,3)TEMPO,(EFEITO(I,J,2), J = 1,11)
3 FORMAT(F7.1,11F13.4)
TEMPO = TEMPO + DT
END DO
STOP
END
```

ANEXO 2

PROGRAMA PARA CONTROLE POR MATRIZ DINÂMICA DO EXTRATOR SUPERCRÍTICO

O programa em linguagem FORTRAM, que se lista a seguir, consiste nos programas de simulação do extrator (apresentado no ANEXO 1) e em uma adaptação, para o caso batelada, do programa para controle DMC apresentado por Kwong (1992) para controle de um reator CSTR. O presente programa realiza controle na concentração de óleo do solvente. Pequenas alterações, no entanto, levam-no a realizar também controle no resíduo de óleo nos sólidos.

```
*****
CONTROLE DMC DE EXTRATOR SUPERCRÍTICO BATELADA
*****
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL*8 IDENT, KC, KCT
INTEGER R, RNV, RDIM
DIMENSION DELTUP(2,60), ALPHA(2)
DIMENSION A(2,2,60), H(2,2,60), AA(2,2,25,10)
DIMENSION AAA(90,20), KCT(2,90)
DIMENSION Q(90,90),IDENT(20,20),QA(90,20),ATQT(20,90),ATQTQA(20,20
&),FI(20,20),ANS(20,20),ATQTQ(20,90),KC(20,90),INTER(20,2)
DIMENSION REF(2), S(2,25), P(2,25), E(2), EL(90), DELTU(2,10)
DIMENSION UP(2,60), YP(2,60), U(2,10), Y(2,20), YF(2)
DIMENSION UMIN(2), UMAX(2), TOL(2)
COMMON/C1/NV,N,R,L,T
COMMON/C2/RDIM,LNVDIM,RNV,LNV
COMMON/C3/DELTUP,ALPHA
COMMON/C4/A,H,AA
COMMON/C5/AAA,KCT
COMMON/C6/Q,IDENT,QA,ATQT,ATQTQA,FI,ANS,ATQTQ,KC,INTER,F
COMMON/C7/S,P,E,REF,EL,DELTU
COMMON/C8/UP,YP,U,Y,YF
COMMON/C22/UMIN,UMAX,ICHECK,TOL
CALL GEREN
STOP
END
*****
SUBROTINA GEREN
*****
SUBROUTINE GEREN
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL*8 MV
INTEGER R
DIMENSION S(2,25),P(2,25),REF(2),E(2),EL(90),DELTU(2,10)
DIMENSION UP(2,60),YP(2,60),U(2,10),Y(2,20),YF(2)
```

```

DIMENSION XPAD(99),XPERT(99),XMAB(99),TP(99),YPERT(99),YMAB(99),YP
&AD(99)
COMMON/C1/NV,N,R,L,T
COMMON/C7/S,P,E,REF,EL,DELTU
COMMON/C8/UP,YP,U,Y,YF
COMMON/C14/QP,IF,CAP
COMMON/C11/MV,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XPERT,HF,
DELTAT,DEL&TAH,YPERT,YMAB,YPAD
COMMON/CP2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0
COMMON/CP5/TP,C1
OPEN (UNIT= 8,file = 'OBS1831.DAT')
OPEN(UNIT = 9,FILE = 'GEREN.ENT')
OPEN(UNIT = 21, FILE = 'MALHA.ENT')
READ(21,*)MV,DELTAT,DELTAH
REWIND 21
CALL INITL
CALL STRESP
CALL IMRESP
CALL DYNMAT
CALL RESET
MV = UP(1,1)
READ(9,*)FU,FX,FY
JP = 1
TIME = 0.0D0
Y(1,JP) = XPAD(JP)*(1.0D0 + FX)
YR = 6.85D-03
Y(2,JP) = YR
REF(1) = XPAD(JP)
CALL IDMC
MV = U(1,1)
CALL SHIFT
SM = 0.0D0
ERA = 0.0D0
ER = Y(1,JP) - XPAD(JP)
WRITE(8,4)TIME,XPAD(JP),YPAD(JP),XMAB(JP),YMAB(JP),Y(1,JP),Y(2,JP)
&,MV
WRITE(*,3)TIME,MV,SM
TIME = T

2 REF(1) = XPAD(JP + 1)
CALL PLANTA
Y(1,JP + 1) = XPERT(JP + 1)
Y(2,JP + 1) = YPERT(JP + 1)
ERA = ER
ER = Y(1,JP + 1) - XPAD(JP + 1)
SM = SM + (TIME*(ABS(ER)) + (TIME - T)*ABS(ERA))/2.0D0*T
CALL IDMC
MV = U(1,1)
BKFA0 = C1*(1.0D0 - POR)*ROS/RO*MV**0.54D0
DELTATMax = 2.0D0/(2.0D0*MV/DELTAH/POR + BKFA0/POR)
CALL SHIFT
WRITE(*,3)TIME,MV,SM,DELTATMax

```

```

3 FORMAT(1X,'TEMPO =',F7.1,2X,'VELOC. =',E10.3,2X,'ITAE =',F7.1,3X
&,'DTMax.=',F6.4)
WRITE(8,4)TIME,XPAD(JP + 1),YPAD(JP + 1),XMAB(JP + 1),YMAB(JP + 1)
&,Y(1,JP + 1),Y(2,JP + 1),MV
4 FORMAT(2X,F7.1,2X,F6.4,2X,E10.3,2X,F6.4,2X,E10.3,2X,F6.4,2X,E10.3,
&2X,E10.3)
TIME=TIME+T
JP = JP + 1
IF(TIME.LE.TF)THEN
GO TO 2
ELSE
END IF
RETURN
END

```

SUBROTINA INITL

```

SUBROUTINE INITL
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL*8 IDENT,KC,MV
INTEGER R,RNV,RDIM
DIMENSION DELTUP(2,60),ALPHA(2)
DIMENSION Q(90,90),IDENT(20,20),QA(90,20),ATQT(20,90),ATQTQA(20,20
&),FI(20,20),ANS(20,20),ATQTQ(20,90),KC(20,90),INTER(20,2)
DIMENSION UMIN(2),UMAX(2),TOL(2)
DIMENSION XPERT(99),XPAD(99),XMAB(99),YPERT(99),YMAB(99),YPAD(99)
COMMON/C1/NV,N,R,L,T
COMMON/C2/RDIM,LNVDIM,RNV,LNV
COMMON/C3/DELTUP,ALPHA
COMMON/C6/Q,IDENT,QA,ATQT,ATQTQA,FI,ANS,ATQTQ,KC,INTER,F
COMMON/C22/UMIN,UMAX,ICHECK,TOL
COMMON/C11/MV,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XPERT,HF
&DELTAT,DELTAH,YPERT,YMAB,YPAD
OPEN(5,FILE='INITL.ENT',STATUS='OLD')
READ(5,*)NV,N,R,L,T,TF
RDIM = 90
LNVDIM = 20
DO 1 IV=1,NV
1 READ(5,*)UMIN(IV),UMAX(IV),TOL(IV)
READ(5,*)ALPHA(1),F,Q1
CLOSE(5)
C OPEN(6,FILE='OUTP',STATUS='NEW')
RNV=R*NV
LNV=L*NV
DO 2 IV=1,NV
DO 2 J=1,N-1
DELTUP(IV,J)=0.
2 CONTINUE
DO 3 I=1,RDIM
DO 3 J=1,RDIM
IF(I.EQ.J) THEN
Q(I,J)=Q1

```

```

ELSE
Q(I,J)=0
ENDIF
3 CONTINUE
DO 4 I=1,LNV
DO 4 J=1,LNV
IF(LEQ.J) THEN
IDENT(I,J)=1.
ELSE
IDENT(I,J)=0.
ENDIF
4 CONTINUE
RETURN
END
*****
SUBROUTINA STRESP
*****
SUBROUTINE STRESP
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL*8 MV
INTEGER R
DIMENSION A(2,2,60),H(2,2,60),AA(2,2,25,10),XPAD(99),XPERT(99),XMA
*B(99),YPERT(99),YPAD(99),YMAB(99)
DIMENSION PRMT(5),AUX(8,3)
COMMON/C1/NV,N,R,L,T
COMMON/C4/A,H,AA
COMMON/C12/PRMT,DERX,AUX
COMMON/C14/QF,IF,CAF
COMMON/C11/MV,QH,TEMPO,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XPERT
&HF,DELTAH,DELTAT,YPERT,YMAB,YPAD
OPEN(UNIT = 31, FILE = 'STRESP1.ENT')
OPEN(UNIT = 32, FILE = 'STRESP2.ENT')
OPEN(UNIT = 35,FILE = 'STR.DAT')
OPEN(UNIT = 36, FILE = 'PADRAO.DAT')
OPEN(UNIT = 37, FILE = 'MABERT.DAT')
READ(31,*)HF,LC
IF(LC.EQ.1)THEN
READ(32,*)FU,FX,FY
DO 2 JP = 1,N
TEMPO = (JP)*T
CALL PLANTA
IF(JP.EQ.1)THEN
XPAD(JP) = XPERT(JP)
YPAD(JP) = YPERT(JP)
WRITE(36,*)XPAD(JP),YPAD(JP)
ELSE
END IF
XPAD(JP + 1) = XPERT(JP + 1)
YPAD(JP + 1) = YPERT(JP + 1)
WRITE(36,*)XPAD(JP + 1),YPAD(JP + 1)
2 CONTINUE
READ(32,*)FU,FX,FY

```

