

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ALIMENTOS**

**MODELAGEM HÍBRIDA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO  
SUPERCRÍTICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Ricardo A. F. Machado, D. Sc.

JUAN CARLOS POKRYWIECKI

Florianópolis

2002

pagina de avaliação e assinaturas.

Pagina fornecida pelo Daniel. PGEA

A minha esposa, Ticiane.

Aos meus pais.

A minha família.

Pelo amor e incentivo em todos os momentos.

## Agradecimentos

Ao programa de pós-graduação de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários, pela colaboração técnica e científica para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Ricardo pela, amizade, confiança, competência, dedicação e orientação deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Controle de Processo (LCP) que não mediram esforços em prestar ajuda, especialmente ao Grupo de Extração Supercrítica.

À turma do futebol por proporcionar momentos de lazer, cultura, diversão e integração entre pessoas na formação de novos amigos.

A Associação de Pós-Graduação (APG), por parte do custeio no desenvolvimento dos trabalhos.

Aos meus pais, Eduardo e Iracy, pelo amor, confiança, carinho, respeito nas minhas decisões ao passar da vida, e pelo apoio financeiro a mim prestado.

A minha esposa, *Ticiane Sauer Pokrywiecki* por entender, compreender, aceitar, e principalmente relevar a todos os momentos difíceis encontrados ao longo desta etapa na vida. Por todo o seu amor e carinho a mim dedicado, compartilhado, e por todos os bons prazeres que a vida nos, proporcionou, proporciona e proporcionará. Amo-te, obrigado.

A toda minha família e amigos próximos pelo incentivo, carinho, apoio, e por todos os bons momentos de nossa vida.

*“Você tem dois pés para cruzar a ponte, tente outra vez.”*  
*Raul Seixas.*

*“Atire a primeira pedra, aquele que nunca pecou.”*  
*Jesus Cristo.*

## ÍNDICE

Lista de Tabelas	viii.
Lista de Figuras	ix.
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xi.
RESUMO	xiii.
ABSTRACT	xiv.
1. INTRODUÇÃO	1.
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3.
2.1. Processo de extração com CO <sub>2</sub> denso	3.
2.2. Modelos aplicados a extração de matrizes vegetais com CO <sub>2</sub> denso	6.
2.3. Redes Neurais	10.
2.3.1. Aplicação de redes neurais	12.
2.4. Modelo híbrido	13.
2.5. Geração de dados semi-empíricos	15.
2.6. Conclusões	17.
3. MATERIAL E MÉTODOS	18.
3.1. Equipamento para extração a alta pressão	18.
3.2. <i>Software</i> para monitoramento e controle do processo a alta pressão.	19.
3.3. <i>Software</i> de Simulação de processos de extração com CO <sub>2</sub> e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos	20.
3.4. Procedimento experimental de extração a alta pressão	21.
3.4.1. Preparo da matéria-prima	21.
3.4.2. Operação do equipamento de extração	21.
3.5. Procedimentos experimentais complementares	22.
3.5.1. Determinação da densidade dos sólidos	22.
3.5.2. Determinação da porosidade do leito	23.
3.5.3. Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula	23.
3.6. Procedimentos de cálculo	24.
3.6.1. Determinação da concentração inicial de óleo essencial no sólido	24.
3.6.2. Determinação do tempo de residência do CO <sub>2</sub> no extrator	24.
3.7. Planejamento experimental	26.
3.8. Conclusões	26.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA	27.
4.1. Modelo fenomenológico	27.
4.2. Algoritmos genéticos	31.
4.3. Ajuste de parâmetros	32.
4.4. Estrutura do modelo híbrido neural	33.
4.5. Conclusões	35.
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36.
5.1. Introdução	36.
5.2. Resultados das micrografias para determinar o tamanho médio das partículas	36.
5.3. Determinação dos parâmetros dos algoritmos genéticos e a estrutura da rede neural	38.
5.4. Resultados dos procedimentos de cálculos complementares	39.
5.5. Condições operacionais e resultados da Predição do modelo híbrido em série para matriz vegetal de capim-limão	41.
5.6. Condições operacionais e resultados da predição do modelo híbrido em série para matriz vegetal de cravo	45.
5.7. Condições operacionais e resultados da predição do modelo híbrido em série para Matriz vegetal de canela	49.
5.8. Conclusões	53.
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	54.
7. APÊNDICE .	56.
7.1. Apêndice A - Relação de tabelas com os dados experimentais utilizados no conjunto de treinamento e os valores das curvas de extração preditas e validadas	56.
8. BIBLIOGRAFIA	62.

**Lista de Tabelas.**

Tabela 3.1: Esquema do planejamento experimental fatorial	26.
Tabela 5.1: Ajuste de parâmetros dos algoritmos genéticos	38.
Tabela 5.2: Parâmetros de configuração usados no ajuste dos parâmetros do modelo	40.
Tabela 5.3: Densidade do CO <sub>2</sub> – T-P.	40.
Tabela 5.4: Condições de operação, predição e validação da matriz vegetal - capim-limão	41.
Tabela 5.5: Condições de operação, predição e validação da matriz vegetal - cravo	45.
Tabela 5.6: Condições de operação, predição e validação da matriz vegetal - canela	49.
Tabela 7.1: Relação dos experimentos realizados da matriz vegetal de capim-limão e condições de extração	56.
Tabela 7.2: Valores da curva de extração preditas e validadas da matriz vegetal de capim-limão.	57.
Tabela 7.3: Relação dos experimentos realizados da matriz vegetal de cravo e condições de extração	58.
Tabela 7.4: Valores da curva de extração preditas e validadas da matriz vegetal de cravo.	59.
Tabela 7.5: Relação dos experimentos realizados da matriz vegetal da canela e condições de extração	60.
Tabela 7.6: Valores da curva de extração preditas e validadas da matriz vegetal da canela	61.



## Lista de Figuras.

Figura 2.1 - Diagrama de fase pressão-temperatura para o dióxido de carbono	3.
Figura 2.2 - Curvas típicas de extração de óleos vegetais (SANDERS, 1993)	6.
Figura 2.3 - Esquema genérico de uma rede neural híbrida em série	14.
Figura 2.4 - Esquema genérico de uma rede neural híbrida em paralelo	15.
Figura 3.1 - Esquema do processo de extração	18.
Figura 3.2 - <i>Software</i> de simulação de processo de extração com CO <sub>2</sub> e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos	20.
Figura 4.1 - Curva de extração generalizada e o erro entre os dados experimentais e o resultado do modelo	32.
Figura 4.2 - Problema de estimação utilizando algoritmos genéticos	33.
Figura 4.3 - Esquema do modelo híbrido em série acoplado ao modelo fenomenológico	34.
Figura 5.1 - Micrografia das partículas de capim-limão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (ampliação-25x)	37.
Figura 5.2 - Micrografia das partículas de capim-limão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (ampliação-60x)	37.
Figura 5.3 - Treinamento do conjunto de dados da matriz vegetal -capim-limão	42.
Figura 5.4 - Validação do treinamento da matriz vegetal - capim-limão	42.
Figura 5.5 - Curva de extração de óleo essencial da matriz vegetal de capim-limão predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais	43.
Figura 5.6 - Curva de extração de óleo essencial da matriz vegetal de capim-limão predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais	44.
Figura 5.7 - Treinamento do conjunto de dados da matriz vegetal - cravo	46.
Figura 5.8 - Validação do treinamento da matriz vegetal - cravo	46.
Figura 5.9 - Curva de extração de óleo essencial de cravo predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais	47.
Figura 5.10 - Curva de extração de óleo essencial da matriz vegetal de cravo predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais	48.
Figura 5.11 - Treinamento do conjunto de dados da matriz vegetal - canela	50.
Figura 5.12. - Validação do treinamento da matriz vegetal canela	50.

- Figura 5.13 - Curva de extração de óleo essencial da matriz vegetal da canela predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais 51.
- Figura 5.14 - Curva de extração de óleo essencial da matriz vegetal da canela predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais 52.

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

$A_p$	área superficial total da partícula ( $m^2$ )
$C_f$	concentração de extrato na fase fluida ( $kg/m^3$ )
$C_{fn}$	concentração de extrato na fase fluida no estágio $n$ ( $kg/m^3$ )
$C_{so}$	concentração inicial de óleo essencial na fase sólida ( $kg_{\text{óleo}}/m^3_{\text{sólido}}$ )
$C_s$	concentração de extrato na fase sólida ( $kg/m^3$ )
$C_{sn}$	concentração de extrato na fase sólida no estágio $n$ ( $kg/m^3$ )
$C_s^*$	concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido ( $kg/m^3$ )
$C_{sn}^*$	concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido no estágio $n$ ( $kg/m^3$ )
$D_i$	coeficiente de difusão interna ( $m^2/s$ )
$e$	teor de óleo essencial ( $g_{\text{óleo}}/g_{\text{sólido}}$ )
$F$	valor da função objetivo
$h$	altura do leito na coordenada $z$ (m)
$k$	índice do fatoriamento experimental
$K$	coeficiente interno de transferência de massa (m/s)
$K_c$	ganho do controlador PID
$K_m$	fator médio de partição de massa
$K_p$	coeficiente volumétrico de partição do extrato no equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluída
$m_o$	massa de óleo extraído (g)
$m_s$	massa de sólidos inicial (g)
$n$	número de estágios teóricos
$R^2$	coeficiente de correlação linear
$T_d$	constante de tempo derivativo do controlador PID
$T_i$	constante tempo integrativo do controlador PID
$t_i$	tempo de difusão interna (s)
$u$	velocidade superficial do solvente (m/s)
$V$	volume do extrator ( $m^3$ )
$V_{\text{leito}}$	volume ocupado pelo leito de sólidos ( $m^3$ )
$V_p$	volume da partícula ( $m^3$ )
$W$	vazão de solvente ( $kg/s$ )

$Y$  rendimento de óleo, percentagem de óleo extraído em relação a massa de óleo inicial

### Letras Gregas

$\varepsilon$  porosidade ( $\varepsilon = V_V / V_T$ )

$\rho$  densidade do solvente ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_a$  densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_s$  densidade do sólidos ( $\text{kg/m}^3$ )

$\ell$  dimensão característica da partícula (m)

$\mu$  coeficiente da geometria da partícula:

partículas esféricas  $\mu = 3/5$

partículas cilíndricas  $\mu = 1/2$

partículas planas  $\mu = 1/3$

$V_V$  Volume de vazios do leito.

$V_T$  Volume total do leito.

## RESUMO

Os modelos matemáticos, baseados em princípios fundamentais do processo de extração supercrítica apresentam uma série de parâmetros que devem ser estimados a partir dos dados experimentais. Desta forma a utilização destes modelos é restrita quando o objetivo é o controle do processo ou a predição das condições ótimas de extração. Por outro lado o emprego de redes neurais como modelo de processos encontra-se bem estabelecido e apresenta inúmeras aplicações bem sucedidas.

A dificuldade do emprego de uma rede neural como modelo é de que esta não fornece informações sobre os fenômenos envolvidos. Neste trabalho propõe-se uma abordagem híbrida para modelagem do processo de extração supercrítica do óleo de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*). Uma rede neural foi empregada para a estimação dos parâmetros do modelo fenomenológico, em uma configuração conhecida como modelagem híbrida em série. O conjunto de dados para treinamento da rede e validação da estratégia proposta foi obtido em uma unidade piloto de extração a altas pressões, com apoio de um planejamento experimental.

O modelo híbrido foi utilizado para predição das curvas de extração do óleo de capim-limão, cravo e canela, em diferentes condições experimentais, mostrando boa concordância com os dados experimentais. Estes resultados indicam que a abordagem proposta pode ser utilizada para predição das condições experimentais e em estratégias de controle da planta de extração.

## ABSTRACT

Mathematical models, based on the fundamental principles of supercritical fluid extraction processes present several parameters that must be estimated from experimental data. Therefore, the use of these models is limited when the objective is process control or the determination of the best operational conditions of extraction. Otherwise, the use of neural networks as a model of process finds itself well established and lots of successful applications. This work proposes an hybrid approach for the modeling of the present supercritical fluid extraction of lemongrass essential oil (*Cymbopogon citratus*), clove oil (*Eugenia caryophyllus*) and cinnamon oil (*Cinnamomum zeylanicum*). A neural network was used to the estimated the phenomenological parameters of the model, in a configuration known as hybrid model in series. The set used to train the net, of data to the suggested strategy was obtained in a pilot unity of extraction at high pressures with the help of an experimental planning. The hybrid model was used for the prediction of the extraction curves of lemongrass oil, clove oil and cinnamon oil, at different experimental conditions, showing good agreement with the experimental data. These results show that the suggested approach can be used for the determination of the experimental conditions and for the strategy of control of the extraction plant.

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são muito utilizados nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêuticas. Estes óleos, existentes em matrizes vegetais são extraídos através de processos que utilizam solventes orgânicos ou por hidrodestilação. Porém, em algumas extrações podem ocorrer a degradação térmica de certos componentes ou a contaminação do óleo essencial com solventes orgânicos, ocorrendo também, em alguns casos, a co-extração de outros produtos indesejáveis que não contribuem para as propriedades ou o aroma do óleo. Como efeito obtêm-se produtos de menor qualidade e baixo valor comercial.

A extração de óleos essenciais com gases densos é um processo alternativo que na última década despertou grande interesse na comunidade científica e industrial. Esta opção apresenta diversas vantagens quando comparado aos métodos convencionais de extração, pois não deixa resíduos de solvente no óleo essencial e não causa a degradação térmica dos componentes. As indústrias de aromas e fragrâncias têm demonstrado grande interesse em investir neste processo devido ao alto grau de pureza e à qualidade dos produtos obtidos. O fluido mais utilizado neste processo de extração é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), por ser atóxico, não inflamável, além de possuir baixas temperatura e pressão crítica. A aplicação deste tipo de processo em escala industrial é atualmente, restrita, devido principalmente, ao alto custo dos equipamentos, e do  $\text{CO}_2$ . Esforços têm sido realizados por diversos grupos de pesquisa com o objetivo de torná-lo economicamente viável.

Entre os trabalhos encontrados na literatura que abordam o processo de extração com  $\text{CO}_2$ , vários autores descrevem a modelagem matemática e simulação com o objetivo de compreender melhor os fenômenos envolvidos. Geralmente estes modelos são baseados em princípios fundamentais e dependem de parâmetros que devem ser estimados a partir dos dados experimentais. Quando o objetivo é predizer as curvas de extração, estes modelos encontram certas restrições na sua aplicação pois os dados experimentais necessários a estimação dos parâmetros não se encontram disponíveis. Dificuldades semelhantes surgem quando se pretende utilizar o modelo do processo em estratégias de controle preditivo.

Neste trabalho é proposto um modelo híbrido para descrever o processo de extração supercrítica. A abordagem consiste da utilização de um modelo fenomenológico acoplado à uma rede neural, em uma configuração conhecida como rede neural híbrida em série. Neste tipo de configuração a rede neural, treinada com dados experimentais obtidos da planta de extração, é utilizada para predizer os parâmetros do modelo fenomenológico.

O modelo fenomenológico impõe significado físico às predições enquanto a rede neural fornece os parâmetros de ajuste para determinação da curva de extração predita.

O modelo híbrido tem sido uma das opções para corrigir eventuais problemas de predição, assegurando-se o significado físico dos parâmetros do modelo a partir da incorporação das restrições do processo através do conhecimento do modelo físico e do conhecimento prévio.

Para facilitar a apresentação, este trabalho foi dividido em capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica tratando das propriedades do CO<sub>2</sub> denso e de seu uso na extração de produtos naturais, a partir de matrizes vegetais e ale, de tratar sobre o processo de extração supercrítica (ESC). Também nesse capítulo são apresentadas algumas aplicações de modelos baseados em redes neurais e alguns modelos matemáticos aplicados a extração de matrizes sólidas disponíveis na literatura.

No capítulo 3 descreve-se os detalhes dos equipamentos e experimentos de extração, juntamente com os *softwares* usados na execução desse trabalho.

No capítulo 4 é apresentado o modelo fenomenológico juntamente com a estimação de parâmetros, ajustes, e a configuração da rede neural proposta.

O capítulo 5 mostra os resultados da predição das curvas de extração obtidos através do modelo híbrido e as curvas experimentais de extração do óleo essencial das matrizes vegetais de capim-limão, cravo e canela.

As conclusões e sugestões são apresentadas no capítulo 6. O capítulo 7 contém o apêndice e o capítulo 8 apresenta a relação da bibliografia consultada para realização deste trabalho.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processo de extração com CO<sub>2</sub> denso

O CO<sub>2</sub> denso é um solvente atóxico, não inflamável, com temperatura crítica (T<sub>c</sub>) e pressão crítica (P<sub>c</sub>) relativamente baixas (31,1°C e 73,8 bar).

O uso do CO<sub>2</sub> proporciona a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza. O estado físico do CO<sub>2</sub> pode ser descrito pelo diagrama de pressão e temperatura (P T) apresentado na Figura 2.1. O diagrama de PT do CO<sub>2</sub> mostra três curvas: a de sublimação, de fusão e de ebulição, limitando três regiões correspondendo aos estado sólido, líquido e gasoso. A curva de ebulição termina no chamado ponto crítico (P<sub>c</sub>), após este ponto, está a chamada região supercrítica (CALAME & STEINER, 1982).

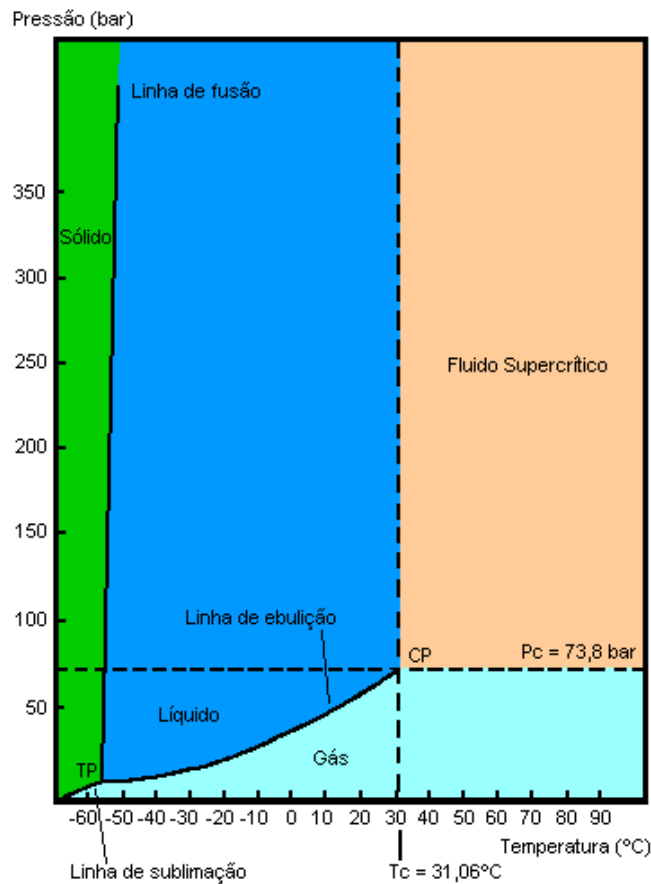


Figura 2.1 - Diagrama de fase pressão-temperatura para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993)

O CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta uma ampla faixa de densidade, variando de 0,2 a 0,9 g/cm<sup>3</sup> em relação ao CO<sub>2</sub> líquido só varia de 0,7 a 1,0 g/cm<sup>3</sup> (REVERCHON & TADDEO, 1995).

Na região supercrítica, o CO<sub>2</sub> possui a densidade de um líquido, a viscosidade de um gás, e a difusividade no mínimo uma ordem de magnitude maior que a dos líquidos, resultando em uma maior transferência de massa (MADRAS *et al.* 1994).

Diferentes tipos de matrizes vegetais como sementes, raízes, flores e folhas podem ser submetidas à extração com CO<sub>2</sub> denso. Uma grande variedade de compostos está presente nestes produtos naturais, incluindo alguns componentes muito voláteis (como álcool, ésteres e ácidos carboxílicos), óleos essenciais, óleos não voláteis, ácidos de frutas, açúcares e proteínas, alcalóides e outros (KING & BOTT, 1993).

Grandes quantidades de óleos essenciais são utilizadas na indústria de alimentos e na indústria de perfumes (STAHL & GERARD, 1985). Os principais compostos odoríferos dos óleos essenciais são: terpenos, terpenos oxigenados, sesquiterpenos e sesquiterpenos oxigenados. Estes compostos são bastante solúveis em CO<sub>2</sub> supercrítico e, como regra geral, estão localizados nas matrizes vegetais dentro de organelas celulares chamadas vacúolos (REVERCHON & TADDEO, 1995).

O processo mais utilizado na extração de óleos essenciais é a hidrodestilação, ou extração por arraste a vapor, que consiste na passagem de vapor d'água através de um leito constituído de matéria-prima fragmentada em pequenos pedaços. O vapor percola o leito e carrega consigo o óleo.

O vapor então é condensado e recuperado em um recipiente, onde o óleo é separado por diferença de densidade. MOYLER (1993), quando realizou a extração de óleo essencial de diferentes matrizes vegetais com CO<sub>2</sub> líquido e com hidrodestilação, observou que o extrato obtido com CO<sub>2</sub> líquido é qualitativamente superior ao da hidrodestilação, que causa a degradação térmica de alguns componentes termolábeis do óleo essencial. REVERCHON & SENATORE (1992) realizaram a extração do óleo essencial de alecrim com CO<sub>2</sub> supercrítico e hidrodestilação e observaram que o óleo hidrodestilado continha mais monoterpenos. Por sua vez, o óleo extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico continha grandes quantidades de monoterpenos oxigenados que contribuem fortemente para o aroma. O óleo extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico reproduziu fielmente o aroma natural da planta enquanto que o óleo hidrodestilado apresentou *off-flavours*.

REVERCHON & TADDEO (1995) realizaram a extração de óleo essencial de sálvia (*Sálvia officinalis*) com CO<sub>2</sub> supercrítico. A composição do óleo ao longo da extração foi

acompanhada através de análises cromatográficas. A primeira fração de óleo era constituída principalmente de terpenos e terpenos oxigenados e a última fração continha grandes quantidades de hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados. O comportamento de compostos simples, assim como o de uma família de compostos, pode ser explicado com base na estrutura da matéria sólida e nos mecanismos de transferência de massa presentes durante a extração. Tomando-se como regra que a difusão interna é o fator controlador da transferência de massa durante a extração de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> denso, é razoável sugerir que, dentro da estrutura vegetal, os compostos mais leves têm um tempo de difusão menor que os compostos mais pesados. Então, os terpenos e os terpenos oxigenados são extraídos primeiro, seguindo-se a extração de famílias de compostos de maior massa molecular.

REVERCHON *et al.* (1993) extraíram óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare*), alfavaca (*Ocimum basilicum*) e alecrim (*Rosmarinus officinalis*) com CO<sub>2</sub> supercrítico e observaram a co-extração de ceras cuticulares nos três casos. Foram utilizados dois coletores na saída do extrator, cujas temperatura e pressão foram ajustadas de forma a separar completamente as ceras no primeiro e o óleo essencial no segundo. Operando com densidades do CO<sub>2</sub> menores que 0,6 g/cm<sup>3</sup>, é possível excluir toda a família de compostos não voláteis do extrato, com exceção das parafinas, que constituem as ceras cuticulares (REVERCHON & PORTA, 1995). Estas ceras estão localizadas na superfície dos materiais vegetais e possuem baixa solubilidade em CO<sub>2</sub> supercrítico (REVERCHON & TADDEO, 1995), porém, como estão facilmente acessíveis em uma grande superfície, a resistência a transferência de massa é pequena e são co-extraídas, sob quaisquer condições do processo, pelo simples mecanismo de lixiviação (REVERCHON, 1992). Quando extraídas com CO<sub>2</sub> supercrítico, estas ceras são constituídas principalmente por *n*-alcanos na faixa de C<sub>25</sub> a C<sub>31</sub> e a solubilidade destes compostos aumenta com a pressão e diminui com uma queda da temperatura (REVERCHON, 1992).

A extração de substâncias a partir de materiais sólidos ocorre quando este último é colocado em contato íntimo com um fluxo de CO<sub>2</sub> denso. Geralmente, o material sólido constitui um leito fixo em forma de coluna, através do qual passa o solvente que extrai e transporta consigo o soluto, que na saída do extrator, é precipitado através da simples expansão do solvente (BRUNNER, 1994).

Esse processo pode ser acompanhado através da determinação da quantidade de soluto obtido por tempo de extração ou por quantidade de CO<sub>2</sub> utilizado. Com estes dados, obtém-se uma curva de extração que, no caso de óleos vegetais, possui a forma representada na Figura 2.2 pela curva 'A' para condições de pressão entre 120 e 140 bar e temperaturas de 40°C e

50°C, sendo inicialmente linear com uma inclinação próxima ao valor da solubilidade do óleo em CO<sub>2</sub> (etapa I), seguindo-se um período de transição, durante o qual a taxa de extração cai rapidamente e a extração continua a uma taxa muito mais lenta (etapa II). A curva B representa condições de pressão entre 85 e 100 bar e temperaturas entre 40°C e 50°C.

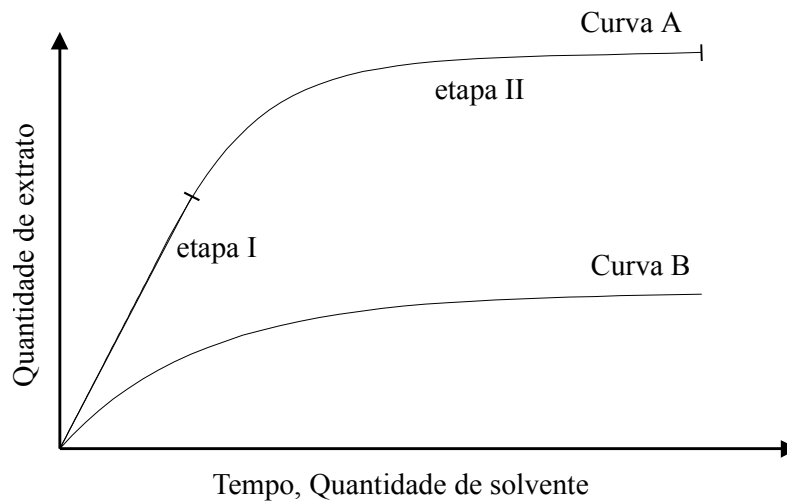


Figura 2.2 - Curvas típicas de extração de óleos vegetais (BRUNNER, 1994).

A curva 'A' da Figura 2.2 é característica de processos onde o sólido possui uma alta concentração inicial de extrato. Durante a primeira parte da extração (etapa I), a transferência de massa é constante, sendo controlada pela relação de equilíbrio entre o extrato e fase fluida, e também por uma pequena resistência externa a transferência de massa (BRUNNER, 1994; MARRONE *et al.*, 1998). A curva 'B' da Figura 2.2 representa situações em que a concentração inicial de soluto na matriz sólida é baixa, ou o soluto está inacessível ao solvente. Neste caso, assim como na etapa II da curva 'A', a resistência interna a transferência de massa é dominante (BRUNNER, 1994).

## 2.2 Modelos matemáticos aplicados à extração de matrizes vegetais com CO<sub>2</sub> denso.

A extração de compostos a partir de matrizes vegetais envolve uma fase sólida e uma fase fluida. A fase fluida compreende o solvente (CO<sub>2</sub> denso) e os solutos dissolvidos. A fase

sólida é formada pela matriz vegetal, da qual serão extraídos os solutos pelo solvente e transportados para a fase fluida. O processo deve ser modelado como um sistema heterogêneo composto por duas fases. Como apresentado na Figura 2.2, a extração pode ocorrer em duas etapas: uma de taxa constante, e outra de taxa decrescente, limitada pela resistência interna à transferência de massa.

Existe um grande número de modelos matemáticos presentes na literatura para a extração de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> denso. O processo de extração pode ser analisado e modelado de uma forma simples, considerando-se apenas valores médios e ajustando o modelo à dados experimentais para determinar os coeficientes desconhecidos. Para uma modelagem mais completa é necessário realizar uma análise aprofundada, considerando fatores como difusão intraparticular, dispersão axial e radial, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido a reações químicas e transições de fase (BRUNNER, 1994).

Vários autores propuseram modelos matemáticos que levam em conta as duas etapas existentes na extração: a primeira em que o óleo é facilmente acessível e extraído a uma taxa constante, e a segunda, que consiste da extração do óleo de difícil acesso no interior da partícula, sendo controlada pela resistência interna a transferência de massa (SOVOVÁ, 1994; PERRUT *et al.*, 1997; ROY *et al.*, 1994). O processo de extração do óleo essencial é composto por um modelo matemático com duas equações, uma para a fase fluida e outra para a fase sólida. A taxa de transferência de massa é fortemente dependente da estrutura e do pré-processamento da matriz sólida (PERRUT *et al.*, 1997), e assume formas distintas nos períodos anterior e posterior à transferência do óleo facilmente acessível para o solvente. Como o tecido da planta é rompido pela moagem, parte do soluto é liberado e retirado na primeira etapa de extração, a uma taxa controlada por difusão no solvente. O segundo período inicia quando o óleo livremente acessível acaba, sua taxa de extração depende da difusão do soluto do interior do tecido da planta para a superfície.

ROY *et al.* (1996) adaptaram um modelo tradicionalmente utilizado na área de reatores químicos, o modelo do núcleo não reagido (*shrinking core model*), para a extração de óleo essencial de gengibre (*Gingiber officinale*). Este modelo descreve a situação de uma dessorção irreversível seguida pela difusão através dos poros do sólido. Considera-se que existe um núcleo de óleo no interior da partícula, que se retrai com o progresso da extração. Os parâmetros utilizados para o ajuste do modelo aos pontos experimentais foram a difusividade efetiva e a solubilidade do soluto no solvente. O modelo descreveu satisfatoriamente a curva de extração para partículas maiores. SPRICIGO (1998) incluiu a

região porosa da partícula no balanço de massa para o cálculo da variação do raio do núcleo retrátil de óleo com o tempo, e obteve bons resultados para todos os tamanhos de partícula utilizados.

BRUNNER (1994) propôs um modelo que considera uma relação de equilíbrio entre o sólido e o solvente (isoterma de adsorção), difusão dentro do sólido, transferência de massa na superfície do sólido para a fase fluida e dispersão axial. A fase sólida foi assumida como sendo uniforme e o extrato estava igualmente distribuído em todo o material. Os parâmetros ajustados às curvas experimentais foram a dispersão axial, o coeficiente de difusão efetiva e o coeficiente de transferência de massa. O modelo representou bem os resultados obtidos na extração de teobromina a partir de cascas de semente de cacau.

REVERCHON *et al.* (1993) usaram um modelo que descreve o processo de extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais com baixa concentração de óleo. Neste tipo de extração é a resistência interna à transferência de massa que controla o processo. A modelagem foi realizada para uma única partícula esférica e depois estendida para todo o leito, com a hipótese de que todas as partículas eram do mesmo tamanho e se comportavam da mesma maneira. O perfil de concentração na fase sólida ao longo do leito foi desprezado. A difusividade interna no sólido foi utilizada como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais. Os valores obtidos variaram entre  $1,5 \times 10^{-13}$  e  $2,8 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, e permitiram um bom ajuste do modelo aos dados experimentais para diferentes materiais (alecrim, orégano e alfavaca) e tamanhos de partícula. Foi realizada uma ampliação de escala da extração de óleo essencial de alfavaca e, utilizando o mesmo valor da difusividade interna encontrada para escala laboratorial, o modelo foi aplicado aos dados experimentais e obtiveram bons resultados. Os autores concluíram também que a difusão intraparticular foi a etapa limitante do processo para todas as matrizes analisadas.

REVERCHON & OSSEO (1994) propuseram um modelo baseado em balanços de massa macroscópico da fase fluida e da fase sólida ao longo de todo o leito de extração. A extração foi considerada uniforme ao longo do leito, permitindo transformar o balanço de massa em duas equações diferenciais ordinárias. A resistência externa à transferência de massa e o perfil de concentração na fase gasosa foram desprezados. A distribuição dos tamanhos de partícula foi inserida nos cálculos ao invés do tamanho médio, assim como a geometria da partícula, considerada como sendo esférica. Foi utilizada a hipótese de que o tempo de extração é muito maior que o tempo de residência e o acúmulo na fase fluida foi desprezado, simplificando o modelo que passou a ser uma solução analítica. A difusividade interna no sólido foi utilizada como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais

da extração de óleo essencial de alfavaca (*Ocimum basilicum*) com CO<sub>2</sub> supercrítico. O valor encontrado foi de  $1,2 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, e obteve-se um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Estes pesquisadores também dividiram o leito em “*n*” estágios teóricos, e obtiveram “*2n*” equações diferenciais ordinárias, que foram resolvidas para *n*= 2 e utilizaram o mesmo valor encontrado para a difusividade interna no sólido. Os resultados encontrados não mudaram a qualidade dos ajustes realizados.

REVERCHON & PORTA (1995) utilizaram a mesma solução analítica do modelo anterior, na representação da curva de extração do óleo essencial de lavanda (*Lavandula officinalis*) com CO<sub>2</sub> supercrítico. A geometria cilíndrica das partículas foi utilizada nos cálculos. O valor encontrado para a difusividade interna no sólido foi  $4,5 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, e permitiu um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. REVERCHON (1996), extraíndo óleo essencial a partir de folhas de sálvia (*Sálvia officinalis*), dividiu o leito em “*n*” estágios teóricos, obtendo assim “*2n*” equações diferenciais ordinárias, sendo resolvidas para *n* = 10. A geometria de paralelepípedo das partículas foi utilizada. O valor encontrado para difusividade interna no sólido foi de  $6 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s e permitiu um bom ajuste do modelo aos dados experimentais. O sistema de equações ordinárias também foi resolvido para *n*=1, ou seja, considerou-se que a concentração na fase fluida é uniforme ao longo do leito. Observou-se que esta hipótese é válida para partículas maiores que 0,5 mm. Este autor também utilizou a solução analítica do modelo, mas os resultados apresentaram um grande desvio na predição da curva de extração. Também se comprovou que a resistência interna a transferência de massa é a etapa limitante do processo de extração.

Observa-se que existem muitos modelos complexos e que necessitam de um grande número de parâmetros, muitos dos quais não auxiliam o entendimento do processo de extração, e aumentam ainda mais a dificuldade de sua aplicação e resolução matemática, enquanto que modelos mais simples e com menor número de parâmetros podem ser igualmente eficientes na representação do processo. A reduzida quantidade de dados existentes na literatura, como solubilidade e difusividade dos componentes dos óleos essenciais em CO<sub>2</sub> denso e o fator de partição entre as fases, dificulta a modelagem matemática (BRUNNER, 1994). Vários desses dados são estimados ou correlacionados com os já existentes na literatura, mas este processo pode ser lento, trabalhoso e impreciso.

POLLETO & REVERCHON (1996) desenvolveram um modelo geral adimensional para a análise de sensibilidade do processo de ESC de óleos vegetais e essenciais. Dois

parâmetros foram considerados limitantes no monitoramento da evolução do processo de extração: um coeficiente de partição adimensional e uma variável característica do tempo.

FERREIRA (1996) apresentou a cinética do processo de ESC do óleo essencial de pimenta-do-reino (*Piper nigrum*). O coeficiente de transferência de massa do sistema foi determinado a partir dos dados experimentais de concentração na fase solvente e dados de solubilidade.

REVERCHON & MARRONE (1997) isolaram o óleo essencial de cravo (*Eugenia caryophyllus*) por processo de extração supercrítica (ESC) e promoveram a separação fracionada dos extratos. A análise de alguns parâmetros do processo, como fluxo de CO<sub>2</sub> e a altura do leito, em condições ótimas de P e T de extração, e a validação de um modelo matemático baseado na integração do balanço de massa, também foram citados. O melhor ajuste entre modelo e dados experimentais foi obtido utilizando um modelo em que o desvio das condições de equilíbrio é atribuído à uma pequena resistência à transferência de massa.

FONSECA *et al.* (1999) propuseram o uso de um modelo neural híbrido para a predição e correlação de curvas de extração. O modelo proposto por SOVOVÁ (1994) foi combinado a uma rede neural *feedforward* cuja saída foi a estimativa de três parâmetros, sendo esses a solubilidade, o coeficiente de transferência de massa e um parâmetro ajustável *k*. Para o treinamento da rede utilizaram um conjunto de dados obtidos a partir da técnica de geração de dados semi-empíricos (TSEN *et al.*, 1996). Dados experimentais não utilizados no treinamento da rede neural foram empregados na validação do modelo neural híbrido, que previu, de forma satisfatória, as curvas de extração. A principal vantagem desta modelagem neural híbrida em relação a modelos fenomenológicos mais rigorosos, está na pequena quantidade de informação necessária para descrever uma nova situação.

### 2.3 Redes neurais

As redes neurais artificiais que têm sua origem na inteligência artificial. São formadas por elementos de processamento, análogos aos neurônios biológicos, chamados neurônios artificiais. Estes neurônios são dispostos em camadas altamente interconectadas e processam sinais de entrada para gerar uma saída.

As camadas da rede podem ser categorizadas como camada de entrada, onde informações disponíveis são apresentadas a rede, e camadas intermediárias ou ocultas, onde



os neurônios interagem entre si, e a camada de saída, a qual contém a resposta a uma determinada entrada.

À esta definição genérica podemos acrescentar que são meios de computação paralela onde as informações não ficam armazenadas em um ponto específico e sim distribuídas por toda a rede, em suas unidades de processamento e suas conexões (RITA, 1997).

As redes neurais estão sendo designadas como uma possibilidade para a geração de modelos de processo. São modelos tipo “caixa-preta”, na qual a sua principal função é aproximar funções não-lineares em espaços multidimensionais. Apresentam a vantagem de serem eficientes computacionalmente e de fácil construção, (FONSECA, 1999).

Recentemente, o uso de redes neurais para capturar a dinâmica não-linear tem sido extensivamente pesquisada (MORRIS *et al.*, 1994, BAUGHMAN & LIU, 1995, TED SU & Mc AVOY, 1997). O principal objetivo na modelagem através da rede neural é prever acuradamente o comportamento dinâmico ou estacionário de forma a monitorar e melhorar a performance do processo (SRIDHAR *et al.*, 1996).

As redes neurais mais utilizadas na área de modelagem e controle de processos são do tipo *feedforward* - compostas de uma camada de entrada, saída e uma ou mais camadas intermediárias. O número de neurônios artificiais para a camada de entrada é diretamente proporcional ao número de variáveis de entrada do processo que se deseja identificar, do mesmo modo acontece com os neurônios a camada de saída. A quantidade de camadas intermediárias e o número respectivo de neurônios artificiais devem ser estimados por tentativa e erro, de acordo com o maior índice de correlação na validação da rede neural.

As funções de ativação são geralmente não-lineares permitindo que o mapeamento feito pela rede seja não-linear. Mapeamentos multivariáveis não-lineares são ideais para descrever uma grande variedade de processos unitários não-lineares, como exemplo, colunas de destilação e reatores químicos, (VEAUX *et al.*, 1993) e (FONSECA, 1999).

As funções de ativação mais utilizadas em redes neurais tipo *feedforward* são as funções tangente hiperbólica e sigmoideal, por serem funções não-lineares, diferenciáveis e contínuas, além de gerar saídas dentro de intervalos limitados, podendo ser compatível à sistemas físicos estáveis.

O processo de inicialização da rede neural é designado como treinamento e resulta em um conjunto de pesos que minimizam o erro entre um valor desejado e o valor predito pela rede. O método mais usual no treinamento é o de retropropagação que altera os pesos das camadas intermediárias de acordo com o erro, sucessivamente até o término do treinamento,

que geralmente é determinado quando uma correlação ou um erro quadrático é aceitável para a representação em questão.

### 2.3.1 Aplicações de redes neurais

Redes neurais artificiais têm sido utilizadas em diversas áreas. A seguir são descritos alguns trabalhos que abordam algumas aplicações. SRIDHAR *et al.* (1996) investigaram a utilização das redes neurais em diversas áreas da Engenharia Química. Dentre algumas das aplicações mais importantes podemos citar: modelagem dinâmica de processos químicos, análise de dados, predição da qualidade de produtos, predição de propriedades e análise da composição química e predição de falhas em plantas químicas.

KAN & LEE (1996) apresentam uma revisão sobre a aplicação de redes neurais em várias áreas de controle de bioreatores com um sistema instável. (SYU & TAO, 1993, SIMUTIS *et al.*,1993) apresentaram uma revisão para a predição da estrutura dimensional secundária de proteínas. (HOLBROOK *et al.*,1993) apresentaram uma revisão referente à predição da propriedade de compostos.

BURTON *et al.* (1997) investigaram o uso de um algoritmo de treinamento em linha para redes do tipo *feedforward*, com o objetivo de identificar e controlar as correntes de indução de motores.

SCHARCANSKI & DORSON (1997) propuseram um modelo para o processo de fabricação de papel utilizando redes neurais. O processo básico consiste na determinação da floculação de fibras no período de decaimento da turbulência. Entretanto, este fenômeno não admite representação em uma dimensão, dificultando o desenvolvimento de um modelo fenomenológico.

Em todos os trabalhos descritos acima, as redes neurais foram utilizadas como modelos tipo “caixa-preta”, isto é, nenhum conhecimento a “*priori*” sobre o processo foi relacionado. Uma rede neural típica pode envolver centenas de parâmetros internos, o que pode levar a um sobreajuste dos dados – ajuste também dos ruídos experimentais – e pouca generalização, gerando uma desvantagem das redes neurais típicas. Além disso, modelos deste tipo são de difícil interpretação (CUBILLOS, 1995).

As redes neurais tipo “caixa preta” apresentam também outras desvantagens como:

- Parâmetros sem significado físico.
- Longo tempo de treinamento.
- Necessidade de um extenso conjunto de dados experimentais, nem sempre disponível.

As redes neurais podem ser utilizadas em conjunto com modelos matemáticos fenomenológicos, em série ou em paralelo, formando os chamados modelos híbridos.

O modelo híbrido tem sido uma das opções para corrigir estes eventuais problemas, assegurando-se o significado físico dos parâmetros do modelo através da incorporação das restrições do processo com o do conhecimento do modelo físico. Esta abordagem é apresentada a seguir.

## **2.4 Modelo híbrido**

Uma abordagem diferenciada da utilização de redes neurais típicas é o modelo híbrido. O modelo híbrido é composto de duas partes incluindo um modelo baseado em princípios fenomenológicos, que designa o conhecimento do processo, e a rede neural, na qual é usada para estimar parâmetros do modelo fenomenológico ou para corrigir os erros de modelagem, podendo o modelo híbrido ser em série ou paralelo.

O modelo híbrido apresenta melhores propriedades do que as redes neurais tipo “caixa-preta”, pois interpola e extrapola com maior acuridade, sendo mais fácil de analisar e interpretar, além de requer menos dados na etapa de treinamento. Esta abordagem foi aplicada por PSICHOGIOS & UNGAR (1992) a um processo fermentativo hipotético operando em batelada alimentada

Foram utilizadas equações de balanço de massa de células e substrato, sendo a taxa específica de crescimento celular descrita por uma rede neural. A saída da rede serviu como entrada do modelo, que produziu como saída os valores das variáveis do processo (concentração de substrato e de biomassa) ao final de cada tempo de amostragem. O modelo híbrido utilizado por PSICHOGIOS & UNGAR (1992), é composto por uma estrutura em série, já que a rede neural foi responsável pela estimação dos parâmetros do modelo, no caso, a taxa específica de crescimento celular.

A configuração em série estima os parâmetros do modelo fenomenológico (FONSECA, 1999). A utilização de redes neurais híbridas para a predição de curvas de extração supercrítica de óleos essenciais de alecrim (*Rosmarinus officinalis*), alfavaca (*Ocimum basilicum*) e pimenta-do-reino (*Piper nigrum*) foi utilizada por STUART *et al.* (1997) e por FONSECA (1999). Em ambos os trabalhos, foi utilizado um modelo fenomenológico em série com a rede neural, que realizou a estimativa dos parâmetros do modelo.

A Figura 2.3, representa um esquema genérico da estrutura de um modelo híbrido em série:

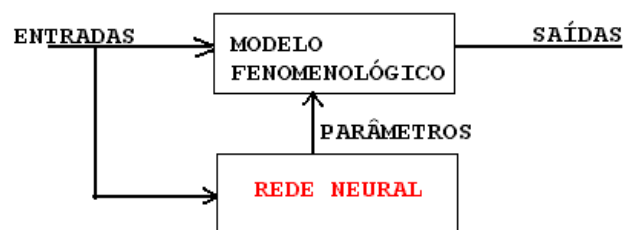


Figura 2.3 - Esquema genérico de uma rede neural híbrida em série.

A modelagem híbrida foi estudada por CUBILLOS *et al.* (1996), na descrição do comportamento dinâmico de um secador rotatório e de um secador de leito fluidizado. Foram utilizadas equações de balanço de massa e de energia, tendo as taxas de secagem e de transferência de calor sido previstas pela rede neural. Os resultados mostraram a superioridade do modelo híbrido frente às redes neurais convencionais e ao modelo fenomenológico. FONSECA (1999) conclui que o modelo híbrido pode ser aplicado na identificação e predição do comportamento de processos complexos de secagem, e pode ser útil em aplicações práticas como otimização, projeto e controle destes processos.

THOMPSON & KRAMER (1994), aplicaram um modelo híbrido, com a rede neural sendo construída em paralelo, para o processo dinâmico bioquímico de produção de penicilina em batelada alimentada. A rede neural foi treinada tendo como dados de entrada as concentrações de biomassa, de substrato e de penicilina, e como saída as taxas específicas de crescimento celular, consumo de substrato e formação de penicilina. Nesta construção em

paralelo, a rede estimou os erros de predição entre as saídas do processo e do modelo físico. Logo, o modelo em paralelo leva à correção dos desvios do modelo pela rede. A Figura 2.4, representa um esquema genérico do modelo híbrido em paralelo:

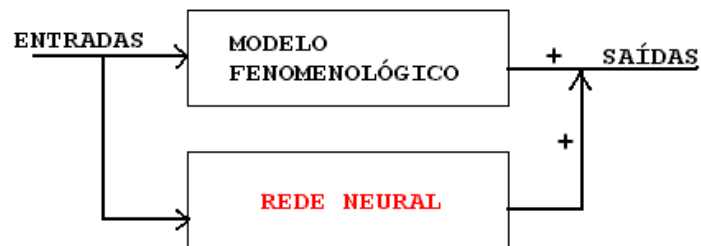


Figura 2.4 - Esquema genérico de uma rede neural híbrida em paralelo.

Contudo observa-se uma superioridade dos modelos híbridos no que diz respeito à modelagem de sistemas complexos e não-lineares. A grande vantagem dos modelos híbridos é a inclusão de conhecimento fenomenológico do processo às predições realizadas evitando inconsistências. Apesar das vantagens da abordagem híbrida, ainda é necessário a disponibilidade de um conjunto de dados experimentais de entrada-saída do processo, o suficiente para que a rede neural possua capacidade de representação de todo o domínio do processo.

## 2.5 Geração de dados semi-empíricos

ALBERT & HORWITZ (1995) descreveram algumas técnicas para se lidar com dados ruins, dados não confiáveis e também com ausência de dados. Dentre estas técnicas a criação de interpoladores e subterfúgios estatísticos. A conclusão apresentada é que se você está diante de dados com erros, corrija-os. Se você tem poucos dados, gere outros. Se possuir dados ruidosos, retifique-os, afirmam os autores.

A necessidade de uma quantidade significativa de dados é uma condição estabelecida não só pela modelagem com redes neurais, mas sim por qualquer tipo de representação.

Portanto, o uso de um número elevado de dados durante a caracterização de um sistema qualquer é uma condição que deve ser obedecida a fim de que não se perca a capacidade de representação e que assim seja permitida a análise do processo.

O primeiro indício da geração de dados semi-empíricos foi apresentado por SCHUBERT *et al.* (1994) que utilizaram este artifício para cobrir regiões sem dados experimentais. Entretanto, a primeira metodologia para geração de dados semi-empíricos com um embasamento teórico foi apresentada por TSEN *et al.* (1996), utilizando a expansão em série de Taylor.

O conjunto de dados semi-empíricos combina a informação do conjunto de dados experimentais com a tendência predita por um modelo aproximado, construído a partir de fenômenos físico-químicos que ocorrem no sistema (TSEN *et al.* 1996). Embora as precisões do modelo não sejam quantitativamente acuradas, o modelo captura o gradiente em relação às variáveis do processo, pelo menos, qualitativamente.

MILANIC *et al.* (1997) apresentaram uma rede neural treinada com dados semi-empíricos com a função de prever a taxa de precipitação de  $\text{TiO}_2$  que ocorre durante o processo industrial de hidrólise. De posse de um modelo semi-empírico foi possível implementar um modelo do híbrido-neural aplicando a metodologia proposta por TSEN *et al.* (1996) e fazendo uso de um conjunto de dados semi-empíricos. Na indústria química de Cinkarna (Eslovênia), alguns conjuntos de dados puderam ser obtidos para treinamento da rede. Entretanto, esses dados não cobriam a região desejada, fazendo com que um conjunto de experimentos controlados fosse proposto e executado de forma a obter dados adequados.

O procedimento de se utilizar um conjunto de dados semi-empíricos provou ser extremamente sensível ao número de vizinhos usados para o cálculo de cada ponto, selecionado por tentativa e erro. MILANIC *et al.* (1997) concluíram que a aplicação do procedimento de aumentar o conjunto de dados é justificada apenas se o modelo teórico é aproximado. Se o modelo é muito acurado, é preferível utilizá-lo apenas para gerar os dados de treinamento, ao invés de aplicar o procedimento proposto por TSEN *et al.* (1996).

HENRIQUES (1998) utilizou, no treinamento de redes neurais, a estratégia de geração de dados semi-empíricos proposta por TSEN *et al.* (1996), como forma de obter um modelo híbrido-neural do processo de produção de etanol pela bactéria *Zymomonas mobilis* em modo de operação batelada alimentada. Nesta abordagem, um conjunto de dados - ditos aumentados - foi gerado através da combinação dos dados experimentais com o modelo de tendência e utilizado no treinamento das redes neurais. Os melhores resultados foram obtidos quando 4 pontos experimentais foram utilizados na extrapolação do ponto semi-empírico.

Uma simplificação da metodologia apresentada por TSEN *et al.* (1996) foi proposta por STUART *et al.* (1997). Nesta abordagem, apenas o primeiro termo da expansão foi levado em consideração, como forma de se evitar o cálculo da derivada na expansão usando a série de Taylor. Um conjunto com 500, 1000 e 5000 dados semi-empíricos, obtidos a partir da metodologia simplificada e do conjunto de dados experimentais, foi gerado na etapa de treinamento de rede neural híbrida cujo objetivo era prever os parâmetros do processo de extração de óleo essencial de matrizes vegetais, obtendo boa concordância nas previsões realizadas.

## 2.6 Conclusões

Neste capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica de algumas literaturas disponíveis do processo de extração de óleos essenciais de matrizes vegetais, utilizando-se do CO<sub>2</sub> como solvente e suas propriedades. Também foi visto neste capítulo algumas aplicações de redes neurais, o modelo híbrido em série e paralelo. Finalizando, alguns modelos matemáticos aplicados à extração de óleo das matrizes vegetais sólidas com CO<sub>2</sub> e a geração de dados semi-empíricos.

No próximo capítulo, são apresentados os detalhes dos equipamentos e experimentos de extração, juntamente com os *software* utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Equipamento para extração a alta pressão

A primeira etapa do presente trabalho consistiu na geração de um procedimento operacional padrão para operação da planta de extração a alta pressão nas dependências do Laboratório de Controle de Processos (LCP), onde se realizou os experimentos de extração dos óleos essenciais de capim-limão, de cravo e de canela. Procurou-se automatizar ao máximo o sistema de extração, instalando diversos equipamentos eletro-eletrônicos que permitiram a criação e utilização de um *software* de monitoramento e de controle. A unidade de extração a alta pressão utilizada neste trabalho encontra-se esquematizada na Figura 3.1 .

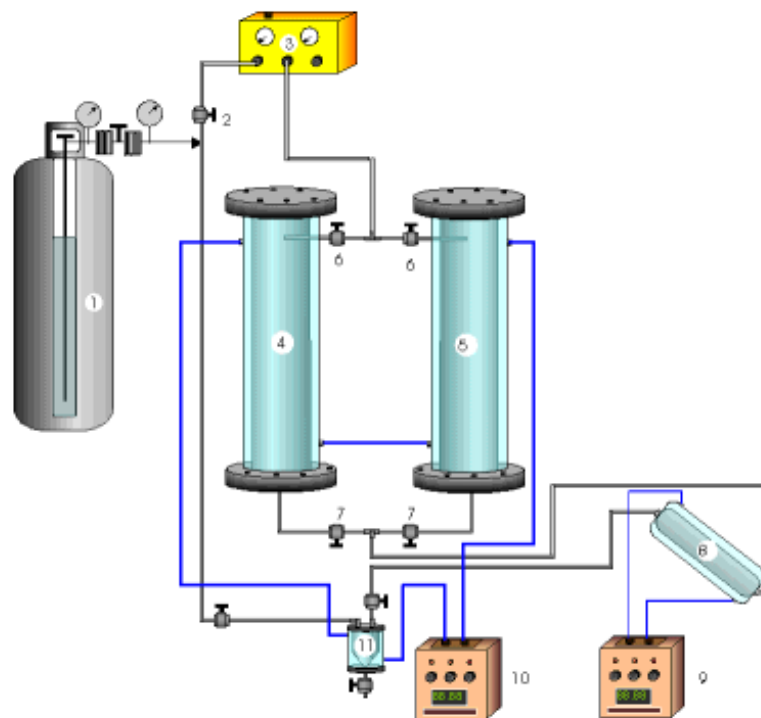


Figura 3.1 - Esquema do Processo de Extração.

- |                                       |                                 |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1 - Reservatório de CO <sub>2</sub> ; | 6 e 7 - Válvulas manuais;       |
| 2 - Válvula de duas vias;             | 8-Coletor de ceras;             |
| 3 - Compressor (booster);             | 9 e 10 - Banhos termostáticos,  |
| 4 - Tanque pulmão;                    | 11 - Coletor de óleo essencial; |
| 5 - Extrator;                         |                                 |



Um cilindro contendo dióxido de carbono com 99,9% de pureza (White Martins) e equipado com um sifão (tubo pescador) fornece CO<sub>2</sub> líquido ao tanque pulmão encamisado, construído em aço inox 316L (Labsolda, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil). O tanque pulmão, um cilindro com volume interno de 4700 cm<sup>3</sup> e 60 cm de altura, é refrigerado por um banho termocriostático, de forma que possa ser carregado com uma grande quantidade de CO<sub>2</sub>. A pressão neste tanque é monitorada por um manômetro analógico. Após devidamente carregado, o tanque pulmão tem sua temperatura controlada por um banho termocriostático para manter a pressão no tanque pulmão maior que a pressão de trabalho do extrator durante todo o experimento. O extrator cilíndrico, encamisado e em aço inox, possui volume interno de 1000 cm<sup>3</sup> e 55 cm de altura. Sua temperatura é mantida por um banho termostático (construído no próprio Laboratório de Controle de Processos (LCP)) e a pressão é monitorada na entrada do extrator por um transdutor de pressão e controlada por uma válvula de controle pneumática. O extrato é coletado em um cilindro coletor na saída do extrator através de uma válvula micrométrica envolvida por uma fita de aquecimento. A massa de dióxido de carbono utilizada é medida logo após a coleta do extrato por um medidor de fluxo. Para as operações de pesagem utilizou-se uma balança digital.

### **3.2 *Software* para monitoramento e controle do processo de extração a alta pressão**

Vários equipamentos presentes no sistema de extração a alta pressão não possuem mostradores analógicos ou digitais, apenas enviam e recebem sinais elétricos. Para monitorar e controlar estes sinais foi desenvolvido no laboratório de controle de processos um *software* para o sistema operacional MS-Windows 95/98. A linguagem de programação utilizada foi o OBJECT PASCAL. Este *software* realiza a comunicação com a placa de aquisição de dados analógica-digital/digital-analógica (AD/DA) (Data Translation, DT 2812) instalada no microcomputador.

### 3.3 Software de simulação de processos de extração com $\text{CO}_2$ e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos

Para realizar as simulações do processo de extração com  $\text{CO}_2$ , utilizando o modelo matemático, e o ajuste de parâmetros deste modelo com algoritmos genéticos, utilizou-se um *software* específico desenvolvido no LCP para o sistema operacional MS-Windows 95/98. Os dados do processo, os dados experimentais e os valores dos parâmetros do algoritmo genético são fornecidos ao *software* pelo usuário. A Figura 3.2 apresenta a tela principal desse *software*.

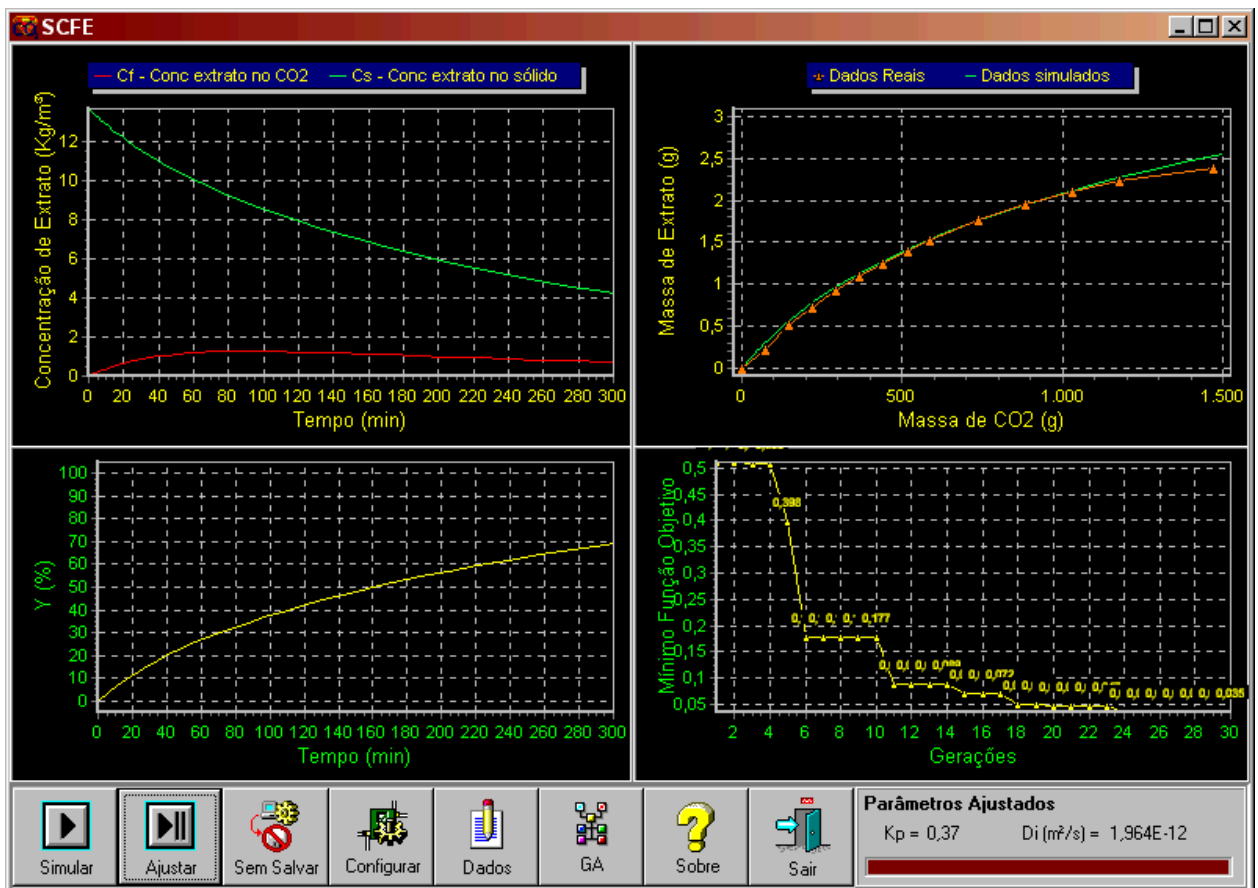


Figura 3.2 - Software de simulação de processos de extração com  $\text{CO}_2$  e de ajuste de parâmetros com algoritmos genéticos

Os resultados são apresentados pelo *software* através de quatro gráficos. Na Figura 3.2 da esquerda para a direita e de cima para baixo, estes gráficos exibem respectivamente: a concentração de extrato nas fases fluida e sólida pelo tempo de extração, a massa de extrato pela massa de CO<sub>2</sub> utilizada, o rendimento de extrato pelo tempo de extração e finalmente o valor da função objetivo em função do número de gerações. Maiores informações sobre o *software* podem ser encontradas em CARLSON (2000).

Os valores dos parâmetros  $K_p$  e  $D_i$  ajustados pelo algoritmos genéticos estão apresentados na base direita da tela, com estes valores foram montados, para cada experimento, os conjuntos de treinamento da rede neural, sendo estes os dados de saída da rede neural.

### **3.4 Procedimento experimental de extração a alta pressão**

#### **3.4.1 Preparo da matéria-prima**

As matrizes vegetais (Capim-limão, cravo e canela) utilizadas na extração foram fornecidas pela Rosmarinus Agropastoril Ltda - São José dos Pinhas - PR e moídas em um moedor a facas (Modelo - Marconi) por um pequeno intervalo de tempo (45 segundos), de forma a não provocar o aquecimento da matéria prima pelo atrito das facas, o que causaria perda de óleos voláteis. As matrizes vegetais, depois de moídas, são peneiradas e separadas em três granulometrias diferentes (250, 510 e 720 mesh), em seguida, foi reservada uma pequena quantidade das amostras para análise em microscopia eletrônica de varredura (LABMAT - UFSC).

#### **3.4.2 Operação do equipamento de extração**

A amostra de matriz vegetal, depois de moída, é acondicionada em um invólucro de tecido e colocado no interior do extrator. Após o fechamento da tampa do extrator liga-se a circulação de água na camisa do extrator e no coletor de óleo na temperatura desejada para

realização do experimento. Então, inicia-se a transferência do CO<sub>2</sub> para o interior do extrator até que o mesmo atinga a pressão de trabalho e, após um tempo de repouso de 02 horas admitindo-se que o CO<sub>2</sub> esteja saturado com óleo essencial fez-se a primeira coleta de óleo essencial na saída do coletor de óleo.

Em seguida a amostra coletada é pesada em intervalos de tempo pré-fixados, determinando-se a curva de extração. Esta operação é realizada em intervalos de tempos pré-definidos, para melhor controle da planta e determinação da curva de extração de óleos essenciais.

### 3.5 Procedimentos experimentais complementares

#### 3.5.1 Determinação da densidade dos sólidos

A densidade da partícula das matrizes vegetais pode ser determinada através de uma análise de picnometria de mercúrio ou pelo procedimento descrito logo a seguir.

O método por picnometria de mercúrio foi descartado por se tratar de um método de alto custo e da necessidade de um período maior para sua realização comparado com o outro método, que é simples e economicamente viável para o trabalho proposto.

Uma proveta de 10 ml foi preenchida com 9 ml de álcool etílico (PA), colocada em uma balança e anotado o seu peso, a matriz vegetal foi então colocada dentro da proveta até que o nível atingisse a marcação de 10 ml, e o peso final foi anotado. A diferença entre o peso final e o inicial representava a massa de matriz vegetal adicionada para deslocar o volume em 1 ml, equação (3.1):

$$\rho_s = \frac{m_{matriz\ vegetal}}{V_{deslocado}} \quad (3.1)$$

onde:

$m_{matriz\ vegetal}$  = massa de matriz vegetal (g)

$V_{deslocado}$  = volume de álcool deslocado (ml)

$\rho_s$  = densidade do sólido (g/ml)

### 3.5.2 Determinação da porosidade do leito

A densidade aparente do material sólido empacotado no leito é uma relação entre a massa de sólido que ocupa certo volume de leito, sem levar em consideração os espaços intraparticulares, equação (3.2):

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_{leito}} \quad (3.2)$$

onde:

$m_s$  = massa de sólidos no leito (g)

$V_{leito}$  = volume ocupado pelo leito de sólidos (cm<sup>3</sup>)

$\rho_a$  = densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)

Com a densidade aparente e a densidade do sólido é possível determinar a porosidade do leito através da equação (3.3):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3.3)$$

### 3.5.3 Determinação da geometria e do tamanho médio da partícula

Após a moagem, as partículas de capim-limão, cravo e canela foram fotografadas em um microscópio eletrônicos de varredura (PHILIPS XL 30, LABMAT/EMC/UFSC, Florianópolis, Brasil), medidas através do *Sizermeter Software*, desenvolvido especificamente para tal finalidade. Este *software* está disponível gratuitamente no endereço <http://lcp.enq.ufsc.br>.

### 3.6 Procedimentos de cálculo

#### 3.6.1 Determinação da concentração inicial de óleo essencial no sólido

A concentração inicial de óleo essencial no sólido foi calculada pela equação (3.4):

$$C_{S_0} = e \cdot \rho_s \quad (3.4)$$

onde:  $C_{S_0}$  = concentração inicial de óleo essencial no sólido ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{cm}^3_{\text{sólido}}$ )  
 $e$  = teor de óleo essencial ( $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{sólido}}$ )

#### 3.6.2 Determinação do tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator

A vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> foi determinada por um medidor de fluxo na saída do extrator, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). O cálculo da vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> nas condições de temperatura e pressão no interior do extrator é realizada utilizando-se as densidades do gás a condição ambiente e a condição de processo, conforme a equação (3.5), abaixo:

$$Q_{85\text{bar},40^\circ\text{C}} = \frac{Q_{\text{atm}} \times \rho_{\text{CO}_2,\text{atm}}}{\rho_{\text{CO}_2,85\text{bar},40^\circ\text{C}}} \quad (3.5)$$

onde:

$Q_{85\text{bar},40^\circ\text{C}}$  = vazão volumétrica do CO<sub>2</sub> nas condições de extração ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$Q_{\text{atm}}$  = vazão volumétrica do CO<sub>2</sub> nas condições ambientes ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$\rho_{\text{CO}_2,\text{atm}}$  = massa específica do CO<sub>2</sub> nas condições ambientes ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\rho_{\text{CO}_2,85\text{bar},40^\circ\text{C}}$  = massa específica do CO<sub>2</sub> nas condições de extração ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Para calcular a velocidade superficial do solvente nas condições de processo, a vazão obtida pela equação (3.5) é dividida pela seção transversal do extrator:

$$u = \frac{Q_{85bar,40^{\circ}C}}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} \quad (3.6)$$

onde:  $u$  = velocidade superficial do CO<sub>2</sub> (m/s)

$d$  = diâmetro do extrator (m)

A velocidade intersticial é obtida pela razão entre a velocidade superficial e a porosidade do leito, equação (3.7):

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (3.7)$$

onde:  $v$  = velocidade intersticial do solvente no leito (m/s)

$\varepsilon$  = porosidade do leito

Dividindo-se a altura do leito de sólidos pela velocidade intersticial, obtém-se o tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator, equação (3.8):

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (3.8)$$

onde:  $\tau$  = tempo de residência do CO<sub>2</sub> no extrator (s)

$L$  = comprimento do leito (m)

### 3.7 Planejamento experimental

O planejamento experimental é baseado em princípios estatísticos, deste modo é possível extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis com um número mínimo de experimentos.

Para determinação da quantidade de experimentos necessários para formar o conjunto de dados de entrada e saída a serem aumentados pela técnica de geração de dados semi-empríricos fez-se o planejamento experimental fatorial ( $2^k$ ) cujo valor de  $k$  é igual à quantidade de variáveis a serem modificadas em dois níveis, representado pelo número dois (2). A Tabela 3.1, representa esquematicamente a quantidade de experimentos que seriam no mínimo necessários para formar o conjunto de treinamento da rede neural para predição das curvas de extração das matrizes vegetais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

Tabela 3.1 : Esquema do planejamento experimental fatorial

Variáveis / Níveis	(-) - nível inferior	(+) - nível superior
Temperatura	Menor temperatura	Maior temperatura
Pressão	Menor pressão	Maior pressão
Diâmetro médio de partícula	Menor diâmetro	Maior diâmetro

### 3.8 Conclusões

Neste capítulo, foi descrito o método utilizado na realização dos experimentos e cálculos necessários para utilização dos “software” e detalhes do equipamento a alta pressão utilizado para extração de óleo essencial das matrizes vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

O próximo capítulo refere-se a modelagem matemática, que apresenta o modelo fenomenológico, os algoritmos genéticos e os ajustes dos parâmetros. Também é apresentado no próximo capítulo a estrutura do modelo híbrido adotado neste trabalho.



## 4 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.1 Modelo fenomenológico

A literatura botânica indica que os óleos essenciais estão localizados principalmente dentro das células vegetais, em estruturas chamados vacúolos. A quebra destas células causada pelo processo de moagem expõe uma pequena fração deste óleo à superfície das mesmas. Para plantas com baixa concentração de óleo essencial, esta fração de óleo é insignificante, e a extração é controlada, principalmente, pela resistência interna à transferência de massa (REVERCHON, 1996). Por esta razão é desprezada a resistência externa a transferência de massa na construção desse modelo.

O modelo matemático foi desenvolvido baseado na hipótese de que o fluxo e a densidade do solvente são constantes ao longo do leito, a dispersão axial é desprezível e o óleo essencial é considerado um composto pseudo-puro. O balanço de massa sobre um volume de controle infinitesimal do extrator pode ser escrito como um sistema de duas equações diferenciais parciais. A equação (4.1) representa o balanço de massa do extrato na fase fluida e a equação (4.2) representa o balanço de massa do extrato na fase sólida.

Balanço de massa do extrato na fase fluida,

$$uV \frac{\partial C_f}{\partial h} + (1 - \varepsilon)V \frac{\partial C_s}{\partial t} + \varepsilon V \frac{\partial C_f}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

Balanço de massa do extrato na fase sólida

$$V(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t} = -A_p K (C_s - C_s^*) \quad (4.2)$$

As condições iniciais (ci) e condições de contorno (cc) são apresentadas abaixo, equação (4.3):

$$\begin{aligned} \text{ci: } t = 0, C_f = 0 \text{ e } C_s = C_{s0} \\ \text{cc: } h = 0, C_f(0,t) = 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde:  $A_p$  é a área superficial total da partícula ( $\text{m}^2$ ),  $C_f$  é a concentração de extrato na fase fluida ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_s$  é a concentração de extrato na fase sólida ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_{s0}$  é a concentração inicial de extrato na fase sólida ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_s^*$  é a concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $h$  é a altura do leito na coordenada  $z$  (m),  $K$  é o coeficiente interno de transferência de massa (m/s),  $u$  é a velocidade superficial (m/s),  $V$  é o volume total e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito.

Os balanços de massa do extrato para a fase fluida e para a fase sólida podem ser resolvidos se a relação de equilíbrio para  $C_s^*$  for conhecida. Uma relação linear é utilizada com base em um grande número de dados experimentais de equilíbrio de fase (REVERCHON, 1996), equação (4.4):

$$C_f = K_p C_s^* \quad (4.4)$$

onde  $K_p$  é o coeficiente volumétrico de partição do extrato no equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluída.

Rearranjando a equação (4.2) tem-se equação (4.5):

$$\left[ \frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right] \frac{\partial C_s}{\partial t} = -(C_s - C_s^*) \quad (4.5)$$

O grupo  $\left[ \frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right]$  depende da geometria da partícula através do termo  $A_p K$ , e a porosidade é supostamente constante ao longo do leito. Este grupo é dimensionalmente igual a  $\text{s}^{-1}$ .

Pode-se, então, definir, equação (4.6):

$$t_i = \left[ \frac{V(1-\varepsilon)}{A_p K} \right] \quad (4.6)$$

Onde  $t_i$  é o tempo de difusão interna, característico do processo de extração.

Logo se pode escrever a equação (4.5) como equação (4.7):

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\frac{1}{t_i} (C_s - C_s^*) \quad (4.7)$$

VILLERMAUX (1987) mostrou uma equivalência entre o tempo de difusão interna e o coeficiente de difusão interna  $D_i$  para diferentes geometrias de partícula. Propondo a seguinte relação, equação (4.8):

$$t_i = \mu \frac{\ell^2}{D_i} \quad (4.8)$$

sendo, equação (4.9):

$$\ell = \frac{V_p}{A_p} \quad (4.9)$$

onde  $\ell$  é a dimensão característica da partícula,  $V_p$  é o volume da partícula ( $\text{m}^3$ ) e  $\mu$  é um coeficiente dependente da geometria da partícula. Para geometria de partículas planas  $\mu = 1/3$ .

Para resolver os balanços de massa o leito do extrator foi dividido em  $n$  estágios. As composições da fase sólida e da fase fluida são consideradas uniformes em cada estágio.

Desta forma pode-se escrever as equações (4.1) e (4.7) como um sistema de  $2n$  equações diferenciais ordinárias, equação (4.10) e equação (4.11):

$$\frac{W}{\rho}(C_{f_n} - C_{f_{n-1}}) + (1 - \varepsilon) \frac{V}{n} \frac{dC_{S_n}}{dt} + \varepsilon \frac{V}{n} \frac{dC_{f_n}}{dt} = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_{S_n}}{dt} = -\frac{1}{t_i}(C_{S_n} - C_{S_n}^*) \quad (4.11)$$

Onde as condições iniciais são escritas como, equação (4.12):

$$\text{ci: } t = 0, C_{S_n} = C_{S_n}^* \text{ e } C_{f_n} = 0 \quad (4.12)$$

onde  $C_{f_n}$  é a concentração de extrato na fase fluida no estágio  $n$  (kg/m<sup>3</sup>),  $C_{S_n}$  é a concentração de extrato na fase sólida no estágio  $n$  (kg/m<sup>3</sup>),  $C_{S_n}^*$  é a concentração de equilíbrio do extrato na interface sólido-fluido no estágio  $n$  (kg/m<sup>3</sup>) e  $W$  é a vazão mássica de solvente (kg/s).

Quanto maior for o número de estágios ( $n$ ), melhor serão representadas as equações diferenciais parciais (4.1 e 4.7) pelas equações diferenciais ordinárias (4.10 e 4.11). Este sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido utilizando-se o método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

No caso em que se utiliza  $n = 1$ , assume-se que todo o leito possui a mesma concentração de óleo nas fases sólida e fluida, isto porque, não ocorreu uma variação significativa dos resultados quando utilizou-se de valores diferentes de um (01). Esta é uma simplificação utilizada na representação dos processos de extração supercrítica (REVERCHON, 1996).

Para a resolução do sistema de equações é necessário conhecer o valor do fator de partição do óleo essencial entre as fases ( $K_p$ ). SPIRO & KANDIAH (1990) realizaram trabalhos com compostos de gengibre (gingerol) e determinaram o valor médio de partição ( $K_m$ ) de 0,29. Estes autores propõem que  $K_m$  pode ser convertido em  $K_p$  através da equação abaixo, equação (4.13):

$$K_p = \frac{K_m \rho}{\rho_s} \quad (4.13)$$

onde  $K_m$  é o fator médio de partição de massa,  $\rho$  é a densidade do solvente ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $\rho_s$  é a densidade do sólido ( $\text{kg/m}^3$ ).

## 4.2 Algoritmos genéticos.

Existem vários métodos de otimização disponíveis na literatura, muitos métodos já consagrados através de diferentes trabalhos em inúmeras aplicações, sendo utilizado nas mais diferentes situações. O potencial de sua aplicação ainda não foi esgotado, e a cada dia aparecem novas utilidades. Os Algoritmos Genéticos (AGs) são métodos de otimização baseados em mecanismos de seleção natural e genética. Estes algoritmos operam com uma população de possíveis soluções de um problema para determinação da melhor solução. Cada indivíduo desta população é uma possível solução, e ao serem combinados entre si, através de troca de informações, deverão gerar indivíduos melhores que os da população original. Melhores soluções possuem maior possibilidade de serem combinadas, gerando melhores soluções que as originais e deslocando toda a população em direção a uma solução ótima. Uma excelente descrição da utilização de algoritmos genéticos pode ser encontrada em (CARLSON, 2000) e (CLAUMANN, 1999).

Os algoritmos genéticos foram descritos por HOLLAND (1975) com o intuito de reproduzir e estudar o processo adaptativo dos sistemas naturais. O foco principal de pesquisa neste tema tem sido a robustez, o equilíbrio entre eficiência e eficácia necessária para a sobrevivência em vários ambientes diferentes (GOLDBERG, 1989).

Os AGs apresentam as seguintes características:

- são independentes do domínio do problema;
- trabalham em código binário;
- usam regras probabilísticas para guiar a busca;
- constituem-se em um método intuitivo;
- são relativamente imunes à alta dimensionalidade, aos mínimos locais e a ruídos;

- só necessitam de informação concernente à qualidade da solução produzida por cada conjunto de parâmetros.

Neste trabalho os algoritmos genéticos são utilizados para estimar os parâmetros desejados para o modelo fenomenológico.

### 4.3 Ajuste de parâmetros

Os parâmetros a serem ajustados são o coeficiente de partição ( $K_p$ ) e a difusividade ( $D_i$ ). O valor de  $K_p$  poderia ser encontrado utilizando-se a equação (4.13), porém os dados de  $K_m$  são escassos assim como os valores de  $D_i$ . A busca dos parâmetros  $K_p$  e  $D_i$  ótimos para o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais é realizada pelo algoritmo genético através da minimização da função objetivo, que é definida como sendo a somatória do erro quadrático entre os dados experimentais e o modelo matemático. O indivíduo que possuir o menor valor da função objetivo apresentará o melhor ajuste para  $K_p$  e  $D_i$ . Na Figura 4.1, pode-se observar o erro entre os dados experimentais e os resultados do modelo.



Figura 4.1 - Curva de extração generalizada e o erro entre os dados experimentais e o resultado do modelo

Os indivíduos com maior valor da função objetivo possuem maior probabilidade de serem selecionados, logo este procedimento resulta em uma maximização. Para resolver problemas de minimização, como o apresentado acima, deve-se multiplicar a função *fitness* por menos um. Esta operação transformará a minimização em uma maximização e não modificará a solução do problema, (CARLSON, 2000).

O diagrama da Figura 4.2 mostra o fluxo de informações para minimizar a função objetivo utilizando algoritmos genéticos. Inicialmente, uma população de indivíduos é gerada aleatoriamente. Para cada indivíduo gerado é realizada a simulação com o modelo matemático utilizando os parâmetros deste indivíduo. A função objetivo é então avaliada para este indivíduo, ocorrendo o mesmo para os demais indivíduos da população. Após um número de gerações determinado, o melhor indivíduo da última geração é que irá fornecer os valores ajustados de  $K_p$  e  $D_i$ .

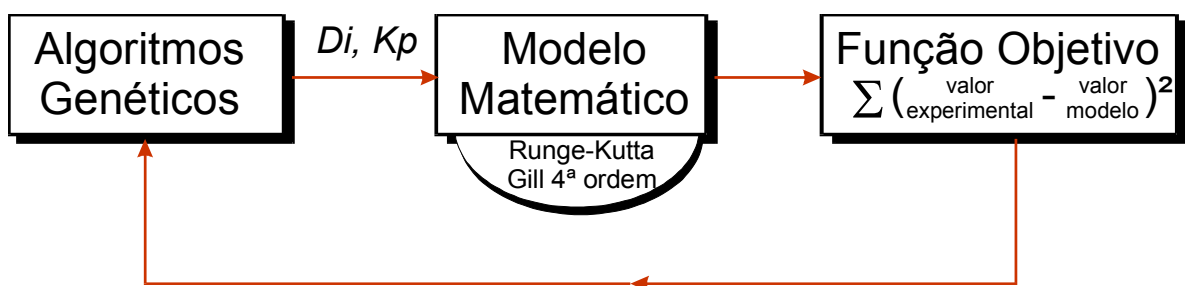


Figura 4.2 - Problema de estimação utilizando algoritmos genéticos

#### 4.4 Estrutura do modelo híbrido neural

Neste tipo de configuração a rede neural é utilizada para prever os parâmetros do modelo fenomenológico. Para o treinamento da rede neural uma série de experimentos foi conduzida, cobrindo diversas condições operacionais.

Os parâmetros do modelo, ( $K_p$  e  $D_i$ ) foram determinados utilizando-se de algoritmos genéticos, conforme descrito em (CARLSON, 2000). Desta forma, a rede neural pode ser treinada com um conjunto de dados de entrada (condições operacionais) e saída ( $K_p$  e  $D_i$ ).

Uma rede neural tipo *backpropagation* com três camadas, composta de 4 neurônios de entrada (temperatura, pressão de operação, comprimento e espessura da partícula), 10

neurônios na camada intermediária e dois de saída ( $K_p$  e  $D_i$ ), foi utilizada. O treinamento foi realizado com taxa de momento e de aprendizagem adaptativa.

Devido à dificuldade em se obter um grande número de dados experimentais para o treinamento da rede neural, utilizou-se a metodologia proposta por TSEN *et al.* (1996) para a expansão do conjunto de dados de treinamento.

Detalhes da metodologia utilizada pode ser encontrada em TSEN *et al.* (1996) e (FONSECA, 1999).

Neste trabalho, aplica-se a uma rede neural acoplada ao modelo fenomenológico, onde condições de operação são utilizadas como dados de entrada da rede, sendo que os parâmetros ajustados pelo algoritmos genéticos são as saídas da rede gerando a curva de extração predita.

A Figura 4.3 representa o esquema da estratégia adotada.

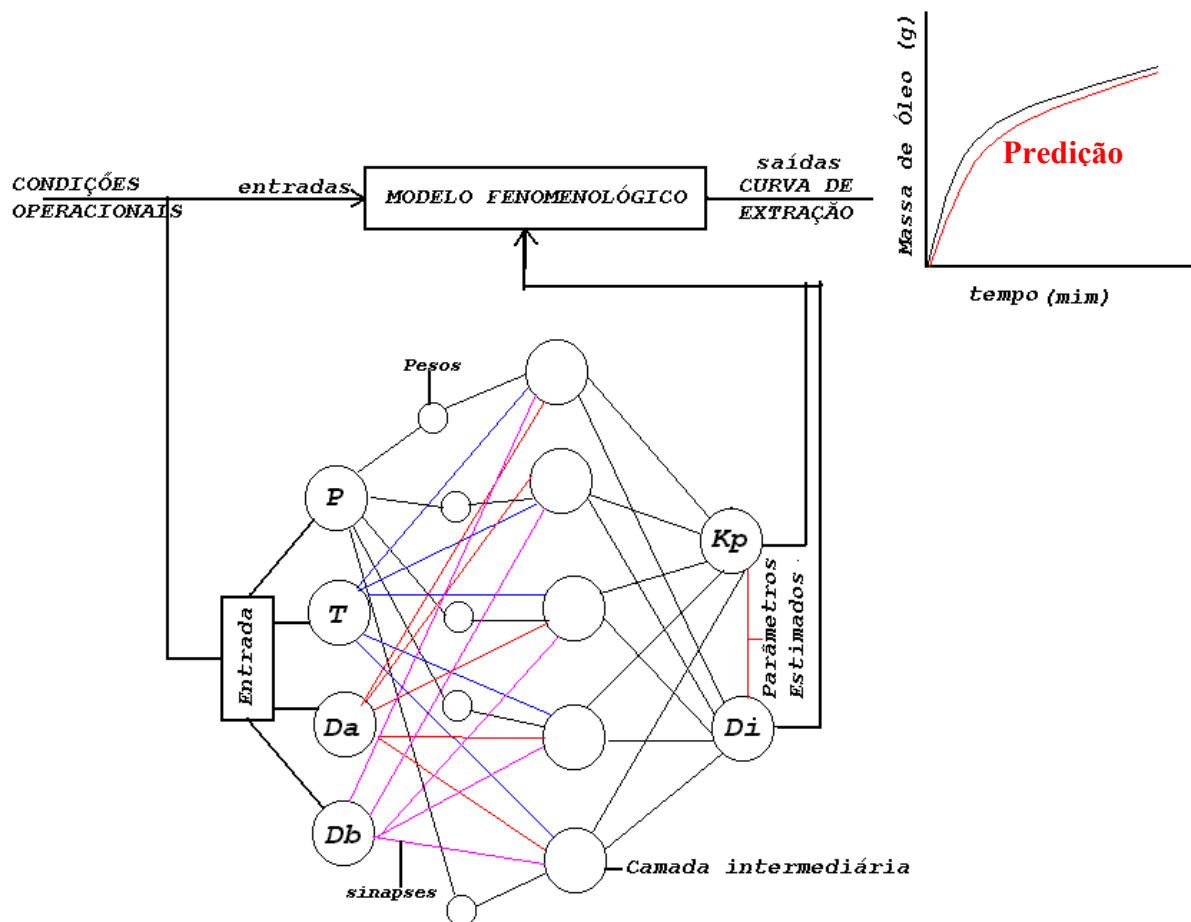


Figura 4.3 - Esquema do modelo híbrido em série acoplado ao modelo fenomenológico.

A Figura 4.3 acima apresenta também o esquema da estrutura de uma rede neural artificial. Os neurônios são unidades de processamento que se encontram conectados uns aos



outros através de ligações chamadas sinapses. Os neurônios encontram-se agrupados em camadas. A camada de entrada não realiza qualquer processamento, sendo responsável apenas pelo recebimento dos padrões de alimentação da rede. As camadas intermediárias, também conhecidas como camadas escondidas possuem neurônios com capacidade de processamento dos dados recebidos, sendo responsáveis pela detecção das características do problema em questão. A camada de saída realiza os últimos processamentos e fornece os resultados. Cada neurônio é capaz de enviar um único sinal de saída para diversos neurônios através das sinapses. Cada sinapse tem um peso associado.

#### **4.5 Conclusões**

Este capítulo mostrou o modelo fenomenológico proposto por REVERCHON (1996), juntamente com os algoritmos genéticos e o ajuste de parâmetros acoplado a uma rede neural formando a estrutura do modelo híbrido em série.

No próximo capítulo são apresentados os valores para determinar os parâmetros necessários ao treinamento da rede. Também são apresentados e discutidos os resultados do treinamento da rede neural, o uso do modelo híbrido em série bem como a validação das respostas fornecidas pela rede na extração de óleo essencial de matrizes vegetais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentadas as diferentes condições de pressão e temperatura utilizadas na extração do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*). Também são demonstrados neste capítulo os resultados dos procedimentos de cálculos descritos no capítulo 3. As micrografias utilizadas para determinação do tamanho médio das partículas da matriz vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), e os parâmetros dos algoritmos genéticos utilizados para determinas os ajustes dos parâmetros do modelo fenomenológico (Kp e Di).

O resultado do planejamento experimental gera um conjunto padrão com 08 experimentos, insuficiente para o treinamento da rede neural, mas para este caso foram incorporados alguns experimentos para aumentar o conjunto de dados padrões antes de serem aumentados pela geração de dados semi-empíricos citada no capítulo 2. As Tabelas (7.1, 7.3 e 7.5) citadas no apêndice A apresentam os valores destes conjuntos de experimentos padrões da matriz vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados de treinamento da rede neural bem como a validação dos ensaios para as matrizes vegetais e discutir o uso e os resultados preditos pelo modelo híbrido em série comparado com os resultados experimentais para as matrizes vegetais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

### 5.2 Resultados das micrografias para determinar o tamanho médio das partículas

Na Figura 5.1 tem-se a micrografia de um aglomerado de partículas de capim-limão (*Cymbopogon citratus*). Observa-se que a estrutura geométrica das partículas é de bastões compridos e irregulares, não podendo ser descritos como cilindros e muito menos como esferas. A Figura 5.2 apresenta uma micrografia de uma partícula de capim limão

(*Cymbopogon citratus*) com uma ampliação de 60× e pode-se constatar que a geometria é a de um paralelepípedo. Estas microscopias foram utilizadas para determinação do tamanho médio das partículas através do *Sizermeter Software*, desenvolvido especificamente para tal finalidade.

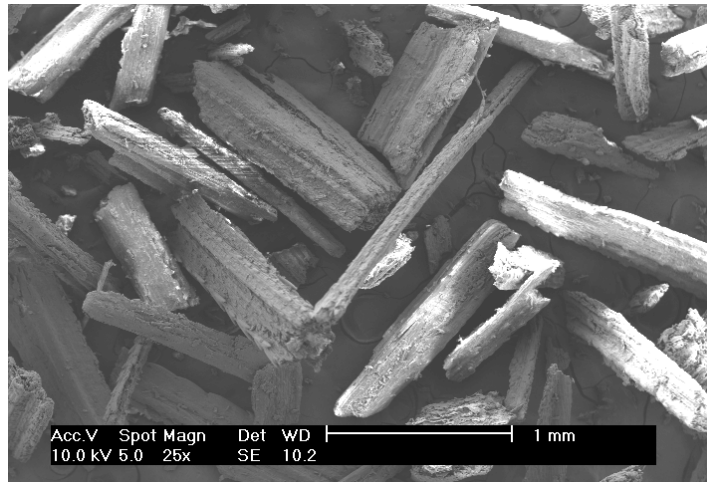


Figura 5.1 - Micrografia das partículas de capim-limão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (ampliação: 25×).

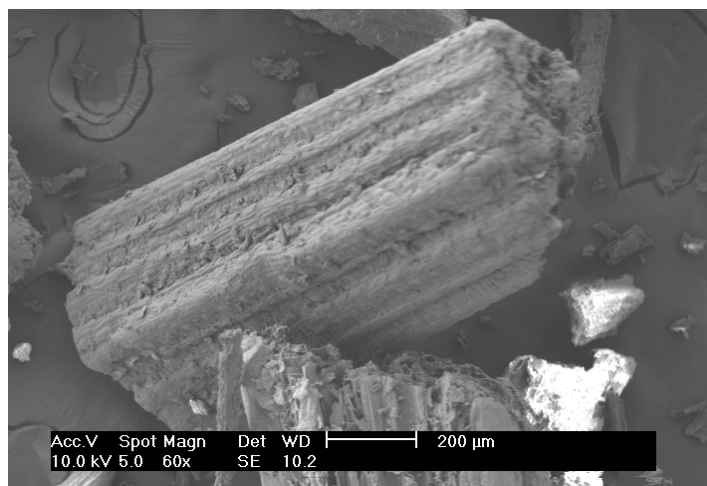


Figura 5.2 - Micrografia de uma partícula de capim-limão obtida por microscopia eletrônica de varredura (ampliação: 60×).

As Figuras 5.1 e 5.2 fazem parte de um conjunto de 20 micrografias, utilizadas na determinação do tamanho médio das partículas da matriz vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) e não foram mostradas aqui por se apresentarem bastante semelhantes.

### 5.3 Determinação dos parâmetros dos algoritmos genéticos e a estrutura da rede neural

Como já citado, neste trabalho utilizou-se um método baseado em algoritmos genéticos para estimar os parâmetros desejados. Utilizou-se o algoritmo genético simples (SGA), proposto por GOLDBERG (1989), que apresenta a seguinte configuração:

- codificação binária;
- seleção pelo método da roleta;
- amostragem estocástica com reposição;
- *crossover* de ponto simples;
- escalonamento linear;
- elitismo.

Os valores dos parâmetros do algoritmo genético estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros do Algoritmo Genético (AG).

Características	Valor
Número de gerações	30
Número de indivíduos	10
Número de bits por indivíduo	30
Número de parâmetros	2
Número de bits por parâmetro	15
Probabilidade de mutação	0,08
Probabilidade de <i>crossover</i>	0,9
Número de genes	2 ( $K_p$ e $D_i$ )
Faixa de difusividade ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$1 \times 10^{-10} \leq D_i \leq 1 \times 10^{-16}$
Faixa de $K_p$	$0 \leq K_p \leq 1,0$
Taxa de elitismo	30% da população
Escalonamento	Truncamento linear (fator de escala 2)

Os valores demonstrados na Tabela 5.1 são definidos como valores conhecidos como “ótimos” pré determinados por CARLSON, (2000).

O modelo matemático foi aplicado e ajustado com algoritmos genéticos aos dados experimentais. O modelo híbrido adotado neste trabalho foi em série porque está acoplado ao modelo fenomenológico que impõe significado físico nas predições enquanto a rede neural fornece os seus parâmetros de ajuste para determinação da curva de extração predita.

O modelo híbrido assegura o significado físico dos parâmetros do modelo a partir da incorporação das restrições do processo através do conhecimento do modelo fenomenológico.

A rede neural utilizada na configuração tem 03 camadas, uma camada de entrada, uma camada de saída e uma camada intermediária. A variação de neurônios na camada intermediária é apresentada nas etapas seguintes dos resultados de cada matriz vegetal juntamente com as camadas de entrada e saída.

A taxa de momento foi mantida constante em 0,95, e a taxa de aprendizado é adaptativa, isto é, a medida que o erro de treinamento diminui a taxa de aprendizagem é aumentada. Se o erro aumenta, a taxa de aprendizagem é diminuída.

A função de ativação utilizada no treinamento da rede neural para predição das curvas de extração de óleos essenciais de matrizes vegetais foi a função sigmoideal, isto porque, é a função que mais se adaptou ao sistema em questão, em relação as outras funções de ativação como a tangente hiperbólica e

Na etapa de treinamento da rede neural foi utilizado o conjunto com 500 dados aumentados. O conjunto de 1000 e 5000 dados aumentados foi utilizado e descartado, isto porque, com 500 dados aumentados do conjunto padrão já se obteve uma boa predição das curvas de extração de óleos essenciais das matrizes vegetais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*). As Tabelas (7.1, 7.3, 7.5) citadas no Apêndice A, representam os conjuntos padrões que foram utilizados para a geração dos dados aumentados utilizando-se das técnicas de geração de dados semi-empíricos proposta por TSEN *et al* (1996) e FONSECA (1999).

#### **5.4 Resultados dos procedimentos de cálculos complementares**

As Tabelas 5.2 e 5.3 representam os valores utilizados nos *softwares* para determinação dos ajustes dos parâmetros do modelo fenomenológico calculados através de

algoritmos genéticos para as matrizes vegetais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

Tabela 5.2: Parâmetros de configuração usados no ajuste dos parâmetros do modelo .

<b>Parâmetros / Matrizes Vegetal</b>	<b>Capim-Limão</b>	<b>Cravo</b>	<b>Canela</b>	<b>Unidades</b>
Porosidade do Leito	0,70	0,77	0,74	adimensional
Densidade dos Sólidos	1,18	1,54	1,38	g/cm <sup>3</sup>
Conc. Inicial de (óleo) no Sólido	15,67	206,89	92,45	kg/m <sup>3</sup>
Conc de Extrato no CO <sub>2</sub>	0	0	0	kg/m <sup>3</sup>
Vazão de CO <sub>2</sub>	20	20	20	L/mim
Massa de sólidos	1.7	1.7	1.7	Kg
Altura do leito	0,6	0,6	0,6	metros
Volume do Extrator	4,7	4,7	4,7	Litros
Tempo de Extração.	210	210	210	mim

A densidade do CO<sub>2</sub> utilizada para incorporação nas simulações na determinação dos parâmetros do modelo (Kp e Di) está representada na Tabela 5.3, para cada condição de temperatura e pressão utilizada para as matrizes vegetais de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

A Tabela 5.3 foi fornecida por SPRICIGO, (1998).

Tabela 5.3: Densidade do CO<sub>2</sub> (T-P) - Kg/m<sup>3</sup>

<b>P - bar</b>	<b>T - 40°C</b>	<b>T - 50°C</b>
85	380	257
90	490	284
100	622	390
120	721	580
140	768	680

Nomenclatura:

P = Pressão

T = Temperatura

### 5.5 Condições operacionais e resultados da predição do modelo híbrido em série para matriz vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*)

As condições operacionais utilizadas para validação dos valores de (Kp e Di), preditos pelo modelo híbrido em série, estão apresentadas na Tabela 5.4 juntamente com os resultados de Kp e Di experimentais encontrados na validação das curvas de extração a alta pressão para matriz vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*).

Tabela 5.4: Condições de operação - Predição e Validação de Capim-limão.

<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Comp</b>	<b>Esp.</b>	<b>Kp vald</b>	<b>Kp predito</b>	<b>Di vald.</b>	<b>Di predito</b>
<b>120</b>	<b>40</b>	<b>0,662</b>	<b>0,360</b>	<b>0,072</b>	<b>0,074</b>	<b>6,43E-13</b>	<b>6,31E-13</b>
<b>100</b>	<b>50</b>	<b>0,662</b>	<b>0,360</b>	<b>0,167</b>	<b>0,165</b>	<b>4,72E-13</b>	<b>4,68E-13</b>

Nomenclatura:

P = Pressão - bar;

T = Temperatura - °C;

Comp = comprimento (mm);

Esp = Espessura (mm);

Kp = Coeficiente de partição interna;

Di = Coeficiente de difusividade interna;

(vald)- validado;

A Figura 5.3 mostra os resultados do treinamento da rede neural utilizando-se o modelo híbrido em série, já descrito anteriormente, para a matriz vegetal de capim-limão (*Cymbopogon citratus*).

Para o treinamento da rede neural foram utilizados 04 neurônios na camada de entrada que representam as condições de operação (temperaturas, pressões, comprimentos e espessuras médios da partícula), 05 neurônios na camada intermediária e 02 neurônios na camada de saída que representam os ajustes dos parâmetros do modelo fenomenológico. O treinamento da rede neural foi realizado com uma geração de 15000 épocas.

A determinação do número de épocas e neurônios na camada intermediária foi realizada por tentativa e erro, isto é, o treinamento que obteve correlação superior a 98% foi adotado. Em média, foram realizadas de 10 a 15 tentativas. Os treinamentos que apresentaram correlações inferiores foram descartados pois não conseguem representar a tendência das curvas de extração preditas pelo modelo híbrido.

A Figura 5.4 mostra a validação do modelo híbrido para o treinamento da Figura 5.3:

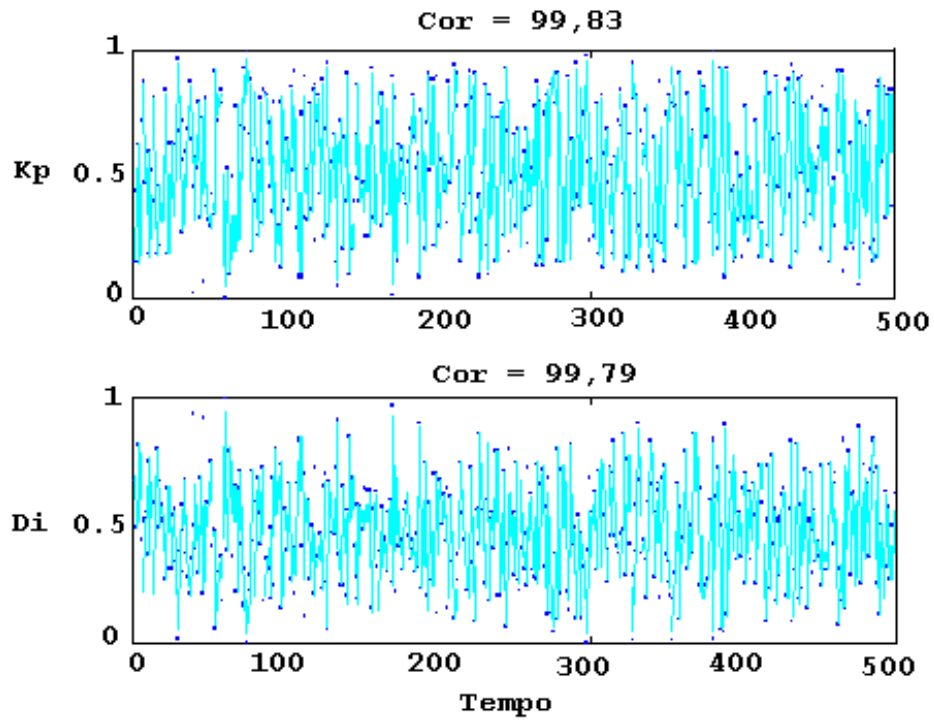


Figura 5.3 - Treinamento do conjunto de dados da matriz vegetal - Capim-limão.

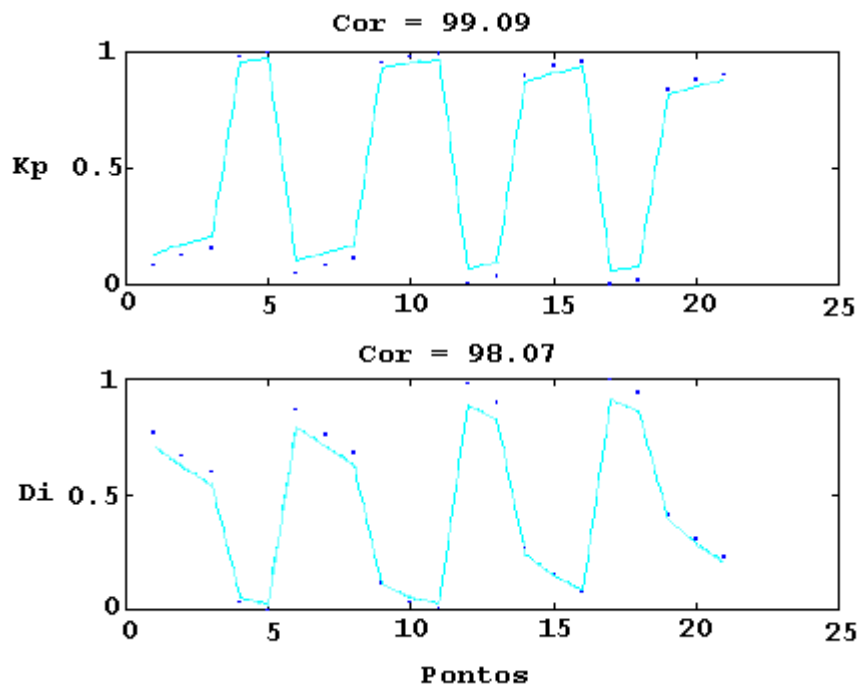


Figura 5.4 - Validação do treinamento da matriz vegetal - Capim-limão.



As Figuras 5.5 e 5.6, mostram a curva de extração de óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) predita pelo modelo híbrido e os resultados da validação experimental. Pode-se observar que o modelo híbrido acompanha a tendência da curva de extração de óleos essenciais atingindo a maioria dos pontos experimentais.

Os pequenos intervalos entre as curvas são reservados à dois fatores, os erros experimentais inclusos no processo de extração a altas pressões e a matéria-prima extraída.

Quando se trabalha com matrizes vegetais não se pode obter o mesmo padrão dos experimentos para todas as amostras, isto é, nem sempre a matriz vegetal utilizada nas extrações apresenta uma mesma quantidade de óleo desejada para se obter um bom rendimento na extração de óleos essenciais.

Para a Figura 5.5 as condições experimentais utilizadas foram de 120 bar de pressão, 40°C de temperatura e o diâmetro médio das partículas com comprimento de 0,662 mm e espessura de 0,360 mm.

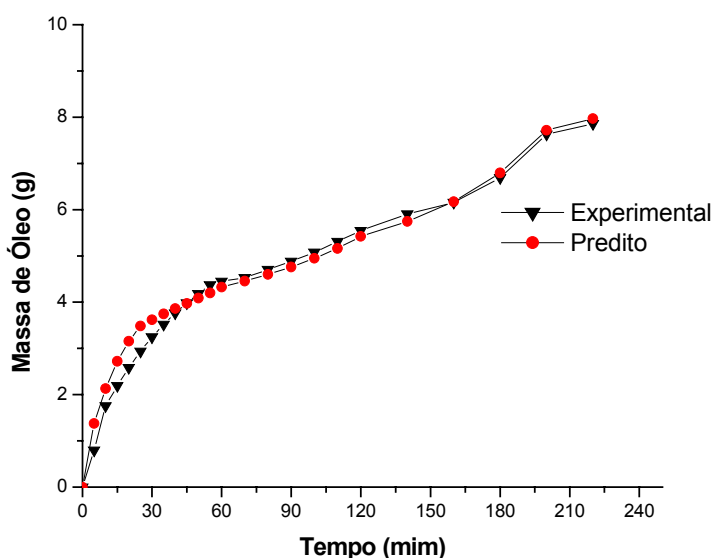


Figura 5.5 - Curva de extração de óleo essencial de capim-limão predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais.

A Figura 5.6, representa as condições experimentais utilizadas na extração de 100 bar de pressão, 50°C de temperatura e diâmetro médio da partícula com comprimento de 0,662 mm e espessura de 0,360 mm.

Observa-se que para este caso o modelo híbrido conseguiu acompanhar a extração mantendo a tendência da curva até o final do processo.

O fato da curva experimental na validação não atingir a quantidade de óleo predito pelo modelo surge novamente de erros experimentais ocorridos durante o processo e devido à matéria-prima utilizada. Por se tratar de uma matriz vegetal com épocas de plantio sazonal nem sempre se consegue a amostra com as mesmas características, ou melhor, nem sempre se tem a mesma amostra no processo de extração

Neste ensaio também, devemos notar que estamos trabalhando a uma pressão mais baixa que o ensaio anterior demonstrado na figura 5.5, logo o rendimento de óleo foi inferior e a extração normalmente é mais lenta no caso de querermos retirar a mesma quantidade de óleo da matriz vegetal. Neste caso o fator custo pode ser um problema a ser questionado.

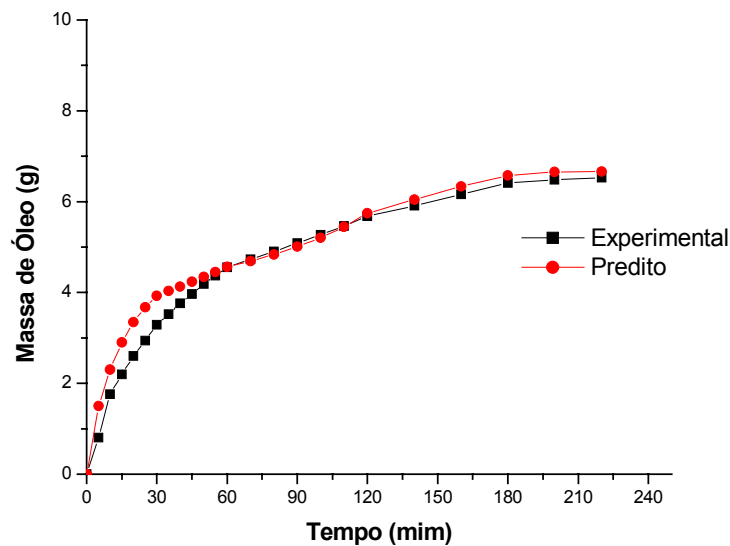


Figura 5.6 - Curva de extração de óleo essencial de capim-limão predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais.

### 5.6 Condições operacionais e resultados da predição do modelo híbrido em série para matriz vegetal de cravo (*Eugenia caryophyllus*)

As condições operacionais utilizadas para validação dos valores de (Kp e Di), preditos pelo modelo híbrido em série, estão apresentadas na Tabela 5.5 juntamente com os resultados de Kp e Di experimentais encontrados na validação das curvas de extração a alta pressão para matriz vegetal de cravo (*Eugenia caryophyllus*).

Tabela 5.5: Condições de operação – Predição e Validação de cravo

<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Comp</b>	<b>Esp.</b>	<b>Kp vald</b>	<b>Kp - predito</b>	<b>Di vald</b>	<b>Di predito</b>
<b>100</b>	<b>50</b>	<b>0,601</b>	<b>0,31</b>	<b>0,96</b>	<b>0,94</b>	<b>3,53E-14</b>	<b>5,50E-14</b>
<b>120</b>	<b>40</b>	<b>0,601</b>	<b>0,31</b>	<b>0,07</b>	<b>0,1</b>	<b>9,02E-13</b>	<b>8,36E-13</b>

Nomenclatura:

P = Pressão - bar;

T = Temperatura - °C;

Comp = comprimento (mm);

Esp = Espessura (mm);

Kp = Coeficiente de partição interna;

Di = Coeficiente de difusividade interna;

(vald)- validado;

A Figura 5.7, mostra os resultados do treinamento da rede neural utilizando-se o modelo híbrido em série para a matriz vegetal de cravo (*Eugenia caryophyllus*).

Para o treinamento da rede neural foram utilizados 04 neurônios na camada de entrada que representam as condições de operação (temperaturas, pressões, comprimentos e espessuras médios da partícula), 10 neurônios na camada intermediária e 02 neurônios na camada de saída que representam os ajustes dos parâmetros do modelo fenomenológico. O treinamento da rede neural foi realizado com uma geração de 10000 épocas.

A determinação do número de épocas e neurônios na camada intermediária foi realizada por tentativa e erro, isto é, o treinamento que obteve correlação superior a 98% foi adotado. Em média, foram realizadas de 05 a 10 tentativas.

A Figura 5.8 mostra a validação do modelo híbrido para o treinamento da Figura 5.7

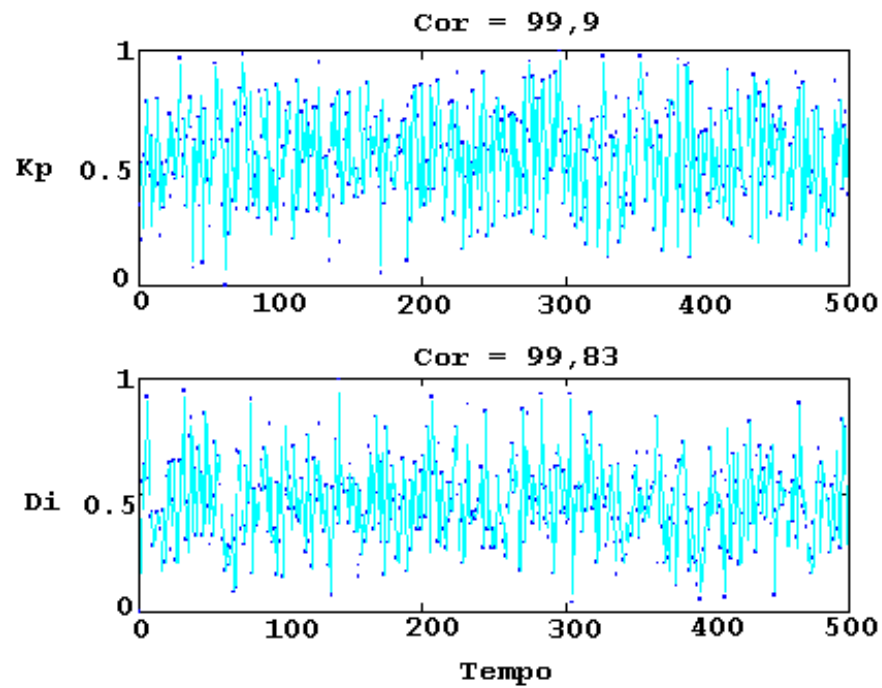


Figura 5.7 - Treinamento do conjunto de dados da matriz vegetal - Cravo.

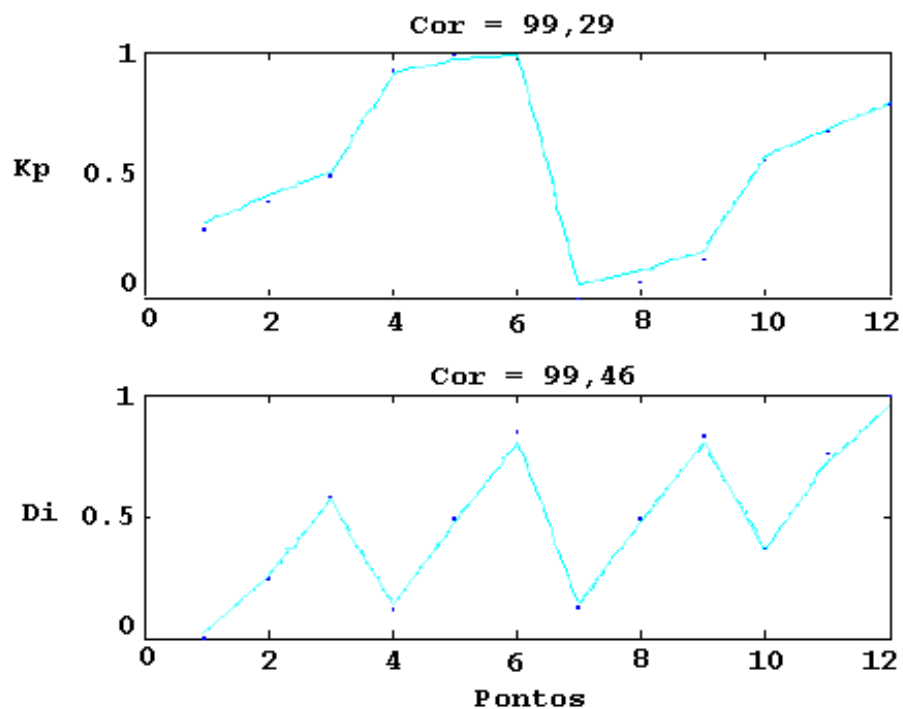


Figura 5.8 - Validação do treinamento da matriz vegetal - Cravo.

A Figura 5.9, mostra a curva de extração de óleo essencial de cravo (*Eugenia caryophyllus*) predita para as condições de extração de 100 bar de pressão, 50°C de

temperatura e diâmetro médio da partícula com comprimento 0,601 mm e espessura de 0,31 mm.

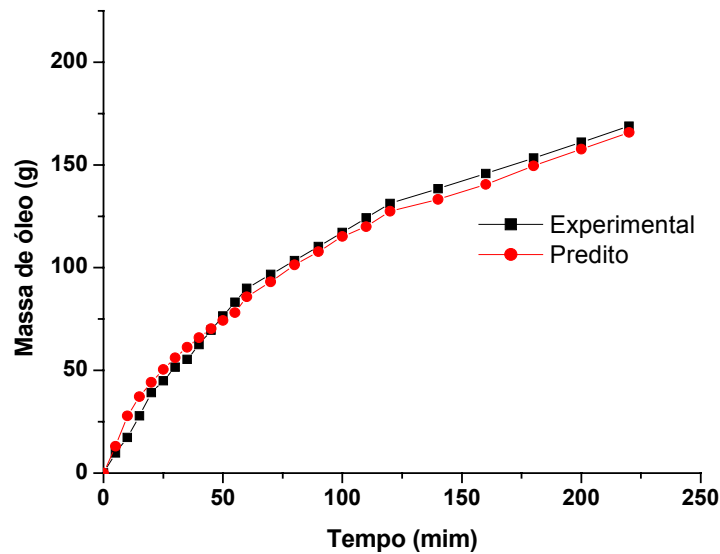


Figura 5.9 - Curva de extração do óleo essencial de cravo predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais.

Observa-se, para a Figura 5.9 as condições de pressão (100 bar) e temperaturas (50°C) o modelo híbrido em série consegue prever adequadamente e de forma acurada a tendência da curva de extração experimental de óleo essencial da matriz vegetal de cravo (*Eugenia caryophyllus*), se sobrepondo em alguns pontos da curva.

Lembrando também que a amostra não pode ser padronizada, isto é, não se tem a mesma matriz vegetal para todas as extrações vegetais.

O fato de a curva experimental estar por cima em alguns pontos á curva predita pelo modelo híbrido é justificado pela explanação citada anteriormente, demonstrando que o modelo híbrido consegue prever a tendência da curva experimental.

A Figura 5.10, mostra a curva de extração de óleo essencial de cravo (*Eugenia caryophyllus*) predita para as condições de extração de 120 bar de pressão, 40°C de temperatura e diâmetro médio da partícula com comprimento 0,601 mm e espessura de 0,31 mm.

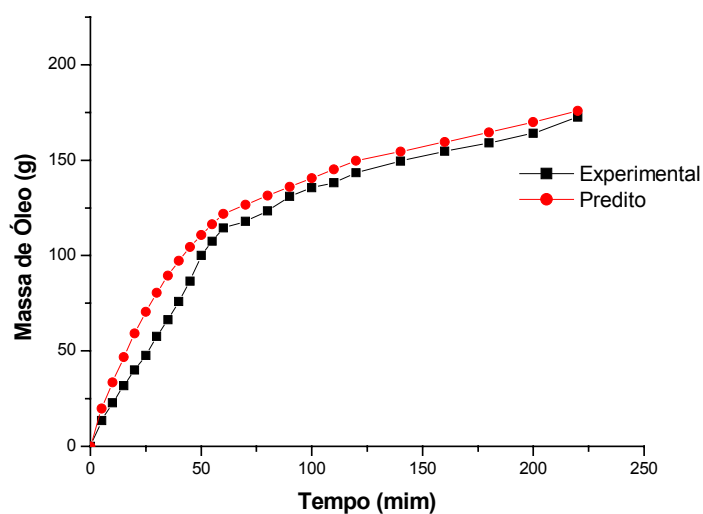


Figura 5.10 - Curva de extração do óleo essencial de cravo predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais.

Para a Figura 5.10 acima, a curva predita pelo modelo híbrido em série foi superior durante todo o processo de extração comparado com a curva experimental validada. Este fato ocorre porque estamos trabalhando em uma condição de pressão de 120 bar o que torna o processo de extração mais precluso em sua operação para a matriz vegetal de cravo (*Eugenia caryophyllus*), porque a quantidade de óleo é muito superior se analisarmos as outras duas matrizes vegetais.

Outros fatores que foram verificados são os erros experimentais embutidos no conjunto de dados utilizados para o treinamento da rede neural e os erros experimentais no processo de validação da curva predita pelo modelo híbrido em série.

A amostra de matriz vegetal de cravo (*Eugenia caryophyllus*) utilizada na realização da geração do conjunto de dados para o treinamento da rede neural não é a mesma amostra de matriz vegetal utilizada na validação da curva predita, isto porque, o período entre a formação do conjunto de dados para o treinamento da rede e aplicação do modelo híbrido em série foi superior a 03 meses. O acondicionamento incorreto da amostra pode ocorrer a degradação da amostra durante este período e a perda do óleo essencial na amostra.

Agora, descartando estes pequenos empecilhos oriundos de nossa realidade de trabalho o modelo híbrido em série pode com certeza, prever a tendência da curva de extração para todo o processo.

### 5.7 Condições operacionais e resultados da predição do modelo híbrido em série para matriz vegetal da canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

As condições operacionais utilizadas para validação dos valores de (Kp e Di), preditos pelo modelo híbrido em série, estão apresentados na Tabela 5.6 juntamente com os resultados de Kp e Di experimental encontrados na validação das curvas de extração a alta pressão para matriz vegetal da canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

Tabela 5.6: Condições de operação - Predição e Validação da canela.

<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Comp</b>	<b>Esp.</b>	<b>Kp vald</b>	<b>Kp predito</b>	<b>Di vald</b>	<b>Di predito</b>
<b>100</b>	<b>50</b>	<b>0,461</b>	<b>0,168</b>	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>	<b>7,99E-13</b>	<b>7,89e-013</b>
<b>120</b>	<b>40</b>	<b>0,372</b>	<b>0,131</b>	<b>0,74</b>	<b>0,71</b>	<b>1,81E-13</b>	<b>2,14E-13</b>

Nomenclatura:

P = Pressão - bar;

T = Temperatura - °C;

Comp = comprimento (mm);

Esp = Espessura (mm);

Kp = Coeficiente de partição interna;

Di = Coeficiente de difusividade interna;

(vald)- validado;

A Figura 5.11, mostra os resultados do treinamento da rede neural utilizando-se o modelo híbrido em série para a matriz vegetal da canela (*Cinnamomum zeylanicum*).

Para o treinamento da rede neural foram utilizados 04 neurônios na camada de entrada que representam as condições de operação (temperaturas, pressões, comprimentos e espessuras médios da partícula), 10 neurônios na camada intermediária e 02 neurônios na camada de saída que representam os ajustes dos parâmetros do modelo fenomenológico. O treinamento da rede neural foi realizado com uma geração de 10000 épocas.

A determinação do número de épocas e neurônios na camada intermediária foi realizada por tentativa e erro, isto é, o treinamento que obteve correlação superior a 98% foi adotado. Em média, foram realizadas de 05 a 15 tentativas.

A Figura 5.12 mostra a validação do modelo híbrido para o treinamento da Figura 5.11:

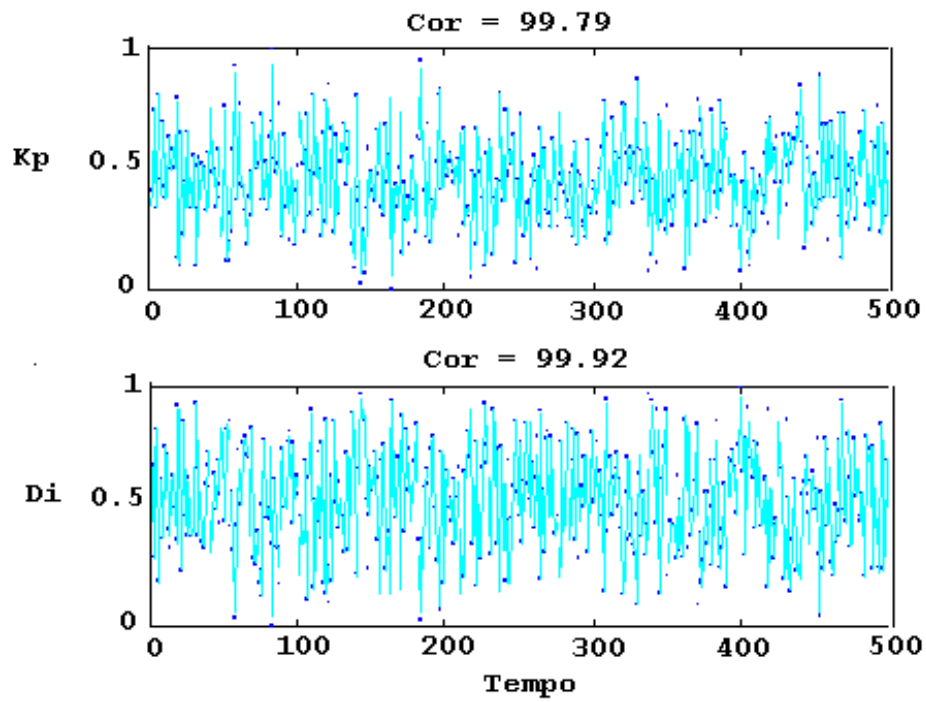


Figura 5.11 - Treinamento do conjunto de dados da matriz vegetal - Canela.

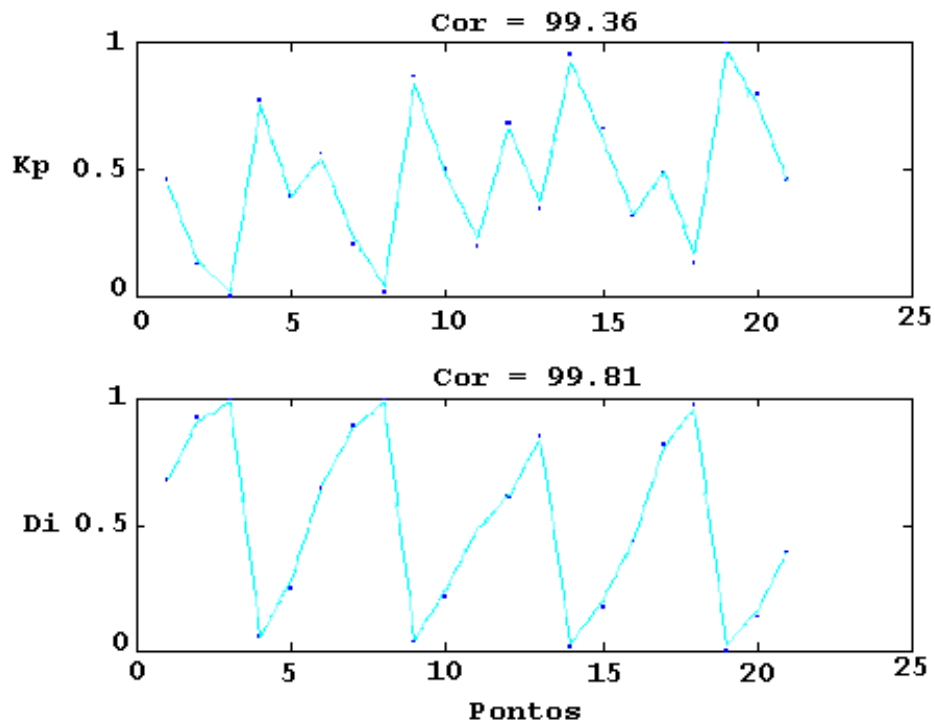


Figura 5.12 - Validação do treinamento da matriz vegetal - Canela.



A Figura 5.13 mostra a curva de extração de óleo essencial de canela (*Cinnamomum zeylanicum*) predita para condições de extração de 120 bar de pressão, 40°C de temperatura e diâmetro médio da partícula com comprimento 0,461mm e espessura de 0,168 mm.

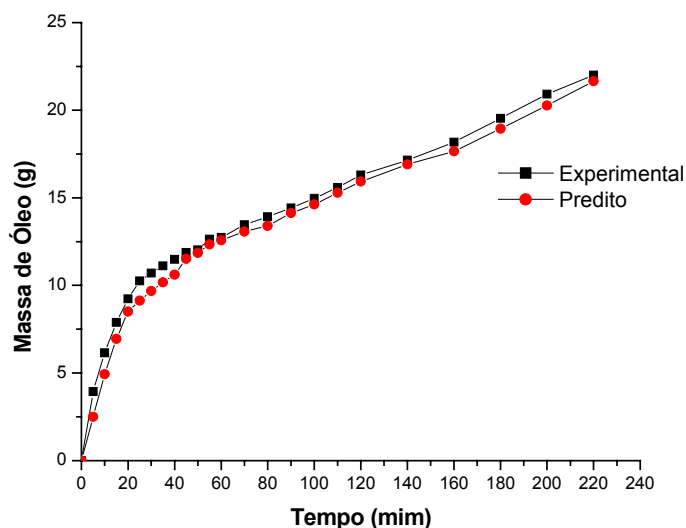


Figura 5.13 - Curva de extração do óleo essencial de canela predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais.

A Figura 5.13, acima, mostra que o modelo híbrido em série adotado neste trabalho conseguiu acompanhar a tendência da curva de extração da matriz vegetal a ser validada.

Ressalta-se a este caso dois fatores importantes, o primeiro a amostra ficou armazenada nas dependências do Laboratório de Controle de Processos (LCP) por um período superior à 02 meses. Lembrando também, a este fator que pode ocorrer a degradação do material armazenado e a perda do óleo essencial pela forma de acondicionamento incorreto da amostra.

O outro fator a ser avaliado se refere as condições de operação que se tornam mais sensíveis quando se trabalha a pressão de 120 bar em relação ao processo de extração à 100 bar. A pequena diferença na parte da curva de extração entre a curva predita e a experimental validada é devida pela coleta da amostra ter passado alguns minutos do tempo estipulado para determinação da curva de extração.

A pequena quantidade de óleo extraído é fato originário da própria amostra, que apresenta pequena quantidade de óleo em relação a seu peso.

A Figura 5.14 mostra a curva de extração de óleo essencial de canela (*Cinnamomum zeylanicum*) predita para condições de extração de 100 bar de pressão, 50°C de temperatura e diâmetro médio da partícula com comprimento 0,461mm e espessura de 0,168mm.

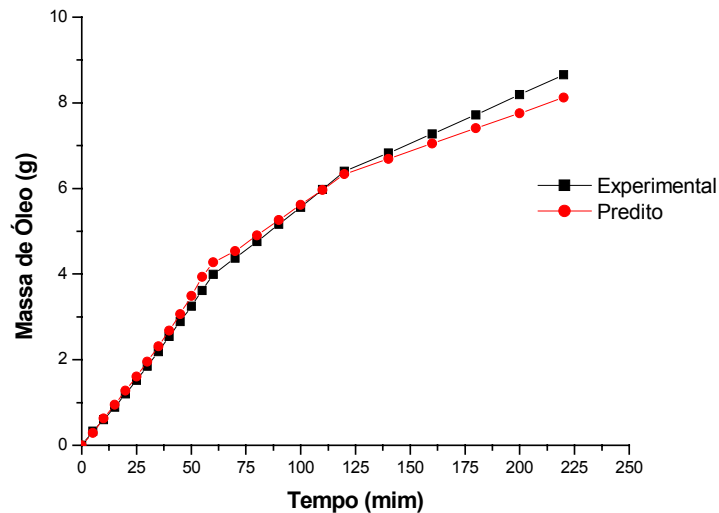


Figura 5.14 - Curva de extração do óleo essencial de canela predita pelo modelo híbrido e os resultados experimentais.

A Figura 5.14 acima demonstra que a aplicação do modelo híbrido em série ao modelo fenomenológico é de extrema importância, isto porque, o modelo híbrido consegue de forma primordial mostrar acuradamente a tendência da curva de extração a ser validada.

A curva experimental validada para este caso acima conseguiu acompanhar a predição até os 60 minutos iniciais na extração validando o modelo híbrido.

As diferenças entre as curvas após este período de 60 minutos são determinadas por falhas na operação do equipamento e pela falta de ar comprimido gerado pelo compressor, que visa a manter a pressão constante no sistema da planta de extração. Problemas que foram rapidamente diagnosticados e consertados para que a validação não sofresse perdas maiores.

Ressaltam-se os fatores, da amostra ter permanecido armazenada por um período superior a dois meses e os erros experimentais embutidos durante o processo de extração na formação do conjunto de dados para treinamento da rede neural.

Do mesmo modo que as extrações anteriores representadas nas Figuras (5.5, 5.6, 5.9, 5.10, 5.13 e 5.14) pode observar-se que existe uma boa concordância entre as curvas de extração preditas pelo modelo híbrido e os resultados experimentais, indicando que a abordagem proposta apresenta potencial para ser utilizada na determinação das condições ótimas de extração e para fins de controle do processo.

Assim como a modelagem matemática convencional, a modelagem híbrido-neural é mais uma arte do que uma técnica. Cada problema deve ser analisado cuidadosamente, atentando para as informações a “priori” dos modelos fenomenológicos disponíveis ou das correlações empíricas generalizadas. Essas considerações são especialmente importantes quando se tem como objetivo gerar conjuntos de dados semi-empíricos baseados em um modelo aproximado.

## **5.8 Conclusões**

Neste capítulo foram apresentados os resultados do modelo híbrido neural do processo de extração supercrítica onde se utilizaram as matrizes vegetais de capim-limão, cravo e canela para formação do conjunto de dados para treinamento da rede neural e validação da proposta adotada.

No próximo capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para sua continuidade.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho propôs-se uma abordagem híbrida para predição das curvas de extração de óleo essencial de capim-limão, cravo e canela. A utilização de uma rede neural em série com um modelo fenomenológico mostrou-se adequada para predizer corretamente a evolução da extração do óleo essencial ao longo do tempo.

A abordagem utilizada foi capaz de prever o comportamento das curvas de extração para os tamanhos de partícula utilizados neste trabalho e as condições de operação, demonstrando que a hipótese de que a extração é controlada pela resistência interna a transferência de massa é válida. Os ajustes dos parâmetros do modelo aos dados experimentais realizados com algoritmos genéticos foram eficientes.

Estes resultados indicam que o modelo proposto pode ser utilizado para predição das curvas de extração a altas pressões. Desta forma é possível acoplar um algoritmo de otimização para determinar as condições operacionais que levem ao maior rendimento de extrato.

O *software* de simulação e ajuste de parâmetros agilizou o estudo das curvas de extração, do comportamento do modelo e do algoritmo genético, sendo uma ferramenta muito importante na realização deste trabalho.

O modelo poderia ser incrementado com a incorporação da distribuição do tamanho das partículas para torná-lo mais realista, assim como levar em consideração o perfil de concentração de óleo essencial na fase fluida.

Dois etapas distintas podem ser identificadas na realização deste trabalho de dissertação: a primeira etapa apresentou os modelos matemáticos dos processos de extração supercrítica (ESC) envolvidos, permitindo a identificação dos parâmetros a serem preditos pela rede neural segundo a técnica da modelagem híbrida em série. A segunda etapa concentrou-se na utilização das técnicas para geração de dados semi-empíricos procurando solucionar o problema da escassez de informações a respeito da predição dos parâmetros do modelo fenomenológico pela rede neural.

Portanto, pode-se concluir que a modelagem híbrida neural constitui-se como uma importante ferramenta na representação e predição do comportamento de processos complexos como aqueles encontrados na área de processos de extração supercrítica (ESC). Com relação ao problema do número reduzido de dados experimentais, a geração dos dados

semi-empíricos mostrou ser uma solução alternativa para se aprimorar a etapa de treinamento da rede neural.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

Uma estratégia de controle para os processos de extração supercrítica (ESC) deverá ser analisada, isto porque, a ausência de um controle para manter a qualidade do produto é um dos fatores que limita a aplicação do processo de extração supercrítica (ESC) em indústrias. O processo de extração supercrítica (ESC) é caracterizado por um elevado número de variáveis acopladas, como temperatura, pressão, vazão de solvente e etc., o que dificulta o seu controle.

A semi-automatização do processo de extração contribuiu muito na realização dos experimentos. O controlador proporcional integral derivativo (PID) utilizado no controle da pressão no extrator mostrou-se eficiente, inclusive para o processo em escala piloto. O *software* de controle e monitoramento cumpriu bem o seu objetivo, permitiu a visualização constante de todas as variáveis medidas e salvando as mesmas na memória do computador para posterior análise dos dados. Para a completa automatização da planta de extração seria necessária a instalação e implementação do controle automático da vazão de CO<sub>2</sub> na saída do extrator.

## 7 APÊNDICE

### 7.1 Apêndice A

A Tabela 7.1 representa o conjunto de experimentos realizados da matriz vegetal de capim-limão para criar o conjunto de dados aumentados, utilizando a regra aplicada por TSEN et al (1996)

Tabela 7.1: Relação de experimentos realizados de capim-limão e condições de extração

<b>Corridas</b>	<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Comp</b>	<b>Esp.</b>	<b>Kp exp</b>	<b>Di exp</b>
<b>1</b>	<b>90</b>	<b>40</b>	<b>0,662</b>	<b>0,360</b>	<b>0,090</b>	<b>3,389e-13</b>
<b>2</b>	<b>90</b>	<b>40</b>	<b>0,768</b>	<b>0,410</b>	<b>0,052</b>	<b>3,595e-13</b>
<b>3</b>	<b>90</b>	<b>40</b>	<b>0,893</b>	<b>0,470</b>	<b>0,032</b>	<b>4,110e-13</b>
<b>4</b>	<b>90</b>	<b>50</b>	<b>0,662</b>	<b>0,360</b>	<b>0,041</b>	<b>8,546e-13</b>
<b>5</b>	<b>90</b>	<b>50</b>	<b>0,768</b>	<b>0,410</b>	<b>0,033</b>	<b>4,215e-13</b>
<b>6</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,768</b>	<b>0,410</b>	<b>0,395</b>	<b>5,149e-13</b>
<b>7</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,893</b>	<b>0,470</b>	<b>0,158</b>	<b>5,411e-13</b>
<b>8</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,662</b>	<b>0,360</b>	<b>0,400</b>	<b>9,440e-13</b>
<b>9</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,768</b>	<b>0,410</b>	<b>0,375</b>	<b>5,541e-13</b>
<b>10</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,893</b>	<b>0,470</b>	<b>0,134</b>	<b>6,323e-13</b>

Nomenclatura

P = Pressão – bar

T = Temperatura - °C.

Comp = Comprimento - mm.

Esp = Espessura - mm

Kp = Coeficiente volumétrico de partição

Di = Coeficiente de difusão interna

exp - Experimental

Tabela 7.2 Representa os valores da curva de extração de óleo de capim-limão, predita pelo modelo híbrido em série e a validação experimental nas condições de operação já citadas anteriormente no capítulo 5.

Tabela 7.2: Valores da Curva de Extração Predita e Validada de capim-limão.

<b>Curva</b>	<b>Val.-12040</b>	<b>Pred-12040</b>	<b>Val.-10050</b>	<b>Pred-10050</b>
<b>Tempo (min)</b>	<b>M óleo (g)</b>	<b>M óleo (g)</b>	<b>M óleo (g)</b>	<b>M óleo (g)</b>
0	0	0	0	0
5	0,799	1,375	0,799	1,501
10	1,761	2,132	1,761	2,297
15	2,195	2,719	2,196	2,905
20	2,587	3,156	2,599	3,349
25	2,936	3,484	2,937	3,679
30	3,245	3,620	3,29	3,926
35	3,519	3,745	3,52	4,03
40	3,764	3,861	3,764	4,133
45	3,984	3,974	3,966	4,234
50	4,18	4,086	4,186	4,338
55	4,374	4,202	4,375	4,448
60	4,45	4,324	4,554	4,566
70	4,53	4,455	4,73	4,695
80	4,71	4,600	4,906	4,837
90	4,88	4,762	5,085	5,008
100	5,08	4,947	5,271	5,204
110	5,31	5,163	5,468	5,442
120	5,55	5,422	5,679	5,741
140	5,906	5,746	5,907	6,04
160	6,158	6,172	6,158	6,33
180	6,69	6,793	6,41	6,58
200	7,63	7,719	6,48	6,65
220	7,86	7,969	6,53	6,66

Nomenclatura

Val. = Validação;

Pred. = Predição;

Tabela 7.3 representa o conjunto de experimentos realizados da matriz vegetal de cravo para criar o conjunto de dados aumentados

Tabela 7.3: Relação de experimentos realizados de cravo e condições de extração

<b>Corridas</b>	<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Comp.</b>	<b>Esp.</b>	<b>Kp exp</b>	<b>Di exp</b>
<b>1</b>	<b>85</b>	<b>40</b>	<b>0,425</b>	<b>0,25</b>	<b>0,887</b>	<b>4,016e-14</b>
<b>2</b>	<b>85</b>	<b>40</b>	<b>0,521</b>	<b>0,28</b>	<b>0,983</b>	<b>2,159e-14</b>
<b>3</b>	<b>85</b>	<b>40</b>	<b>0,601</b>	<b>0,31</b>	<b>0,950</b>	<b>1,794e-14</b>
<b>4</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>0,425</b>	<b>0,25</b>	<b>0,115</b>	<b>3,651e-14</b>
<b>5</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>0,521</b>	<b>0,28</b>	<b>0,066</b>	<b>3,218e-14</b>
<b>6</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>0,601</b>	<b>0,31</b>	<b>0,036</b>	<b>3,190e-14</b>
<b>7</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,425</b>	<b>0,25</b>	<b>0,402</b>	<b>5,408e-13</b>
<b>8</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,521</b>	<b>0,28</b>	<b>0,389</b>	<b>2,384e-13</b>
<b>9</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,601</b>	<b>0,31</b>	<b>0,348</b>	<b>1,011e-13</b>
<b>10</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,425</b>	<b>0,25</b>	<b>0,400</b>	<b>9,433e-13</b>
<b>11</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,521</b>	<b>0,28</b>	<b>0,397</b>	<b>3,368e-13</b>
<b>12</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,601</b>	<b>0,31</b>	<b>0,399</b>	<b>2,286e-13</b>

Nomenclatura

P = Pressão - bar

T = Temperatura - °C.

Comp = Comprimento - mm.

Esp = Espessura - mm

Kp = Coeficiente volumétrico de partição.

Di = Coeficiente de difusão interna.

exp - Experimental



Tabela 7.4 Representa os valores da curva de extração de óleo de cravo, preditos pelo modelo híbrido em série e a validação experimental nas condições de operação já citadas anteriormente no capítulo 5.

Tabela 7.4: Valores da Curva de Extração Predita e Validada de cravo.

Curva	Val-12040	Pred-12040	Pred.-10050	Val.-10050
Tempo (mim)	M óleo (g)	M óleo (g)	M óleo (g)	M óleo (g)
0	0	0	0	0
5	13,5919	19,713	13,046	9,767
10	22,7835	33,404	27,8	17,261
15	31,7364	46,738	37,204	27,8
20	40,0881	59,144	44,158	39,2
25	47,7046	70,404	50,447	44,9
30	57,7	80,479	56,116	51,5
35	66,4	89,430	61,237	55,392
40	76	97,368	65,901	62,543
45	86,5	104,428	70,199	69,543
50	100	110,755	74,224	76,422
55	107,5	116,491	78,062	83,212
60	114,5	121,766	85,8	89,948
70	118	126,711	93,1	96,690
80	123,3	131,436	101,3	103,459
90	131,1	136,029	107,8	110,279
100	135,5	140,570	115,2	117,171
110	138,1	145,125	120	124,152
120	143,4	149,753	127,5	131,24
140	149,5	154,508	133,2	138,458
160	154,7	159,439	140,5	145,814
180	159,1	164,592	149,5	153,32
200	164	170,018	157,7	161,020
220	172,6	175,77	165,8	168,915

Nomenclatura:

Val. = Validação;

Pred. = Predição;

Tabela 7.5 representa o conjunto de experimentos realizados da matriz vegetal de canela para criar o conjunto de dados aumentados

Tabela 7.5: Relação de experimentos realizados de canela e condições de extração

<b>Corridas</b>	<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Comp.</b>	<b>Esp..</b>	<b>Kp exp</b>	<b>Di exp</b>
<b>1</b>	<b>85</b>	<b>40</b>	<b>0,372</b>	<b>0,131</b>	<b>0,341</b>	<b>9,589e-15</b>
<b>2</b>	<b>85</b>	<b>40</b>	<b>0,461</b>	<b>0,168</b>	<b>0,313</b>	<b>1,076e-14</b>
<b>3</b>	<b>85</b>	<b>40</b>	<b>0,523</b>	<b>0,199</b>	<b>0,028</b>	<b>1,274e-14</b>
<b>4</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>0,372</b>	<b>0,131</b>	<b>0,018</b>	<b>1,562e-13</b>
<b>5</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>0,461</b>	<b>0,168</b>	<b>0,012</b>	<b>4,241e-13</b>
<b>6</b>	<b>85</b>	<b>50</b>	<b>0,523</b>	<b>0,199</b>	<b>0,008</b>	<b>8,822e-14</b>
<b>7</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,372</b>	<b>0,131</b>	<b>0,396</b>	<b>4,165e-14</b>
<b>8</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,461</b>	<b>0,168</b>	<b>0,398</b>	<b>4,471e-14</b>
<b>9</b>	<b>140</b>	<b>40</b>	<b>0,523</b>	<b>0,199</b>	<b>,0259</b>	<b>4,501e-14</b>
<b>10</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,372</b>	<b>0,131</b>	<b>0,394</b>	<b>1,139e-13</b>
<b>11</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,461</b>	<b>0,168</b>	<b>0,348</b>	<b>9,645e-14</b>
<b>12</b>	<b>140</b>	<b>50</b>	<b>0,523</b>	<b>0,199</b>	<b>0,240</b>	<b>9,472e-14</b>

Nomenclatura

P = Pressão - bar

T = Temperatura - °C.

Comp = Comprimento - mm.

Esp = Espessura - mm

Kp = Coeficiente volumétrico de partição.

Di = coeficiente de difusão interna.

exp - Experimental

Tabela 7.6 Representa os valores da curva de extração de óleo de canela, preditos pelo modelo híbrido em série e a validação experimental nas condições de operação já citadas anteriormente no capítulo 5.

Tabela 7.6: Valores da Curva de Extração Predita e Validada da canela.

<b>Curva</b>	<b>Val.-12040</b>	<b>Pred-12040</b>	<b>Val.-10050</b>	<b>Pred-10050</b>
<b>Tempo</b>				
<b>(min)</b>	<b>M óleo (g)</b>	<b>M óleo (g)</b>	<b>M óleo (g)</b>	<b>M óleo (g)</b>
0	0	0	0,00	0,00
5	3,94	2,5	0,33	0,29
10	6,15	4,93	0,60	0,63
15	7,89	6,95	0,89	0,95
20	9,22	8,50	1,20	1,28
25	10,26	9,13	1,52	1,61
30	10,70	9,68	1,85	1,95
35	11,11	10,16	2,19	2,31
40	11,49	10,60	2,54	2,68
45	11,87	11,52	2,89	3,07
50	12,02	11,85	3,25	3,49
55	12,63	12,34	3,62	3,94
60	12,73	12,58	3,99	4,27
70	13,45	13,07	4,37	4,54
80	13,91	13,4	4,76	4,90
90	14,41	14,13	5,16	5,26
100	14,96	14,62	5,56	5,62
110	15,59	15,28	5,98	5,97
120	16,30	15,93	6,40	6,33
140	17,14	16,91	6,83	6,69
160	18,17	17,65	7,27	7,05
180	19,53	18,95	7,72	7,41
200	20,91	20,26	8,19	7,76
220	22,00	21,65	8,66	8,12

Nomenclatura

Val. = Validação;

Pred. = Predição;

## 8 BIBLIOGRAFIA

- ALBERT, R.H., HORWITZ, W., **Incomplete data sets : Coping with inadequate databases.** *Journal of AOAC International*. Vol 78, nº6, pp.1513-1515, 1995.
- BAUGHMAN, D.R., LIU, Y.A., **Neural network in bioprocessing and chemical engineering.** *Academic press*, 1995.
- BRUNNER, G., **Gas extraction: an introduction to the fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes.** *Darmstadt, Alemanha: Steinkopff*, Vol. 4, 385p, 1994.
- BURTON, N.R., KAMRAN, F., HARLEY, R.G., HABELTLER, T.G., BROOKE, M.A., PODDAR, R., **Identification and control of induction motor stator currents using fast on-line random training of a neural network.** *IEEE Transactions on Industry Applications*. Vol 33, nº 3, pp 4318-4324, 1997.
- CALAME, J. P.; STEINER, R., **CO<sub>2</sub> - Extraction in the flavour and perfumery industries.** *Chemistry and Industry*, Vol. 19, pp. 399-402, June, 1982.
- CARLSON, L. H. C, **Extração de óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono a altas pressões. Dissertação de mestrado,** *Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis*, 2000.
- CLAUMANN, C. A., **Modelagem dinâmica e controle de processos não lineares: Uma aplicação de algoritmos genéticos para treinamento de redes neurais recorrentes.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis*, 205, 1999.
- CUBILLOS, F.A., **Modelos híbridos neuronais em controle de processo.** *Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 1995.
- CUBILLOS, F.A., ALVAREZ, P.I., PINTO, J.C., LIMA, E.L., **Hybrid-neural modelling for particulate solid drying processes.** *Powder Technology*. Vol 87, pp 153-160, 1996.
- FONSECA, A. P. **Modelagem híbrido neuronal do processo de extração supercrítica.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 1999.
- GOLDBERG, D. E. **Gentic Algorithms in search, Optmization and machine learning.** *Addison Wesley, USA*, 1989
- HENRIQUES, A.W.S., **Controle ótimo da produção de etanol por *Zymomonas mobilis*.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 1998.

- HOLBROOK, S.R., DUBCHAK, I., KIM, S.H., **A computer program employing an integrated neural network approach to protein structure prediction.** *Biotechniques*. Vol 14, 984p, 1993.
- HOLLAND, J. **Adaptation in natural and artificial systems, an introductory analysis with applications to biology.** *Control and artificial intelligence*, 1975.
- KAN, P., LEE, C.J. **A neural network model for prediction of phase equilibria in aqueous two-phase extraction.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 35, pp 2015-2033, 1996.
- KING, M. B. e BOTT., T. R., **Extraction of natural products using near-critical solvents.** *London: Chapman & Hall*, 325p. Cap 1, p. 1-31, 1993.
- MADRAS, G.; THIBAUD, C.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. **Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices.** *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 5, 1994.
- MARRONE, C.; POLETO, M.; REVERCHON, E.; STASSI, A., **Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modelling.** *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 21, pp. 3711-3718, 1998.
- MILANIC, S., SEL, D., HVALA, N., STRMVNIK, S., KARBA, R., **Applying artificial neural network models to control a time variant chemical plant.** *Computers Chem. Engng.* Vol 21, suppl., pp.S637-S642, 1997.
- MORRIS, A.J., MONTAGUE, G.A., WILLIS, M.J., **Artificial neural networks :Studies in process modeling and control.** *Trans. IchemE.* Vol 72A, pp.3, 1994.
- MOYLER, D. A., **Extraction of Essential oils with carbon dioxide.** *Flavour and Fragrance Journal*, Vol. 8, pp. 235-247, 1993.
- PERRUT, M.; CLAVIER, J. Y.; POLETO, M.; REVERCHON, E., **Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO<sub>2</sub>.** *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 36, pp. 430-435, 1997.
- POLETO, 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.* Vol. 35, pp. 3680-3686, 1996.
- PSICHOGIOS, D.C., UNGAR, L.H., **Hybrid neural network - First principles approach to process modeling.** *Aiche Journal.* Vol 38, n°19 , pp.1499 – 1511, 1993.
- REVERCHON, E., **Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves: Mass transfer and optimization.** *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 5, pp. 256-261, 1992.
- REVERCHON, E., **Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil.** *AIChE Journal*, Vol. 42, No. 6, pp. 1765-1771, 1996.

- REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSