

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM DINÂMICA E ANÁLISE DO  
PROCESSO DE EXTRAÇÃO  
SUPERCRÍTICA DE OLEAGINOSAS**

Marcela G. Mota dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química como  
parte dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Campinas - São Paulo  
Novembro/2000

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE Be  
Nº CHAMADA TTUNICAMP  
Sa59m  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 49964  
PROC 16.837/02  
C \_\_\_\_\_ DY \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA \_\_\_\_\_  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00170447-6

BIB ID 247024

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

Sa59m Santos, Marcela G. Mota dos  
Modelagem dinâmica e análise do processo de  
extração supercrítica de oleaginosas / Marcela G.  
Mota dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

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

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Planejamento  
experimental. 3. Simulação (Computadores). I. Maciel  
Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Marcela Geni Mota dos Santos e aprovada em 29 de novembro de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho- Orientador



---

Prof. Dr. Rahoma Sadeq Mohamed (titular)



---

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo (titular)

---

Prof.Dr. Martin Aznar (suplente)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

### **Dedicatória**

Aos meus pais, Wilson e Marlene, aos meus irmãos, Cristian e Michele, e a toda minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Departamento de Processos Químicos (DPQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo fornecimento de toda estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.
- Aos integrantes do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) pela colaboração na realização do projeto.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens Maciel Filho pela amizade e pelo apoio.
- Em especial à Edinara Adelaide Boss, pela amizade e pelas substanciais discussões sobre o trabalho.
- A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram no suporte emocional.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Desde a terceira década do século XX, tem-se realizado o processo de extração de oleaginosas utilizando como solvente o hexano. Como esta substância é tóxica e altamente inflamável, tem-se intensificado a procura por solventes que produzam óleo de boa qualidade utilizando tecnologias limpas minimizando o prejuízo ao meio ambiente e também ao ambiente de produção.

É neste contexto que está sendo estudada a substituição do hexano por solventes supercríticos, que são não só solventes efetivos para a extração, mas também apresentam uma série de peculiaridades que os tornam mais vantajosos em relação aos solventes líquidos, geralmente usados. Além das características inerentes aos meios supercríticos, o dióxido de carbono tem-se tornado um solvente potencial para a substituição do hexano por ser não tóxico, não inflamável, por apresentar condições supercríticas relativamente brandas (temperatura crítica de 31°C e pressão crítica de 73.8 bar), além de estar disponível a baixo custo.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de uma planta de extração supercrítica. Além disso será realizada a análise de sensibilidade paramétrica para a avaliação do comportamento de determinadas variáveis na performance do processo, baseada nos conceitos do planejamento fatorial.

Neste trabalho é apresentado um modelo que usa parâmetros experimentais para avaliar políticas de controle e otimização. Partindo deste modelo foi realizada a análise de sensibilidade paramétrica, que possibilitou estudar tanto os efeitos principais das perturbações nas variáveis como os efeitos de interação destas variáveis. A partir disso foi possível determinar as variáveis de maior influência no processo, e, desta forma, determinar estratégias de otimização do processo. Além disso foi avaliada também a estabilidade da solução numérica do modelo apresentado para o método de solução utilizado.

**Palavras-chave:** extração com fluido supercrítico, planejamento fatorial.

## ABSTRACT

Since the third decade of the century XX, it has been accomplishing the extraction process of oleaginous for hexane. As this substance is toxic and highly flammable, it has been intensifying the search of solvents that produce oil of good quality using clean technologies, minimizing the damage to the environment and production environment.

It is in this context that is being studied the substitution of the hexane by supercritical solvents, which are not just effective solvents for the extraction of oil of seeds, but they also present a series of peculiarities they turn them more advantageous in relation to the liquid solvents, generally used. Besides the inherent characteristics to the supercritical means, the carbon dioxide has been proving a potential solvent for the substitution of the hexane for being not toxic, not flammable, to present supercritical conditions relatively mild (critical temperature of 31°C and critical pressure of 73.8 bar), besides being at a low cost available.

The objective of this work is to study the behavior of a supercritical extraction plant. Besides the parametric sensibility analysis is accomplished for the evaluation of the behavior of certain variables in the process performance, based on the concepts of the factorial design.

In this work a model is presented that uses experimental parameters for evaluations of control politics and optimization. Starting from this model took place the parametric sensitivity analysis, which facilitated to study the principal and interaction effects of perturbations in certain variables. Starting from that it was possible to determine the variables of larger influence in the process, and, this way, to determine strategies of the process optimization. Besides the stability of the numeric solution of the model for the used solution method was also evaluated.

**Key words:** supercritical fluid extraction, factorial design.

# SUMÁRIO

<b>Índice de Figuras</b>	i
<b>Índice de Tabelas</b>	v
<b>Lista de Variáveis</b>	ix

<b>CAPÍTULO I</b>	<b>INTRODUÇÃO, OBJETIVO E CONTEÚDO</b>	01
I.1	INTRODUÇÃO	01
I.2	OBJETIVOS	02
I.3	ORGANIZAÇÃO DA TESE	02
I.4	PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DA TESE	03
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL</b>	05
II.1	INTRODUÇÃO	05
II.2	PROPRIEDADES DOS SOLVENTES	06
II.3	HISTÓRICO	08
II.4	EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	10
II.4.1	Tipos de extratores	10
II.4.2	Pré-tratamento das sementes	11
II.5	EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO	14
II.5.1	Introdução	14
II.5.2	Características	15
II.5.3	Planta de Extração Supercrítica	19
II.5.4	Aplicação dos Processos Supercríticos	23

<b>CAPÍTULO</b>	<b>III</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL</b>	<b>25</b>
	III.1	INTRODUÇÃO	25
	III.2	MECANISMOS DE EXTRAÇÃO	26
	III.2.1	Mecanismo da Lenta Dissolução do Óleo	27
	III.2.2	Mecanismo do Escoamento Capilar	27
	III.2.3	Constatações mais recentes	29
	III.3	MODELO UTILIZADO NA EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO	30
<b>CAPÍTULO</b>	<b>IV</b>	<b>SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE OLEAGINOSAS</b>	<b>39</b>
	IV.1	INTRODUÇÃO	39
	IV.2	SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	39
	IV.2.1	Introdução	40
	IV.2.2	Estabilidade da solução numérica e Rigidez	41
<b>CAPÍTULO</b>	<b>V</b>	<b>ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA</b>	<b>53</b>
	V.1	INTRODUÇÃO	53
	V.2	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA	53
	V.2.1	Efeitos Principais	56
	V.2.2	Efeitos de interação aos pares	63
	V.2.3	Considerações a respeito da análise de sensibilidade paramétrica	72

<b>CAPÍTULO</b>	<b>VI</b>	<b>OTIMIZAÇÃO</b>	<b>75</b>
	VI.1	INTRODUÇÃO	75
	VI.2	OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA	75
	VI.3	OTIMIZAÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS	83
	VI.4	OTIMIZAÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DE SOLVENTE	85
	VI.5	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO MODELO	88
<b>CAPÍTULO</b>	<b>VII</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>95</b>
	VII.1	CONCLUSÕES	95
	VII.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
		<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>97</b>
<b>APÊNDICE A</b>		<b>MÉTODOS DE SOLUÇÃO NUMÉRICA</b>	<b>103</b>
	A.1	MÉTODOS DE SOLUÇÃO NUMÉRICA	103
	A.1.1	Método das diferenças finitas	103
	A.2	ANÁLISE DE ESTABILIDADE NUMÉRICA	119
	A.2.1	Estabilidade de equações diferenciais ordinárias	120
	A.2.2	Estabilidade de equações diferenciais parciais	123

<b>APÊNDICE B</b>	<b>PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS</b>	129
B.1	INTRODUÇÃO	129
B.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	130
B.2.1	Planejamento Fatorial $2^2$	130
B.2.2	Planejamento Fatorial $2^3$	136
<b>APÊNDICE C</b>	<b>COMPORTAMENTO DOS PERFIS FRENTE ÀS PERTURBAÇÕES</b>	141
C.1	INTRODUÇÃO	141
C.2	PERTURBAÇÃO DE 15%	141
C.3	PERTURBAÇÃO DE 20%	143
C.4	PERTURBAÇÃO DE 10% PARA OUTROS NÍVEIS CENTRAIS	144
C.5	PERTURBAÇÃO DE 20% PARA OUTROS NÍVEIS CENTRAIS	146

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.4.1	Etapas de preparo dos grãos para extração (REZENDE, 1998).	13
Figura II.5.1	Diagrama P-T do CO <sub>2</sub> com densidade como terceira dimensão (SALDAÑA, 1997).	18
Figura II.5.2	Representação esquemática de uma planta contínua de extração de oleaginosas com CO <sub>2</sub> supercrítico (adaptada de REVERCHON e OSSÉO, 1994).	19
Figura III.3.1	Representação esquemática do extrator semi-contínuo de óleo de sementes. O leito de sólidos permanece fixo enquanto o solvente escoia continuamente.	32
Figura V.2.1	Concentração residual de óleo nos sólidos para determinadas posições do extrator.	57
Figura V.2.2	Concentração residual de óleo no solvente para determinadas posições do extrator.	57
Figura V.2.3	Concentração residual de óleo nos sólidos para cada uma das simulações previstas para o planejamento fatorial.	58
Figura V.2.4	Concentração residual de óleo no solvente para cada uma das simulações previstas para o planejamento fatorial.	58
Figura V.2.5	Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s.	60
Figura V.2.6	Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.	60

- Figura V.2.7 Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no sólido na entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 63
- Figura V.2.8 Efeito percentual no teor de óleo nos sólidos com a velocidade superficial do solvente e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 65
- Figura V.2.9 Efeito percentual no teor de óleo no solvente com a velocidade superficial do solvente e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 65
- Figura V.2.10 Efeito percentual no teor de óleo nos sólidos com o teor inicial de óleo nos sólidos e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 68
- Figura V.2.11 Efeito percentual no teor de óleo no solvente com o teor inicial de óleo nos sólidos e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 68
- Figura V.2.12 Efeito percentual no teor de óleo nos sólidos com o teor inicial de óleo no solvente e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 70
- Figura V.2.13 Efeito percentual no teor de óleo no solvente com o teor inicial de óleo no solvente e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s. 71

Figura V.2.14	Densidade do CO <sub>2</sub> em função da temperatura para pressão de 280 bar.	73
Figura V.2.15	Solubilidade de óleos vegetais em CO <sub>2</sub> supercrítico a 280 bar.	74
Figura VI.2.1	Histograma dos efeitos no primeiro planejamento fatorial.	78
Figura VI.2.2	Superfície de resposta para temperatura e diâmetro de partícula no primeiro planejamento fatorial.	79
Figura VI.2.3	Superfície de resposta para temperatura e velocidade superficial do solvente no segundo planejamento fatorial.	82
Figura VI.3.1	Superfície de resposta na concentração residual para diâmetro de partícula e velocidade superficial do solvente no terceiro planejamento fatorial.	86
Figura VI.3.2	Superfície de resposta no tempo de extração para diâmetro de partícula e velocidade superficial do solvente no terceiro planejamento fatorial.	86
Figura B.1.1	Sistema de estudo.	129
Figura C.2.1	Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 15% nas variáveis.	142
Figura C.2.2	Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 15% nas variáveis.	142
Figura C.3.1	Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 20% nas variáveis.	143

- Figura C.3.2 Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no 144  
solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do  
extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma  
perturbação de 20% nas variáveis.
- Figura C.4.1 Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos 145  
sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do  
extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma  
perturbação de 10% nas variáveis deslocadas.
- Figura C.4.2 Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no 145  
solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do  
extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma  
perturbação de 10% nas variáveis deslocadas.
- Figura C.5.1 Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos 146  
sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do  
extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma  
perturbação de 20% nas variáveis deslocadas.
- Figura C.5.2 Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no 147  
solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do  
extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma  
perturbação de 20% nas variáveis deslocadas.

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.5.1	Propriedades físicas dos fluidos. (adaptado de RIZVI et al., 1986).	17
Tabela II.5.2	Comparação (em porcentagens mássicas) de óleo de soja extraído com hexano e com CO <sub>2</sub> supercrítico (8000 psi e 50°C) (adaptado de Friedrich et al., 1982).	20
Tabela II.5.3	Índice AOCS de cor para óleo de caroço de algodão cru (7000 psi, 80°C) (adaptado de Kuk e Hron, 1994). <b>R</b> = vermelho e <b>Y</b> = amarelo.	21
Tabela II.5.4	Conteúdo de fósforo e gossipol em óleos crus de caroço de algodão extraídos com CO <sub>2</sub> supercríticos e co-solventes (7000 psi e 80°C) (adaptado de Kuk e Hron, 1994).	22
Tabela III.3.1	Taxas de transferência de massa (Sovová, 1994).	35
Tabela IV.2.1	Relações entre os passos de variação das coordenadas espacial e temporal dados pelas equações (IV.4.11) e (IV.4.17). Os valores apresentados para Segunda equação são os críticos, ou seja, para $X_k = 0,02$ e $Y = 0,0$ .	47
Tabela IV.2.2	Relações entre os passos de variação das coordenadas espacial e temporal dados pelas equações (IV.4.21a) e (IV.4.23a), obtidos pelo método de Neuman. Os valores gerados pelas equações (IV.3.11) e (IV.3.17), obtidos pela análise de um sistema de equações diferenciais ordinárias ao se discretizar a derivada espacial da equação (IV.4.2), são também apresentados. Os valores da concentração utilizados são os críticos, ou seja, para $X = 0,02$ e $Y = 0,0$ .	51

Tabela V.2.1	Valores dos fatores utilizados no planejamento fatorial $2^4$ .	54
Tabela V.2.2	Matriz de coeficientes de contraste para o planejamento fatorial $2^4$ .	55
Tabela V.2.3	Efeitos secundários, aproximadamente, nas variáveis analisadas.	71
Tabela VI.2.1	Níveis das variáveis utilizadas no primeiro planejamento fatorial.	76
Tabela VI.2.2	Tabela de resultados do primeiro planejamento fatorial.	77
Tabela VI.2.3	Efeitos estimados das variáveis no primeiro planejamento fatorial.	78
Tabela VI.2.4	Níveis das variáveis utilizadas no segundo planejamento fatorial.	79
Tabela VI.2.5	Tabela de resultados do segundo planejamento fatorial.	80
Tabela VI.2.6	Efeitos estimados das variáveis no segundo planejamento fatorial.	81
Tabela VI.2.7	Tabela de resultados para a determinação da temperatura ótima.	82
Tabela VI.3.1	Níveis das variáveis utilizadas no terceiro planejamento fatorial.	83
Tabela VI.3.2	Tabela de resultados do terceiro planejamento fatorial.	83
Tabela VI.3.3	Efeitos estimados das variáveis na concentração residual para o terceiro planejamento fatorial.	84
Tabela VI.3.4	Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para o terceiro planejamento fatorial.	85
Tabela VI.4.1	Tabela de resultados para a determinação da velocidade superficial de solvente ótima.	87

Tabela VI.5.1	Níveis das variáveis utilizadas para a avaliação da influência dos parâmetros do modelo.	89
Tabela VI.5.2	Tabela de resultados para avaliação da influência dos parâmetros do modelo.	90
Tabela VI.5.3	Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para a análise da influência dos parâmetros do modelo.	90
Tabela VI.5.4	Efeitos estimados das variáveis na concentração residual de óleo nos sólidos para a análise da influência dos parâmetros do modelo.	91
Tabela VI.5.5	Níveis das variáveis utilizadas para a avaliação da influência dos parâmetros do modelo com perturbação de 30%.	91
Tabela VI.5.6	Tabela de resultados para avaliação da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 30%).	92
Tabela VI.5.7	Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 30%).	92
Tabela VI.5.8	Efeitos estimados das variáveis na concentração residual de óleo nos sólidos para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 30%).	93
Tabela VI.5.9	Tabela de resultados para avaliação da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 90%).	93
Tabela VI.5.10	Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 90%).	94
Tabela VI.5.11	Efeitos estimados das variáveis na concentração residual de óleo nos sólidos para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 90%).	94
Tabela B.2.1	Resultados do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .	131

Tabela B.2.2	Resultados do planejamento fatorial $2^3$ .	137
Tabela B.2.3	Coefficientes de contraste para um fatorial $2^3$ .	138
Tabela B.2.4	Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^3$ da Tabela A.2.2.	140
Tabela C.2.1	Valores dos fatores utilizados para perturbação de 15%.	141
Tabela C.3.1	Valores dos fatores utilizados para perturbação de 20%.	143
Tabela C.4.1	Valores dos fatores utilizados para perturbação de 10% nas variáveis deslocadas.	144
Tabela C.5.1	Valores dos fatores utilizados para perturbação de 20% para as variáveis deslocadas.	146

## LISTA DE VARIÁVEIS

$a_p$	área superficial das partículas por volume de leito
$d_p$	diâmetro da partícula
$h$	passo de variação na variável independente
$k_f$	coeficiente global de transferência de massa com base na fase fluida
$k_s$	coeficiente global de transferência de massa com base na fase sólida
$t$	tempo
$\Delta t$	intervalo de amostragem
$\varepsilon$	porosidade do leito
$\mu$	viscosidade da micela
$\rho$	densidade do dióxido de carbono supercrítico
$\rho_s$	densidade do sólido
$x$	concentração residual de óleo nos sólidos na saída do extrator
$y$	concentração residual de óleo no solvente na saída do extrator
$x_0$	concentração inicial de óleo nos sólidos
$y_0$	concentração inicial de óleo no solvente
$T$	temperatura do extrator

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CONTEÚDO**

#### **I.1 INTRODUÇÃO**

Sendo o Brasil um país de dimensões continentais, a agricultura é de grande importância para a sua economia. A produção de grãos alcança valores consideráveis e deve ser estudada para que se possa otimizar o processo de extração de óleos vegetais e também obter produtos com alta qualidade a baixo custo, sem prejuízo operacional e ao meio ambiente.

Atualmente a extração de óleos vegetais é realizada, em sua totalidade, pelo menos no Brasil, utilizando o hexano como solvente. Até as primeiras décadas deste século, no entanto, este processo era realizado com o uso de prensas. Como as perdas eram grandes, partiu-se para o estudo do uso de solventes para que fosse realizada a extração. Apesar de vários solventes terem sido testados, o que se mostrou mais adequado foi o hexano. Mas esta substância, além de provir de uma fonte não renovável, o petróleo, é altamente inflamável e tóxica.

Diante destas constatações, vem sendo avaliada a substituição do hexano por solventes supercríticos. O dióxido de carbono tem sido o mais bem aceito diante de suas inúmeras vantagens. Adicionada às suas condições supercríticas brandas, não é uma substância tóxica nem inflamável, apresenta alta estabilidade química e também se encontra disponível a baixo custo. Além disso, segundo MANGOLD (1983), os óleos extraídos com este solvente contêm menores proporções de fosfolípidos que os obtidos pela processo convencional com hexano, e de acordo com ROY et al. (1994) o óleo de soja extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta

coloração mais clara, menor quantidade de ferro e cerca de 10% apenas de fósforo quando comparado também ao processo com hexano.

Apesar disso, esta técnica está sendo muito pouco usada devido à dificuldade de operação de equipamentos pressurizados e também à disponibilidade de dados para se estudar a viabilidade econômica destes processos. Hoje em dia praticamente só os Estados Unidos e alguns países da Europa possuem plantas supercríticas de extração de óleos vegetais.

## **I.2 OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de uma planta de extração supercrítica através de um modelo determinístico baseado no proposto na literatura por SOVOVÁ (1994).

Além disso será realizada a análise de sensibilidade paramétrica para a avaliação das variáveis importantes nos resultados da extração. A partir desta análise será realizada a otimização deste processo, para que se minimizem os custos e, desta forma, tornem o processo mais economicamente viável.

## **I.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE**

Inicialmente será realizada a revisão bibliográfica sobre a extração de oleaginosas (Capítulo II). Dentro deste contexto serão apresentadas as características desejáveis para os solventes utilizados neste processo, bem como um histórico das técnicas até hoje utilizadas. O processo supercrítico terá uma atenção especial, já que será o processo de interesse do presente trabalho.

No Capítulo III será apresentado o modelo proposto, bem como as teorias até hoje estabelecidas para explicar os mecanismos complexos inerentes aos processos de extração.

As técnicas de solução numérica utilizadas para a solução deste modelo serão apresentadas no Capítulo IV. Além disso será realizada a avaliação da estabilidade e rigidez do modelo utilizado.

No capítulo V é considerada a análise de sensibilidade paramétrica, e no Capítulo VI a otimização do processo de extração supercrítica de oleaginosas. A ferramenta utilizada nestes capítulos está melhor explicada no Apêndice B.

Finalmente, no capítulo VII são apresentadas as conclusões finais e também são sugeridas algumas estratégias para trabalhos futuros.

#### **I.4 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES DA TESE**

Neste trabalho foi desenvolvida a análise do processo de extração de oleaginosas a partir de um modelo baseado no proposto pela literatura. A análise de sensibilidade paramétrica do processo foi realizada através do uso de uma ferramenta bastante poderosa, o planejamento fatorial. Com isso foi possível estudar tanto os efeitos principais das perturbações nas variáveis como os efeitos de interação destas variáveis. A partir disso foi possível determinar as variáveis de maior influência no processo, e, desta forma, determinar estratégias de otimização do processo. Além disso foi avaliada também a estabilidade da solução numérica do modelo apresentado para o método de solução utilizado.

## **CAPÍTULO II**

### **EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL**

#### **II.1 INTRODUÇÃO**

Até as duas primeiras décadas do século XX, a extração de oleaginosas era realizada somente com o uso de prensas mecânicas. Entretanto, a quantidade de resíduos mantidos no material sólido apresentava valores consideráveis. Por exemplo, na extração de óleo de sementes de soja, a quantidade de resíduos presente no material sólido após a prensagem das sementes era de aproximadamente 5%, e constituía-se principalmente de óleo e outros componentes que podem prejudicar a qualidade da torta, muitas vezes utilizada como fonte alimentar animal ou humana.

Buscando processos que diminuíssem a quantidade de resíduos na torta, desenvolveu-se a extração de óleo por solventes que, constatou-se posteriormente, diminuía a quantidade de resíduos para menos de 1%. No entanto, para oleaginosas com teores de óleo superiores a 20%, primeiramente era realizada a prensagem das sementes, e depois a extração por solvente. Para teores inferiores, a extração era realizada diretamente com o uso de solvente.

Vários foram os solventes testados, mas o hexano tornou-se o mais importante, apesar de ser tóxico e inflamável. Mais tarde serão apresentados os solventes alternativos utilizados para a extração de oleaginosas.

Devido às sucessivas crises do petróleo no final deste século e do maior rigor nas legislações de controle a resíduos tóxicos principalmente na indústria alimentícia, aumentaram as buscas por solventes menos prejudiciais ao meio ambiente e à qualidade dos produtos finais para

substituir o hexano. Uma alternativa altamente viável é o uso de plantas de extração utilizando solventes nas condições supercríticas. O dióxido de carbono supercrítico apresenta-se como a melhor alternativa por ser atóxico, não inflamável e apresentar condições críticas brandas ( $T_c = 31^\circ\text{C}$  e  $P_c = 73.8$  bar), além das características peculiares aos meios supercríticos. As vantagens deste solvente serão discutidas em seções posteriores.

A seguir serão apresentadas as principais características e propriedades desejáveis dos solventes utilizados na extração de oleaginosas.

## II.2 PROPRIEDADES DOS SOLVENTES

O óleo de sementes é constituído principalmente por triglicerídeos. No entanto, para simplificar, ele é geralmente tratado como um composto único (REVERCHON, 1996). Dessa forma uma das principais propriedades do solvente é a de solubilizar estes compostos. Além disso, para facilitar a posterior recuperação do solvente, a solubilidade também deve ser uma forte função de temperatura e pressão. Um solvente que tem alta solubilidade a temperaturas elevadas e baixa solubilidade a temperatura ambiente é desejável pois sua recuperação a partir do óleo pode ocorrer sem que haja evaporação.

Para não prejudicar os operadores das plantas de extração e não contaminar os produtos finais, os solventes devem ser atóxicos. O solvente também não deve ser inflamável para reduzir os riscos de incêndios e explosões. Segundo JOHNSON e LUSAS (1983), a cada ano é registrado um grande acidente em plantas de extração por hexano, devido à sua alta inflamabilidade.

Outra propriedade importante, a seletividade, depende dos produtos finais desejados. Quando se quer extrair óleo, é interessante que o solvente solubilize os triglicerídeos e mantenha os fosfatídeos, ácidos graxos livres, pigmentos e ceras na torta. Se, por outro lado, o produto desejado é a torta,

para ser utilizada como fonte alimentar, o solvente deverá extrair os compostos indesejados. Juntamente com os triglicerídeos, algumas substâncias são geralmente extraídas e separadas posteriormente por prejudicarem a qualidade dos produtos. Dentre estas substâncias, pode-se citar o gossipol, a aflatoxina, os alcalóides e os compostos aromáticos.

O solvente deve ser facilmente recuperado da torta ou do óleo. As propriedades físicas tais como calor específico, calor latente de vaporização, ponto de ebulição, solubilidade do óleo, viscosidade, massa específica e polaridade afetam a facilidade e quantidade de energia necessária para a recuperação.

Devido às várias reciclagens, o solvente deve apresentar alta estabilidade, principalmente com relação ao calor, luz e umidade. Além disso, se houver decomposição, os compostos gerados por este processo podem contaminar os produtos.

Os solventes não devem ser reativos nem com a torta nem com o óleo, e muito menos com os equipamentos.

Um bom solvente deve apresentar alta pureza. Quanto maior for sua pureza, mais uniformes serão as características da operação. Isso porque algumas misturas ebulem segundo faixas de temperatura. Alta concentração de compostos com baixo ponto de ebulição resultam em perdas devido aos vazamentos e escape através do condensador. Por outro lado, quando tem-se uma grande quantidade de compostos com alto ponto de ebulição, a quantidade de solvente na torta e óleo aumenta. Neste caso deveria-se aumentar a quantidade de calor para remover estes resíduos, mas isto implicaria num maior custo dos produtos, inviabilizando, em muitos casos, a extração.

Uma outra característica bastante importante dos solventes é a sua disponibilidade a baixo custo devido à necessidade de reposição de solvente, uma vez que podem ocorrer vazamentos na planta de extração, ou mesmo retenção de solvente nos produtos.

Na próxima seção será apresentado um breve histórico dos solventes utilizados na extração de oleaginosas.

### II.3 HISTÓRICO

Nos primeiros anos da indústria petrolífera as frações obtidas eram utilizadas como remédios, lubrificantes e óleos para iluminação e aquecimento. As frações mais voláteis (naftas de gás natural e refino de gasolina) eram consideradas prejudiciais pois tinham pouco uso comercial. Mas a aceitação dos motores de combustão interna aumentou o valor comercial destas frações. Na primeira década do século XX, os hidrocarbonetos naftênicos passaram a ser os principais produtos do petróleo.

A falta de gorduras e óleos para alimentação, explosivos e usos industriais na Europa, ocorrida durante e imediatamente após a Primeira Grande Guerra Mundial, levou ao desenvolvimento de processos mais eficientes para a extração de óleo. Os processos, que até então eram realizados em batelada, passaram a ser contínuos.

Até os anos 40, a maior parte das naftas utilizadas como solventes eram diretamente extraídas de petróleo cru e continham altos teores de enxofre, nitrogênio e compostos de alto ponto de ebulição e alta viscosidade que eram gordurosos e polimerizavam durante seu uso. Além disso, a recuperação destes solventes era complicada e ineficiente. Diante de todos estes problemas, na década de 30, o óleo extraído com solventes tinha qualidade inferior ao extraído por prensas.

A procura por solventes mais puros, com faixas pequenas de temperatura de ebulição, para conseqüente melhoria de qualidade levou ao desenvolvimento de naftas de pentano (35-39°C), hexano (63-69°C) e ciclohexano (89-98°C). O solvente que melhor se adaptou a essas necessidades foi o hexano, que é, hoje, utilizado na quase totalidade das plantas de extração de óleo espalhadas por todo mundo. Isso ocorre porque,

apesar da toxidez e inflamabilidade, o hexano é altamente estável, apresenta baixas perdas na evaporação, baixa corrosão de equipamentos, baixos resíduos graxos e fornece produtos com melhores sabor e aroma.

A inflamabilidade das naftas de hidrocarbonetos limitaram o desenvolvimento comercial dos processos de extração por solvente. Apenas os países com disponibilidade de matéria-prima e mão-de-obra especializada, além de mercado consumidor, tinham condições de arcar com os altos investimentos necessários.

Nos Estados Unidos, por volta de 1940, utilizou-se o tricloroetileno como solvente. Esta substância, como vários outros hidrocarbonetos halogenados, é não inflamável e não explosiva, reduzindo os custos com equipamentos e sistemas anti-incêndio.

O tricloroetileno foi particularmente atrativo porque estava disponível em grande quantidade e extrai óleo independente da umidade das sementes. É um composto puro e ebule numa temperatura fixa de aproximadamente 87°C, que é baixa o suficiente para facilitar a evaporação sem excessiva volatilidade. Além disso tem baixo calor latente de vaporização, que resulta em baixos custos de evaporação, e baixa solubilidade em água, evitando, assim, perda na separação solvente-água. Todas estas vantagens levaram ao desenvolvimento de processos de extração por solvente usando tricloroetileno que foi usado em indústrias de extração de óleo de soja.

Entretanto, o tricloroetileno apresenta algumas desvantagens. Seu custo é mais alto quando comparado às naftas, e necessita-se de uma etapa de recuperação mais completa. É menos seletivo e extrai mais pigmentos que o hexano. A torta efluente do processo de extração era utilizada como fonte alimentar para ruminantes. No início dos anos 50, observou-se que estes animais apresentavam hemorragias seguidas de morte (anemia hemorrágica aplática). Diante destes fatos, os Estados Unidos substituíram estas plantas construídas até então pelas plantas de extração por hexano.

Sendo o hexano uma substância advinda do petróleo, o esgotamento das reservas é uma preocupação dos pesquisadores, adicionada aos

problemas ecológicos e de saúde humana. Os japoneses, diante desta possibilidade, têm estudado o uso de etanol como solvente de extração. Observou-se que a coloração do óleo obtida com etanol é mais clara, não necessitando, assim, da etapa de refino para os óleos comestíveis, como é feito na extração por hexano. CHIEN et al. (1990) extraíram óleo de milho com etanol e água no ponto de azeotropia.

A torta efluente da extração por etanol tem qualidade superior, mas seu custo é mais elevado, assim como o custo de recuperação, devido ao alto calor latente de vaporização desse solvente.

Estes problemas também limitaram o uso deste solvente. Na verdade, atualmente, o solvente mais viável para substituição do hexano é o dióxido de carbono supercrítico. Suas vantagens serão vistas na próxima seção.

## **II.4 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE**

### **II.4.1 Tipos de extratores**

Para extrair óleo de sementes, existem dois tipos de extratores possíveis. Os extratores por imersão e os extratores por percolação.

Os extratores por imersão são usados quando a operação é realizada em pequena escala, principalmente na indústria farmacêutica e cosmética; quando as sementes a serem processadas contêm altos teores de óleo (por exemplo, coco e amendoim), e também quando combinam-se os dois tipos de extratores em dois estágios.

A operação deste tipo de equipamento é fácil e simples. Isso porque não são sensíveis ao preparo dos grãos como os extratores por percolação. São capazes de extrair finos eficientemente, ao contrário dos outros extratores.

Apesar disso, o extrator mais utilizado para extração convencional e supercrítica é o extrator por percolação. Neste equipamento tem-se um leito

de sólidos, no qual o solvente líquido ou a mistura solvente-óleo (micela) percola, sendo alimentado no topo e saindo na base. Como o leito é empacotado, este tipo de equipamento ocupa pouco espaço na planta. A drenagem mecânica do solvente é simples, ao contrário dos sistemas por imersão.

#### **II.4.2 Pré-tratamento das sementes**

Antes de serem submetidas à extração, as sementes deverão ser pré-tratadas para que o processo seja mais eficiente, retirando a maior quantidade possível de óleo. Tanto para o processo convencional quanto para o processo supercrítico, as etapas de pré-tratamento são as mesmas. Estas etapas diferem, no entanto, dependendo da oleaginosa a ser processada. Por outro lado, as etapas de extração propriamente dita e as etapas posteriores são diferentes para os processos de extração e independentes da oleaginosa tratada.

A seguir serão descritas as etapas constituintes do pré-tratamento de uma planta de extração.

Depois de colhidos, os grãos, para serem armazenados, necessitam de um processo de secagem para que não haja perigo de deterioração.

Entre o armazenamento dos grãos e a extração propriamente dita, existe uma série de processos necessários, que podem ser vistos na Figura II.4.1. Estes processos intermediários permitem que a extração se realize de forma mais rápida, econômica e eficiente. Como dito anteriormente, este pré-tratamento depende do tipo de oleaginosa a ser processada. Neste caso, será estudada a soja, já que o Brasil é um grande produtor desta oleaginosa.

A primeira etapa consiste na limpeza dos grãos, para que se possa eliminar os materiais que possam contaminar os produtos, reduzir a capacidade ou danificar o extrator. O material sólido passa por uma peneira vibratória que retém os materiais maiores que os grãos e os materiais leves.

Depois disso, passa por uma segunda peneira onde ficam os grãos de soja e passam os materiais menores.

A casca da soja tem teores inferiores de óleo e proteínas. Por isso, as sementes são geralmente descascadas antes do beneficiamento em óleo e torta. Para que o descasque seja eficiente, depois da limpeza os grãos são secos até um teor de aproximadamente 10% de umidade e armazenados por 1 a 5 dias para que se estabeleça equilíbrio de umidade em seu interior.

A etapa de quebra dos grãos reduz as dimensões do material sólido, o que facilita os processos posteriores de condicionamento e laminação, além de permitir a separação das cascas. A quebra é eficiente quando cada grão é dividido de 4 a 6 partes.

O descasque dos grãos é feito, atualmente, utilizando um dos seguintes métodos:

- Método Convencional: as cascas são separadas entre a quebra e o condicionamento e laminação;
- Método Escher-Wyss: as cascas são separadas após a quebra, e os grãos são submetidos a um tratamento térmico inicial com ar quente;
- Método "Popping": as cascas são removidas após tratamento térmico com divisão das sementes em leite fluidizado, antes da quebra e da laminação.

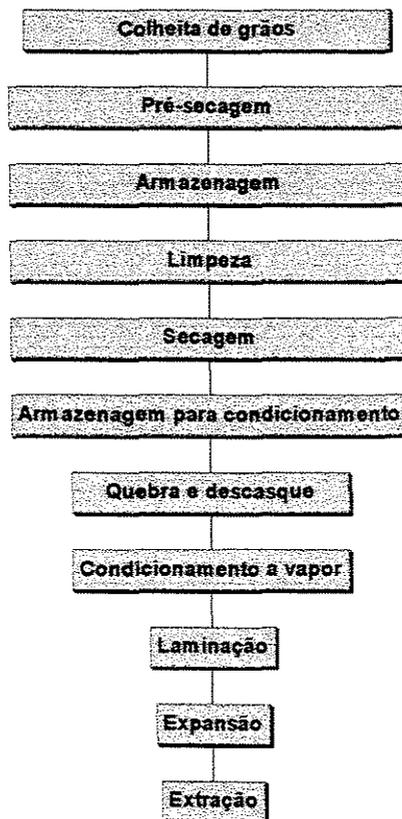


Figura II.4.1 – Etapas de preparo dos grãos para extração (REZENDE, 1998).

O condicionamento do material sólido é feito injetando-se vapor diretamente e aumentando-se, dessa forma, a umidade e a temperatura dos grãos. As vantagens trazidas por este procedimento são as seguintes:

- controle da umidade e da coagulação parcial de proteínas;
- aumento na permeabilidade das células;
- aglomeração das gotículas de óleo;
- redução da viscosidade do óleo;
- melhoria na plasticidade do material a ser laminado;
- aquecimento para extração em temperatura ótima.

A laminação é realizada no sentido de aumentar a superfície de contato sólido/solvente. Durante este processo, o material sólido passa por

dois rolos que rompem e distorcem as células. Por isso ocorrem melhorias na permeabilidade no interior das partículas sólidas e também na percolabilidade do solvente num meio composto por camadas de flocos. Isso gera maior contato entre as fases e melhor penetração e drenagem do solvente no leito.

O procedimento de expansão dos flocos aumenta a densidade em relação ao material laminado e, além disso, pode-se observar melhorias na percolabilidade, devido ao material expandido ser menos frágil e por ter-se uma quantidade menor de finos. Vale ressaltar aqui que a presença de flocos muito finos aumenta a permeabilidade, mas, por outro lado, produz leitos com baixa percolabilidade. A expansão também favorece a drenagem do material sólido ao final da extração, com menor arraste de solvente pelos sólidos.

Terminado o processo de pré-tratamento das sementes, comum à extração convencional e à supercrítica, inicia-se a etapa de extração propriamente dita.

## **II.5 EXTRAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

### **II.5.1 Introdução**

Os gases comprimidos, assim como os líquidos, podem ser usados como solventes. Esta capacidade é conhecida desde o século passado como “efeito extrativo dos gases”. Apesar disso, somente a partir da década de 30 observou-se a aplicação deste tipo de solvente. Isso ocorreu na extração de petróleo. Os gases eram introduzidos nos poços a fim de manter alta a pressão e deste modo reter os hidrocarbonetos de maior peso molecular em soluções de metano ou outros hidrocarbonetos leves. Devido à necessidade imposta por esta prática, houve um desenvolvimento considerável na termodinâmica de fluidos supercríticos.

Enquanto desenvolvia-se a indústria do petróleo, os processos de extração por solvente eram feitos utilizando seus derivados. Para a extração de oleaginosas, por exemplo, utilizava-se o hexano. Mas, a partir de 1970 ocorreram sucessivas crises do petróleo e isso gerou uma busca incansável por solventes menos prejudiciais ao homem e ao meio-ambiente, além, é claro, de processos menos dispendiosos.

Os fluidos, nas proximidades da região crítica, alcançam altas compressibilidades, sendo possível, desta forma, controlar-se o poder de solvatação do solvente pela manipulação da densidade. Em vista disso, observou-se um enorme esforço nas pesquisas com fluidos supercríticos, principalmente para extração de produtos naturais.

### **II.5.2 Características**

O processo de extração com fluidos supercríticos apresenta várias características que o torna preferível aos processos de extração com solventes líquidos. Dentre elas pode-se citar:

- Remoção eficaz de lipídeos vegetais;
- Etapas de recuperação de solvente do óleo e da torta mais simples e baratas;
- Ausência absoluta de solvente nos produtos;
- Como as características dos fluidos supercríticos devem-se às propriedades do solvente e, principalmente, às condições termodinâmicas, tem-se uma maior variedade de fluidos que podem ser usados com eficácia;
- A seletividade de um determinado soluto pode ser controlada manipulando-se a densidade do solvente ou adicionando a ele um co-solvente.

A Tabela II.5.1 traz uma comparação entre as propriedades dos fluidos em condições supercríticas em relação aos gases e líquidos. Deve-se ressaltar entre as propriedades de transporte dos fluidos supercríticos a baixa viscosidade e o coeficiente de difusão elevado. Além disso, devido às altas densidades, estes fluidos apresentam grande poder de solvatação.

Alguns dos solventes usados na extração supercrítica são dióxido de carbono, etileno, propano, nitrogênio, óxido nitroso e monoclórofluormetano (OOI et al., 1996). O mais usado é o CO<sub>2</sub> devido às seguintes características desejáveis:

- Atoxicidade em pequenas quantidades, ideal para a indústria de alimentos e produtos naturais;
- Não inflamabilidade;
- Ponto crítico em condições brandas: 31.0°C e 73.8 bar. Esta propriedade permite que o processo ocorra em temperatura relativamente baixa, evitando, dessa forma, a degradação de substâncias termo-sensíveis (SOVOVÁ et al., 1994a);
- Estabilidade química;
- Não apresenta odor nem gosto, interessante para a indústria de alimentos (SOVOVÁ et al. 1994a);
- Pronta disponibilidade a baixo custo. O CO<sub>2</sub> é um efluente, por exemplo, dos processos fermentativos.

Tabela II.5.1 – Propriedades físicas dos fluidos.  
(adaptado de RIZVI et al., 1986).

<b>Fluido</b>	<b>Densidade (g cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Difusividade (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Viscosidade (g/cm s)</b>
<b>Gás</b>  P = 1 atm  T = 15-30°C	(0,6-2) * 10 <sup>-3</sup>	0,1-0,4	(1-3) * 10 <sup>4</sup>
<b>Líquido</b>  P = 1 atm  T = 15-30°C	0,6-1,6	(0,2-2) * 10 <sup>-5</sup>	(0,2-3) * 10 <sup>-2</sup>
<b>Supercrítico</b>  P = P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>  P = 4P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0,2-0,5  0,4-0,9	0,7 * 10 <sup>-3</sup>  0,2 * 10 <sup>-3</sup>	(1-3) * 10 <sup>-4</sup>  (3-9) * 10 <sup>-4</sup>

Na Figura II.5.1 mostra-se o diagrama de fases P<sub>p</sub>T para o CO<sub>2</sub> puro com linhas de densidade como terceira dimensão. A linha líquido-gás estende-se do ponto triplo (TP) até o ponto crítico (CP), onde as propriedades líquido e vapor chegam a ser idênticas; acima deste ponto a região é chamada supercrítica.

Neste diagrama pode-se observar grandes variações de densidade com pequenas mudanças na temperatura ou na pressão na fase supercrítica. Esta sensibilidade da densidade está diretamente ligada à variação de solubilidade, e desta forma pode-se elaborar as melhores condições de extração, separação ou precipitação.

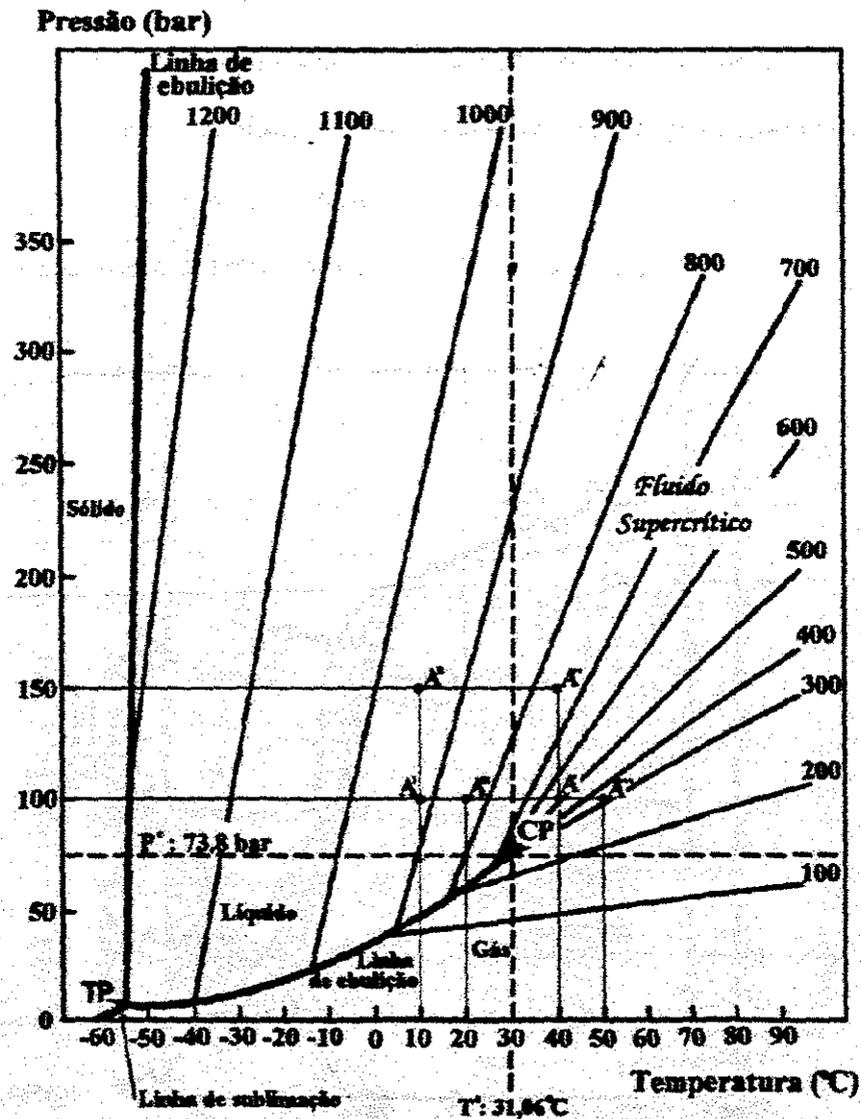


Figura II.5.1 – Diagrama P-T do CO<sub>2</sub> com densidade como terceira dimensão (SALDAÑA, 1997).



O óleo efluente do separador S-1 é, em geral, de qualidade bem superior ao extraído na planta convencional a hexano. Isto pode ser comprovado pelos dados da Tabela II.5.2. A quantidade de fósforo (fosfolipídeos), de ferro, de ácidos graxos livres e as perdas no refino são menores na extração supercrítica.

A escala AOCS (*American Oil Chemists Society*) de cor para extração de óleo de caroço de algodão, utilizando-se etanol e CO<sub>2</sub> supercrítico puro ou adicionado a co-solventes é apresentada na Tabela II.5.3. Como se pode constatar, o óleo extraído com CO<sub>2</sub> puro é mais claro que o extraído com a adição de co-solventes ou com etanol puro.

Tabela II.5.2 – Comparação (em porcentagens mássicas) de óleo de soja extraído com hexano e com CO<sub>2</sub> supercrítico (8000 psi e 50°C) (adaptado de FRIEDRICH et al., 1982).

	<b>Hexano</b>	<b>CO<sub>2</sub> supercrítico</b>
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
Ferro (ppm)	1.45	0.3
Fósforo (ppm)	505	45

Tabela II.5.3 – Índice AOCS de cor para óleo de caroço de algodão cru (7000 psi, 80°C) (adaptado de KUK e HRON, 1994). R = vermelho e Y = amarelo.

<b>Óleo</b>	<b>Solvente</b>	<b>Índice AOCS</b>
Cru	CO <sub>2</sub> supercrítico	0.2 R/1.0 Y
Cru	CO <sub>2</sub> supercrítico com etanol	2.8 R/23.8 Y
Cru	CO <sub>2</sub> supercrítico 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

Na Tabela II.5.4 são apresentadas as quantidades de fósforo e gossipol no óleo de algodão extraídas pelo CO<sub>2</sub> supercrítico puro e com a adição de co-solventes. Verifica-se que o CO<sub>2</sub> puro extrai menor quantidade de fósforo e não é capaz de extrair gossipol. A adição de etanol ou 2-propanol ao CO<sub>2</sub> supercrítico leva a uma considerável extração de fósforo e à extração de pequenas porções de gossipol.

Vale ressaltar, no entanto, que o solvente (ou a combinação de solventes) ideal para a extração de uma determinada oleaginosa dependerá dos produtos desejados e das qualidades exigidas para estes produtos.

Para os casos analisados acima, o CO<sub>2</sub> supercrítico produz, sem dúvida, óleos comestíveis de melhor qualidade. Entretanto, as tortas efluentes apresentam substâncias que deterioram suas qualidades (fosfolipídeos, no caso da soja, e gossipol, no caso do caroço de algodão). Se a torta for um dos produtos desejados, uma nova extração deverá ser realizada.

Tabela II.5.4 – Conteúdo de fósforo e gossipol em óleos crus de caroço de algodão extraídos com CO<sub>2</sub> supercríticos e co-solventes (7000 psi e 80°C) (adaptado de KUK e HRON, 1994).

<b>Solvente</b>	<b>Gossipol (%)</b>	<b>Fósforo (ppm)</b>
CO <sub>2</sub> supercrítico	0.0	270
CO <sub>2</sub> supercrítico com Etanol	0.0228	570
CO <sub>2</sub> supercrítico com 2-Propanol	0.0207	573
Etanol	1.37	876
2-Propanol	1.33	880

Os solventes líquidos (hexano e etanol, para os casos analisados), por outro lado, extraem, juntamente com os lipídeos, 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 CO<sub>2</sub> supercrítico, entretanto, quando associado a co-solventes adequados, pode extrair os compostos que afetam a qualidade 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 al., 1996).

Diante de todas estas constatações, existe um grande potencial de utilização dos fluidos supercríticos para a extração de lipídeos de sementes oleaginosas, objetivando a obtenção de óleos comestíveis e torta. Apesar das vantagens dos fluidos supercríticos, especialmente do CO<sub>2</sub>, quanto à atoxicidade, renovabilidade e facilidade de remoção dos produtos, deve-se trabalhar para transpor limitações quanto à disponibilidade de equipamentos

e políticas operacionais que tornem esta alternativa economicamente atraente.

#### **II.5.4 Aplicação dos Processos Supercríticos**

Em virtude das inúmeras vantagens dos solventes supercríticos, tem-se observado um grande aumento em sua aplicabilidade, favorecido também pelo avanço no estudo das propriedades termodinâmicas destas substâncias.

Além de serem usados em plantas de extração de oleaginosas, que é o enfoque deste trabalho, a extração utilizando solventes em condições supercríticas também está sendo largamente utilizada na indústrias farmacêutica, na indústria de cosmético e perfumaria (KING, 1992), e também em outros ramos da indústria alimentícia e de bebidas.

No Brasil, alguns pesquisadores estão dispensando atenção especial a estes processos.

NEVES (1996) utilizou dióxido de carbono supercrítico para realizar o fracionamento e remoção do colesterol do óleo de manteiga. SOCANTAYPE (1996), por outro lado, utilizou etano supercrítico para o fracionamento e remoção de colesterol deste óleo e obteve resultados mais satisfatórios. Segundo seu trabalho, o colesterol é mais solúvel em etano supercrítico do que em dióxido de carbono nas mesmas condições. O etano, de acordo com este trabalho, foi escolhido por ser quimicamente inerte e aceitável para o processamento de produtos farmacêuticos e alimentícios.

Outros trabalhos também utilizaram o dióxido de carbono supercrítico como solvente para a extração. Por exemplo, MONTEIRO (1995) trabalhou com o estudo cinético da extração de compostos solúveis da casca do Bacuri, fruta originária da região amazônica. SILVA (1999) extraiu pigmentos do Urucum.

Além destes trabalhos, entre outros, pode-se citar a extração de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico de grãos de café (SALDAÑA, 1997).

## **CAPÍTULO III**

# **MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A EXTRAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL**

### **III.1 INTRODUÇÃO**

KARNOFSKY (1949) foi o pioneiro no estudo da modelagem dos processos de extração de oleaginosas por solvente líquido. Entretanto, são necessários modelos transientes, principalmente no que se refere à avaliação de políticas de controle e aplicação de técnicas de otimização, que somente na última década foram observados na literatura.

Ao contrário do que acontece com indústrias de petróleo, por exemplo, cuja tecnologia já está bastante desenvolvida, observa-se que os sistemas agro-industriais ainda necessitam ser altamente explorados no que se refere aos seus equipamentos e à própria tecnologia envolvida em seus processos, convencionais ou supercríticos.

SOVOVÁ (1994) fez uma breve revisão da literatura até a publicação de seu trabalho e constatou que os processos existentes somente eram possíveis em operação batelada, embora estivessem sendo estudados muitos processos nos quais as sementes eram transportadas continuamente em vasos pressurizados (EGGERS, 1985). Vários modelos de extração supercrítica com dióxido de carbono foram publicados, mas estes modelos descreviam as taxas de extração utilizando o coeficiente de transferência de

massa na fase solvente ou na fase sólida. SOVOVÁ (1994) propôs um modelo combinando ambos os coeficientes de transferência de massa com base nos trabalhos apresentados até então.

Antes de apresentar o histórico dos modelos propostos para a extração supercrítica de oleaginosas e o modelo usado neste trabalho, serão apresentados os mecanismos até agora considerados para este processo.

### **III.2 MECANISMOS DE EXTRAÇÃO**

De acordo com a primeira lei de Fick, a transferência de massa de solutos não adsorvidos no interior de sólidos cujos poros estejam completamente preenchidos pelo fluido extrativo é proporcional a um coeficiente de transferência de massa e a um gradiente de concentração. Entretanto, os primeiros trabalhos publicados sobre a extração de oleaginosas observaram dependência fraca e não proporcional da taxa de extração com o gradiente de concentração (KARNOFSKY, 1949, OTHMER e AGARWAL, 1955).

Diante destas observações alguns mecanismos têm sido desenvolvidos. Cada um deles propõe etapas limitantes para o processo extrativo. O mecanismo da lenta dissolução do óleo admite que o solvente flua facilmente pelos poros, preenchendo-os completamente. O mecanismo do escoamento capilar supõe que a resistência à extração esteja no escoamento do solvente e do óleo pelos espaços capilares do sólido. A seguir estes mecanismos são melhor explicados.

### **III.2.1 Mecanismo da Lenta Dissolução do Óleo**

KARNOFSKY (1949) propôs os princípios desse mecanismo. Segundo ele, alguns componentes do óleo, pouco solúveis em hexano, inibiriam a dissolução dos triglicerídeos. Mais tarde (KARNOFSKY, 1986), 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 em uma porção dissolvida no solvente estagnado e em outra não dissolvida. A resistência à extração estaria, principalmente, na dissolução do óleo não-dissolvido, sendo a difusão do óleo dissolvido até o seio da micela (mistura óleo/solvente) um processo relativamente 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.

### **III.2.2 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-Poiseulle 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 células rompidas mais próximas. O solvente, então, penetraria pelos espaços capilares para dissolver maior quantidade de 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 diminuiria 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-Poiseulle:

$$-\frac{dC}{dt} = K \left( \frac{\gamma \rho}{\mu} \right) f(C) \quad (\text{III.2.1})$$

onde  $-dC/dt$  é a taxa de extração do óleo [gramas de óleo/(grama de sólidos inertes . tempo)];  $K$  é uma constante;  $\gamma$  é a tensão superficial da micela;  $\rho$  é a densidade da micela;  $\mu$  é a viscosidade da micela; e  $f(C)$  é uma 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.

### III.2.3 Constatações mais recentes

Experimentos relativamente recentes realizados por NIEH e SNYDER (1991a) 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 al. (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. Este fato levou a crer que a difusão do solvente pelo sólido seco seja o fator limitante da extração.

É provável que 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 (1991b), a taxa de extração, mas não

influencia a taxa de extração de flocos (grandes partículas).

Apesar das antigas constatações, anteriormente mencionadas, os trabalhos mais recentes que lidam com a problemática da extração de oleaginosas parecem ignorá-las. É o caso, por exemplo, dos trabalhos de CUPERUS et al. (1996), SOVOVÁ (1994) e STASTOVÁ (1996) que utilizam-se de um equacionamento para a fase extratora baseado na equação de convecção-difusão. Embora os coeficientes efetivos de transferência de massa possam englobar vários efeitos de dispersão e devido à presença do meio sólido, esse tipo de abordagem tem-se mostrado insuficiente, sobretudo para projetos de unidades de processamento. Todavia, são para modelos deste tipo que se pode encontrar, na literatura, parâmetros experimentais para avaliações de políticas de otimização e controle.

### **III.3 MODELO UTILIZADO NA EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO**

Devido à necessidade de se determinar as condições ótimas de operação, SOVOVÁ (1994) e SOVOVÁ et al. (1994b) desenvolveram um modelo simples para o processo de extração supercrítica de oleaginosas. Para isso eles utilizaram um modelo parecido com o de LACK, citado por SOVOVÁ (1994). Os parâmetros experimentais foram determinados para a extração de sementes de uva com dióxido de carbono supercrítico.

Neste modelo o solvente flui axialmente por um leito cilíndrico de material moído com velocidade superficial  $U$  (Figura III.3.1). O solvente na entrada do extrator não contém soluto. A temperatura e a pressão são consideradas constantes ao longo do leito, que é homogêneo com relação à distribuição inicial de soluto e tamanho das partículas. Considera-se ainda que os efeitos de difusão axial sejam desprezíveis e que, no seio da fase fluida, a transferência de massa ocorra apenas por convecção. O soluto inicialmente se encontra dentro das células e protegido pelas paredes

celulares. Com a quebra do material sólido, uma parte do soluto fica diretamente exposta ao solvente, sendo, dessa forma, facilmente extraída.

A massa de soluto contido inicialmente na fase sólida,  $O$ , consiste da massa de soluto facilmente acessível,  $P$ , e da massa de soluto inacessível dentro das partículas sólidas,  $K$ :

$$O = P + K \quad (\text{III.3.1})$$

A massa de sólido livre de soluto,  $N$ , permanece constante durante a extração, e as quantidades de soluto são relacionadas a esta massa:

$$x(t=0) = x_0 = \frac{O}{N} = x_p + x_k = \frac{P}{N} + \frac{K}{N} \quad (\text{III.3.2})$$

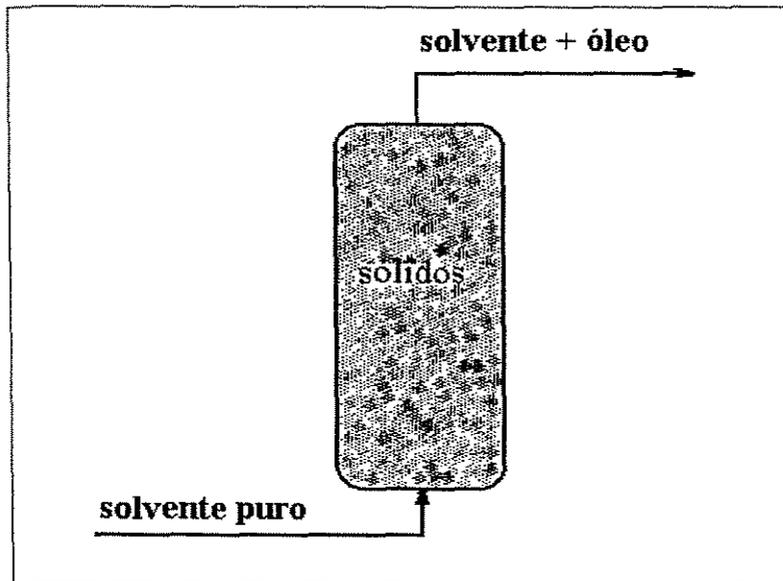


Figura III.3.1 - Representação esquemática do extrator semi-contínuo de óleo de sementes. O leito de sólidos permanece fixo enquanto o solvente escoava continuamente.

A altura do leito é  $H$  e sua porosidade é  $\varepsilon$ . A distância axial ao longo do leito é  $h$ .

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

$$-\rho_S(1-\varepsilon)\frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad (\text{III.3.3})$$

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

$$\rho \varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad (\text{III.3.4})$$

As condições inicial e de contorno são dadas por:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad (\text{III.3.5a})$$

$$y(h = 0, t) = y_0 \quad (\text{III.3.5b})$$

$$y(h, t \leq t_{lim}) = y_i \quad (\text{III.3.5c})$$

onde:  $t_{lim}$  é o tempo mínimo necessário para que solvente não saturado chegue a uma posição  $h$ , com velocidade  $U$ ;  $\rho_s$  é a densidade do sólido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $\varepsilon$  é a porosidade do meio ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ );  $x$  é a concentração de óleo no sólido ( $\text{kg}$  de óleo/ $\text{kg}$  de sólido livre de óleo);  $t$  é o tempo (s);  $\rho$  é a densidade do  $\text{CO}_2$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $y$  é o teor de óleo no solvente ( $\text{kg}$  de óleo/ $\text{kg}$  de solvente livre de óleo);  $h$  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 soluto facilmente acessível que supera somente a resistência à difusão no solvente é extraído primeiro. Quando a concentração da fase sólida apresenta valor menor que  $x_k$ , a concentração residual, a transferência de massa é limitada pela difusão na fase sólida:

$$J(x > x_k, y) > J(x \leq x_k, y) \quad (\text{III.3.6})$$

Várias expressões para a taxa de transferência de massa durante a extração supercrítica são listadas na Tabela III.3.1. Se o soluto facilmente acessível atravessa a fronteira interfacial rápido o suficiente para manter o solvente saturado, a taxa de transferência de massa é:

$$J(x > x_k, y) = k_f a_0 \rho (y_r - y) \quad (\text{III.3.7})$$

onde  $y_r$  é a solubilidade do óleo no solvente e  $k_f a_0$  é o coeficiente global de transferência de massa com base na fase supercrítica. LEE et al. (1986), BRUNNER (1984) e LACK (1985), citados por SOVOVÁ (1994), usaram esta relação para modelar o período de extração rápida.

CYGNAROWICZ et al. (1992), citados por SOVOVÁ (1994), substituíram a taxa de transferência de massa por uma relação empírica com o lado direito da eq. (III.3.7) multiplicada por um coeficiente que é igual à unidade para  $x = x_0$  e diminui continuamente durante a extração:

$$J(x > x_k, y) = k_f a_0 \rho (y_r - y) \exp \left[ \ln(0.001) \frac{x_0 - x}{x_0 - x_k} \right] \quad (\text{III.3.8})$$

Os dois períodos de extração foram representados por esta expressão.

Tabela III.3.1 – Taxas de transferência de massa (SOVOVÁ, 1994).

Referência	$J(x > x_k, y)$	$J(x \leq x_k, y)$
LEE et al. (1986)*	$k_f a_0 \rho (y_r - y)$	---
CYGNAROWICZ et al. (1992)*	$k_f a_0 \rho (y_r - y) \exp \left[ \ln \left( 0.001 \frac{x_0 - x}{x_0 - x_k} \right) \right]$	
LACK (1985)*	$k_f a_0 \rho (y_r - y)$	$k_f a_0 \rho (y_r - y) \frac{x}{x_k}$
PEKHOV e GONCHARENKO (1968)*	---	$k_s a_0 \rho_s x$
SOVOVÁ (1994)	$k_f a_0 \rho (y_r - y)$	$k_s a_0 \rho_s x \left( 1 - \frac{y}{y_r} \right)$

\*citados por SOVOVÁ (1994)

PEKHOV e GONCHARENKO (1968), citados por SOVOVÁ (1994), modelaram o período de extração lenta utilizando o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, segundo a expressão:

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a_0 \rho_s (x - x^+) m^n \quad (\text{III.3.9a})$$

Como o extrator foi representado como um misturador em seu modelo, as concentrações são independentes do espaço. O termo  $m^n$  representa o efeito da razão de alimentação solvente/sólido na taxa de transferência de massa e seu valor se aproxima de um para a maioria dos

materiais estudados. Além disso, como a resistência à difusão na fase sólida é muito maior que a resistência na fase supercrítica, a concentração interfacial  $x^+$  poderia ser desprezada na comparação com a concentração dentro das partículas  $x$  e a eq. (III.3.9a) torna-se:

$$J(x, y) = k_s a_0 \rho_s x \quad (\text{III.3.9b})$$

SOVOVÁ (1994) desprezou o termo de variação da concentração do solvente com o tempo na equação (III.3.4) e considerou a seguinte expressão para a taxa de transferência de massa no segundo período de extração:

$$J(x < x_k, y) = k_s a_0 \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y_r}\right) \quad (\text{III.3.10})$$

Com isso resolveu analiticamente as equações (III.3.3) e (III.3.4), juntamente com as expressões para as taxas dadas pelas eqs. (III.3.7) e (III.3.10) e as condições de contorno e iniciais (III.3.5), para a extração de óleo de semente de uva.

Como a solubilidade de vários óleos vegetais é similar, ela pode ser estimada de uma correlação comum (DEL VALLE e AGUILERA, 1988):

$$y_r = \left[ \exp \left( 40,361 - \frac{18708}{T} + \frac{2186840}{T^2} \right) (0,001\rho)^{10,724 \pm 2,7} \right] / \rho \quad (\text{III.3.11})$$

Esta correlação é válida para a faixa de 20 a 80°C, na pressão de 280 bar, que foi utilizada para a validação deste modelo.

O valor da concentração residual  $x_k$  será dado pela seguinte equação (REZENDE, 1998):

$$x_k = 6.5779 \times 10^8 \times dp^3 - 1.2608 \times 10^6 \times dp^2 + 894.972 \times dp - 0.1427 \quad (\text{III.3.12})$$

Os parâmetros do modelo são calculados pelas equações abaixo, que foram desenvolvidas a partir da validação do modelo para o óleo de semente de uva (Sovová et al., 1994b):

$$k_s a_0 = \left( 3.018 \times 10^{-5} - 4.36 \times 10^{-4} \times x_k + 2.6 \times 10^{-3} \times x_k^2 \right) (1 - \varepsilon) \quad (\text{III.3.13})$$

$$k_f a_0 = \left( 6.149 - 59.089 \times x_k + 213.306 \times x_k^2 \right) (1 - \varepsilon) \frac{\rho_s}{\rho} U^{0.54} \quad (\text{III.3.14})$$

Evidências experimentais, entretanto, sugerem que os efeitos de dispersão axial sejam considerados, em conjunto com outros efeitos do meio poroso, por meio de uma abordagem mais adequada.

PERRUT et al. (1997), REVERCHON (1997, 1996), POLETTO et al. (1996), ROY et al. (1994) e LEE et al. (1986) também trabalharam com modelos similares ao de SOVOVÁ (1994) para extração supercrítica de oleaginosas, baseados em operação isotérmica e isobárica e desprezando-se os efeitos de dispersão axial. Sendo necessária uma abordagem mais complexa, pode-se trabalhar como ROY et al. (1996), que consideraram os

efeitos axiais, ou como REVERCHON et al. (1993), que efetuaram o balanço de massa em coordenadas esféricas.

## **CAPÍTULO IV**

# **SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE OLEAGINOSAS**

### **IV.1 INTRODUÇÃO**

Para que se possa efetuar a simulação em computador do processo de extração supercrítica de oleaginosas com dióxido de carbono deve-se utilizar técnicas de solução numérica que melhor se adaptam às equações do modelo. Diante disso estão apresentadas no Apêndice A algumas técnicas utilizadas para a solução de equações diferenciais e para a avaliação de estabilidade numérica durante estas soluções. Na próxima seção será apresentada a solução do modelo estudado.

### **IV.2 SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA**

O processo de extração supercrítica de oleaginosas foi simulado através de computador. Nas seções subseqüentes são apresentadas as condições sob as quais a solução numérica do modelo é estável, considerando-se o sistema de equações que descrevem o processo e considerando-se apenas a equação que descreve a transferência de massa para a fase fluida. As condições obtidas com ambos os procedimentos são posteriormente comparadas.

## IV.2.1 Introdução

O modelo da extração com fluido supercrítico apresentado no capítulo III é constituído das seguintes equações diferenciais:

$$-\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{J(X, Y)}{\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (\text{IV.2.1})$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -\frac{U}{\varepsilon} \frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{J(X, Y)}{\rho_f \varepsilon} \quad (\text{IV.2.2})$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$X(z, t = 0) = X_0 \quad (\text{IV.2.3a})$$

$$Y(z = 0, t) = Y_0 \quad (\text{IV.2.3b})$$

$$Y(z, t \leq t_{lim}) = Y_i \quad (\text{IV.2.3c})$$

A taxa de extração,  $J(X, Y)$ , é dada por uma das seguintes equações:

$$J(X, Y) = k_r a_0 \rho_f (Y_r - Y), \quad X \geq X_k \quad (\text{IV.2.4a})$$

$$J(X, Y) = k_s a_0 \rho_s \left(1 - \frac{Y}{Y_r}\right), \quad X < X_k \quad (\text{IV.2.4b})$$

Para solucionar numericamente o conjunto de equações (IV.2.1) – (IV.2.4b) é necessário a transformação das equações (IV.2.1) e (IV.2.2) em equações ordinárias. Para isso, primeiramente deve-se transformar as equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias. Alternativamente pode-se fazer a discretização da derivada com relação à

posição,  $\frac{\partial Y}{\partial z}$ , por diferenças finitas. Procedendo-se desta maneira, o sistema de equações parciais (IV.2.1) e (IV.2.2) pode ser substituído pelo seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{J(X, Y)}{\rho_s(1 - \varepsilon)} \quad (\text{IV.2.5a})$$

$$\frac{dY}{dt} = -\frac{U}{\varepsilon} \left( \frac{Y_z - Y_{z-1}}{\Delta z} \right) + \frac{J(X, Y)}{\rho_f \varepsilon} \quad (\text{IV.2.5b})$$

onde  $z$  e  $z-1$  correspondem respectivamente ao valor da concentração na posição para a qual se executa a integração no tempo, e na posição anterior.

As equações (IV.2.5a) e (IV.2.5b) formam um sistema de equações diferenciais ordinárias que pode ser resolvido por um dos métodos apresentados no Apêndice A. No presente trabalho optou-se pelo uso de método de Runge-Kutta de quarta ordem por contrabalançar a acurácia e o número de avaliações da derivada da variável independente.

## IV.2.2 Estabilidade da solução numérica e Rigidez

### IV.2.2.1 Análise do sistema de equações diferenciais ordinárias

Existe uma maior facilidade de analisar a rigidez numérica utilizando o método de Euler. Neste trabalho, como dito anteriormente, será empregado o método de Runge-Kutta de quarta ordem, que é mais estável que o método de Euler. Desta forma, se a análise for realizada para o método de Euler, assegura-se a estabilidade para o método de Runge-Kutta.

**Primeiro período de extração:**

Primeiramente considerando-se a expressão (IV.2.4a) para a taxa de extração obtém-se o seguinte sistema de equações ordinárias, cuja solução se quer obter para a posição  $z$ :

$$\frac{dX_z}{dt} = -\frac{k_f a_o \rho_f}{\rho_s (1-\varepsilon)} (Y_r - Y_z) \quad (\text{IV.2.6a})$$

$$\frac{dY_z}{dt} = -\left[ \frac{k_f a_o}{\varepsilon} + \frac{U}{\varepsilon \Delta Z} \right] Y_z + \frac{k_f a_o Y_r}{\varepsilon} + \frac{U Y_{z-1}}{\varepsilon \Delta Z} \quad (\text{IV.2.6b})$$

Para chegar à equação característica deve-se determinar a matriz jacobiana do sistema de equações (IV.2.6a) e (IV.2.6b). Após a derivação de cada uma destas equações com respeito às variáveis dependentes ( $x$  e  $y$ ) chega-se a:

$$Jacob = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{dX}{dt} \right] & \frac{\partial}{\partial Y} \left[ \frac{dX}{dt} \right] \\ \frac{\partial}{\partial X} \left[ \frac{dY}{dt} \right] & \frac{\partial}{\partial Y} \left[ \frac{dY}{dt} \right] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{k_f a_o \rho_f}{\rho_s (1-\varepsilon)} \\ 0 & -\left( \frac{k_f a_o}{\varepsilon} + \frac{U}{\varepsilon \Delta Z} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.2.7})$$

A equação característica é dada pelo determinante da matriz que resulta da diferença entre a matriz jacobiana e do produto de  $\lambda$  pela matriz identidade (I):

$$\det [Jacob - \lambda I] = 0 \quad (\text{IV.2.8})$$

Resolvendo-se a equação (IV.2.8) para as raízes de  $\lambda$ , tem-se que:

$$\lambda_1 = 0 \quad (IV.2.9a)$$

$$\lambda_2 = -\left(\frac{k_r a_0}{\varepsilon} + \frac{U}{\varepsilon \Delta Z}\right) \quad (IV.2.9b)$$

A condição para solução não oscilatória para o método de Euler é dada pela expressão:

$$0 \geq \lambda \Delta t \geq -1 \quad (IV.2.10)$$

O fato da raiz  $\lambda_1$  ser nula indica que a extração é independente da concentração na fase sólida durante o primeiro período. A substituição do valor nulo da raiz na equação (IV.2.10) gera a 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 (IV.2.9b) em (IV.2.10) obtém-se a condição de estabilidade para extração no primeiro período:

$$0 < \Delta t \leq \frac{\varepsilon \Delta Z}{(k_r a_0 \Delta Z + U)} \quad (IV.2.11)$$

### **Segundo período de extração:**

Utilizando-se agora a expressão (IV.2.4b) para a taxa de extração e as equações (IV.2.6a) e (IV.2.6b), chega-se ao seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{k_s a_0 X_z \left(1 - \frac{Y_z}{Y_r}\right)}{(1-\varepsilon)} \quad (\text{IV.2.12a})$$

$$\frac{dY}{dt} = -\frac{k_s a_0 \rho_s X_z \left(1 - \frac{Y_z}{Y_r}\right)}{\rho_f \varepsilon} - \frac{U Y_z}{\varepsilon \Delta Z} - \frac{Y_{z-1}}{\varepsilon \Delta Z} \quad (\text{IV.2.12b})$$

Procedendo-se como anteriormente chega-se à seguinte expressão para a equação característica:

$$A\lambda^2 + B\lambda + C = 0 \quad (\text{IV.2.13})$$

onde A, B e C são dados por:

$$A = 1 \quad (\text{IV.2.14a})$$

$$B = \frac{k_s a_0 \left(1 - \frac{Y_z}{Y_r}\right)}{(1-\varepsilon)} + \frac{k_s a_0 \rho_s X_z}{\rho_f \varepsilon Y_r} + \frac{U}{\varepsilon \Delta Z} \quad (\text{IV.2.14b})$$

$$C = \frac{k_s a_0 \left(1 - \frac{Y_z}{Y_r}\right)}{(1-\varepsilon)\varepsilon \Delta Z} \quad (\text{IV.2.14c})$$

Num intervalo no qual a concentração de óleo na fase sólida ( $X_z$ ) é da ordem de 0,01, o coeficiente de transferência de massa na fase sólida é da ordem de 0,00001 e a velocidade de percolação do solvente é da ordem de 0,0001 (Tabela V.2.1), as ordens máximas dos termos B e C podem ser avaliadas por:

$$B \cong O(10^{-6}) + O(10^{-3}) + O(10^{-4}/\Delta z) \quad (IV.2.15a)$$

$$C \cong O(10^{-8}/\Delta z) \quad (IV.2.15b)$$

O coeficiente C é de, no mínimo, cerca de  $10^4$  vezes menor que o coeficiente B, podendo, desta forma, ser desprezado na equação (IV.2.13) que passa a ter uma das raízes quase nula ( $\lambda_3$ ) e outra ( $\lambda_4$ ) aproximadamente representada pela seguinte equação de primeiro grau:

$$\lambda_4 = -\frac{B}{A} = -B, \text{ pois } A=1 \quad (IV.2.16)$$

Substituindo as raízes  $\lambda_3$  e  $\lambda_4$  na expressão da estabilidade para integração pelo método de Euler (IV.2.10) leva à seguinte condição, relacionando os passos de variações para as coordenadas espacial ( $\Delta z$ ) e temporal ( $\Delta t$ ):

$$0 < \Delta t \leq \left| \frac{1}{B} \right| \quad (IV.2.17)$$

A condição global de estabilidade não-oscilatória para a integração ao se utilizar os passos de variações fixos durante a integração, é dada pela interseção entre as condições impostas pelas equações (IV.2.11) e (IV.2.17), respectivamente para o primeiro e para o segundo período 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.

Para 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 (IV.2.11) a expressão (IV.2.18)

para o coeficiente de transferência de massa global com base na fase fluida (SOVOVÁ et al., 1994b).

$$k_f a_o = 2,7 \left( \frac{U}{\varepsilon} \right)^{0,54} \quad (\text{IV.2.18})$$

Para a situação padrão, na qual a velocidade é de  $5,0 \times 10^{-4}$  m/s, os passos máximos de variações na coordenada temporal em função do passo espacial de variação, como dados pelas expressões (IV.2.11) e (IV.2.17), são fornecidas na Tabela IV.2.1. Nesta tabela mostra-se que a expressão (IV.2.17) (segundo período) 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 (IV.2.11), 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 (IV.2.11) é que deve ser obedecida durante todo o período de extração, quando um passo constante for utilizado.

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

Tabela IV.2.1 – Relações entre os passos de variação das coordenadas espacial e temporal dados pelas equações (IV.2.11) e (IV.2.17). Os valores apresentados para segunda equação são os críticos, ou seja, para  $X_k = 0,02$  e  $Y = 0,0$ .

Passo $\Delta z$ (m)	Passo $\Delta t$ (s)	
	Equação (IV.2.11)	Equação (IV.2.17)
1,0	4,05	589,90
0,1	3,83	65,20
0,01	2,52	6,60
0,001	0,57	0,66
0,0001	0,065	0,066
0,00001	0,0066	0,0066

De acordo com a equação (IV.2.11), 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. Este resultado é de fundamental importância, sobretudo, durante as simulações nas quais a velocidade de percolação do solvente é manipulada para se controlar o processo extrativo.

#### IV.2.2.2 Análise da equação diferencial parcial

Da análise anterior para a estabilidade da solução para o sistema de equações diferenciais observou-se que as condições impostas pela equação (IV.2.6a) são pouco restritivas. Isto permite concluir que a estabilidade do sistema pode ser determinada analisando-se tão somente a equação (IV.2.6b). Esta análise é realizada 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:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \lambda \frac{\partial Y}{\partial z} + cY + d \quad (\text{IV.2.19})$$

A estabilidade numérica para este tipo de equação, conforme mostrado no Apêndice A é encontrada pela interseção entre as seguintes condições:

$$2\lambda \frac{\Delta t}{\Delta z} + c\Delta t \geq -2 \quad (\text{IV.2.20a})$$

$$\frac{2\lambda}{\Delta z} + c \leq 0 \quad (\text{IV.2.20b})$$

**Primeiro período de extração:**

Colocando-se na forma geral (IV.2.19), o resultado da substituição da expressão (IV.2.4a) para a taxa de extração, em (IV.2.2), 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 estes valores de constantes na condição de estabilidade (IV.2.20a) chega-se a:

$$\Delta t \leq \frac{2}{\frac{2U}{\Delta z \varepsilon} + \frac{k_f a_0}{\varepsilon}} \quad (\text{IV.2.21a})$$

Procedendo-se a substituição dos valores encontrados para as constantes, na condição de estabilidade (IV.2.20b), chega-se a:

$$k_f a_0 \Delta z \geq -2U \Rightarrow \Delta z \geq 0 \quad (\text{IV.2.21b})$$

### **Segundo período de extração:**

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

Colocando-se na forma geral (IV.2.19), o resultado da substituição da expressão (IV.2.4b) para a taxa de extração, em (IV.2.2), tem-se os seguintes valores para as constantes:

$$\lambda = -\frac{U}{\varepsilon}, \quad c = -\frac{k_s a_0 \rho_s X}{\rho_f \varepsilon Y_r} \quad (\text{IV.2.22})$$

Após a substituição dos valores das constantes (IV.2.22) na condição (IV.2.20a), encontra-se a seguinte expressão:

$$\Delta t \leq \frac{2}{\frac{2U}{\Delta z \varepsilon} + \frac{k_s a_0 \rho_s X}{\rho_f \varepsilon Y_r}} \quad (\text{IV.2.23a})$$

A condição (IV.2.20b) fornece o resultado:

$$\Delta z \geq 0 \quad (\text{IV.2.23b})$$

como no caso anterior.

A Tabela IV.2.2 apresenta valores para os passos de variação obtidos por intermédio da análise de estabilidade de Neuman, juntamente com os valores encontrados pela análise do sistema de equações ordinárias, após efetuar-se a discretização da derivada espacial à equação (IV.2.2). Conforme pode-se ver, existe uma concordância satisfatória entre os valores máximos para o passo temporal calculado por ambas as análises. Isto indica ser correta a hipótese de que no segundo período de extração a equação da taxa pode ser considerada aproximadamente linear.

A Tabela IV.2.2 deixa claro que o primeiro período é mais susceptível à instabilidades, sobretudo, à medida que se aumenta o passo de variação da coordenada espacial. A partir de passos tão pequenos quanto 0,001 m, as quatro condições de estabilidade dadas pelas equações (IV.2.11), (IV.2.17), (IV.2.21a) e (IV.2.23a) limitam o passo da coordenada temporal praticamente no mesmo valor.

Tabela IV.2.2 – Relações entre os passos de variação das coordenadas espacial e temporal dados pelas equações (IV.2.21a) e (IV.2.23a), obtidos pelo método de Neuman. Os valores gerados pelas equações (A.2.11) e (A.2.17), obtidos pela análise de um sistema de equações diferenciais ordinárias ao se discretizar a derivada espacial da equação (IV.2.2), são também apresentados. Os valores da concentração utilizados são os críticos, ou seja, para  $X = 0,02$  e  $Y = 0,0$ .

Passo $\Delta z$ (m)	Passo $\Delta t$ (s)			
	Sistema de equações		Equação diferencial parcial	
	Equação (IV.2.11)	Equação (IV.2.17)	Equação (IV.2.21a)	Equação (IV.2.23a)
1,0	4,05	589,90	6,88	627,3
0,1	3,83	65,20	6,29	65,7
0,01	2,52	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

## **CAPÍTULO V**

### **ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA**

#### **V.1 INTRODUÇÃO**

A análise de sensibilidade paramétrica, bem como a otimização do processo de extração de oleaginosas com dióxido de carbono supercrítico será realizada com o uso dos conceitos de planejamento fatorial, que estão descritos detalhadamente no Apêndice B. Através deste procedimento os fatores são submetidos a variações e as respostas são analisadas estatisticamente através das chamadas superfícies de resposta.

Esta análise será realizada para que se possa estudar detalhadamente os fatores e também a maneira com que estes fatores influenciam o processo de extração.

#### **V.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA**

Como as técnicas de planejamento fatorial podem ser aplicadas para simulações computacionais (REZENDE, 1998), pode-se, utilizando o modelo apresentado no Capítulo III, extrapolar o algoritmo apresentado no Apêndice B para realizar uma boa análise de sensibilidade paramétrica e também a otimização do processo supercrítico de extração de oleaginosas.

Primeiramente serão analisados os efeitos principais e aos pares das variáveis velocidade superficial do solvente ( $U$ ), teor inicial de óleo nos sólidos ( $x_0$ ), teor inicial de óleo no solvente ( $y_0$ ) e diâmetro das partículas ( $d_p$ ) sobre as concentrações de óleo nos sólidos e no solvente em determinadas posições do extrator num planejamento fatorial realizado em dois níveis.

A velocidade superficial do solvente foi escolhida porque, além de apresentar facilidade de manipulação, interfere significativamente na extração propriamente dita, como pode-se observar através do modelo apresentado no Capítulo III.

A variação do teor inicial de óleo nos sólidos permite a extrapolação do modelo para outras variedades de óleos, e não somente para o óleo de semente de uva, para o qual o modelo foi validado.

Como o solvente pode ser reciclado, o teor inicial de óleo neste solvente é outra variável de interesse. Com a reciclagem, este solvente pode apresentar resíduos de óleo, não separados na etapa de recuperação.

Outra variável de interesse é o diâmetro médio de partículas. Isto ocorre porque a concentração residual é função deste diâmetro, e também porque, sendo esta uma variável de projeto, influencia significativamente o processo.

Os valores para as condições normais de operação, bem como os níveis inferior e superior das variáveis são mostrados na Tabela V.2.1. Como pode-se observar nesta tabela, as variáveis foram perturbadas em 10% sobre os valores normais das condições de operação. No Apêndice C são mostradas outras perturbações nestas variáveis e pode-se comprovar que, de uma maneira geral, o comportamento dos efeitos destas variáveis são bastante parecidos, e desta forma, optou-se por analisar os efeitos para uma perturbação de 10%.

Tabela V.2.1 – Valores dos fatores utilizados no planejamento fatorial  $2^4$ .

Parâmetro	U (m/s)	$x_0$	$y_0$	dp (m)
Condições normais de operação	5.0 e-4	0.1440	0.0	2.70 e-4
Nível inferior (-10%)	4.5 e-4	0.1296	0.0	2.43 e-4
Nível superior (+10%)	5.5 e-4	0.1584	0.00685 <sup>1</sup>	2.97 e-4

<sup>1</sup> Este valor percentual está relacionado ao valor da solubilidade do óleo: 0.00685 kg<sub>óleo</sub>/kg<sub>óleo livre de soluto</sub>.

A matriz de coeficientes de contraste para o planejamento  $2^4$ , quatro variáveis em dois níveis, é apresentada na Tabela V.2.2.

Tabela V.2.2 – Matriz de coeficientes de contraste para o planejamento fatorial  $2^4$ .

Ensaio	U	$x_0$	$y_0$	dp
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0

Para proceder a análise de sensibilidade paramétrica do processo de extração de oleaginosas serão analisados os perfis de concentração de óleo residual nos sólidos e no solvente para determinadas posições do extrator

para que as simulações sejam realizadas na menor posição na qual a extração já esteja devidamente desenvolvida, diminuindo, desta forma, o tempo computacional requerido.

Para a validação do modelo foram utilizados dois extratores de óleo de semente de uva (Sovová et al., 1994b; Stastová et al., 1996). O maior deles tinha 150 ml de volume e 33 mm de diâmetro interno. O menor apresentava 12 ml de volume e 8 mm de diâmetro interno.

Na Figura V.2.1 pode-se ver os perfis da concentração residual de óleo nos sólidos para determinadas posições do extrator. Para a concentração residual de óleo no solvente, os perfis estão apresentados na Figura V.2.2.

De acordo com estas figuras, uma boa posição para a realização da análise de sensibilidade paramétrica é a 0,05m da entrada do extrator.

### **V.2.1 Efeitos principais**

Primeiramente, nas Figuras V.2.3 e V.2.4, podem ser observados os perfis das concentrações residuais de óleo nos sólidos e no solvente, respectivamente, obtidos para cada uma das simulações previstas para o planejamento fatorial, Tabela V.2.2, na saída do extrator.

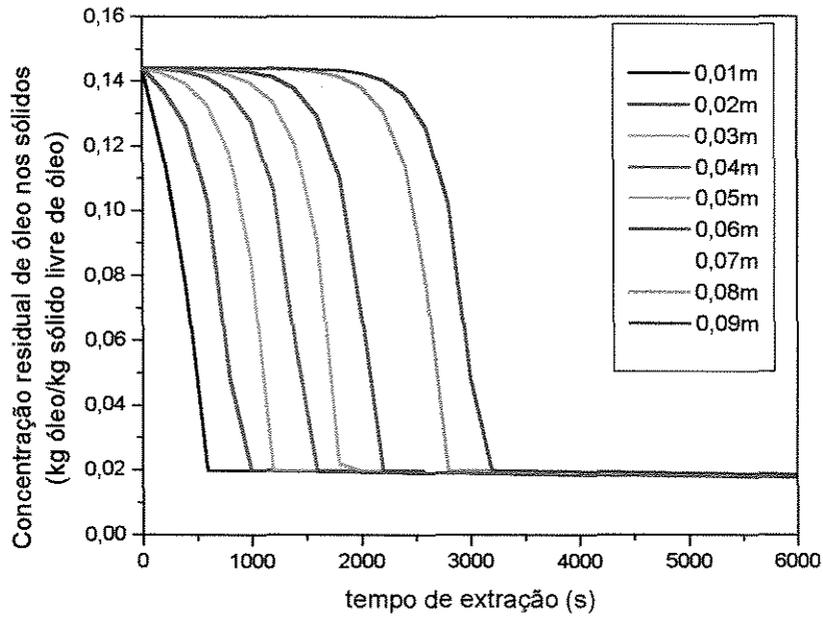


Figura V.2.1 – Concentração residual de óleo nos sólidos para determinadas posições do extrator.

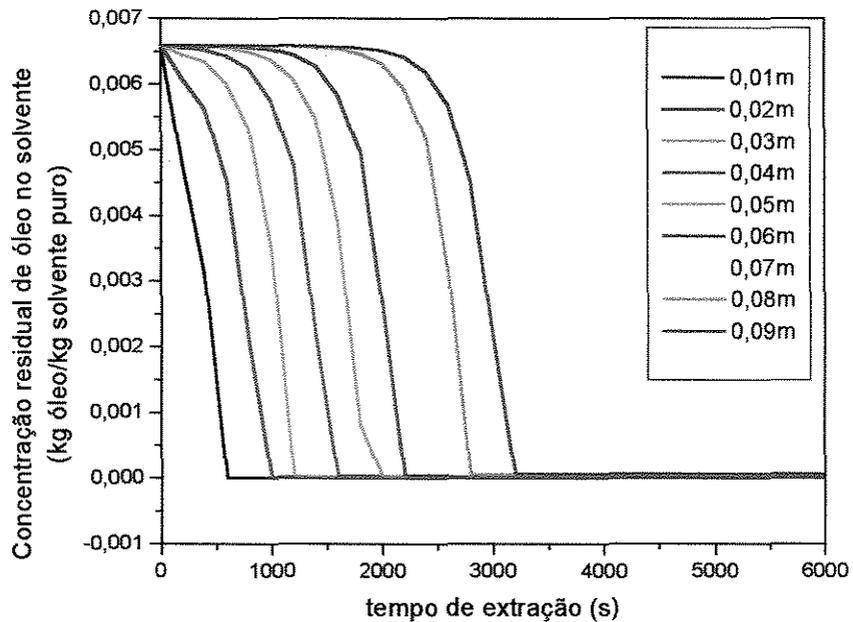


Figura V.2.2 – Concentração residual de óleo no solvente para determinadas posições do extrator.

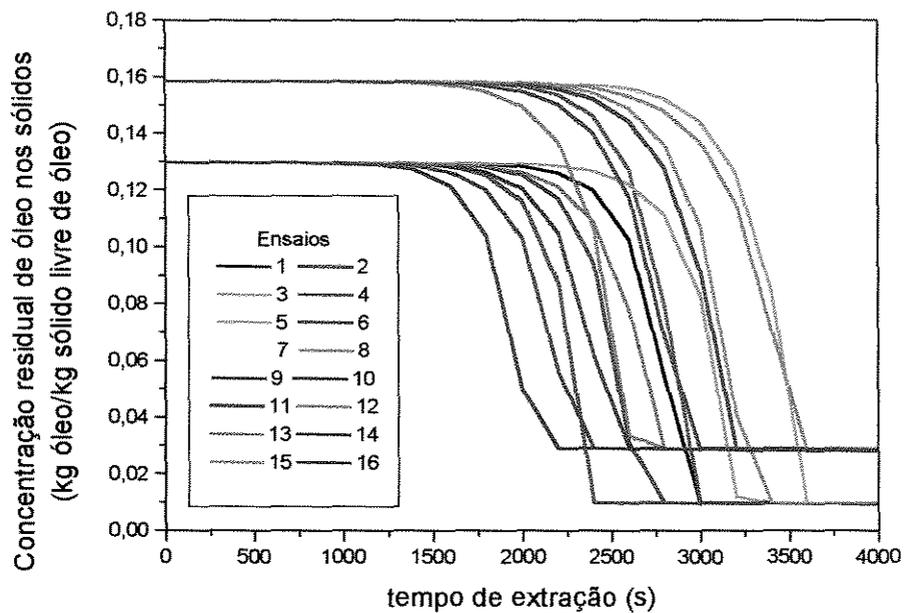


Figura V.2.3 – Concentração residual de óleo nos sólidos para cada uma das simulações previstas para o planejamento fatorial.

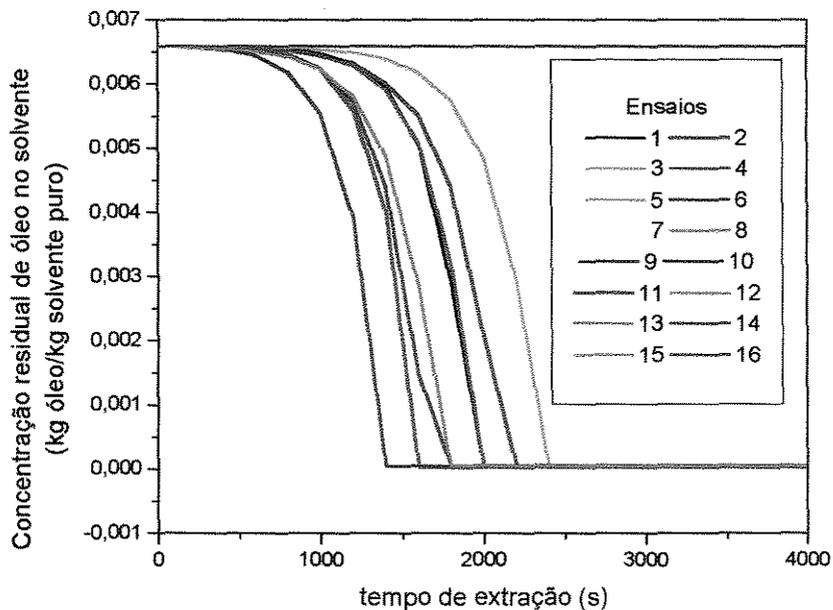


Figura V.2.4 – Concentração residual de óleo no solvente para cada uma das simulações previstas para o planejamento fatorial.

Na Figura V.2.4, os ensaios nos quais a concentração inicial de óleo no solvente está em seu nível superior apresentam o comportamento de uma reta e estão sobrepostos no gráfico.

De acordo com a Figura V.2.3, o ensaio no qual obtém-se a menor concentração residual de óleo nos sólidos e o menor tempo de extração para o primeiro período é o ensaio 2 no qual  $U$  está em seu nível superior e as demais variáveis se encontram em seus níveis inferiores. O ensaio 15 apresenta a maior concentração residual para o maior tempo do primeiro período. Neste ensaio as variáveis estão justamente nos níveis opostos aos níveis do ensaio 2.

Na Figura V.2.5 pode-se observar os perfis dos efeitos principais na concentração de óleo nos sólidos e o próprio perfil da concentração. A partir desta figura vê-se claramente que tanto os efeitos como os perfis de concentração apresentam valores constantes ao início e ao final da extração. Todas as variáveis, exceto o teor de óleo nos sólidos cujo efeito é constante e positivo, apresentam efeitos nulos nos primeiros minutos de extração pois o solvente chega neste ponto saturado de óleo. Depois de algum tempo o solvente não saturado alcança o ponto analisado e passa-se a observar mudanças nos efeitos principais das variáveis. Isso ocorre até que a concentração nos sólidos seja menor que a concentração residual  $x_k$ , quando as taxas caem bruscamente. A região intermediária que pode ser observada na figura é a chamada “região da frente de extração”.

Para o efeito no teor de óleo no solvente, mostrado na Figura V.2.6, também pode-se ver que, durante o primeiro período de extração, todas as variáveis apresentam efeitos constantes e, nesse caso, nulos, e também depois de atingida a concentração residual, os efeitos, assim como no teor de óleo nos sólidos, apresentam valores constantes. Na região intermediária, da mesma forma, ocorre uma mudança nos efeitos das variáveis.

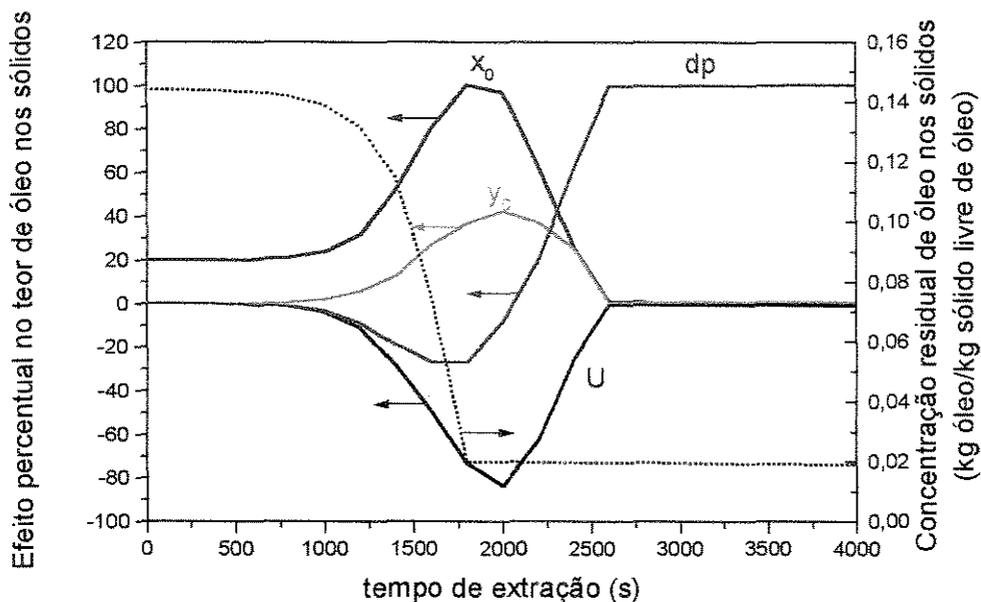


Figura V.2.5 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s.

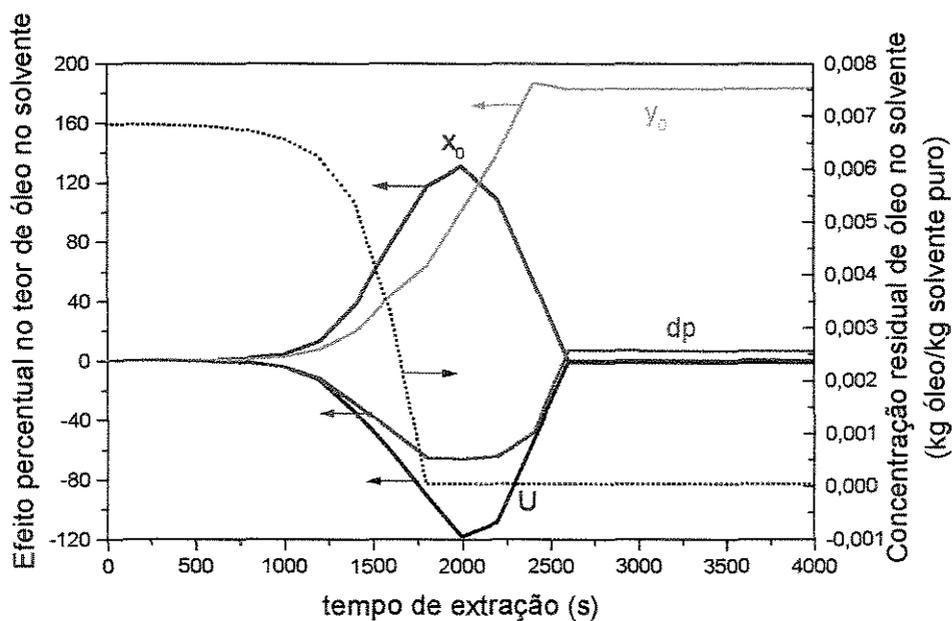


Figura V.2.6 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

### **V.2.1.1 Efeito da velocidade superficial do solvente**

O aumento da velocidade superficial de solvente provoca diminuições nos teores de óleo nos sólidos (Figura V.2.5) e no solvente (Figura V.2.6). Este aumento favorece a extração de óleo para a fase sólida devido à maior turbulência no escoamento do solvente. Como a própria quantidade de solvente é maior, o teor de óleo no solvente diminui devido à maior rapidez com que se processa a extração.

### **V.2.1.2 Efeito do teor inicial de óleo nos sólidos**

Aumentando-se o teor inicial de óleo nos sólidos ( $x_0$ ), observa-se maiores concentrações nos sólidos em todo o primeiro período. Quando a frente de extração alcança o ponto analisado, o efeito em  $x$  é constante e positivo e o efeito em  $y$  é nulo. Depois de alcançado este ponto os efeitos crescem e após determinado intervalo de tempo se anulam. Isso ocorre devido à maior quantidade inicial de óleo nos sólidos, uma vez que o solvente realiza a extração somente até sua saturação. Depois de certo tempo o teor de óleo nos sólidos atinge seu valor original (sem perturbações) e o seu efeito no sólido tende a tornar-se desprezível. O efeito no teor de óleo no solvente aumenta devido à maior quantidade de óleo a ser extraído. Quando atinge-se a concentração residual, este efeito tende a se anular. Isso acontece porque a concentração residual é uma função do diâmetro das partículas. O aumento na quantidade inicial de óleo nos sólidos não interfere no valor da concentração residual.

### **V.2.1.3 Efeito do teor inicial de óleo no solvente**

Com o aumento no teor de óleo no solvente, o efeito na concentração nos sólidos inicialmente é nulo porque neste ponto o solvente

chega saturado. Com a chegada da frente de extração este efeito é positivo porque a quantidade extraída pelo solvente é menor, uma vez que ele já possui uma certa quantidade de óleo. Mas este efeito é anulado conforme progride a extração. O efeito no teor de óleo no solvente, inicialmente nulo, cresce até que alcança um determinado valor correspondente ao próprio aumento na concentração.

#### **V.2.1.4 Efeito do diâmetro médio das partículas**

No primeiro período da extração o aumento do diâmetro da partícula dificulta a penetração do solvente até a chegada da frente de extração. Após a chegada da frente, ocorre efetivamente a extração.

Antes da chegada da frente de extração ao ponto analisado, o efeito no diâmetro das partículas é nulo para ambas as concentrações. Com a chegada da frente, durante o primeiro período de extração, partículas maiores apresentam menores concentrações, uma vez que dificultam a penetração de solvente. Já no segundo período, o perfil dos efeitos apresenta um comportamento invertido, ou seja, tem-se maiores concentrações de óleo no solvente para partículas maiores (Figura V.2.6). Este comportamento inverso ocorre devido ao fato de se ter extração em ambos os períodos na posição analisada e em posições anteriores. Teores menores no solvente, com a chegada da frente, indicam que nas posições anteriores a extração ocorre, sobretudo, no segundo período. Isto leva, na posição observada, a maiores taxas que refletem um menor teor residual para os sólidos (Figura V.2.5). Com o progresso da extração, entretanto, o solvente vai-se concentrando em posições anteriores e a extração passa a ocorrer com taxas cada vez menores, levando a resíduos maiores, até que, da mesma forma que nas posições anteriores, passa para o segundo período. Esta influência nas posições anteriores é evidenciada pelo comportamento apresentado na entrada do extrator, mostrado na Figura

V.2.7, onde não se observa o comportamento inverso do efeito do diâmetro da partícula.

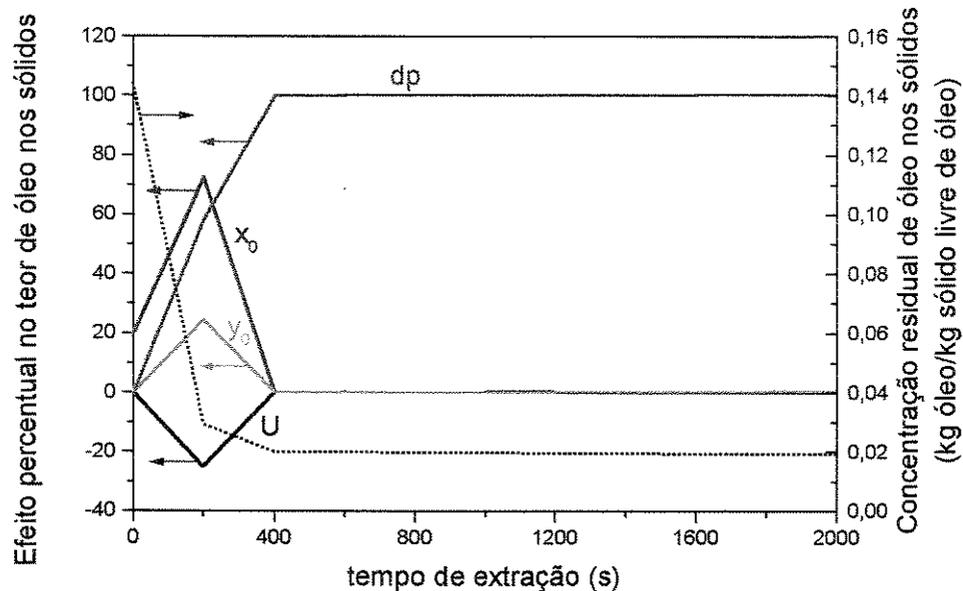


Figura V.2.7 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos na entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

## V.2.2 Efeitos de interação aos pares

A introdução do planejamento fatorial torna possível a avaliação dos efeitos de interação entre as variáveis analisadas. Estes efeitos são importantes para a realização de uma boa estratégia de controle.

### V.2.2.1 Efeito da velocidade superficial do solvente

Na Figura V.2.8 são mostrados os efeitos de interação da velocidade superficial do solvente com as demais variáveis no teor de óleo nos sólidos ( $x$ ) para uma posição afastada 0,05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 segundos. Na Figura V.2.9 são apresentados os

mesmos efeitos de interação, mas nesse caso no teor de óleo no solvente (y).

De acordo com as Figuras V.2.8 e V.2.9, aumentando-se a velocidade superficial de solvente (U) e o diâmetro médio das partículas (dp) simultaneamente, tem-se um efeito de interação de aproximadamente -10% no teor de óleo no solvente e -7% no teor de óleo nos sólidos na região de chegada da frente de extração. Efeitos negativos no teor de óleo nos sólidos e positivos no teor de óleo no solvente são satisfatórios para a extração. Neste caso o efeito negativo nos sólidos é favorável. Porém, o efeito negativo no solvente prejudica a extração. Como o efeito negativo no teor de óleo no solvente é maior, em valores absolutos, o aumento simultâneo de U e dp prejudica a extração.

Depois de alcançados estes valores mínimos, no segundo período de extração o comportamento observado é o inverso. O aumento de U e dp torna-se satisfatório para a extração. Esta inversão nos efeitos é característica da variável dp, como visto nos efeitos principais.

Como pode-se lembrar da análise realizada para os efeitos principais, no primeiro período de extração um aumento em U favorece a extração devido à maior turbulência no escoamento. Já o aumento em dp é prejudicial ao processo pois dificulta a penetração do solvente. Então, como o solvente está escoando rapidamente e sua penetração é prejudicada pelo aumento no diâmetro das partículas, este aumento simultâneo em U e dp é prejudicial à extração.

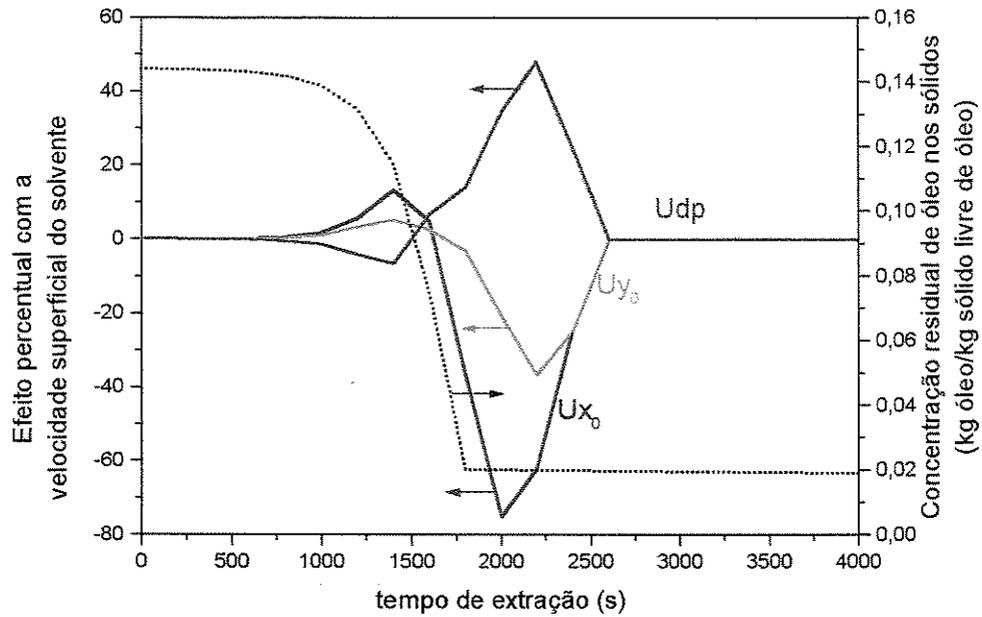


Figura V.2.8 – Efeito percentual no teor de óleo nos sólidos com a velocidade superficial do solvente e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

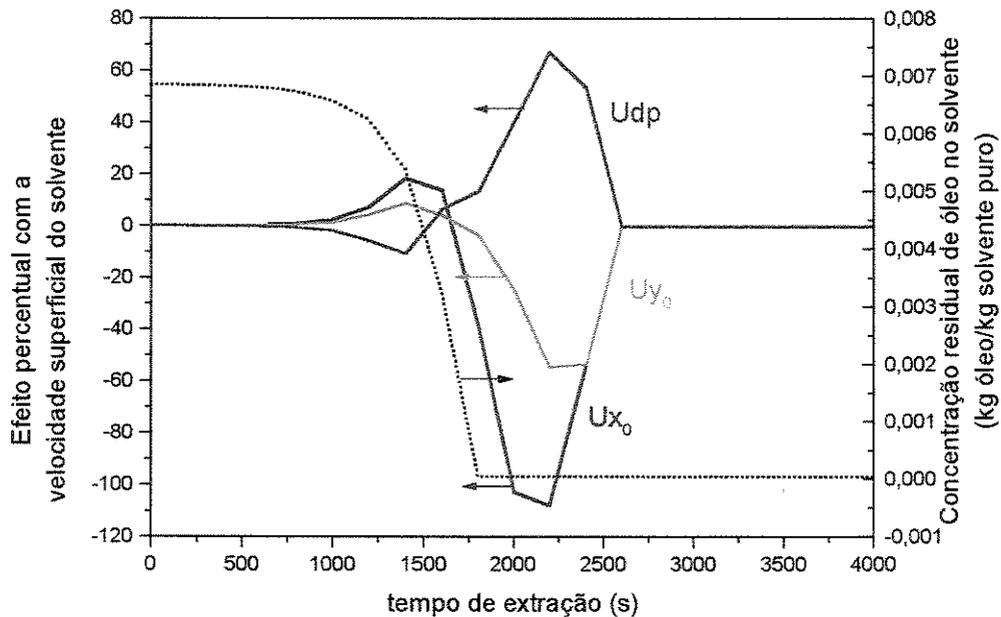


Figura V.2.9 – Efeito percentual no teor de óleo no solvente com a velocidade superficial do solvente e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

No segundo período, o aumento em  $U$  continua beneficiando a extração. Por outro lado, ao contrário do que acontece no primeiro período, aumentando-se  $dp$  o óleo que não foi extraído no primeiro período é agora extraído e, desta forma, tem-se uma melhora efetiva na extração. Assim, no segundo período, o aumento simultâneo em  $U$  e  $dp$  é favorável à extração.

O aumento simultâneo de  $U$  e  $y_0$ , no período da frente de extração, apresenta efeitos de aproximadamente +5% e +10% para os teores de óleo nos sólidos e no solvente, respectivamente. Isso quer dizer que esse aumento prejudica a extração em 5% e ajuda em 10%. Dessa forma essa interação é satisfatória. No segundo período de extração tem-se um comportamento totalmente inverso (-35% e -55% aproximadamente para os teores de óleo nos sólidos e no solvente), até que os efeitos se anulam.

No primeiro período de extração, com o aumento de  $U$  e  $y_0$ , simultaneamente, o solvente escoar rapidamente e já chega ao extrator com uma pequena quantidade de óleo, ou seja, alcança sua saturação mais rápido. Mas, pela análise apresentada no parágrafo anterior, observa-se que o efeito na velocidade é mais pronunciado em relação ao aumento na quantidade inicial de óleo no solvente.

Já no segundo período, de acordo com a análise realizada, o aumento simultâneo nestas duas variáveis é prejudicial ao processo. Neste caso o efeito da velocidade não é mais pronunciado que o efeito da quantidade inicial de óleo no solvente e, desta forma, o aumento simultâneo destas duas variáveis prejudica efetivamente a extração.

Aumentando-se  $U$  e  $x_0$ , tem-se, no primeiro período de extração, efeitos de interação de aproximadamente +13% no teor de óleo nos sólidos e +18% no teor de óleo no solvente. Isso indica que o aumento é satisfatório para a extração. No segundo período, os efeitos são de aproximadamente -110% para o teor de óleo nos sólidos e -75% para o solvente, favorecendo a extração.

Este aumento simultâneo em  $U$  e  $x_0$ , para ambos os períodos de extração favorece o processo em decorrência do próprio aumento no teor

inicial de óleo nos sólidos e também da maior turbulência de escoamento do solvente.

### V.2.2.2 Efeito do teor inicial de óleo nos sólidos

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 nas Figuras V.2.10 e V.2.11, para o teor de óleo nos sólidos e no solvente, respectivamente.

Aumentando-se  $x_0$  e  $y_0$  simultaneamente, no primeiro período tem-se efeitos de aproximadamente -5% e -12% , respectivamente nos teores de óleo nos sólidos e solvente. Isso quer dizer que esse aumento simultâneo é prejudicial à extração. No segundo período, os efeitos são de cerca de +35% e +54%, passando, dessa forma, a favorecer a extração.

No primeiro período de extração, o aumento simultâneo de  $x_0$  e  $y_0$  prejudica a extração porque o solvente chega ao ponto analisado saturado de soluto e a quantidade inicial de óleo nos sólidos é maior. Por outro lado, no segundo período, quando o solvente chega ao ponto analisado não saturado de óleo e a quantidade a extrair é maior, observa-se uma melhora na extração.

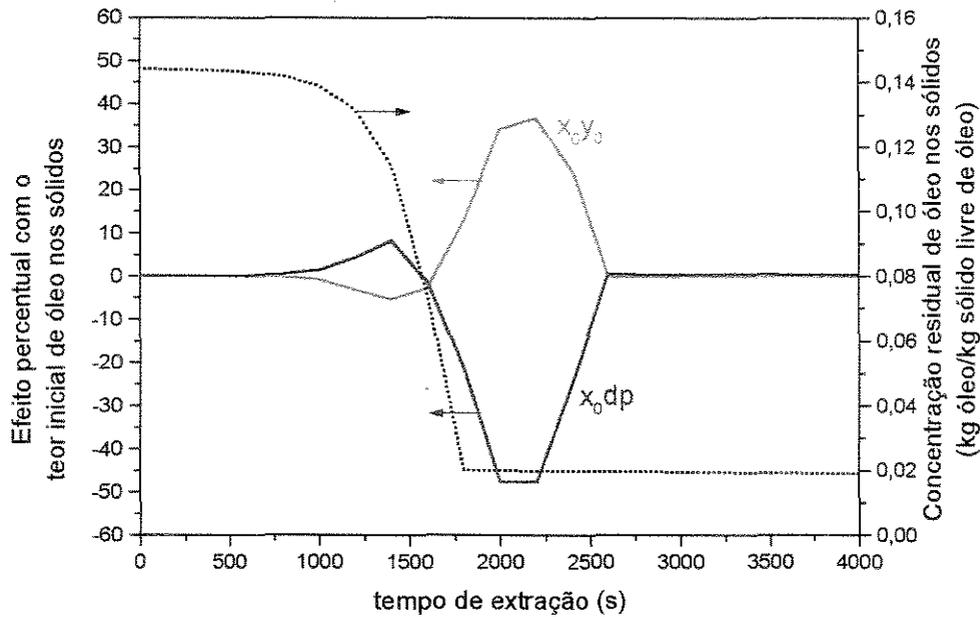


Figura V.2.10 – Efeito percentual no teor de óleo nos sólidos com o teor inicial de óleo nos sólidos e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

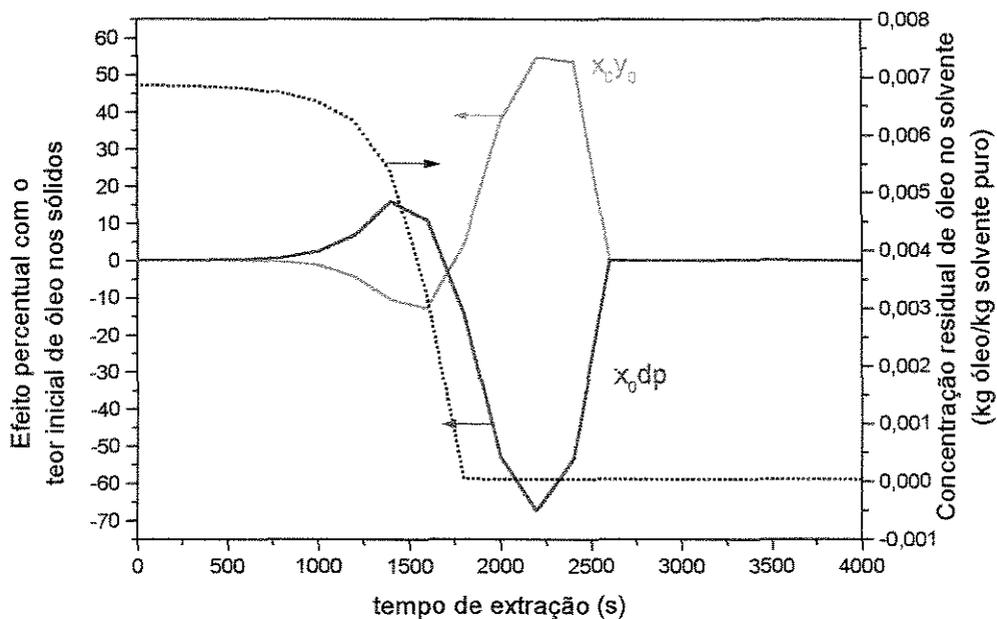


Figura V.2.11 – Efeito percentual no teor de óleo no solvente com o teor inicial de óleo nos sólidos e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

O aumento simultâneo de  $x_0$  e  $dp$ , por sua vez, apresenta, no primeiro período, valores de +8% nos sólidos e +15% no solvente, o que favorece a extração. No segundo período, os efeitos são de -47% e -67% , o que é prejudicial à extração.

A concentração residual ( $x_k$ ) entre os dois períodos de extração é forte função do diâmetro de partículas. Um aumento no diâmetro gera também um aumento na concentração residual. Desta forma, no primeiro período de extração, o aumento simultâneo em  $x_0$  e  $dp$  favorece o processo porque a quantidade de óleo acessível é maior e a concentração residual também é maior. O segundo período será atingido mais rapidamente. No segundo período a situação é diferente. O solvente conseguiu extrair a quantidade adicional de óleo nos sólidos que podia ser extraída e os maiores diâmetros prejudicam a entrada de solvente para a extração. O aumento em  $x_0$  apresenta um limite. A partir de um determinado ponto, o solvente não é capaz de extrair uma eventual quantidade adicional de soluto.

### **V.2.2.3 Efeito do teor inicial de óleo no solvente**

O efeito do teor com que o solvente entra no extrator no efeito principal da dimensão média das partículas sólidas é exposto na Figura V.2.12 para o conteúdo de óleo nos sólidos, e na Figura V.2.13 para o teor de óleo no solvente. O aumento simultâneo de  $y_0$  e  $dp$  favorece a extração no primeiro período de extração (+2.5% nos sólidos e +8% no solvente) e prejudica no segundo período (-24% nos sólidos e -53% no solvente).

O aumento simultâneo em  $y_0$  e  $dp$  favorece o processo no primeiro período de extração porque, apesar do solvente chegar ao ponto analisado já saturado, o aumento em  $dp$  gera uma maior concentração residual e, desta forma, o segundo período é alcançado mais rapidamente. Depois disso, no segundo período, este aumento simultâneo prejudica a extração porque o solvente continua chegando ao ponto analisado com uma certa quantidade

de óleo e o óleo não acessível exigirá uma maior quantidade de solvente para ser extraído, ou seja, um tempo maior.

Neste caso observa-se, tanto na Figura V.2.12 quanto na Figura V.2.13, dois picos no perfil dos efeitos de  $y_0$  e  $dp$ . O primeiro pico refere-se à mudança do primeiro para o segundo período da extração. O segundo pico, por outro lado, provavelmente deve-se à problemas no modelo.

Para ficar mais claro, os resultados apresentados acima são expostos na tabela V.2.3.

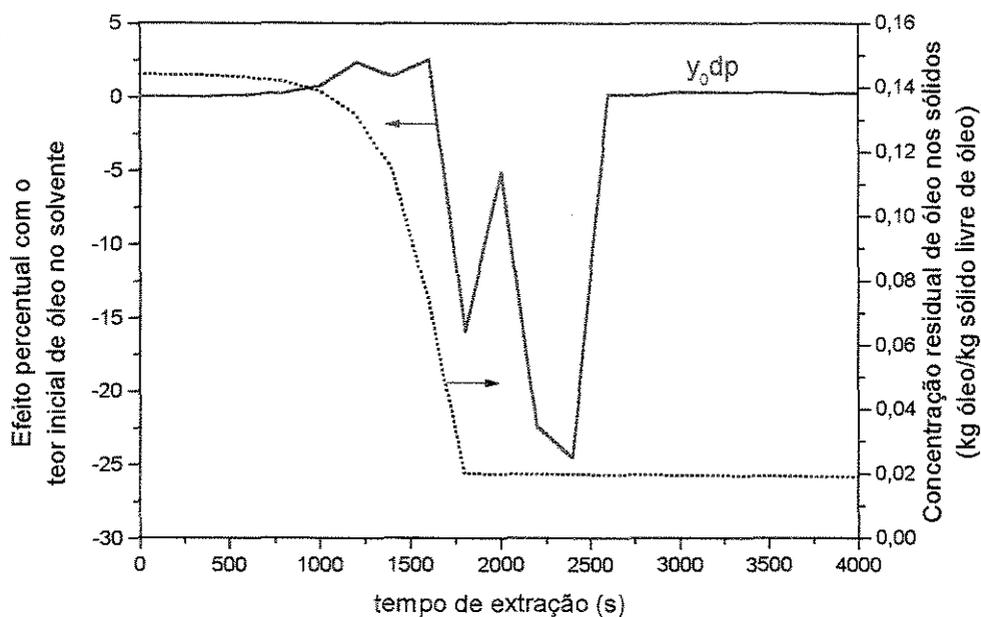


Figura V.2.12 – Efeito percentual no teor de óleo nos sólidos com o teor inicial de óleo no solvente e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

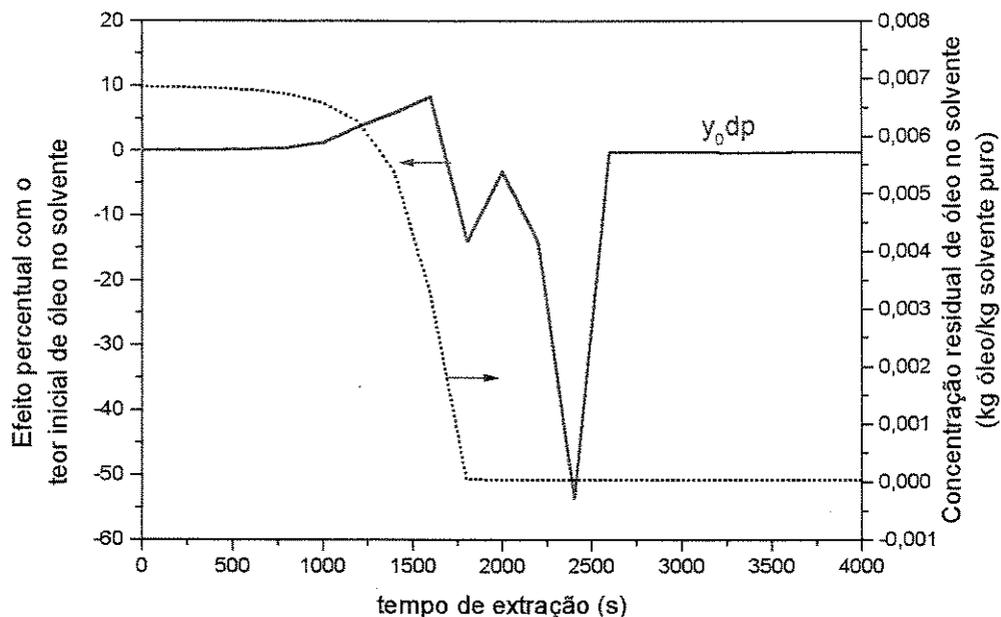


Figura V.2.13 – Efeito percentual no teor de óleo no solvente com o teor inicial de óleo no solvente e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200 s.

Tabela V.2.3 - Efeitos secundários, aproximadamente, nas variáveis analisadas.

Efeitos de interação	1º período de extração		2º período de extração	
	Teor de óleo nos sólidos	Teor de óleo no solvente	Teor de óleo nos sólidos	Teor de óleo no solvente
U-x <sub>0</sub>	+ 13%	+ 18%	- 110%	- 75%
U-y <sub>0</sub>	+ 5%	+ 10%	- 36%	- 55%
U-dp	- 7%	- 10%	+ 48%	+ 67%
x <sub>0</sub> -y <sub>0</sub>	- 5%	- 12%	+ 35%	+ 54%
x <sub>0</sub> -dp	+ 8%	+ 15%	- 47%	- 68%
y <sub>0</sub> -dp	+ 2.5%	+ 8%	- 24%	- 53%

### V.2.3 Considerações a respeito da análise de sensibilidade paramétrica

De acordo com a análise apresentada no item anterior, vê-se que o diâmetro de partícula apresenta efeitos bastante significativos nos teores residuais de óleo nos sólidos e no solvente na posição analisada. A princípio, menores diâmetros de partícula resultariam numa melhor performance do processo de extração, pois a área de contato entre o soluto e o solvente seria maior. Mas, por outro lado, este comportamento apresenta uma região limite. Com os sólidos extremamente cominuídos, poderia ser observada aglomeração de partículas molhadas pelo solvente, não levada em conta pelo modelo utilizado, dificultando tanto a extração propriamente dita como também a operação do equipamento. Desta forma, antes de iniciar o processo, é recomendável que se otimize o diâmetro médio das partículas.

Outra variável de interesse seria a velocidade superficial de solvente, devido aos seus efeitos estatisticamente significativos e também à sua facilidade de manipulação, por ser uma variável de operação.

A variação no teor de óleo nos sólidos é inviável durante o decorrer da extração. Esta variável está ligada ao tipo de semente que se quer extrair. Por outro lado, a variação no teor de óleo no solvente poderia ser realizada com reciclo.

Outra variável que tem enorme influência no processo de extração é a temperatura do extrator. Por outro lado a densidade do CO<sub>2</sub> é forte função da temperatura. A partir do gráfico apresentado na Figura II.4.1 foi obtida uma correlação para a densidade do CO<sub>2</sub> em função da temperatura para uma pressão de 280 bar, na qual foram realizados os experimentos para a validação do modelo utilizado:

$$\rho_{CO_2} = 1069,131 - 4,494 * T \quad (V.2.1)$$

Na Figura V.2.14 pode ser visto o gráfico obtido a partir desta correlação, cujo coeficiente de regressão obtido foi de 0,998.

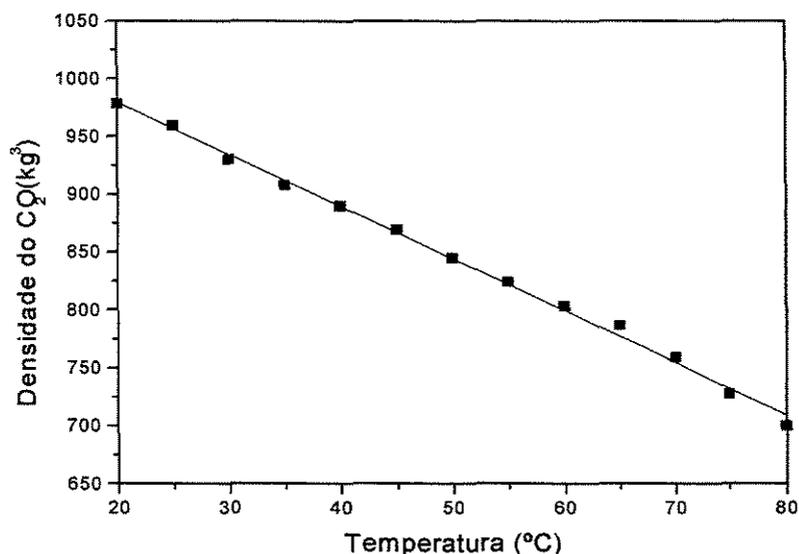


Figura V.2.14 – Densidade do CO<sub>2</sub> em função da temperatura para pressão de 280 bar.

De acordo com a correlação apresentada por DEL VALLE e AGUILERA (1988), equação III.3.11, a solubilidade de óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico é função da temperatura e da densidade do CO<sub>2</sub> e, conforme a Figura V.2.15, diminui com a temperatura.

Também, de acordo com a Figura II.4.1, a densidade do CO<sub>2</sub>, a uma pressão constante, diminui com o aumento da temperatura.

A diminuição da solubilidade com a temperatura caracteriza o comportamento retrógrado dos óleos vegetais nesta pressão. Geralmente este comportamento é observado a aproximadamente 100 bar. Por outro lado, deve-se lembrar que, com o aumento da temperatura, a pressão de vapor aumenta exponencialmente. Portanto, no caso em estudo, provavelmente a diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura influencia mais o processo do que a volatilidade.

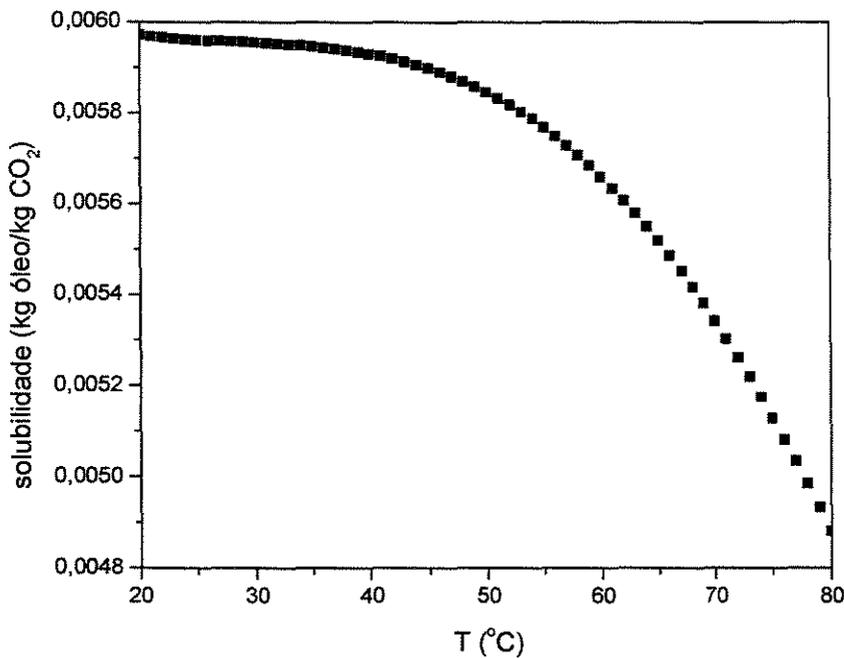


Figura V.2.15 – Solubilidade de óleos vegetais em CO<sub>2</sub> supercrítico a 280 bar.

Desta forma, a temperatura é uma variável de alta influência no processo e deve ser incluída na otimização.

De acordo com estas constatações, para otimizar o processo de extração supercrítica, será realizado um novo planejamento fatorial utilizando como fatores a temperatura de operação do extrator, o diâmetro médio das partículas e a velocidade superficial do solvente.

## **CAPÍTULO VI**

### **OTIMIZAÇÃO**

#### **VI.1 INTRODUÇÃO**

De acordo com o que foi visto no capítulo anterior, as variáveis que mais influenciam o processo de extração de oleaginosas com solvente supercrítico são a velocidade superficial do solvente, o diâmetro médio das partículas e a temperatura do extrator. Neste capítulo será realizada a otimização destas variáveis para uma melhor performance do processo.

#### **VI.2 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA**

Para realizar a otimização do processo de extração supercrítica de oleaginosas, será usada uma ferramenta extremamente poderosa, e muito utilizada principalmente em processos que envolvem muitas variáveis, o planejamento fatorial em dois níveis.

Este procedimento, como pode ser visto no Apêndice B, consiste em definir níveis inferiores e superiores para as variáveis e também as respostas a serem analisadas, de acordo com os efeitos produzidos pelas variáveis e através também da análise das superfícies de resposta (BARROS NETO et al., 1995).

Neste caso, as variáveis a serem analisadas serão a temperatura do extrator, o diâmetro médio das partículas e a velocidade superficial de solvente. Os níveis inferiores e superiores utilizados no planejamento fatorial são mostrados na Tabela VI.2.1.

Como o processo é composto de dois períodos de extração, constatação também verificada por REVERCHON e POLETTO (1996), o objetivo da otimização será o de minimizar o tempo necessário para se processar o primeiro período de extração, no qual o óleo acessível pela quebra das sementes é extraído, e também minimizar a concentração residual de óleo nos sólidos na saída do extrator.

Tabela VI.2.1 - Níveis das variáveis utilizadas no primeiro planejamento fatorial.

	-1	0	1
U (m/s)	4.5e-4	5.0e-4	5.5e-4
dp (m)	2.43e-4	2.7e-4	2.97e-4
T (K)	313.15	333.15	353.15
	(40°C)	(60°C)	(80°C)

Inicialmente, será tomado como resposta o tempo do primeiro período de extração. A matriz de contraste com as devidas respostas está apresentada na Tabela VI.2.2. Somente para ilustração posterior, a concentração residual na saída do extrator está apresentada. O ensaio 9, na Tabela VI.2.2, corresponde ao ponto central, que geralmente é realizado três ou quatro vezes, para o cálculo do erro puro. Como os dados não são experimentais e, sim produzidos por simulação, só é possível apresentar um ensaio no ponto central e, dessa forma os modelos de resposta são livres de erro puro.

Utilizando o software STATISTICA 5.0 tem-se na Tabela VI.2.3 os efeitos produzidos pelas variáveis no tempo do primeiro período.

De acordo com esta tabela, que apresenta coeficiente de regressão bastante alto, 0,9913, vê-se que somente a média e o efeito da temperatura são estatisticamente significativos no tempo do primeiro período de extração. Vale ressaltar aqui que para que um efeito seja estatisticamente significativo,

o valor de p deve ser menor ou igual a 0.05, para um nível de confiança de 95%, usado neste trabalho. Desta forma, para otimizar o primeiro período precisa-se apenas otimizar a temperatura do extrator. No gráfico apresentado na Figura VI.2.1 pode-se melhor visualizar a grande influência da temperatura.

O efeito da temperatura descreve a seguinte situação: aumentando-se de 40 para 80°C, o tempo do primeiro período de extração aumenta, em média, 1648,1 s. Então é mais satisfatório trabalhar no nível inferior, como pode-se comprovar na Figura VI.2.2, a superfície de resposta para a temperatura e o diâmetro de partícula. A superfície de resposta para a temperatura e a velocidade superficial do solvente apresenta um comportamento muito parecido com o apresentado nesta figura pois as duas variáveis não tem efeito significativo estatisticamente.

Tabela VI.2.2 - Tabela de resultados do primeiro planejamento fatorial.

Ensaio	U	dp	T	t (s)	x
1	-1	-1	-1	2124.6	8.813 e-3
2	+1	-1	-1	1757.0	8.718 e-3
3	-1	+1	-1	1873.4	2.684 e-2
4	+1	+1	-1	1551.9	2.667 e-2
5	-1	-1	+1	4056.4	9.270 e-3
6	+1	-1	+1	3346.0	9.086 e-3
7	-1	+1	+1	3558.6	2.778 e-2
8	+1	+1	+1	2938.3	2.742 e-2
9	0	0	0	2299.1	1.836 e-2

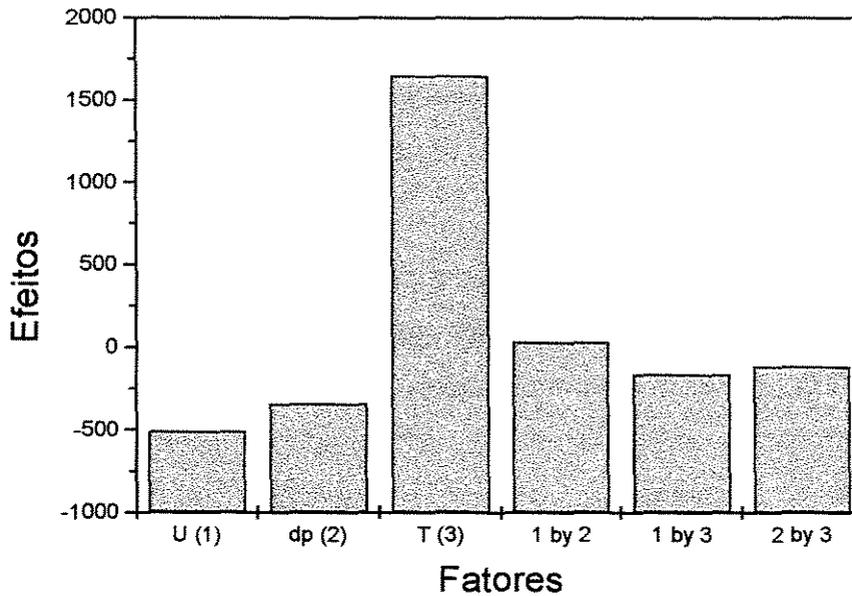


Figura VI.2.1 - Histograma dos efeitos no primeiro planejamento fatorial.

Tabela VI.2.3 - Efeitos estimados das variáveis no primeiro planejamento fatorial.

	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>2611,7</b>	<b>78,23597</b>	<b>33,38234</b>	<b>0,000896</b>	<b>2275,078</b>	<b>2948,322</b>
(1)U	-504,95	165,9636	-3,04254	0,093174	-1219,03	209,1335
(2)dp	-340,45	165,9636	-2,05135	0,176691	-1054,53	373,6335
<b>(3)T*</b>	<b>1648,1</b>	<b>165,9636</b>	<b>9,930494</b>	<b>0,009989</b>	<b>934,0165</b>	<b>2362,184</b>
1 2	34,05	165,9636	0,205166	0,856429	-680,034	748,1335
1 3	-160,4	165,9636	-0,96648	0,435771	-874,484	553,6835
2 3	-112,3	165,9636	-0,67665	0,568393	-826,384	601,7835

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Desta forma, o próximo planejamento foi realizado em torno da temperatura de 40°C, ou seja, fixou-se este valor no ponto central, como mostra a Tabela VI.2.4.

Os resultados obtidos pela simulação são mostrados na Tabela VI.2.5. Comparando-se esta tabela com a Tabela VI.2.2, observa-se que neste planejamento, mais precisamente no ensaio 8, obteve-se tempo de extração menor. Para melhor entender estes resultados, pode-se observar os efeitos obtidos para as variáveis, mostrados na Tabela VI.2.6.

Tabela VI.2.4 - Níveis das variáveis utilizadas no segundo planejamento fatorial.

	-1	0	1
U (m/s)	4.5e-4	5.0e-4	5.5e-4
dp (m)	2.43e-4	2.7e-4	2.97e-4
T (K)	303.15	313.15	323.15
	(30°C)	(40°C)	(50°C)

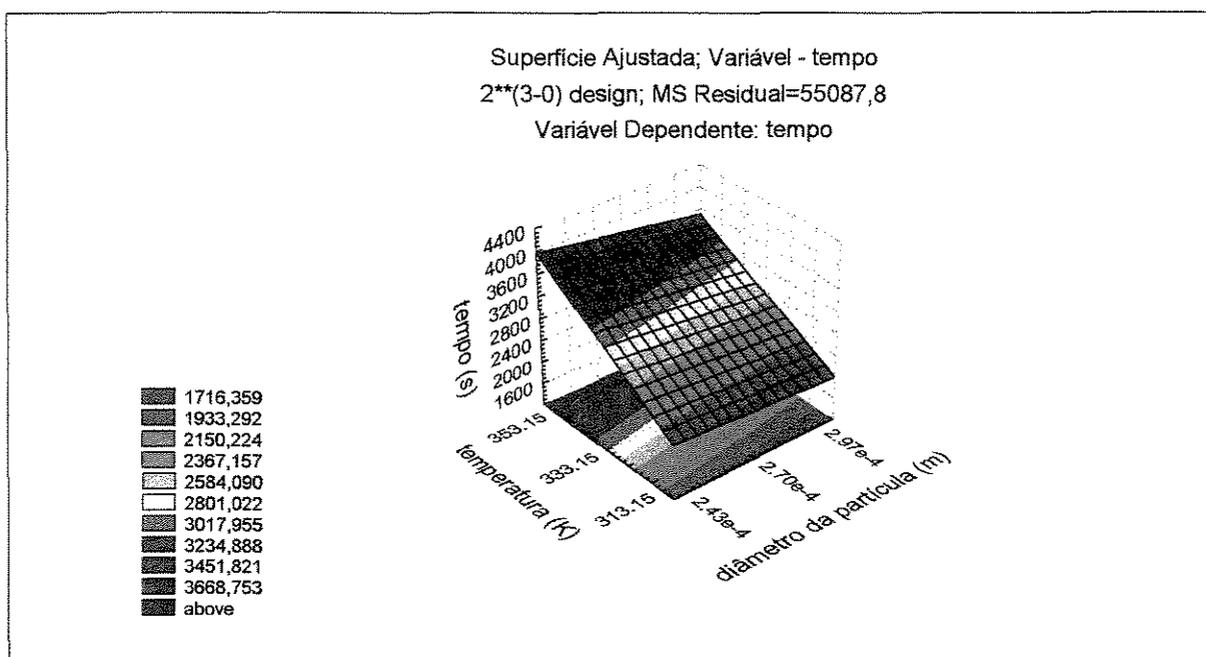


Figura VI.2.2 - Superfície de resposta para temperatura e diâmetro de partícula no primeiro planejamento fatorial.

De acordo com esta última tabela, um aumento na temperatura de 30 para 50°C diminui o tempo de extração em 40.5 s, em média. Nesta faixa de temperatura vê-se que as outras duas variáveis, velocidade superficial do solvente e diâmetro das partículas, apresentam efeitos estatisticamente significativos. Para se constatar isto, pode-se observar o gráfico apresentado na Figura VI.2.3. Neste gráfico, para temperatura e velocidade superficial do solvente, por exemplo, observa-se um comportamento inverso para os efeitos da temperatura, em relação à Figura VI.2.2. Enquanto nesta última figura as linhas de contorno se apresentavam praticamente constantes para a temperatura, independente do diâmetro de partícula utilizado, na Figura VI.2.3, acontece exatamente o oposto, as linhas de contorno são quase constantes para a velocidade superficial do solvente, independente da temperatura utilizada. Portanto, a temperatura ótima de operação do extrator deve se encontrar nesta faixa.

Tabela VI.2.5 - Tabela de resultados do segundo planejamento fatorial.

Ensaio	U	Dp	T	t (s)	x
1	-1	-1	-1	2129.2	8.809 e-3
2	+1	-1	-1	1761.6	8.711 e-3
3	-1	+1	-1	1879.2	2.686 e-2
4	+1	+1	-1	1557.5	2.670 e-2
5	-1	-1	+1	2084.8	8.778 e-3
6	+1	-1	+1	1723.4	8.696 e-3
7	-1	+1	+1	1836.6	2.683 e-2
8	+1	+1	+1	1520.7	2.666 e-2
9	0	0	0	1804.6	1.816 e-2

No primeiro planejamento, como pode-se lembrar, os resultados aconselhavam trabalhar em 40°C. Já no segundo planejamento, seria melhor trabalhar em 50°C. Para determinar qual seria a temperatura ótima, são realizadas simulações para as temperaturas de 40, 45 e 50°, nos três níveis de U e dp para a verificação dos tempos de extração. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela VI.2.7.

Tabela VI.2.6 - Efeitos estimados das variáveis no segundo planejamento fatorial.

	Efeito	Desvio padrão	T(2)	p	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>1810,844</b>	<b>1,561467</b>	<b>1159,707</b>	<b>7,44E-07</b>	<b>1804,126</b>	<b>1817,563</b>
<b>(1)U*</b>	<b>-341,65</b>	<b>3,312372</b>	<b>-103,144</b>	<b>9,4E-05</b>	<b>-355,902</b>	<b>-327,398</b>
<b>(2)dp*</b>	<b>-226,25</b>	<b>3,312372</b>	<b>-68,3045</b>	<b>0,000214</b>	<b>-240,502</b>	<b>-211,998</b>
<b>(3)T*</b>	<b>-40,5</b>	<b>3,312372</b>	<b>-12,2269</b>	<b>0,006623</b>	<b>-54,752</b>	<b>-26,248</b>
<b>1 2*</b>	<b>22,85</b>	<b>3,312372</b>	<b>6,898381</b>	<b>0,020374</b>	<b>8,598015</b>	<b>37,10198</b>
1 3	3,0	3,312372	0,905695	0,460693	-11,252	17,25198
2 3	0,8	3,312372	0,241519	0,831658	-13,452	15,05198

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Pelo que se pode observar, os menores tempos de extração são obtidos trabalhando-se com os valores de U e dp em seus níveis superiores, como já se poderia constatar na Tabela VI.2.6, e com valores de temperatura em 40° e 50°C. Por questões de custo, a melhor temperatura a se trabalhar é a de 40°C, pois a diminuição que se tem no tempo com um aumento de 10°C não é compensadora.

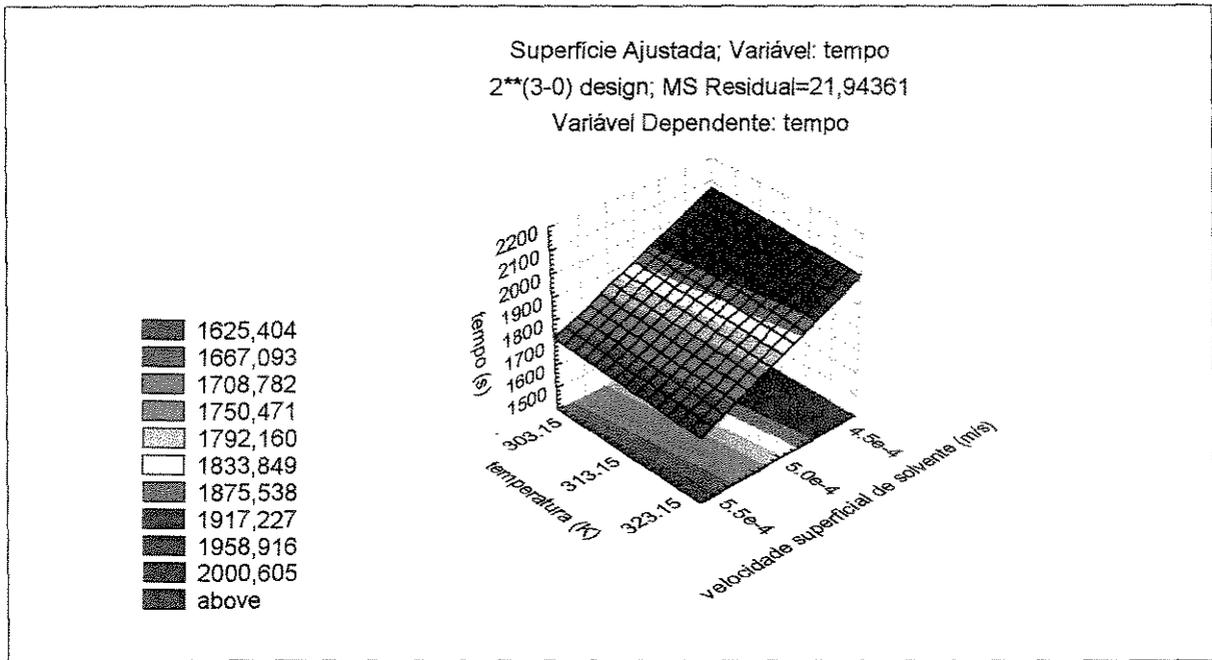


Figura VI.2.3 - Superfície de resposta para temperatura e velocidade superficial do solvente no segundo planejamento fatorial.

Tabela VI.2.7 - Tabela de resultados para a determinação da temperatura ótima.

Ensaio	U	dp	T	t (s)	x
1	-1	-1	40	2124.6	1.816 e-2
2	-1	-1	45	2499.0	1.829 e-2
3	-1	-1	50	2084.8	1.815 e-2
4	0	0	40	1804.3	8.813 e-3
5	0	0	45	2120.6	8.909 e-3
6	0	0	50	1769.3	8.778 e-3
7	1	1	<b>40</b>	<b>1551.9</b>	<b>2.667 e-2</b>
8	1	1	45	1822.3	2.680 e-2
9	1	1	<b>50</b>	<b>1520.7</b>	<b>2.666 e-2</b>

### VI.3 OTIMIZAÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS

Portanto, agora com a temperatura de operação otimizada, pode-se analisar um planejamento fatorial  $2^2$ , duas variáveis, com temperatura fixa de 40°C. Primeiramente serão estudados os níveis que já vinham sendo utilizados, como pode-se ver na Tabela VI.3.1, pois os ensaios correspondentes a estes níveis já se encontram na Tabela VI.2.7.

Tabela VI.3.1 - Níveis das variáveis utilizadas no terceiro planejamento fatorial.

	-1	0	1
U (m/s)	4.5e-4	5.0e-4	5.5e-4
dp (m)	2.43e-4	2.7e-4	2.97e-4

Os resultados para este planejamento podem ser vistos na Tabela VI.3.2.

Tabela VI.3.2 - Tabela de resultados do terceiro planejamento fatorial.

Ensaio	U	dp	t (s)	x
1	-1	-1	2124.6	8.813e-3
2	+1	-1	1757.0	8.718e-3
3	-1	+1	1873.4	2.685e-2
4	+1	+1	1551.9	2.667e-2
5	0	0	1804.3	1.816e-2

Os efeitos obtidos para a concentração residual de óleo nos sólidos são mostrados na Tabela VI.3.3 e para o tempo do primeiro período de extração na Tabela VI.3.4.

As superfícies de resposta podem ser vistas nas Figuras VI.3.1 e VI.3.2 para a concentração residual e para o tempo de extração, respectivamente. Estas figuras mostram que, para o tempo de extração, as duas variáveis têm efeitos estatisticamente significativos, o que pode ser confirmado pela Tabela VI.3.4. Já para a concentração residual, somente o diâmetro de partícula apresenta significância estatística, como também pode-se constatar pela Tabela VI.3.3.

Tabela VI.3.3 - Efeitos estimados das variáveis na concentração residual para o terceiro planejamento fatorial.

	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>0,017828</b>	<b>0,000166</b>	<b>107,4635</b>	<b>0,005924</b>	<b>0,01572</b>	<b>0,019936</b>
(1)U	-0,00017	0,000371	-0,46501	0,722904	-0,00489	0,004541
<b>(2)dp*</b>	<b>0,01796</b>	<b>0,000371</b>	<b>48,4131</b>	<b>0,013148</b>	<b>0,013246</b>	<b>0,022673</b>
1 2	-7,8E-05	0,000371	-0,20892	0,868886	-0,00479	0,004636

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

De acordo com as observações acima, um aumento tanto em U como em dp diminui o tempo do primeiro período de extração. Mas o aumento em U e a diminuição em dp diminuem a concentração residual de óleo nos sólidos no final da extração. Entretanto, a equação usada para calcular  $x_k$ , concentração residual limite entre o primeiro e o segundo período de extração, tem uma restrição quanto ao valor do diâmetro da partícula: para que o valor de  $x_k$  seja positivo, o diâmetro deverá ser maior que  $2.42 \times 10^{-4}$  m. Portanto, um valor de projeto bom para este processo seria o nível inferior de  $2.43 \times 10^{-4}$  m.

Tabela VI.3.4 - Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para o terceiro planejamento fatorial.

					-95%	+95%
	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	Limite de confiança	Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>1822,24</b>	<b>8,97</b>	<b>203,1483</b>	<b>0,003134</b>	<b>1708,265</b>	<b>1936,215</b>
<b>(1)U*</b>	<b>-344,55</b>	<b>20,05753</b>	<b>-17,1781</b>	<b>0,037018</b>	<b>-599,405</b>	<b>-89,6949</b>
<b>(2)dp*</b>	<b>-228,15</b>	<b>20,05753</b>	<b>-11,3748</b>	<b>0,055824</b>	<b>-483,005</b>	<b>26,70508</b>
1 2	23,05	20,05753	1,149194	0,455877	-231,805	277,9051

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

#### VI.4 OTIMIZAÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DE SOLVENTE

Diante disso, agora serão realizadas simulações variando-se o valor de U com 40°C e 2.43e-4 m para que se possa observar qual seria o melhor valor para a velocidade superficial do solvente. Os resultados destas simulações estão apresentados na Tabela VI.4.1.

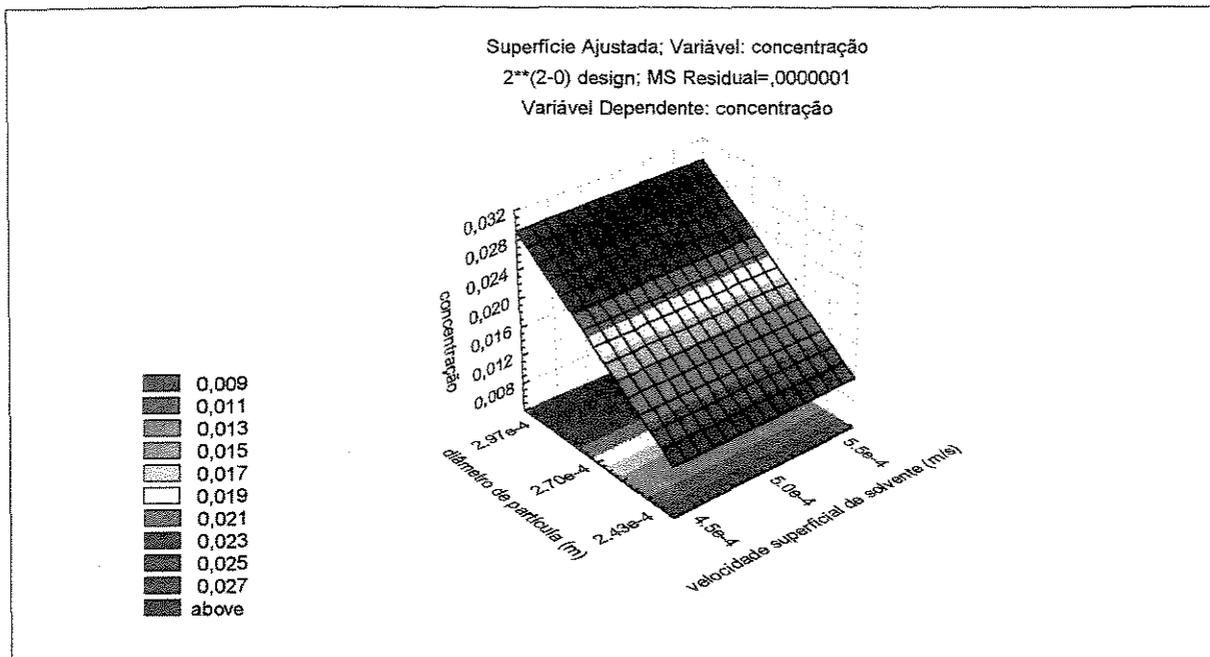


Figura VI.3.1 - Superfície de resposta na concentração residual para diâmetro de partícula e velocidade superficial do solvente no terceiro planejamento fatorial.

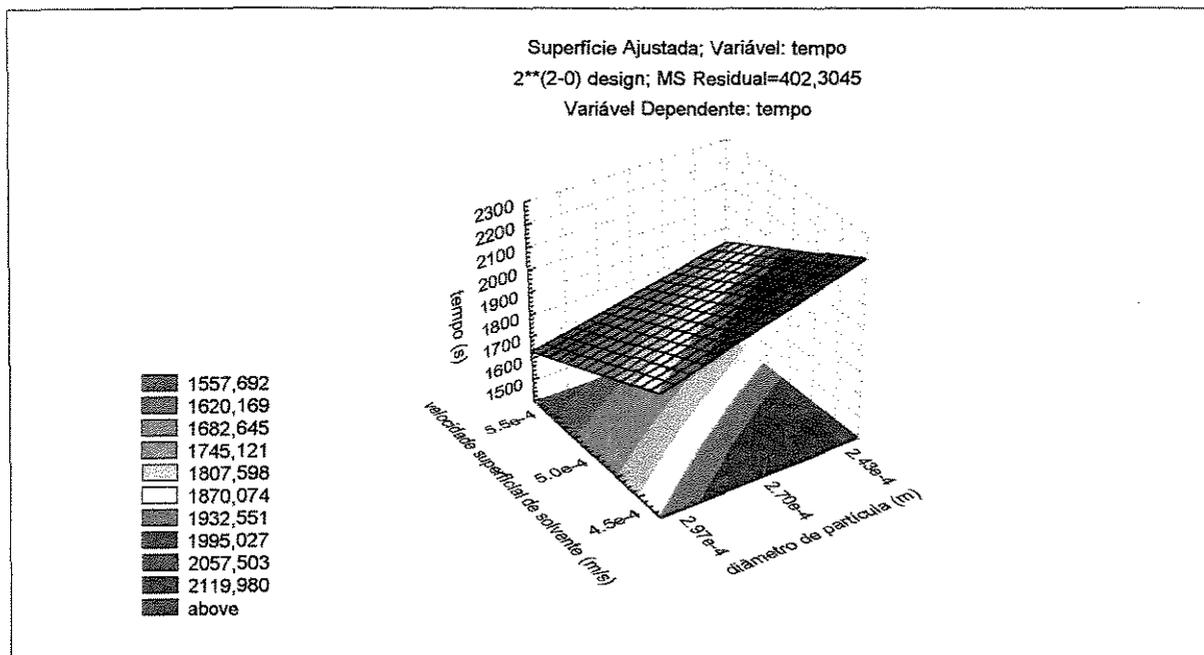


Figura VI.3.2 - Superfície de resposta no tempo de extração para diâmetro de partícula e velocidade superficial do solvente no terceiro planejamento fatorial.

Tabela VI.4.1 - Tabela de resultados para a determinação da velocidade superficial de solvente ótima.

$$T = 40^{\circ}\text{C} \quad dp = 2.43\text{e-}4 \text{ m}$$

Ensaio	U	t (s)	x
1	4.5e-4	2124.6	8.813e-3
2	5.0e-4	1922.7	8.774e-3
3	5.5e-4	1757.0	8.718e-3
4	6.0e-4	1618.5	8.701e-3
5	6.5e-4	1500.1	8.683e-3
6	7.0e-4	1400.1	8.641e-3
7	7.5e-4	1312.4	8.607e-3
8	8.0e-4	1235.4	8.620e-3
9	8.5e-4	1167.4	8.588e-3
10	9.0e-4	1106.8	8.568e-3
<b>11</b>	<b>9.5e-4</b>	<b>1052.5</b>	<b>8.517e-3</b>
12	10.0e-4	1003.5	8.536e-3
13	10.5e-4	959.0	8.543e-3
14	11.0e-4	918.5	8.546e-3

Pelo que se pode ver pela tabela acima, a velocidade superficial de solvente ótima seria de  $9.5\text{e-}4$  m/s. Acima deste valor o solvente passaria tão rapidamente no extrator, que não teria tempo de contato suficiente para efetuar satisfatoriamente a extração.

Desta forma, os valores otimizados do processo são:

$$T = 40^{\circ}\text{C}$$

$$dp = 2.43\text{e-}4 \text{ m}$$

$$U = 9.5\text{e-}4 \text{ m/s}$$

Com estes valores, o tempo de extração do primeiro período, obtido pela simulação utilizando-se os valores acima apresentados, é de 1052.5 s e a concentração residual de óleo no solvente ao final do reator é de  $8.517\text{e-}3$ . Observando todas as tabelas de resultados apresentadas, vê-se claramente que este é o menor tempo obtido para uma menor concentração residual de óleo nos sólidos.

## VI.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO MODELO

Como visto no capítulo III, o modelo de SOVOVÁ (1994) foi validado para extração de óleo de uva. Como outros óleo vegetais apresentam comportamento bastante parecido com este, será estudada a influência dos parâmetros do modelo nos valores obtidos na otimização do processo. Com isso poderá ser extrapolada a utilização deste modelo para outras variedades de óleo.

De acordo com as equações III.3.13 e III.3.14:

$$k_s a_0 = \left( 3.018 \times 10^{-5} - 4.36 \times 10^{-4} \times x_k + 2.6 \times 10^{-3} \times x_k^2 \right) (1 - \varepsilon) \quad (\text{III.3.13})$$

$$k_f a_0 = \left( 6.149 - 59.089 \times x_k + 213.306 \times x_k^2 \right) (1 - \varepsilon) \frac{\rho_s}{\rho} U^{0.54} \quad (\text{III.3.14})$$

os valores dos coeficientes globais de transferência de massa com base nas fases fluida ( $k_f$ ) e sólida ( $k_s$ ) são função da concentração limite entre o

primeiro e o segundo período de extração, a porosidade, a velocidade superficial do solvente e a densidade dos sólidos e do dióxido de carbono supercrítico.

Para analisar a influência destes parâmetros na extração, será realizado um planejamento fatorial em dois níveis. No nível inferior, os valores serão tomados como 90% do valor calculado pelas equações acima e o nível superior como 110%, ou seja, -10% e +10%, com base nos valores obtidos na seção anterior. O ensaio no ponto central é exatamente o obtido pelas correlações. Na Tabela VI.5.1. são apresentados os valores dos parâmetros para os níveis analisados.

Tabela VI.5.1 - Níveis das variáveis utilizadas para a avaliação da influência dos parâmetros do modelo.

	-1	0	1
$k_{sa0}$	1.578 e-5	1.753 e-5	1.929 e-5
$k_{ra0}$	0.954 e-1	1.060 e-1	1.165 e-1

Os resultados obtidos para o planejamento fatorial são mostrados na Tabela VI.5.2.

De acordo com estes resultados vê-se claramente que os efeitos de mudança nos parâmetros do modelo não apresentam efeitos significativos tanto no tempo de extração como na concentração residual de óleo nos sólidos. Isto pode ser melhor observado nas Tabelas VI.5.3 e VI.5.4, que apresentam os efeitos obtidos pelo software Statistica.

Tabela VI.5.2 - Tabela de resultados para avaliação da influência dos parâmetros do modelo.

Ensaio	$k_{sa0}$	$k_{ra0}$	t (s)	x
1	-1	-1	1052.4	8.670e-3
2	+1	-1	1052.5	8.467e-3
3	-1	+1	1052.4	8.670e-3
4	+1	+1	1052.5	8.467e-3
5	0	0	1052.5	8.517e-3

Tabela VI.5.3 - Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para a análise da influência dos parâmetros do modelo.

Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	-95%	+95%	
				Limite de confiança	Limite de confiança	
<b>Média*</b>	<b>1052,46</b>	<b>0,02</b>	<b>52623</b>	<b>1,2098E-05</b>	<b>1052,206</b>	<b>1052,714</b>
(1) $k_{sa0}$	0,1	0,044721	2,236068	0,2677205	-0,468239	0,668239
(2) $k_{ra0}$	0	0,044721	0	1	-0,568239	0,568239
1 2	0	0,044721	0	1	-0,568239	0,568239

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Tabela VI.5.4 - Efeitos estimados das variáveis na concentração residual de óleo nos sólidos para a análise da influência dos parâmetros do modelo.

					-95%	+95%
	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	Limite de confiança	Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>0,008558</b>	<b>2,06E-05</b>	<b>415,447</b>	<b>0,001532</b>	<b>0,008296</b>	<b>0,00882</b>
(1) $k_s a_0$	-0,000203	4,61E-05	-4,4070	0,1420508	-0,000788	0,000382
(2) $k_f a_0$	0	4,61E-05	0	1	-0,000585	0,000585
1 2	0	4,61E-05	0	1	-0,000585	0,000585

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Como o modelo não é sensível a perturbações de  $\pm 10\%$  nos parâmetros, novas perturbações são realizadas para observar até onde vai a não sensibilidade do modelo aos seus parâmetros.

Primeiramente serão analisadas perturbações de  $\pm 30\%$  nos parâmetros, cujos valores para os níveis estão apresentados na Tabela VI.5.5.

Tabela VI.5.5 - Níveis das variáveis utilizadas para a avaliação da influência dos parâmetros do modelo com perturbação de 30%.

	-1	0	1
$k_s a_0$	1.227 e-5	1.753 e-5	2.279 e-5
$k_f a_0$	0.742 e-1	1.060 e-1	1.378 e-1

Os resultados obtidos para este planejamento fatorial são mostrados na Tabela VI.5.6.

Tabela VI.5.6 - Tabela de resultados para avaliação da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 30%).

Ensaio	$k_{sa0}$	$k_{ra0}$	t (s)	x
1	-1	-1	1052.2	8.906e-3
2	+1	-1	1052.7	8.213e-3
3	-1	+1	1052.2	8.906e-3
4	+1	+1	1052.7	8.213e-3
5	0	0	1052.5	8.517e-3

Os efeitos obtidos pelo software Statistica para este planejamento fatorial são mostrados na Tabela VI.5.7 para o tempo de extração e na Tabela VI.5.8 para a concentração residual de óleo nos sólidos.

Tabela VI.5.7 - Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 30%).

Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	-95%	+95%	
				Limite de confiança	Limite de confiança	
<b>Média*</b>	<b>1052,46</b>	<b>0,02</b>	<b>52623</b>	<b>1,21E-05</b>	<b>1052,206</b>	<b>1052,714</b>
(1) $k_{sa0}$	0,5	0,044721	11,18034	0,05679	-0,06824	1,068239
(2) $k_{ra0}$	-3,8E-14	0,044721	-8,5E-13	1	-0,56824	0,568239
1 2	-3,8E-14	0,044721	-8,5E-13	1	-0,56824	0,568239

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Tabela VI.5.8 - Efeitos estimados das variáveis na concentração residual de óleo nos sólidos para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 30%).

					-95%	+95%
	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	Limite de confiança	Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>0,008551</b>	<b>1,7E-05</b>	<b>503</b>	<b>0,001266</b>	<b>0,008335</b>	<b>0,008767</b>
<b>(1) <math>k_{sa0}</math>*</b>	<b>-0,00069</b>	<b>3,8E-05</b>	<b>-18,2305</b>	<b>0,034886</b>	<b>-0,00118</b>	<b>-0,00021</b>
(2) $k_{ra0}$	0	3,8E-05	0	1	-0,00048	0,000483
1 2	0	3,8E-05	0	1	-0,00048	0,000483

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Portanto, de acordo com estas últimas tabelas observa-se que, a perturbações de 30%, o modelo é sensível à concentração residual de óleo nos sólidos na saída do extrator, mas não é sensível ao tempo do primeiro período.

Outras simulações foram realizadas e o mesmo comportamento foi observado. Para efeito de ilustração serão apresentados aqui os resultados obtidos para perturbações de 90%, cujos resultados obtidos estão expostos na Tabela VI.5.9.

Tabela VI.5.9 - Tabela de resultados para avaliação da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 90%).

Ensaio	$k_{sa0}$	$k_{ra0}$	t (s)	x
1	-1	-1	1051.9	9.571e-3
2	+1	-1	1053.1	7.611e-3
3	-1	+1	1051.9	9.571e-3
4	+1	+1	1053.1	7.611e-3
5	0	0	1052.5	8.517e-3

Os efeitos obtidos para o tempo de extração estão apresentados na Tabela VI.5.10 e para a concentração residual na Tabela VI.5.11.

Tabela VI.5.10 - Efeitos estimados das variáveis no tempo de extração para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 90%).

	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média	1052,5	0	--	--	--	--
(1) $k_{sa0}$	1,2	0	--	--	--	--
(2) $k_{ra0}$	3,79E-14	0	--	--	--	--
1 2	3,79E-14	0	--	--	--	--

Tabela VI.5.11 - Efeitos estimados das variáveis na concentração residual de óleo nos sólidos para a análise da influência dos parâmetros do modelo (perturbação de 90%).

	Efeito	Desvio padrão	t(2)	p	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
<b>Média*</b>	<b>0,008576</b>	<b>2,96E-05</b>	<b>289,7365</b>	<b>0,002197</b>	<b>0,0082</b>	<b>0,008952</b>
<b>(1) <math>k_{sa0}</math>*</b>	<b>-0,00196</b>	<b>6,62E-05</b>	<b>-29,6128</b>	<b>0,02149</b>	<b>-0,0028</b>	<b>-0,00112</b>
(2) $k_{ra0}$	0	6,62E-05	0	1	-0,00084	0,000841
1 2	0	6,62E-05	0	1	-0,00084	0,000841

\*estatisticamente significativos a 95% de confiança.

Novamente observa-se a não sensibilidade do modelo, devendo este ser reavaliado. Portanto, este é um dos pontos que devem ser levados em conta para as sugestões de continuidade do presente trabalho.

## **CAPÍTULO VII**

# **CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

### **VII.1 CONCLUSÕES**

Com a atenção voltada à preservação do meio ambiente e à diminuição na periculosidade do ambiente de produção, o uso do dióxido de carbono supercrítico se torna bastante viável para o processamento de grãos. Mas, como as legislações de controle ainda se mostram pouco rígidas, pode-se ver, mundialmente, uma maioria esmagadora das chamadas plantas de extração convencionais, ou seja, extração por solvente, principalmente o hexano.

Isso ocorre porque não se tem uma tecnologia apropriada para a produção contínua de um grande volume de grãos. Transpostas estas barreiras, não haveriam motivos que inviabilizassem, econômica e tecnicamente, a utilização de solventes supercríticos nestes processo.

Neste trabalho foi apresentada a análise de sensibilidade paramétrica do modelo baseado no proposto por SOVOVÁ (1994) e SOVOVÁ et al. (1994b), que possibilitou o entendimento da influência das variáveis no mecanismo do processo de extração.

Dentre as variáveis estudadas, as que apresentam influência significativa no processo de extração supercrítica são a velocidade superficial do solvente, que pode ser manipulada para controlar o processo, e também o diâmetro médio das partículas e a temperatura de operação do extrator.

Estas duas últimas variáveis devem ser definidas antes do início do processamento pois apresentam dificuldades de manipulação.

Além disso, neste trabalho, foram determinadas as condições ótimas de operação do processo para uma pressão de 280 bar. Também em relação ao modelo, foi apresentada a análise de estabilidade numérica do modelo para uso do método de Runge-Kutta de quarta ordem.

## VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das conclusões apresentadas no item anterior e do que foi apresentado ao longo dos capítulos, algumas sugestões para trabalhos futuros são expostas a seguir:

- Desenvolvimento de um modelo matemático que levasse em consideração as últimas constatações em relação ao mecanismo dos processos de extração. Além disso, como visto no final do Capítulo VI, o modelo não apresentou sensibilidade ao tempo de extração com perturbação nos seus parâmetros, sendo, desta forma, desejável propor um novo modelo que seja sensível aos seus parâmetros.
- Desenvolvimento de estratégias de operação de processos supercríticos contínuos em grande escala.
- Em decorrência do comportamento retrógrado dos óleos vegetais, ao invés de se utilizar a temperatura do extrator, poderia-se utilizar a densidade do dióxido de carbono supercrítico.
- Obtenção de dados para outras pressões para que o modelo seja validado não somente para 280 bar.
- Propostas de novos projetos de extratores baseados na análise de quais variáveis operacionais são mais significativas para a operação a alto desempenho do processo.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BAIR, C. W., SNYDER, H. E. Electron Microscopy of Soybean Lipid Bodies. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.57, p.279-282, 1980.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*. São Paulo: Editora da Unicamp, 1995, 299 p.
- CHIEN, J. T., HOFF, J. E., LEE, M. J., LIN, H. M., CHEN, Y. J., CHEN, L. F. Oil Extraction of Ground Corn with Ethanol. *The Chemical Engineering Journal*, v.49, p.B102-B113, 1990.
- CUPERUS, F. P., BOSWINKEL, G., MUUSE, B. G., DERKSEN, J. T. P. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of *Dimorphotheca pluvialis* Oil Seeds. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.73, no.12, p.1675-1679, 1996.
- DEL VALLE, J. M., AGUILERA, J. M. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub>. *Ind. Engng Chem. Res.*, v.27, p.1551-1553, 1988.
- EGGERS, R. High Pressure Extraction of Oil Seed, *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.62, no.8, p.1222-1230, 1985.
- FRIEDRICH, J. P., LIST, G. R., HEAKIN, A. J. Petroleum-Free Extraction of Oil from Soybeans with Supercritical CO<sub>2</sub>. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.59, no.7, p.288-292, 1982.

JOHNSON, L. A., LUSAS, E. W. Comparison of Alternative Solvents for Oils Extraction. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.60, no.2, p.229-242, 1983.

KARNOFSKY, G. The Theory of Solvent Extraction. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.26, p.564-569, 1949.

KARNOFSKY, G. Design of Oilseed Extractors. I. Oil Extraction. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.63, no.8, p.1011-1013, 1986.

KING, J. W. Extração Utilizando Fluido no Estado Supercrítico, *Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)*, v.4, p.34-38, 1992.

KUK, M. S., HRON, R. J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.71, no.12, p.1353-1356, 1994.

LEE, A. K. K., BULLEY, N. R., FATTORI, M., MEISEN, A. Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oilseed in fixed beds, *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.63, p.921-925, 1986.

MANGOLD, H. K. Liquefied Gases and Supercritical Fluids in Oilseed Extraction. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.60, no.2, p.226-228, 1983.

MONTEIRO, A. R. *Estudo da cinética de extração dos solúveis da casca do fruto Bacuri (Platonia insignis) com CO<sub>2</sub> líquido*. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 66 p. Tese (Mestrado).

- NEVES, G. B. M. *Remoção do Colesterol e Fracionamento do Óleo de Manteiga com dióxido de carbono supercrítico*. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 149 p. Tese (Mestrado).
- 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, no.4, p.246-249, 1991a.
- NIEH, C. D.; SNYDER, H. E. Solvent Extraction of Oil from Soybean Flour II – Pilot Plant and Two-Solvent Extractions. *JAOCS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.68, no.4, p.250-253, 1991b.
- 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*, v.73, no.2, p.233-237, 1996.
- OTHMER, D. F., AGARWAL, J. C. Extraction of Soybeans: Theory and Mechanism. *Chem. Eng. Progress*, v.51, no.8, p.372-378, 1955.
- OTHMER, D. F., JAATINEN, W. A. Extraction of Soybeans: Mechanism with various Solvents. *Ind. Eng. Chem.*, v.51, no.4, p.543-546, 1959.
- PERRUT, M., CLAVIER, J. Y., POLETTTO, M., REVERCHON, E. Mathematical Modeling of Sunflower Seed Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.430-435, 1997.
- POLETTTO, M., REVERCHON, E. Comparison of Models for Supercritical Fluid Extraction of Seed and Essential Oils in Relation to the Mass-Transfer Rate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.3680-3686, 1996.

REVERCHON, E. Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil. *Bioengineering, Food and Natural Products*, v.42, no.6, p.1765-1771, 1996.

REVERCHON, E. Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, v.52, no.6, p.1019-1027, 1997.

REVERCHON, E., DONSI, G., OSSÉO, L. S. Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Herbaceous Matrices. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, no.11, p.2721-2726, 1993.

REVERCHON, E., OSSÉO, L. S. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. *JAACS: Journal of American Oil Chemists Society*, v.71, no.9, p.1007-1012, 1994.

REVERCHON, E., POLETTO, M. Mathematical Modelling of Supercritical CO<sub>2</sub> Fractionation of Flower Concretes. *Chemical Engineering Science*, v.51, no.15, p.3741-3753, 1996.

REZENDE, DAITON DE FREITAS. *Estudo Exploratório da Aplicabilidade dos Meios Supercríticos para a Extração e o Processamento de Óleos Vegetais com ênfase em Controle aplicado à unidade extratora*. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 178 p. Tese (Doutorado).

RIZVI, S. S. H., BENADO, A. L., ZOLLWEG, J. A., DANIELS, J. A. Supercritical Fluid Extraction: Fundamental Principles and Modeling Methods. *Food Technology*, v.40, no.6, p.55-65, 1986.

- ROY, B. C., GOTO, M., HIROSE, T. Extraction Rates of Oil from Tomato Seeds with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.27, no.6, p.768-772, 1994.
- ROY, B. C., GOTO, M., HIROSE, T. Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, no.2, p.607-612, 1996.
- SALDAÑA, M. D. A. *Extração de cafeína, trigonelina e ácido clorogênico dos grãos de café com CO<sub>2</sub> supercrítico*. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 186 p. Tese (Mestrado).
- SILVA, G. F. *Extração de pigmentos do Urucum com CO<sub>2</sub> supercrítico*. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 208 p. Tese (Doutorado).
- SOCANTAYPE, F. V. H. *Remoção de Colesterol e Fracionamento do Óleo de Manteiga com Etano Supercrítico*. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 101 p. Tese (Mestrado).
- SOVOVÁ, H. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub> - I. Modelling of Extraction Curves. *Chemical Engineering Science*, v.49, no.3, p.409-414, 1994.
- SOVOVÁ, H., KOMERS, R., KUCERA, J., JEZ, J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Caraway Essential Oil. *Chemical Engineering Science*, v.49, no.15, p.2499-2505, 1994a.
- SOVOVÁ, H., KUCERA, J., JEZ, J. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub> - II. Extraction of Grape Oil. *Chemical Engineering Science*, v.49, no.3, p.415-420, 1994b.

STASTOVÁ, J., JEZ, J., BÁRTLOVÁ, M., SOVOVÁ, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO<sub>2</sub> – III. Extraction from Sea Buckthorn. *Chemical Engineering Science*, v.51, no.18, p.4347-4352, 1996.

## APÊNDICE A

### MÉTODOS DE SOLUÇÃO NUMÉRICA

#### A.1 MÉTODOS DE SOLUÇÃO NUMÉRICA

##### A.1.1 Método das diferenças finitas

O método das diferenças finitas pode ser utilizado para resolver sistemas constituídos por equações diferenciais ordinárias ou parciais e problemas de valor de contorno ou valor inicial. Deste modo, este método pode ser usado para solucionar as equações de modelos com parâmetros concentrados ou distribuídos. A aplicação deste método a equações diferenciais ordinárias gera um sistema de equações algébricas e sua aplicação a equações diferenciais parciais fornece um sistema de equações diferenciais ordinárias.

O objetivo do método das diferenças finitas é transformar um problema composto por equações diferenciais em um problema formado por equações algébricas. O primeiro passo utilizado neste método é a discretização no domínio da variável independente. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em um certo número de subdomínios, que podem ter a mesma dimensão, gerando uma malha uniforme, ou não, formando uma malha não-uniforme.

O segundo passo é gerar aproximações para as derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais, nos pontos discretos  $x_j$ , utilizando apenas os valores de  $y$  nestes pontos discretos,  $y_j$ .

Finalmente, aplicam-se as equações diferenciais ordinárias aos pontos discretos  $x_j$ , substituindo as aproximações obtidas para as derivadas.

Neste ponto vale ressaltar duas características importantes do método de diferenças finitas: a aplicação das equações diferenciais é local, isto é, em cada ponto  $x_j$ , e a solução obtida é composta por um conjunto enumerável de pontos onde os valores da solução são conhecidos.

### A.1.1.1 Aproximação de derivadas por diferenças finitas

Uma maneira simples de se obter as aproximações de derivadas é através do uso da expansão de uma função em série de Taylor em torno de um dado ponto. Seja  $x_j$  este ponto base, pode-se escrever o valor de  $y(x_{j+1}) = y_{j+1}$ , pela seguinte série infinita:

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

enquanto que o valor de  $y(x_{j-1}) = y_{j-1}$  é dado por:

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

Para chegar-se à derivada primeira  $\dot{y}_j$  deve-se proceder da maneira que será apresentada. As equações (A.1.1) e (A.1.2) podem ser escritas de forma mais compacta através da definição do comprimento do domínio  $j$ :

$$h_j = x_j - x_{j-1} \quad (\text{A.1.3})$$

Desta forma, multiplicando a Equação (A.1.2) por  $h_{j+1}^2$  e diminuindo o resultado da Equação (A.1.1) multiplicada por  $h_j^2$ , obtém-se a seguinte expressão, onde  $\ddot{y}_j$  foi eliminado:

$$h_j^2 y_{j+1} - h_{j+1}^2 y_{j-1} = (h_j^2 - h_{j+1}^2) y_j + (h_j^2 h_{j+1} + h_j h_{j+1}^2) \dot{y}_j + \ddot{y}_j \frac{h_j^2 h_{j+1}^3 + h_j^3 h_{j+1}^2}{3!} + y_j^{(4)} \frac{h_j^2 h_{j+1}^4 - h_j^4 h_{j+1}^2}{4!} + \quad (\text{A.1.4})$$

que permite escrever uma aproximação para  $\dot{y}_j$  por:

$$\dot{y}_j = \frac{h_j^2 y_{j+1} + (h_{j+1}^2 - h_j^2) y_j - h_{j+1}^2 y_{j-1}}{h_j^2 h_{j+1} + h_j h_{j+1}^2} + O\left(\frac{h_j^2 h_{j+1}^3 + h_j^3 h_{j+1}^2}{h_j^2 h_{j+1} + h_j h_{j+1}^2}\right) \quad (\text{A.1.5})$$

onde  $O(z)$  indica que a aproximação tem ordem de grandeza de  $z$ , isto é, o valor exato da derivada da função no ponto considerado é obtido a partir da expressão aproximada, no limite quando  $z \rightarrow 0$ . Esta ordem de grandeza é oriunda do termo de menor ordem (ou primeiro termo) entre aqueles que envolvem as derivadas de maior ordem. O conjunto deste termos, ou a sua forma simplificada de representação por ordem de grandeza, é denominado de erro de truncamento.

Para uma malha uniforme:

$$h_j = h, \quad \forall j \quad (\text{A.1.6})$$

de modo que a aproximação dada pela equação (A.1.5) pode ser simplificada para:

$$\dot{y}_j = \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2h} + O(h^2) \quad (\text{A.1.7})$$

que é chamada aproximação por diferença central da derivada primeira de  $y$ .

Pode-se, ainda, usar as equações (A.1.1) e (A.1.2), para obter mais duas aproximações para a derivada primeira de  $y$ , que para uma malha uniforme são dadas por:

$$\dot{y}_j = \frac{y_j - y_{j-1}}{h} + O(h) \quad (\text{A.1.8})$$

que é obtida a partir da equação (A.1.2), sendo chamada de aproximação por diferença para trás (*backward differentiation*), e:

$$\dot{y}_j = \frac{y_{j+1} - y_j}{h} + O(h) \quad (\text{A.1.9})$$

que é obtida a partir da equação (A.1.1), sendo chamada de aproximação por diferença para frente (*forward differentiation*).

Nota-se que as equações (A.1.8) e (A.1.9) são obtidas a partir de apenas uma expansão em série de Taylor, envolvendo, desta forma, valores da função em dois pontos somente. Por outro lado, a equação (A.1.7) foi obtida a partir de duas expansões da função em série de Taylor, aparecendo três valores funcionais na equação (A.1.5), muito embora um deles não apareça na equação (A.1.7), devido ao seu coeficiente ser nulo para malhas uniformes. Isto se reflete na ordem de aproximação das três equações, pois as equações (A.1.8) e (A.1.9) são de primeira ordem, enquanto que a equação (A.1.7) é de segunda ordem.

As equações (A.1.1) e (A.1.2) podem ser utilizadas para obter uma aproximação para  $\ddot{y}_j$  se as mesmas forem combinadas de modo a eliminar o termo em  $\dot{y}_j$ . Assim, multiplicando a Equação (A.1.1) por  $h_j$  e somando o resultado à equação (A.1.2) multiplicada por  $h_{j+1}$ , obtém-se:

$$\ddot{y}_j = \frac{h_j y_{j+1} - (h_j + h_{j+1}) y_j + h_{j+1} y_{j-1}}{h_{j+1} h_j \frac{h_{j+1} + h_j}{2}} - \ddot{y}_j \frac{2}{3!} \frac{h_{j+1}^2 - h_j^2}{h_{j+1} + h_j} - y_j^{(4)} \frac{2}{4!} \frac{h_{j+1}^3 + h_j^3}{h_{j+1} + h_j} + \dots \quad (\text{A.1.10})$$

O segundo termo do lado esquerdo da equação (A.1.10) é da ordem de  $h_{j+1} - h_j$ , que se anula para malhas uniformes, para as quais a aproximação simplifica para:

$$\ddot{y}_j = \frac{y_{j+1} - 2y_j + y_{j-1}}{h^2} + O(h^2) \quad (\text{A.1.11})$$

que é chamada aproximação por diferenças centrais da derivada segunda de  $y$ .

Nota-se que a aproximação dada pela equação (A.1.11) é de segunda ordem devido ao cancelamento do primeiro termo do erro de truncamento.

A equação (A.1.11) envolve três valores funcionais para descrever uma aproximação da derivada segunda da função, o que é o mínimo necessário para isto, já que a derivada primeira tem que ser eliminada da forma final e, portanto, pelo menos duas expansões em série de Taylor têm que ser consideradas.

Nada impede que seja utilizada uma outra expansão em série de Taylor para melhorar a ordem de aproximação das equações acima. Por exemplo, poderia-se utilizar a expansão para o valor funcional  $y_{j-2}$  (ou  $y_{j+2}$ ) para eliminar o primeiro termo do erro de truncamento da equação (A.1.11), obtendo-se, assim, uma aproximação de ordem  $h^3$ . Entretanto, aproximações envolvendo mais de três valores funcionais em pontos adjacentes apresentam uma maior dificuldade de solução das equações algébricas obtidas pelo processo de discretização.

A substituição das derivadas existentes nas equações diferenciais pelas suas aproximações por diferenças finitas leva a sistemas de equações algébricas, que solucionam a equação diferencial ordinária, ou sistema de equações diferenciais ordinárias, de forma aproximada.

#### A.1.1.2 Métodos de Euler

Para exemplificar a solução de um problema de valor inicial, será considerado aqui um problema que envolve apenas uma equação diferencial ordinária na sua forma normal:

$$\begin{aligned} \dot{y} &= f(t, y) \\ t &= 0, \quad y = y_0 \end{aligned} \tag{A.1.12}$$

Utilizando a aproximação de diferenças finitas para frente para  $\dot{y}_j$ , equação (A.1.9), pode-se aplicar a equação (A.1.12) no ponto  $t_j$ , para obter:

$$y_{j+1} = y_j + hf(t_j, y_j) + O(h^2), \quad h = t_{j+1} - t_j \tag{A.1.13}$$

que permite calcular  $y_{j+1}$  a partir de  $y_j$ , com erro da ordem de  $h^2$ . A equação (A.1.13) é explícita no valor desconhecido de  $y_{j+1}$ , sendo, por isso, o método denominado de explícito. Especificamente, a equação (A.1.13) representa o método explícito de Euler.

Se, por outro lado, resolve-se utilizar a aproximação de diferenças finitas para trás de  $\dot{y}_{j+1}$ , dada pela equação (A.1.8) com  $j+1$  no lugar de  $j$ , pode-se aplicar a equação (A.1.12) no ponto  $t_{j+1}$ , e escrever:

$$y_{j+1} = y_j + hf(t_{j+1}, y_{j+1}) + O(h^2), \quad h = t_{j+1} - t_j \quad (\text{A.1.14})$$

que calcula  $y_{j+1}$  a partir de  $y_j$ , com erro da ordem de  $h^2$ . Nota-se que, no caso geral, a equação (A.1.14) é não-linear no valor desconhecido de  $y_{j+1}$ , sendo necessário utilizar um método adequado à solução de problemas não-lineares para se obter o valor de  $y_{j+1}$ . Assim, como  $y_{j+1}$  não pode ser explicitado a partir da equação (A.1.14), o método é denominado de implícito. Mais especificamente, este é o chamado método implícito de Euler.

### A.1.1.3 Método de Crank-Nicholson

Além dos dois métodos acima, pode-se ainda obter um terceiro a partir da aproximação por diferença central de  $\dot{y}_{j+1/2}$  no intervalo considerado. Aplicando a equação (A.1.12) ao meio do intervalo e utilizando a equação (A.1.7) no intervalo entre  $y_{j+1}$  e  $y_j$ , tem-se:

$$y_{j+1} = y_j + hf(t_j + h/2, y_{j+1/2}) + O(h^3), \quad h = t_{j+1} - t_j \quad (\text{A.1.15})$$

que ainda não pode ser usada para obter  $y_{j+1}$  porque o valor de  $f$  no ponto considerado não é conhecido. Entretanto, expandindo  $f_j = f(t_j, y_j)$  e  $f_{j+1} = f(t_{j+1}, y_{j+1})$  em séries de Taylor, pode-se facilmente mostrar que:

$$f_{j+1/2} = f(t_j + h/2, y_{j+1/2}) = \frac{1}{2}(f_j + f_{j+1}) + O(h^2) \quad (\text{A.1.16})$$

de forma que a Equação (A.1.15) pode ser escrita na forma:

$$y_{j+1} = y_j + \frac{h}{2} [f(t_j, y_j) + f(t_{j+1}, y_{j+1})] + O(h^3), \quad h = t_{j+1} - t_j \quad (\text{A.1.17})$$

que permite calcular  $y_{j+1}$ , ainda que de forma implícita. Este método é ainda implícito, sendo denominado de método trapezoidal (ou de *Crank-Nicholson*). Novamente, uma equação não-linear tem que ser resolvida para se determinar o valor de  $y_{j+1}$ .

#### A.1.1.4 Método Modificado de Euler

Uma variante do método acima consiste em se utilizar uma estimativa de  $f_{j+1}$  na equação (A.1.17), utilizando o valor de  $y_{j+1}$  como dado pelo método explícito de Euler, isto é:

$$y_{j+1}^P = y_j + hf(t_j, y_j), \quad h = t_{j+1} - t_j \quad (\text{A.1.18})$$

$$y_{j+1} = y_j + \frac{h}{2} [f(t_j, y_j) + f(t_{j+1}, y_{j+1}^P)] \quad (\text{A.1.19})$$

Isto origina um método a dois estágios do tipo preditor-corretor que é denominado de método preditor-corretor modificado de Euler. Nota-se que, neste caso, o valor de  $y_{j+1}$  é obtido de forma explícita.

A ordem de aproximação apresentada nas equações acima é válida localmente, ou seja, é o *erro local* para cada um dos intervalos individuais.

Considera-se agora a integração desde  $y_0$  até  $y_N$ , em  $N$  intervalos iguais, utilizando-se o método explícito de Euler. Pode-se escrever o valor final,  $y_N$ , como:

$$y_N = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} (y_{n+1} - y_n) = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} hf(t_n, y_n) + NO(h^2) \quad (\text{A.1.20})$$

Como  $Nh = t_N - t_0$ , tem-se que:

$$y_N = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} hf(t_n, y_n) + (t_N - t_0)h^{-1}O(h^2) = y_0 + \sum_{n=0}^{N-1} hf(t_n, y_n) + O(h) \quad (\text{A.1.21})$$

e, portanto, o *erro global* da integração é da ordem de  $h$ . Para todos os métodos de integração baseados em aproximações por diferenças finitas, pode-se, facilmente, mostrar que a *ordem do erro global* será sempre igual à ordem do erro local menos um, sendo igual à ordem de aproximação da fórmula de diferenças finitas utilizada para aproximar a derivada primeira da equação diferencial.

Todos os métodos de integração de EDO's vistos até agora são de um único ponto e de um único estágio, à exceção do preditor-corretor de Euler, que tem dois estágios. Existe muita vantagem, em termos de precisão da solução numérica, em se utilizar métodos com uma maior ordem de aproximação. Existem muitos outros métodos de integração de equações

diferenciais ordinárias, explícitos ou implícitos, com diversas ordens de aproximação e um ou mais estágios.

#### A.1.1.5 Métodos de Runge-Kutta

Os métodos de Runge-Kutta são de ponto simples, explícitos, mas com diversos estágios, para que se obtenha uma maior ordem de aproximação. A idéia básica deste tipo de método é que a variação da variável dependente no passo em questão é dada por uma média ponderada de variações desta variável calculadas com avaliações diferentes da função derivada, isto é:

$$y_{j+1} - y_j = \sum_{i=1}^n C_i \Delta y_i \quad (\text{A.1.22})$$

$$\Delta y_1 = \Delta t f(t_j, y_j) \quad (\text{A.1.23})$$

$$\Delta y_i = \Delta t f(t_j + \alpha_i, y_j + \beta_i) \quad i > 1 \quad (\text{A.1.24})$$

onde  $C_i$ ,  $\alpha_i$  e  $\beta_i$  são coeficientes a serem determinados. Nota-se que a equação (A.1.23) corresponde ao método de Euler explícito. Normalmente,  $t_j + \alpha_i$  é escolhido dentro do intervalo  $[t_j, t_{j+1}]$  e  $\beta_i$  é uma combinação linear dos  $\Delta y_k$  anteriores,  $k = 1, 2, \dots, i-1$ . As constantes  $C_i$ ,  $\alpha_i$  e  $\beta_i$  são obtidas impondo-se que a equação (A.1.22) concorde com a série de Taylor de  $y_{j+1}$  até os termos de uma ordem especificada, que será a ordem de aproximação do método.

Como exemplo, serão derivados aqui os métodos de Runge-Kutta de segunda ordem. Neste caso particular as equações (A.1.22), (A.1.23) e (A.1.24) podem ser escritas como:

$$y_{j+1} = y_j + C_1 \Delta y_1 + C_2 \Delta y_2 \quad (\text{A.1.25})$$

$$\Delta y_1 = hf(t_j, y_j) = hf_j \quad (\text{A.1.26})$$

$$\Delta y_2 = hf(t_j + \alpha h, y_j + \beta \Delta y_1) \quad (\text{A.1.27})$$

onde  $C_i$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes a serem determinadas. Pode-se expandir a função  $f$  em série de Taylor de duas variáveis:

$$f(t, y) = f_j + f_t|_j \Delta t + f_y|_j \Delta y + \dots \quad (\text{A.1.28})$$

de forma que, para a função  $f$  da equação (A.1.27), tem-se:

$$f(t_j + \alpha h, y_j + \beta \Delta y_1) = f_j + f_t|_j \alpha h + f_y|_j \beta hf_j + \dots \quad (\text{A.1.29})$$

Truncando a equação (A.1.29) após os termos de primeira ordem e substituindo o resultado, juntamente com as equações (A.1.26) e (A.1.27), na equação (A.1.25), obtém-se:

$$y_{j+1} = y_j + (C_1 + C_2)hf_j + h^2(\alpha C_2 f_t|_j + \beta C_2 f_y f_y|_j) + O(h^3) \quad (\text{A.1.30})$$

Comparando-se a equação (A.1.25) com a expansão em série de Taylor de  $y_{j+1}$ , dada abaixo pela equação (A.1.31):

$$y_{j+1} = y_j + hf_j + \frac{1}{2}h^2(f_t|_j + f_y f_y|_j) + O(h^3) \quad (\text{A.1.31})$$

chega-se que as constantes do método satisfazem as relações:

$$C_1 + C_2 = 1, \quad \alpha C_2 = \frac{1}{2}, \quad \beta C_2 = \frac{1}{2} \quad (\text{A.1.32})$$

Nota-se que existem 3 relações para as 4 constantes, havendo, portanto, um grau de liberdade na escolha do método de Runge-Kutta, desde que  $C_2 \neq 0$ . Repara-se, ainda, que os métodos obtidos são de segunda ordem, pois concordam com a série de Taylor de  $y_{j+1}$  até os termos de segunda ordem. Consideram-se os possíveis métodos abaixo:

(1)  $C_1 = C_2 = 0,5$  e  $\alpha = \beta = 1$ : neste caso o método preditor-corretor modificado de Euler é obtido, pois:

$$\Delta y_1 = hf(t_j, y_j) \quad (\text{A.1.33})$$

$$\Delta y_2 = hf(t_j + h, y_j + \Delta y_1) = hf(t_{j+1}, y_{j+1}^P) \quad (\text{A.1.34})$$

levando a

$$y_{j+1} = y_j + \frac{h}{2} (f(t_j, y_j) + f(t_{j+1}, y_{j+1}^P)) \quad (\text{A.1.35})$$

(2)  $C_1 = 0$ ,  $C_2 = 1$  e  $\alpha = \beta = 0,5$ : neste caso, obtém-se um método chamado de preditor-corretor de Euler de meio-intervalo:

$$\Delta y_1 = hf(t_j, y_j) = hf_j \quad (\text{A.1.36})$$

$$\Delta y_2 = hf \left( t_j + \frac{h}{2}, y_j + \frac{\Delta y_1}{2} \right) = hf_{j+1/2} \quad (\text{A.1.37})$$

$$y_{j+1} = y_j + hf_{j+1/2} \quad (\text{A.1.38})$$

Nota-se que os métodos de Runge-Kutta conseguem um aumento da ordem de aproximação através da informação obtida com várias avaliações de função derivada,  $f$ , dentro do intervalo de cálculo. Entretanto, o número de avaliações desta função cresce muito com a ordem de aproximação do método, aumentando o custo computacional por passo de integração.

Talvez os métodos de Runge-Kutta mais conhecidos sejam os de quarta ordem, que representam um compromisso entre ordem de aproximação e número de avaliações da derivada da variável dependente. Um destes métodos é dado pelas equações (A.1.22), (A.1.23) e (A.1.24) com  $n = 4$  e

$$\begin{aligned} C_1 = C_4 = \frac{1}{6}, \quad C_2 = C_3 = \frac{1}{3} \\ \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{h}{2}, \quad \alpha_4 = h \\ \beta_2 = \frac{\Delta y_1}{2}, \beta_3 = \frac{\Delta y_2}{2}, \quad \beta_4 = \Delta y_3 \end{aligned} \quad (\text{A.1.39})$$

#### **A.1.1.6 Propriedades da solução aproximada por Diferenças Finitas**

Existem diversas propriedades das aproximações por diferenças finitas de derivadas e equações diferenciais que são importantes na caracterização da solução numérica.

### ***Erros da solução aproximada***

Existem, basicamente, três tipos de erro em uma solução numérica por diferenças finitas: o erro de truncamento, o erro de arredondamento e o erro herdado. O primeiro é o erro total oriundo do truncamento das diversas derivadas que foram aproximadas por diferenças finitas. Este é o erro existente no processo de discretização.

O erro de arredondamento é devido à inabilidade dos computadores representarem os números reais com precisão infinita. Como a maioria dos números em um computador não é exato, devemos estar sempre atentos ao erro de arredondamento. Entretanto, este erro é usualmente muito pequeno e, a não ser que o algoritmo provoque o seu acúmulo ou crescimento, ele é desprezível.

O erro herdado é aquele erro advindo de passos anteriores do processo de solução de um problema por diferenças finitas. Este erro é característico da integração de problemas de valor inicial e pode chegar a valores bastante apreciáveis, pois ele é o resultado do acúmulo do erro local.

### ***Consistência***

Diz-se que uma equação de diferenças é consistente com uma equação diferencial se a diferença entre as duas equações (erro de truncamento) tende a zero quando o tamanho do maior elemento da malha de discretização tende a zero. Note que o erro de truncamento é o da equação de diferenças e não o da aproximação de cada uma das derivadas por diferenças finitas. Muito embora, em muitos casos, o erro de truncamento da equação de diferenças corresponda ao das aproximações das derivadas, existem casos onde isto não é verdade.

### ***Estabilidade***

Estabilidade é uma propriedade usualmente associada às aproximações por diferenças finitas de equações diferenciais que formam um problema de valor inicial. Uma equação de diferenças é dita estável se ela produz uma solução limitada quando a solução exata é limitada, sendo instável quando produz uma solução ilimitada para uma solução exata limitada.

O conceito de estabilidade também pode ser estendido aos problemas de valor de contorno, onde assume uma interpretação diferente. Neste caso, diz-se que uma equação de diferenças é instável quando ela produz uma solução oscilatória ou fisicamente incorreta para um problema físico cuja solução é não-oscilatória.

A estabilidade pode ser investigada para equações lineares ou linearizadas, resultando, usualmente, em uma restrição no valor do tamanho do elemento da malha usada na discretização, tanto para problemas de valor inicial quanto para problemas de valor de contorno. Este intervalo de tamanhos de malha onde o método é estável é a chamada região de

estabilidade. Quando um método é tal que não existe nenhuma restrição imposta pelo critério de estabilidade ele é dito incondicionalmente estável.

### ***Convergência***

Diz-se que um método é convergente se a solução da equação discretizada se aproxima da solução exata da equação diferencial quando o tamanho do maior elemento da malha tende a zero. Vê-se, então, que a convergência é a propriedade desejada para todos os esquemas numéricos de soluções de equações diferenciais, pois é ela que garante que uma solução aproximada do problema original será obtida.

Para um problema linear de valor inicial e a sua aproximação por diferenças finitas, existe um teorema que garante que, se a aproximação é consistente, a estabilidade é a condição necessária e suficiente para a convergência.

### ***Rigidez Numérica***

A chamada rigidez numérica ocorre em equações diferenciais ordinárias ou sistemas de equações diferenciais ordinárias e tem diversas definições, como pode-se ver abaixo.

1. Uma EDO é rígida se o passo necessário para estabilidade é muito menor que o passo necessário para acurácia ou tão pequeno que o erro de arredondamento se torna significativo.

2. Uma EDO é rígida se ela contém termos transientes que decaem com rapidez bem diferentes.

3. Um sistema de EDO's é rígido se ele contém variáveis com comportamentos transientes bem diferentes, tendo pelo menos um autovalor da matriz jacobiana do sistema de equações com parte real negativa cujo valor absoluto é muito maior que os outros autovalores da matriz.

A definição (3) é a mais comum. Para que haja estabilidade, os autovalores,  $\lambda_i$ , do sistema devem satisfazer  $|\lambda_i| \leq 1, \forall i$ . Pode-se definir o grau de rigidez numérica como sendo a razão entre o maior e o menor autovalor em módulo, isto é

$$\text{grau de rigidez} = \frac{\max |Re(\lambda_i)|}{\min |Re(\lambda_i)|} \quad (\text{A.1.40})$$

Um sistema com grau de rigidez da ordem de 10 não é rígido, enquanto que se a ordem for de  $10^3$  ele é rígido, e se o grau de rigidez chegar a  $10^6$  ele é muito rígido.

## A.2 ANÁLISE DE ESTABILIDADE NUMÉRICA

Sendo  $y_n$  a solução numérica de uma equação diferencial e  $y(x_n)$  sua solução exata, pode-se dizer que, a grosso modo, a estabilidade de um método numérico refere-se ao comportamento da diferença (ou erro)  $(y_n - y(x_n))$  à medida que  $n$  aumenta (onde  $n$  refere-se à condição da variável independente ( $x$ ) ao longo do domínio da integração).

### A.2.1 Estabilidade de equações diferenciais ordinárias

Para o entendimento da estabilidade de equações diferenciais ordinárias, considera-se a seguinte equação linear e de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= \lambda y \\ y(0) &= y_0 \end{aligned} \tag{A.2.1}$$

Aproximando-se a equação (A.2.1) pelo método de Euler tem-se que:

$$y_{n+1} = y_n + \lambda h y_n = (1 + \lambda h) y_n \tag{A.2.2}$$

ou então:

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

Por outro lado, a equação (A.2.1) apresenta solução analítica do tipo:

$$y(x_{n+1}) = y_0 \exp(\lambda x_{n+1}) = y_0 \exp[(n+1)h\lambda] \tag{A.2.4}$$

Comparando as equações (A.2.3) e (A.2.4) vê-se claramente que a aplicação do método de Euler faz com que o termo  $\exp(\lambda h)$  seja substituído por  $(1 + \lambda h)$ . Se a diferença entre o valor inicial exato de  $y$  ( $y_0$ ) e o valor expresso por computador ( $y_0^{\circ}$ ) for chamada de  $\varepsilon_0$ , tem-se que:

$$y_{n+1} = (1 + \lambda h)^{n+1} (y_0 - \varepsilon_0) \quad (\text{A.2.5})$$

O erro global ( $\xi_{n+1}$ ) pode ser dado por:

$$y(x_{n+1}) - y_{n+1} = y_0 \exp[(n+1)h\lambda] - (1 + h\lambda)^{n+1} (y_0 - \varepsilon_0) \quad (\text{A.2.6})$$

ou:

$$\xi_{n+1} = \left[ \exp[(n+1)\lambda h] - (1 + h\lambda)^{n+1} \right] y_0 + (1 + h\lambda)^{n+1} \varepsilon_0 \quad (\text{A.2.7})$$

Observando-se a equação (A.2.7), vê-se que o erro global compõe-se de dois termos. O primeiro termo representa o erro cometido na aproximação de  $\exp(\lambda h)$  por  $(1 + \lambda h)$  e o segundo termo representa a propagação do erro inicial  $\varepsilon_0$ .

Quando  $|1 + \lambda h| > 1$  o termo de propagação deve se tornar dominante na expressão do erro global, independentemente da ordem de magnitude de  $\varepsilon_0$ . Desta forma, para que se limite o efeito de propagação é necessário que  $|1 + \lambda h| \leq 1$ . Se  $\lambda$  for real, então:

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

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

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

Em vista disto, para que se tenha uma solução numérica estável com erro não oscilatório, a utilização do método de Euler para solucionar numericamente a expressão (A.2.1) deve ser feita se:

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

Por outro lado, se a aproximação da expressão (A.2.1) for feita por Runge-Kutta de quarta ordem chega-se a:

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

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

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

Se  $\lambda$  for real:

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

Desta forma, o erro oscilará em sinal se:

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

A solução será estável com erro não oscilatório para o método Runge-Kutta no intervalo:

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

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 esta matriz for função da variável independente (para o caso de equações não lineares), os alto-valores da equação característica,  $|\underline{A} - \lambda \underline{I}| = 0$ , deverão variar em magnitude no intervalo de integração.

## A.2.2 Estabilidade de equações diferenciais parciais

Um dos métodos mais utilizados para a 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:

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

onde, geralmente, as frequências  $\beta_j$  são arbitrárias. É necessário considerar-se apenas o termo  $\exp(i\beta x)$ , onde  $\beta$  é um real qualquer. O nível zero de tempo ( $t=0$ ) é escolhido por conveniência. Para que a propagação do erro seja encontrada, à medida que  $t$  aumenta, é necessário encontrar a solução da equação de diferenças finitas que se reduz a  $\exp(i\beta x)$  para  $t=0$ . Faz-se esta solução do tipo:

$$\exp(\alpha t)\exp(i\beta x) \quad (\text{A.2.17})$$

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

$$|\exp(\alpha k)| \leq 1 \quad (\text{A.2.18})$$

para todo  $\alpha$ . Este é o critério de Neuman.

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

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

Discreizando-se por diferenças finitas de primeira ordem, tem-se que:

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

chega-se a:

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

$$\frac{1}{2} \left( \Delta t^2 \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \Delta t \Delta h \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) + \Delta t \left( \frac{\partial y}{\partial t} - \lambda \frac{\partial y}{\partial x} - yc - d \right) \quad (\text{A.2.26})$$

O segundo termo do lado direito da equação acima é identicamente nulo de acordo com a equação (A.1.19). Substituindo-se (A.2.21) e (A.2.25) em (A.2.22) chega-se à expressão:

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

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 se dividido no produto abaixo:

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

ou

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

onde

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

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

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

Mas  $\exp(-i\beta\Delta h) = \cos(\beta\Delta h) - i \operatorname{sen}(\beta\Delta h)$ . Desta forma, tem-se que:

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

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

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

ou ainda:

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

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

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

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

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

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

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

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

## APÊNDICE B

### PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

#### B.1 INTRODUÇÃO

A influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse é um dos problemas principais para análises experimentais. Este problema pode ser representado, de forma geral, pela Figura B.1.1, na qual um certo número de fatores,  $F_1, F_2, \dots, F_i$ , atuam sobre um sistema de estudo, produzindo as respostas  $R_1, R_2, \dots, R_j$ . Este sistema é considerado como uma função que atua sobre variáveis de entrada para modificar as variáveis de saída. Esta função, a princípio, é desconhecida, e daí vem a necessidade da realização de experimentos. O objetivo do planejamento experimental é descobrir esta função ou obter uma aproximação satisfatória para ela (BARROS NETO et al., 1995).

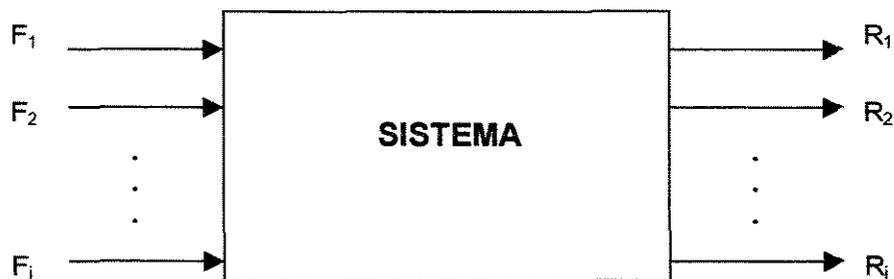


Figura B.1.1 – Sistema de estudo.

Para a realização do planejamento experimental deve-se, primeiramente, definir quais serão os fatores e as respostas de interesse, quantitativos ou qualitativos, para o sistema em estudo.

Depois disso deve-se definir qual é o objetivo que se pretende alcançar pois isso determinará o tipo de planejamento que deverá ser usado.

Pode-se, por exemplo, querer estudar o efeito da temperatura em quatro níveis, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e o efeito do catalisador em três níveis, catalisadores A, B e C. Um planejamento fatorial necessita da realização de experimentos ou ensaios experimentais para todas as combinações dos níveis dos fatores. Neste caso tem-se 4 níveis num fator e 3 níveis no outro e, então, necessita-se de  $4 \times 3 = 12$  ensaios diferentes. Dessa forma o planejamento é chamado de fatorial  $4 \times 3$ . Em geral, tendo-se  $n_1$  níveis do fator 1,  $n_2$  do fator 2, ..., e  $n_i$  do fator  $i$ , e o planejamento será um fatorial  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_i$ . Este valor é o número mínimo de experimentos que deverão ser realizados para se ter um fatorial completo.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta deve-se submetê-lo a uma variação e observar a resposta. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em dois níveis é o mais simples. Neste caso, havendo  $i$  fatores, o planejamento irá requerer a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^i$  ensaios diferentes, sendo assim chamado de planejamento fatorial  $2^i$ .

Na próxima seção será apresentado um algoritmo para o cálculo dos efeitos das variáveis nas respostas de interesse.

## **B.2 PLANEJAMENTO FATORIAL**

### **B.2.1 Planejamento Fatorial $2^2$**

Como exemplo, será estudado o problema de determinação das condições ótimas de operação do processo de extração de oleaginosas. Para isso serão utilizadas as variáveis velocidade superficial de solvente ( $U$ ) e diâmetro médio das partículas ( $d_p$ ) nos níveis apresentados na Tabela VI.2.9. A execução do planejamento  $2^2$  consiste em realizar todas as

combinações desses níveis e registrar as respostas observadas. A listagem dessas combinações, ou matriz de planejamento, é apresentada na Tabela B.2.1, juntamente com os tempos de extração para o primeiro período e a concentração residual de óleo nos sólidos obtidos.

Tabela B.2.1 – Resultados do planejamento fatorial  $2^2$ .

Ensaio	U (m/s)	dp (m)	tempo (s)
1	4,5 e-4	2,43 e-4	2124,6
2	5,5 e-4	2,43 e-4	1757,0
3	4,5 e-4	2,97 e-4	1873,4
4	5,5 e-4	2,97 e-4	1551,9

A partir desta tabela vê-se claramente que usando-se o diâmetro de partículas no nível inferior e elevando-se a velocidade superficial de solvente de 4,5 e-4 para 5,5 e-4, o tempo passa de 2124,6 para 1757,0, uma diminuição de 367,6 s. Se ao invés do diâmetro de partícula no nível inferior, utiliza-se o nível superior, o tempo tem uma diminuição de 321,5 s, passa de 1873,4 a 1551,9. Portanto, o efeito do aumento da velocidade depende do diâmetro de partícula usado.

Também o efeito do diâmetro depende do nível de velocidade. A 4,5 e-4 m/s, a mudança do diâmetro do nível inferior para o superior gera uma diminuição de 251,2 s no tempo (de 2124,6 a 1873,4). Já a 5,5 e-4 m/s tem-se uma diminuição de 205,1 (de 1757,0 a 1551,9).

Dessa forma, como uma variável interage com a outra, deve-se calcular o efeito de interação entre estas variáveis.

Pode-se calcular os efeitos principais e de interação a partir de suas definições, mas este procedimento é muito trabalhoso e passível de erro. Por isso utiliza-se um algoritmo que permite o cálculo desses efeitos de maneira

simples, não importando o tamanho do planejamento.

A primeira etapa é reescrever a matriz de planejamento da Tabela B.2.1 usando os sinais algébricos que identificam o nível de cada fator como inferior ou superior. Como a escolha desses sinais é arbitrária, escolhe-se aqui como níveis inferiores a velocidade de  $4,5 \text{ e-}4 \text{ m/s}$  e diâmetro de  $2,43 \text{ e-}4 \text{ m}$ . Assim,  $4,5 \text{ e-}4$  e  $2,43 \text{ e-}4$  serão substituídos pelo sinal menos, e  $5,5 \text{ e-}4$  e  $2,97 \text{ e-}4$  pelo sinal mais:

$$\begin{array}{cc} U & dp \\ \begin{bmatrix} 4,5e-4 & 2,43e-4 \\ 5,5e-4 & 2,43e-4 \\ 4,5e-4 & 2,70e-4 \\ 5,5e-4 & 2,70e-4 \end{bmatrix} & = \begin{bmatrix} - & - \\ + & - \\ - & + \\ + & + \end{bmatrix} \end{array}$$

A essa matriz acrescenta-se uma coluna de sinais positivos e um outra cujos sinais são os produtos, elemento a elemento, dos sinais das colunas **U** e **dp**. Esse procedimento fornece uma matriz 4 x 4 chamada tabela de coeficientes de contraste:

$$\begin{array}{cccc} M & U & dp & Udp \\ \begin{bmatrix} + & - & - & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & + & + & + \end{bmatrix} & & & \end{array}$$

Segundo o algoritmo para o cálculo dos efeitos deve-se escolher a coluna apropriada e aplicar seus sinais às respostas correspondentes, somar os valores obtidos e dividir o resultado por dois. Como a primeira coluna é usada para calcular a média dos ensaios, a soma deve ser dividida por quatro (número de ensaios realizados).

Por exemplo, para calcular o efeito do diâmetro das partículas, por exemplo, utilizam-se os sinais da terceira coluna:

$$dp \begin{bmatrix} - \\ - \\ + \\ + \end{bmatrix}$$

e a coluna das respostas:

$$\begin{bmatrix} \bar{y}_1 \\ \bar{y}_2 \\ \bar{y}_3 \\ \bar{y}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2124,6 \\ 1757,0 \\ 1873,4 \\ 1551,9 \end{bmatrix}$$

Aplicando os sinais a esta coluna, somando os resultados e dividindo por dois tem-se:

$$\begin{aligned} dp &= (1/2)(-\bar{y}_1 - \bar{y}_2 + \bar{y}_3 + \bar{y}_4) \\ &= (1/2)(-2124,6 - 1757,0 + 1873,4 + 1551,9) \\ &= -228,15 \end{aligned}$$

Para calcular os efeitos na forma matricial inclui-se a unidade na tabela de coeficientes de contraste:

$$\begin{bmatrix} + & - & - & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & + & + & + \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \quad (\text{B.2.1})$$

Cada efeito será dado pelo produto escalar do seu valor na matriz de coeficientes de contraste pelo vetor das respostas dividido pelo número apropriado. Desta forma, o efeito do diâmetro, que foi calculado acima, é dado por:

$$dp = (1/2) \left\{ \begin{bmatrix} -1 & -1 & +1 & +1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 2124,6 \\ 1757,0 \\ 1873,4 \\ 1551,9 \end{bmatrix} \right\} = -228,15$$

Então pode-se representar sinteticamente o cálculo do efeito do diâmetro pela equação:

$$dp = (1/2) \underline{x}_{dp}^t \underline{y} \quad (\text{B.2.2})$$

onde

$$\underline{x}_{dp} = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \end{bmatrix} \quad e \quad \underline{y} = \begin{bmatrix} 2124,6 \\ 1757,0 \\ 1873,4 \\ 1551,9 \end{bmatrix}$$

Esta formulação pode ser estendida a qualquer efeito de qualquer planejamento fatorial de dois níveis. No caso geral de uma planejamento de dois níveis com  $i$  fatores, no qual há um total de  $2^i$  ensaios, deve-se dividir os efeitos por  $2^{i-1}$  e a média por  $2^i$ . Representando-se a matriz completa de coeficientes de contraste por  $X$ , os efeitos serão obtidos pelo vetor coluna resultante do produto  $X^t y$ , faltando apenas a divisão para se obter os valores corretos. Neste exemplo tem-se:

$$\underline{X^t y} = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 2124,6 \\ 1757,0 \\ 1873,4 \\ 1551,9 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7306,9 \\ -689,1 \\ -456,3 \\ 46,1 \end{bmatrix}$$

Dividindo o primeiro elemento por 4 ( $2^i$ ) e os demais por  $2(2^{i-1})$ , obtém-se finalmente:

$$\begin{bmatrix} M \\ U \\ dp \\ Udp \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1822,24 \\ -344,55 \\ -228,15 \\ 23,05 \end{bmatrix}$$

O primeiro valor deste vetor mostra que a média dos tempos dos ensaios realizados é de 1822,24 s.

O próximo valor mostra que o tempo do primeiro período de extração diminui 344,55 s quando a velocidade passa de seu nível inferior ( $4,5e-4$  m/s) para o superior ( $5,5e-4$  m/s). Por outro lado, trocando o diâmetro de  $2,43e-4$  m pelo de  $2,97e-4$  m o tempo diminui 228,15 s.

O último valor presente no vetor mostra que passando tanto a velocidade quanto o diâmetro de seus níveis inferiores ( $4,5e-4$  m/s e  $2,43e-4$

m) para os níveis superiores ( $5,5e-4$  m/s e  $2,97e-4$  m) simultaneamente, ocorre um aumento de 23,05 s no tempo de extração.

Em resumo, analisando a Tabela B.2.1 tem-se que:

- o aumento da velocidade diminui o tempo do primeiro período de extração, mas esta diminuição é mais pronunciada com o diâmetro de partícula de  $2,43e-4$  m (367,6 s contra 321,5 s);
- mudando o diâmetro de  $2,43e-4$  m pelo de  $2,97e-4$  m, tem-se uma diminuição no tempo de extração, e este efeito é mais pronunciado a  $4,5e-4$  m/s (251,2 s contra 205,1 s);
- os menores tempos (1551,9 s) são obtidos utilizando-se a velocidade de  $5,5e-4$  m/s e o diâmetro de  $2,97e-4$  m.

### **B.2.2 Planejamento Fatorial $2^3$**

Pode-se acrescentar aos fatores já analisados um terceiro fator, por exemplo, a temperatura do extrator nos níveis  $40^\circ\text{C}$  (inferior) e  $80^\circ\text{C}$  (superior). Com isso o planejamento necessitará de  $2^3 = 8$  ensaios, realizados em ordem aleatória. Na tabela B.2.2 são apresentados os tempos de extração observados nestes ensaios. Na matriz de planejamento os ensaios são listados na chamada ordem padrão. Todas as colunas começam pelo nível (-) e depois os sinais vão-se alternando. Um a um na primeira coluna, -+-+..., dois a dois na segunda, --++..., e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos. Caso houvesse um quarto fator, a coluna correspondente a ele consistiria de oito sinais negativos e oito positivos. Com um total de  $i$  fatores a última coluna teria  $2^{i-1}$  sinais negativos e  $2^{i-1}$  positivos.

Tabela B.2.2 – Resultados do planejamento fatorial  $2^3$ .

	(-)	(+)
Fatores: <b>1</b> : U (m/s)	4,5e-4	5,5e-4
<b>2</b> : dp (m)	2,43e-4	2,97e-4
<b>3</b> : T (°C)	40	80

Ensaio	1	2	3	tempo (s)
1	-	-	-	2124,6
2	+	-	-	1757,0
3	-	+	-	1873,4
4	+	+	-	1551,9
5	-	-	+	4056,4
6	+	-	+	3346,0
7	-	+	+	3558,6
8	+	+	+	2938,3

A partir da matriz de planejamento pode-se formar a tabela de coeficientes de contraste com um procedimento similar ao que foi realizado para o planejamento  $2^2$ , multiplicando um a um os sinais das colunas apropriadas para obter as novas colunas correspondentes às interações. Tem-se agora, além dos efeitos principais **1** (velocidade superficial de solvente), **2** (diâmetro médio das partículas) e **3** (temperatura do extrator), as interações de dois fatores, **12**, **13** e **23**. Como são três os fatores, o efeito de interação de dois deles em princípio depende do nível do terceiro. A interação **12**, por exemplo, terá um certo valor quando o fator **3** estiver no nível superior (+), e possivelmente um outro valor quando ele estiver no nível inferior (-). Dessa forma, toma-se a metade da diferença entre esses dois

valores como uma medida da interação entre o fator **3** e a interação **12**. Esse valor, por simetria, também mede a interação entre **13** e **2** e entre **23** e **1**. Na verdade este é o efeito entre os três fatores, **123**. Os sinais correspondentes a esse efeito na tabela de coeficientes de contraste são obtidos multiplicando-se as colunas **1**, **2** e **3**. Acrescentando a coluna de sinais positivos necessária para o cálculo da média, tem-se  $2^3 = 8$  colunas ao todo, como pode-se ver na Tabela B.2.3.

Tabela B.2.3 – Coeficientes de contraste para um fatorial  $2^3$ .

<b>Média</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>23</b>	<b>123</b>	$\bar{y}$
+	-	-	-	+	+	+	-	2124,6
+	+	-	-	-	-	+	+	1757,0
+	-	+	-	-	+	-	+	1873,4
+	+	+	-	+	-	-	-	1551,9
+	-	-	+	+	-	-	+	4056,4
+	+	-	+	-	+	-	-	3346,0
+	-	+	+	-	-	+	-	3558,6
+	+	+	+	+	+	+	+	2938,3

Todas as colunas da Tabela B.2.3, exceto a primeira, têm quatro sinais positivos e quatro negativos. Então qualquer efeito pode ser interpretado como a diferença entre duas médias, cada uma das quais contendo metade das observações. Chamando de **X** a matriz 8x8 com sinais algébricos da tabela de coeficientes de contraste e com elementos +1 ou -1, os efeitos podem ser calculados pelo produto  $\mathbf{X}^t \mathbf{y}$ , onde **y** é o vetor coluna contendo os rendimentos médios dos ensaios. Então:

$$\underline{\underline{X}}^t \underline{y} = \begin{bmatrix} 21206,20 \\ -2019,80 \\ -1361,80 \\ 6592,40 \\ 136,20 \\ -641,60 \\ -449,20 \\ 44,00 \end{bmatrix}$$

Dividindo o primeiro elemento por 8 ( $2^1$ ) e os demais por 4 ( $2^{t-1}$ ) obtém-se o vetor dos efeitos:

$$\begin{bmatrix} \bar{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 12 \\ 13 \\ 23 \\ 123 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2650,775 \\ -504,95 \\ -340,45 \\ 1648,1 \\ 34,05 \\ -160,4 \\ -112,3 \\ 11,0 \end{bmatrix}$$

Na Tabela B.2.4 são apresentados os valores calculados para todos os efeitos.

Tabela B.2.4 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^3$  da Tabela B.2.2.

Média:	2650,775
Efeitos Principais:	
1 (velocidade superficial de solvente)	-504,95
2 (diâmetro médio de partículas)	-340,45
3 (temperatura do extrator)	1648,1
Interações de dois fatores:	
12	34,05
13	-160,4
23	-112,3
Interação de três fatores:	
123	11

Para o planejamento  $2^4$  realizado no Capítulo 5, foi usada esta mesma ferramenta, extrapolada para quatro variáveis em dois níveis.

## APÊNDICE C

### COMPORTAMENTO DOS PERFIS FRENTE ÀS PERTURBAÇÕES

#### C.1 INTRODUÇÃO

Conforme colocado no Capítulo V, neste apêndice serão mostrados os perfis dos efeitos das variáveis frente à várias perturbações para a escolha do perfil adequado para análise de sensibilidade paramétrica.

#### C.2 PERTURBAÇÃO DE 15%

Tabela C.2.1 – Valores dos fatores utilizados para perturbação de 15%.

Parâmetro	U (m/s)	$x_0$	$y_0$	dp (m)
Condições normais de operação	5.0 e-4	0.1440	0.0	2.70 e-4
Nível inferior (-15%)	4.25 e-4	0.1224	0.0	2.295 e-4
Nível superior (+15%)	5.75 e-4	0.1656	0.00685 <sup>1</sup>	3.105 e-4

<sup>1</sup> Este valor percentual está relacionado ao valor da solubilidade do óleo: 0.00685 kg<sub>óleo</sub>/kg<sub>óleo</sub> livre de soluto.

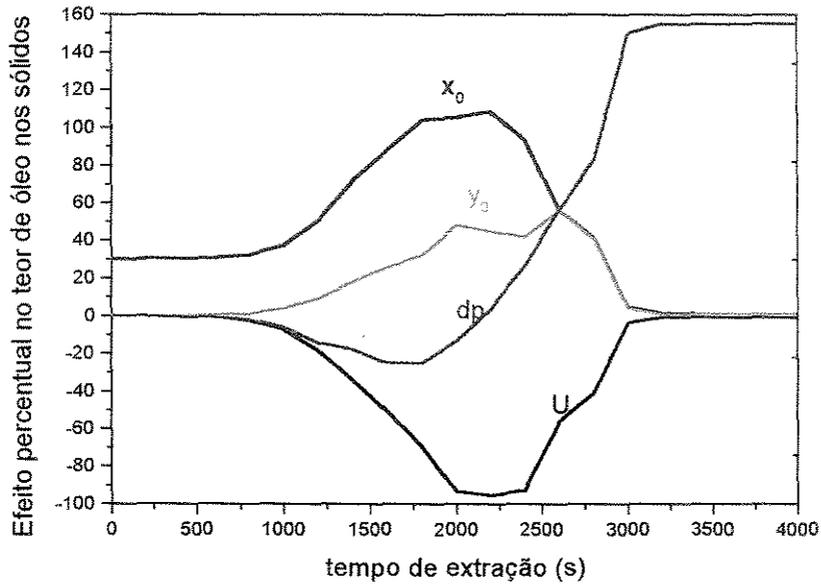


Figura C.2.1 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 15% nas variáveis.

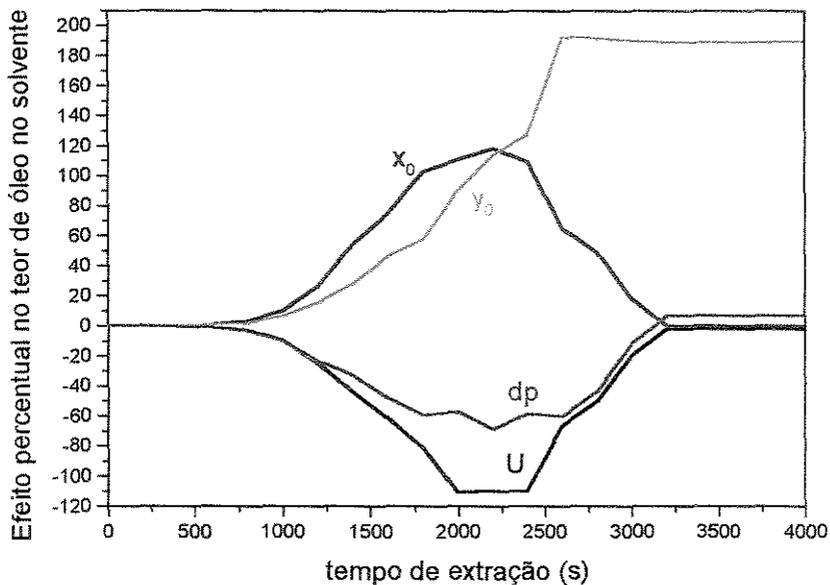


Figura C.2.2 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 15% nas variáveis.

### C.3 PERTURBAÇÃO DE 20%

Tabela C.3.1 – Valores dos fatores utilizados para perturbação de 20%.

Parâmetro	U (m/s)	$x_0$	$y_0$	dp (m)
Condições normais de operação	5.0 e-4	0.1440	0.0	2.70 e-4
Nível inferior (-20%)	4.0 e-4	0.1152	0.0	2.16 e-4
Nível superior (+20%)	6.0 e-4	0.1728	0.00685 <sup>2</sup>	3.24 e-4

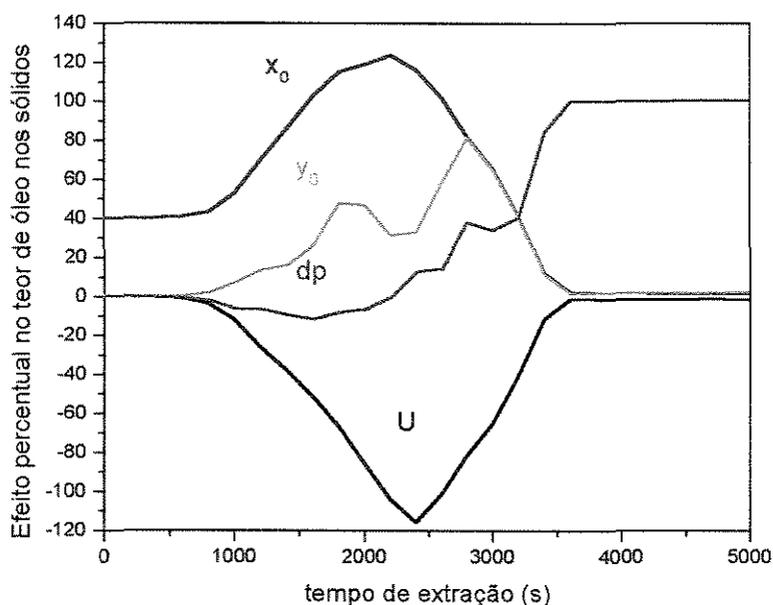


Figura C.3.1 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 20% nas variáveis.

<sup>2</sup> Este valor percentual está relacionado ao valor da solubilidade do óleo: 0.00685 kg<sub>óleo</sub>/kg<sub>óleo livre de soluto</sub>.

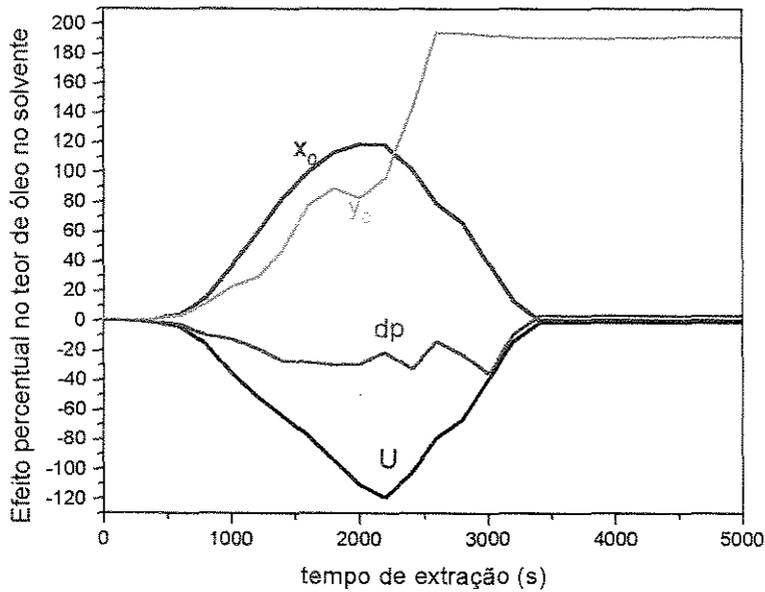


Figura C.3.2 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 20% nas variáveis.

#### C.4 PERTURBAÇÃO DE 10% PARA OUTROS NÍVEIS CENTRAIS

Tabela C.4.1 – Valores dos fatores utilizados para perturbação de 10% nas variáveis deslocadas.

Parâmetro	U (m/s)	$x_0$	$y_0$	dp (m)
Condições normais de operação	6.0 e-4	0.1728	0.0	3.24 e-4
Nível inferior (-10%)	5.4 e-4	0.1555	0.0	2.916 e-4
Nível superior (+10%)	6.6 e-4	0.1901	0.00685 <sup>3</sup>	3.564 e-4

<sup>3</sup> Este valor percentual está relacionado ao valor da solubilidade do óleo: 0.00685 kg<sub>óleo</sub>/kg<sub>óleo livre de soluto</sub>.

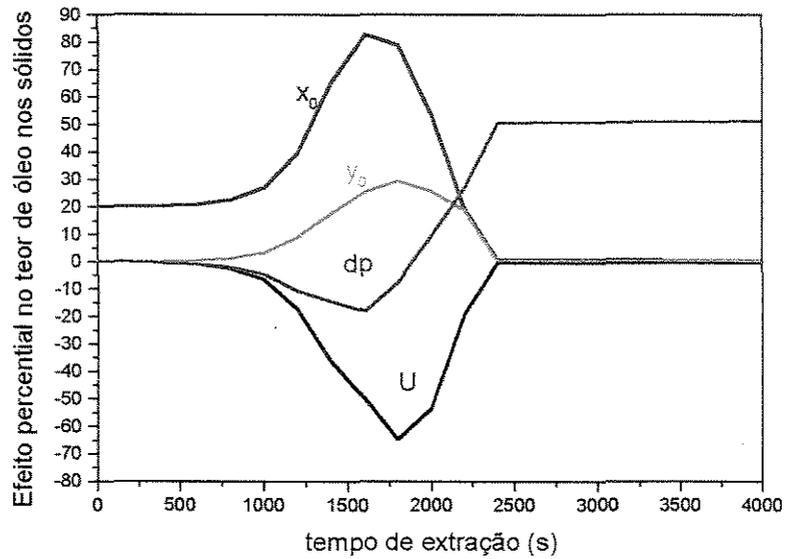


Figura C.4.1 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 10% nas variáveis deslocadas.

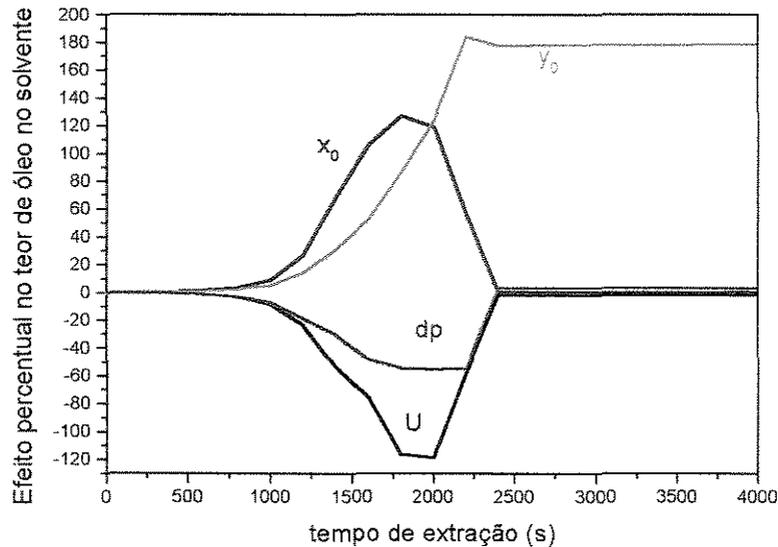


Figura C.4.2 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 10% nas variáveis deslocadas.

## C.5 PERTURBAÇÃO DE 20% PARA OUTROS NÍVEIS CENTRAIS

Tabela C.5.1 – Valores dos fatores utilizados para perturbação de 20% para as variáveis deslocadas.

Parâmetro	U (m/s)	$x_0$	$y_0$	dp (m)
Condições normais de operação	6.0 e-4	0.1728	0.0	3.24 e-4
Nível inferior (-20%)	4.8 e-4	0.1383	0.0	2.592 e-4
Nível superior (+20%)	7.2 e-4	0.2074	0.00685 <sup>4</sup>	3.888 e-4

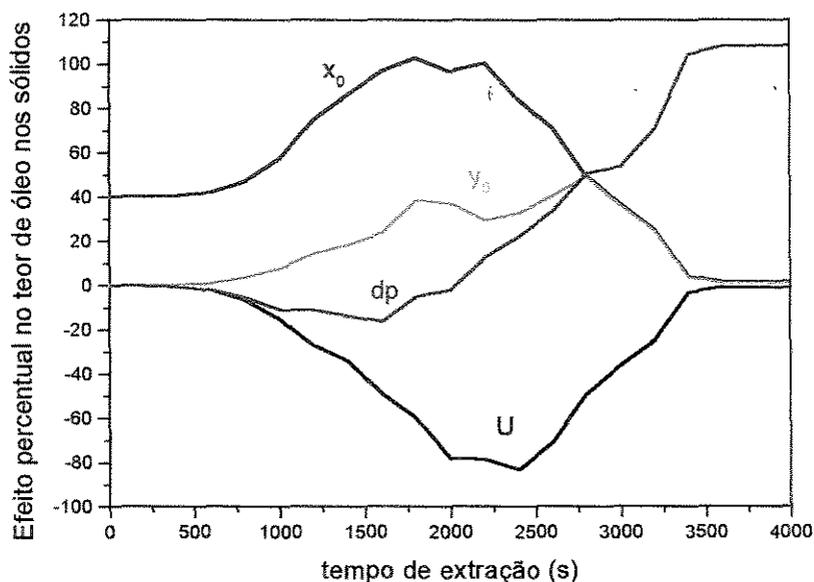


Figura C.5.1 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo nos sólidos numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 20% nas variáveis deslocadas.

<sup>4</sup> Este valor percentual está relacionado ao valor da solubilidade do óleo: 0.00685 kg<sub>óleo</sub>/kg<sub>óleo livre de soluto</sub>.

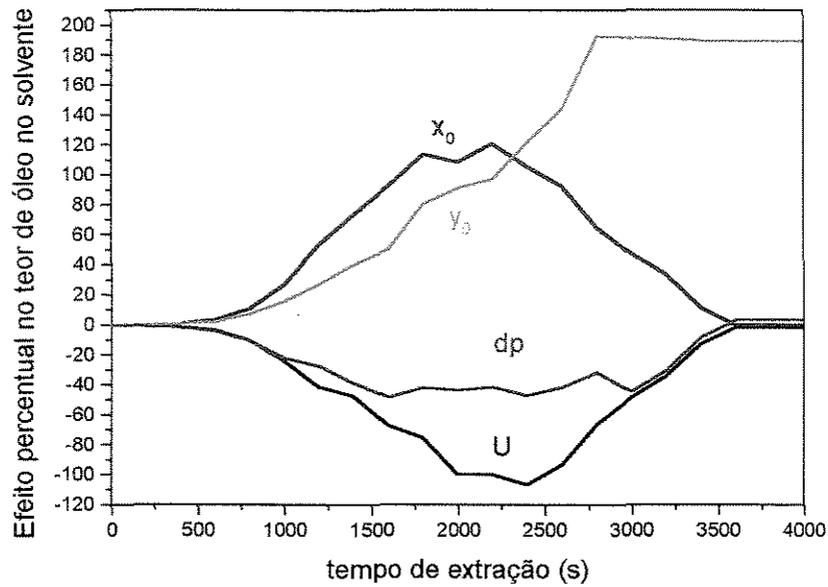


Figura C.5.2 – Efeito percentual e perfil de concentração de óleo no solvente numa posição afastada 0.05m da entrada do extrator e tempo de amostragem de 200s frente a uma perturbação de 20% nas variáveis deslocadas.