```

DO 3 JP = 1,N
TEMPO = (JP)*T
CALL PLANTA
IF(JP.EQ.1)THEN
XMAB(JP) = XPERT(JP)
YMAB(JP) = YPERT(JP)
WRITE(37,*)XMAB(JP),YMAB(JP)
ELSE
END IF
XMAB(JP + 1) = XPERT(JP + 1)
YMAB(JP + 1) = YPERT(JP + 1)
WRITE(37,*)XMAB(JP + 1),YMAB(JP + 1)
3 CONTINUE

```

PERTURBAÇÃO PARA CONSTRUIR MODELO DE CONVOLUÇÃO

```

READ(31,*)FU,FX,FY
DO 1 JP = 1,N
TEMPO = (JP)*T
CALL PLANTA
A(1,1,JP) = (XPERT(JP) - XPAD(JP))/ABS(FU)
WRITE(35,*)A(1,1,JP)
1 CONTINUE
ELSE
DO JP = 1,N
READ(36,*)XPAD(JP),YPAD(JP)
READ(37,*)XMAB(JP),YMAB(JP)
READ(35,*)A(1,1,JP)
END DO
END IF
RETURN
END

```

SUBROUTINE IMRESP

```

SUBROUTINE IMRESP
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER R
DIMENSION A(2,2,60),H(2,2,60),AA(2,2,25,10)
COMMON/C1/NV,N,R,L,T
COMMON/C4/A,H,AA
OPEN(UNIT = 38,file = 'TMR.DAT')
DO 1 IV=1,NV
DO 1 JV=1,NV
H(IV,JV,1)=A(IV,JV,1)
1 CONTINUE
DO 2 IV=1,NV
DO 2 JV=1,NV
DO 2 K=2,N
TEMP = (K-1)*T
H(IV,JV,K)=A(IV,JV,K)-A(IV,JV,K-1)
WRITE(38,*)TEMP,H(IV,JV,K)

```


2 CONTINUE

RETURN

END

SUBRRUTINA DYNMAT

SUBROUTINE DYNMAT

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

REAL*8 KCT

INTEGER R

DIMENSION A(2,2,60),H(2,2,60),AA(2,2,25,10)

DIMENSION AAA(90,20),KCT(2,90)

COMMON/C1/NV,N,R,L,T

COMMON/C4/A,H,AA

COMMON/C5/AAA,KCT

DO 1 IV=1,NV

DO 1 JV=1,NV

DO 1 J=1,L

DO 1 I=1,R

AA(IV,JV,I,J)=0

1 CONTINUE

DO 2 IV=1,NV

DO 2 JV=1,NV

DO 2 J=1,L

II=0

DO 2 I=J,R

II=II+1

AA(IV,JV,I,J)=A(IV,JV,II)

2 CONTINUE

DO 3 IV=1,NV

I1=(IV-1)*R

DO 3 JV=1,NV

I2=(JV-1)*L

DO 4 I=1,R

DO 4 J=1,L

4 AAA(I1+I,I2+J)=AA(IV,JV,I,J)

3 CONTINUE

RETURN

END

SUBRRUTINA RESET

SUBROUTINE RESET

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

REAL*8 MV

INTEGER R

DIMENSION UP(2,60),YP(2,60),U(2,10),Y(2,20),YF(2)

DIMENSION XPAD(99),XPERT(99),XMAB(99),YPERT(99),YMAB(99),YPAD(99)

COMMON/C1/NV,N,R,L,T

COMMON/C8/UP,YP,U,Y,YF

COMMON/C11/MV,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XPERT

&HF,DELTAH,DELTA T, YPERT, YMAB, YPAD

```

      READ(21,*)UP(1,1)
      REWIND 21
C     UP(1,1)=5.0D-4
C     DO 1 J = 1,N
C     1 Y(1,J) = XPAD(J)
      RETURN
      END

```

SUBROUTINA CHECK

```

      SUBROUTINE CHECK(IP)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INTEGER R
      DIMENSION UP(2,60),YP(2,60),U(2,10),Y(2,20),YF(2)
      DIMENSION UMIN(2),UMAX(2),TOL(2)
      DIMENSION MIN(2),MAX(2)
      DIMENSION MINOLD(2),MAXOLD(2)
      COMMON/C1/NV,N,R,L,T
      COMMON/C8/UP,YP,U,Y,YF
      COMMON/C22/UMIN,UMAX,ICHECK,TOL
      COMMON/C23/MIN,MAX
      GO TO (1,2),IP
1     ICHECK=0
      DO 3 IV=1,NV
      MIN(IV)=0
      MAX(IV)=0
      DO 4 J=1,L
      IF(UMIN(IV).GT.U(IV,J)) MIN(IV)=1
      IF(U(IV,J).GT.UMAX(IV)) MAX(IV)=1
4     CONTINUE
      IF((MIN(IV).EQ.1).OR.(MAX(IV).EQ.1)) ICHECK=1
      MINOLD(IV)=MIN(IV)
      MAXOLD(IV)=MAX(IV)
3     CONTINUE
      RETURN
2     ICHECK=0
      DO 5 IV=1,NV
      MIN(IV)=0
      MAX(IV)=0
      IF(MINOLD(IV).EQ.0) THEN
      DO 6 J=1,L
      IF(UMIN(IV).GT.U(IV,J)) MIN(IV)=1
6     CONTINUE
      ENDIF
      IF(MAXOLD(IV).EQ.0) THEN
      DO 7 J=1,L
      IF(U(IV,J).GT.UMAX(IV)) MAX(IV)=1
7     CONTINUE
      ENDIF
5     CONTINUE
      DO 8 IV=1,NV
      IF((MIN(IV).EQ.1).OR.(MAX(IV).EQ.1)) ICHECK=1

```

```

8 CONTINUE
  IF(ICHECK.EQ.0) RETURN
  DO 9 IV=1,NV
  IF(MINOLD(IV).EQ.1) MIN(IV)=MINOLD(IV)
  IF(MAXOLD(IV).EQ.1) MAX(IV)=MAXOLD(IV)
  MINOLD(IV)=MIN(IV)
  MAXOLD(IV)=MAX(IV)
9 CONTINUE
  RETURN
  END

```

SUBROUTINA IDMC

```

SUBROUTINE IDMC
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  REAL *8 IDENT,KC,KCT,MV
  INTEGER R,RNV,RDIM,RA
  DIMENSION DELTUP(2,60),ALPHA(2)
  DIMENSION AAA(2,2,60),H(2,2,60),AA(2,2,25,10)
  DIMENSION A(90,20),KCT(2,90)
  DIMENSION Q(90,90),IDENT(20,20),QA(90,20),ATQT(20,90),ATQTQA(20,20
&),FI(20,20),ANS(20,20),ATQTQ(20,90),KC(20,90),INTER(20,2)
  DIMENSION REF(2),S(2,25),P(2,25),E(2),EL(90),DELTU(2,10)
  DIMENSION UP(2,60),YP(2,60),U(2,10),Y(2,20),YF(2)
  DIMENSION UMIN(2),UMAX(2),TOL(2),XMAB(99),XPERT(99),XPAD(99),YPERT
&(99),YMAB(99),YPAD(99)
  DIMENSION MIN(2),MAX(2)
  COMMON/C1/NV,N,R,L,T
  COMMON/C2/RDIM,LNVDIM,RNV,LNV
  COMMON/C3/DELTUP,ALPHA
  COMMON/C4/AAA,H,AA
  COMMON/C5/A,KCT
  COMMON/C6/Q,IDENT,QA,ATQT,ATQTQA,FI,ANS,ATQTQ,KC,INTER,F
  COMMON/C7/S,P,E,REF,EL,DELTU
  COMMON/C8/UP,YP,U,Y,YF
  COMMON/C22/UMIN,UMAX,ICHECK,TOL
  COMMON/C23/MIN,MAX

```

```

COMMON/C11/MV,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XPERT,HF
&DELTAT,DELTAH,YPERT,YMAB,YPAD
  CALL MATMLT(Q,A,QA,RDIM,RDIM,LNVDIM,RNV,RNV,LNV)
  CALL TRNSPZ(QA,ATQT,RDIM,LNVDIM,RNV,LNV)
  CALL MATMLT(ATQT,QA,ATQTQA,LNVDIM,RDIM,LNVDIM,LNV,RNV,LNV)
  CALL SCAMAT(F,IDENT,FI,LNVDIM,LNVDIM,LNV,LNV)
  CALL MATADD(ATQTQA,FI,ANS,LNVDIM,LNVDIM,LNV,LNV)
  CALL MATINV(ANS,LNVDIM,INTER,LNV)
  CALL MATMLT(ATQT,Q,ATQTQ,LNVDIM,RDIM,RDIM,LNV,RNV,RNV)
  CALL MATMLT(ANS,ATQTQ,KC,LNVDIM,LNVDIM,RDIM,LNV,LNV,RNV)
  DO 1 IV=1,NV
  DO 2 M=1,R
  S(IV,M)=0.
  DO 3 I=M+1,N

```

```

    DO 4 JV=1,NV
4 S(IV,M)=S(IV,M)+H(IV,JV,I)*DELTUP(JV,I-M)
3 CONTINUE
2 CONTINUE
    DO 5 I=1,R
    P(IV,I)=0.
    DO 6 M=1,I
6 P(IV,I)=P(IV,I)+S(IV,M)
5 CONTINUE
    E(IV)= (Y(IV,JP) - REF(IV))
    DO 7 I=1,R
7 EL((IV-1)*R+I)=(1.-ALPHA(IV)**I)*E(IV)-P(IV,I)
1 CONTINUE
    DO 8 IV=1,NV
    DO 9 J=1,L
    DELTU(IV,J)=0.
    DO 10 I=1,RNV
    DELTU(IV,J)=DELTU(IV,J)+KC((IV-1)*L+J,I)*EL(I)
10 CONTINUE
9 CONTINUE
8 CONTINUE
    DO 11 IV=1,NV
11 U(IV,1)=UP(IV,1)+DELTU(IV,1)
    DO 12 IV=1,NV
    DO 13 J=2,L
13 U(IV,J)=U(IV,J-1)+DELTU(IV,J)
12 CONTINUE
    CALL CHECK(1)
    IF (ICHECK.NE.1) RETURN
1000 IPOINT=RNV
    DO 15 I=RNV+1,RDIM
    DO 15 J=1,LNV
15 A(I,J)=0.
    DO 14 IV=1,NV
    IF(MIN(IV).EQ.1) THEN
    DO 16 J=1,L
    IPOINT=IPOINT+1
    DO 17 JJ=1,J
17 A(IPOINT,(IV-1)*L+JJ)=-1.
    EL(IPOINT)=UMIN(IV)+TOL(IV)-UP(IV,1)
16 CONTINUE
    ENDIF
    IF(MAX(IV).EQ.1) THEN
    DO 18 J=1,L
    IPOINT=IPOINT+1
    DO 19 JJ=1,J
19 A(IPOINT,(IV-1)*L+JJ)=-1.
    EL(IPOINT)=UMAX(IV)-TOL(IV)-UP(IV,1)
18 CONTINUE
    ENDIF
14 CONTINUE
    RA=IPOINT

```

```

CALL MATMLT(Q,A,QA,RDIM,RDIM,LNVDIM,RA,RA,LNV)
CALL TRNSPZ(QA,ATQT,RDIM,LNVDIM,RA,LNV)
CALL MATMLT(ATQT,QA,ATQTQA,LNVDIM,RDIM,LNVDIM,LNV,RA,LNV)
CALL SCAMAT(F,IDENT,FI,LNVDIM,LNVDIM,LNV,LNV)
CALL MATADD(ATQTQA,FI,ANS,LNVDIM,LNVDIM,LNV,LNV)
CALL MATINV(ANS,LNVDIM,INTER,LNV)
CALL MATMLT(ATQT,Q,ATQTQ,LNVDIM,RDIM,RDIM,LNV,RA,RA)
CALL MATMLT(ANS,ATQTQ,KC,LNVDIM,LNVDIM,RDIM,LNV,LNV,RA)
DO 27 IV=1,NV
DO 28 J=1,L
DELTU(IV,J)=0.
DO 29 I=1,RA
29 DELTU(IV,J)=DELTU(IV,J)+KC((IV-1)*L+J,I)*EL (I)
28 CONTINUE
27 CONTINUE
DO 30 IV=1,NV
30 U(IV,1)=UP(IV,1)+DELTU(IV,1)
DO 31 IV=1,NV
DO 32 J=2,L
32 U(IV,J)=U(IV,J-1)+DELTU(IV,J)
31 CONTINUE
CALL CHECK(2)
IF(ICHECK.NE.1) RETURN
GO TO 1000
END

```

SUBROTINA SHIFT

```

SUBROUTINE SHIFT
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER R
DIMENSION DELTUP(2,60),ALPHA(2)
DIMENSION S(2,25),P(2,25),REF(2),E(2),EL(90),DELTU(2,10)
DIMENSION UP(2,60),YP(2,60),U(2,10),Y(2,20),YF(2)
COMMON/C1/NV,N,R,L,T
COMMON/C3/DELTUP,ALPHA
COMMON/C7/S,P,E,REF,EL,DELTU
COMMON/C8/UP,YP,U,Y,YF
DO 1 IV=1,NV
DO 2 J=1,N-1
2 DELTUP(IV,N-J+1)=DELTUP(IV,N-J)
DELTUP(IV,1)=DELTU(IV,1)
UP(IV,1)=UP(IV,1)
1 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROTINA MATMLT

```

SUBROUTINE MATMLT(A,U,T,LDIM,MDIM,NDIM,L,M,N)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION A(LDIM,MDIM),U(MDIM,NDIM),T(LDIM,NDIM)

```

```

DO 1 I=1,L
DO 1 J=1,N
1 T(I,J)=0.
DO 2 I=1,L
DO 2 J=1,N
DO 2 K=1,M
2 T(I,J)=A(I,K)*U(K,J)+T(I,J)
RETURN
END

```

SUBROUTINE MATINV(A,NDIM,INTER,N)

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION A(NDIM,NDIM),INTER(NDIM,2)
DO 12 K=1,N
JJ=K
IF(K.EQ.N) GO TO 6
KPI=K+1
BIG=ABS(A(K,K))
DO 5 I=KPI,N
AB=ABS(A(I,K))
IF(BIG.GE.AB) GO TO 5
BIG=AB
JJ=I
5 CONTINUE
6 INTER(K,1)=K
INTER(K,2)=JJ
IF (JJ.EQ.K) GO TO 9
DO 8 J=1,N
TEMP=A(JJ,J)
A(JJ,J)=A(K,J)
8 A(K,J)=TEMP
9 DO 10 J=1,N
IF(J.EQ.K) GO TO 10
A(K,J)=A(K,J)/A(K,K)
10 CONTINUE
A(K,K)=1./A(K,K)
DO 14 I=1,N
IF(I.EQ.K) GO TO 14
DO 11 J=1,N
IF(J.EQ.K) GO TO 11
A(I,J)=A(I,J)-A(K,J)*A(I,K)
11 CONTINUE
14 CONTINUE
DO 12 I=1,N
IF(I.EQ.K) GO TO 12
A(I,K)=-A(I,K)*A(K,K)
12 CONTINUE
DO 15 L=1,N
K=N-L+1
KROW=INTER(K,1)
IROW=INTER(K,2)

```

```

IF(KROW.EQ.IROW) GO TO 15
DO 13 I=1,N
TEMP=A(I,KROW)
A(I,KROW)=A(I,IROW)
A(I,IROW)=TEMP
13 CONTINUE
15 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROTINA TRNSPZ

```

SUBROUTINE TRNSPZ(A,V,MDIM,NDIM,M,N)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION A(MDIM,NDIM),V(NDIM,MDIM)
DO 1 I=1,M
DO 1 J=1,N
1 V(J,I)=A(I,J)
RETURN
END

```

SUBROTINA MATADD

```

SUBROUTINE MATADD(A,B,C,MDIM,NDIM,M,N)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION A(MDIM,NDIM),B(MDIM,NDIM),C(MDIM,NDIM)
DO 1 I=1,M
DO 1 J=1,N
1 C(I,J)=A(I,J)+B(I,J)
RETURN
END

```

SUBROTINA SCAMAT

```

SUBROUTINE SCAMAT(S,A,B,MDIM,NDIM,M,N)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION A(MDIM,NDIM),B(MDIM,NDIM)
DO 1 I=1,M
DO 1 J=1,N
1 B(I,J)=S*A(I,J)
RETURN
END

```

SUBROUTINE PLANTA

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1,10000),Y(1,10000),XRES(99),YRES(99),XPAD(99)
DIMENSION YPAD(99),TP(99),XMAB(99),YMAB(99)
COMMON/CP1/X,Y
COMMON/CP2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0
COMMON/CP3/DTAM,TEMPOI,LCDG4
COMMON/CP4/FDP,TEMPAM,TA

```

```

COMMON/CP5/TP,C1
COMMON/C11/U,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XRES,HF
&DELTAT,DELTAH,YRES,YMAB,YPAD
IF(JP.EQ.1)THEN

```

ATRIBUIÇÕES

```

POR = 0.33D0
ROS = 730.0D0/(1 - POR)
RO = 899.0D0
YR = 6.85D-3
Y0 = 0.0D0
X0 = 0.144D0
DP = 0.27D-3

```

PERTURBAÇÕES

```

X0 = X0*(1.0D0 + FX)
U = U*(1.0D0 + FU)
Y0 = YR*FY
DP = DP*(1.0D0 + FDP)
WRITE(*,1)U,X0,Y0,DP
1 FORMAT(1X,'U = ',E10.3,2X,'X0 = ',F6.4,2X,'Y0 = ',E11.4,2X,'DP = '
&,E10.3)

```

CALCULOS DE PARAMETROS DO MODELO

```

XK= -0.1427D0 + 894.972D0*DP - 1.2608D6*DP**2.0D0 + 6.5779D8*DP**3
&.0D0
AKSA0 = (3.018D-5 - 4.360D-4*XK + 2.6D-3*XK**2.0D0)*(1 - POR)
C1 = 6.149D0 - 59.089D0*XK + 213.306D0*XK**2.0D0

```

VALORES INICIAIS

```

POSIC = 0.0D0
IH = 1
10 CONTINUE
IF((POSIC - HF).LE.1.0D-8)THEN
X(1,IH) = X0
Y(1,IH) = YR
IH = IH + 1
POSIC = POSIC + DELTAH
GO TO 10
ELSE
END IF
IT = 1
Y(1,1) = Y0
POSIC = 0.0D0
TEMPO1 = 0.0D0
ELSE
END IF
LCDG4 = 1

```



```

TP(1) = TEMPO1
XRES(1) = X(1,1)
IF((HF-0.0D0).LE.1.0D-8)THEN
YRES(1) = Y0
ELSE
YRES(1) = YR
END IF
DTAM = TIME
CALL RESOL(TEMPO1,IT,IH)
XRES(JP + 1) = X(1,IH)
YRES(JP + 1) = Y(1,IH)
TEMPO1 = TEMPOI
TP(JP + 1) = TEMPOI
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE RESOL(TEMPO1,IT,IH)

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1,10000),Y(1,10000),XPAD(99),YPAD(99),TP(99),YTEMPO(60
&000),XMAB(99),XRES(99),YRES(99),YMAB(99)
COMMON/CP1/X,Y
COMMON/CP2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0
COMMON/CP3/DTAM,TEMPOI,LCDG4
COMMON/CP4/FDP,TEMPAM,TA
COMMON/CP5/TP,C1
COMMON/C11/U,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XRES,HF
&DELTAT,DELTAH,YRES,YMAB,YPAD
POSIC = 0.0D0
IH = 1
30 CONTINUE
IH1 = IH - 1
TEMPOI = TEMPO1 + DELTAT
IT = TEMPOI/DELTAT + 1
40 CONTINUE
IT1 = IT - 1
IF(LCDG4.EQ.1)THEN
TLIM = POSIC/U
IF(TLIM.GT. TEMPOI)THEN
X(1,IH) = X0
Y(1,IH) = YR
GO TO 100
ELSE
END IF
ELSE
END IF
IF(X(1,IH).LE.XK)THEN
CDG2 = 0.0D0
CDG3 = 1.0D0
ELSE
CDG2 = 1.0D0
CDG3 = 0.0D0

```

END IF

EM H = 0(IH = 1), A CONCENTRAÇÃO NO SOLVENTE É CTE = 0.0 COM O

```
IF(IH.EQ.1)THEN
  CDG1 = 0.0D0
  DF = (((5.921D0 - 37.410*XK)*(1.0D0 - POR)*POR**0.54D0*ROS/RO*(U/P
&OR)**0.54D0)*RO*(YR - Y0))*CDG2 + AKSA0*ROS*X0*(1.0D0 - Y0/YR)*CDG3
  ELSE
  CDG1 = 1.0D0
  DF = (Y(1,IH) - YTEMPO(IT))/DELTAH
  END IF
  YTEMPO(IT) = Y(1,IH)
  CALL RK4(DF,IH,CDG1,CDG2,CDG3)
100 CONTINUE
  TEMPOI = TEMPOI + DELTAT
  IF((TEMPOI - DTAM).LE.1.0D-5)THEN
  IT = IT + 1
  GO TO 40
  ELSE
  TEMPOI = TEMPOI - DELTAT
  END IF
  POSIC = POSIC + DELTAH
  IF((POSIC - HF).LE.1.0D-8)THEN
  IH = IH + 1
  GO TO 30
  ELSE
  IF(IT1.NE.1)THEN
  IF(X(1,IH1).NE.X0)THEN
  LCDG4 = 2
  ELSE
  END IF
  ELSE
  END IF
  END IF
  RETURN
  END
```

SUBROUTINE RK4(DF,IH,CDG1,CDG2,CDG3)

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION X(1,10000),Y(1,10000),TP(99),XMAB(99),XRES(99),XPAD(99),
&YRES(99),YMAB(99),YPAD(99)
COMMON/CP1/X,Y
COMMON/CP2/POR,ROS,RO,YR,X0,Y0,XK,AKSA0
COMMON/CP3/DTAM,TEMPOI,LCDG4
COMMON/CP4/FDP,TEMPAM,TA
COMMON/CP5/TP,C1
COMMON/C11/U,QH,TIME,FX,FU,FY,TF,JP,XPAD,XMAB,XRES,HF
&DELTAT,DELTAH,YRES,YMAB,YPAD
```

FUNÇÕES DE RECORRÊNCIA

```
DYT(Y1,X1,CDG2,CDG3,DF,U) = (((6.149 - 59.089*XK + 213.306*XK**2.0D
&0)*(1.0D0 - POR)*ROS/RO*POR**0.54D0*(U/POR)**0.54D0*RO*(YR - Y1)*C
&DG2 + AKSA0*ROS*X1*(1 - Y1/YR)*CDG3)/(RO*POR) - U/POR*DF)*DELTAT
DXT(Y1,X1,CDG2,CDG3,U) = - (((6.149 - 59.089*XK + 213.306*XK**2.0D0
&)*(1.0D0 - POR)*ROS/RO*POR**0.54D0*(U/POR)**0.54D0*(YR - Y1)*RO*CD
&G2+AKSA0*ROS*X1*(1 - Y1/YR)*CDG3)/(ROS*(1 - POR))*DELTAT
```

INTEGRAÇÕES (RUNGE KUTTA)

```
AK11 = DXT(Y(1,IH),X(1,IH),CDG2,CDG3,U)
AK12 = DYT(Y(1,IH),X(1,IH),CDG2,CDG3,DF,U)
PARY = Y(1,IH)+AK11/2
PARX = X(1,IH)+AK12/2
AK21 = DXT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,U)
AK22 = DYT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,DF,U)
PARY = Y(1,IH)+AK21/2
PARX = X(1,IH)+AK22/2
AK31 = DXT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,U)
AK32 = DYT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,DF,U)
PARY = Y(1,IH)+AK31
PARX = X(1,IH)+AK32
AK41 = DXT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,U)
AK42 = DYT(PARY,PARX,CDG2,CDG3,DF,U)

X(1,IH) = X(1,IH) + 1.0/6.0*(AK11 + 2*AK21 + 2*AK31 + AK41)
Y(1,IH) = Y(1,IH) + 1.0/6.0*(AK12 + 2*AK22 + 2*AK32 + AK42)*C
*DG1
RETURN
END
```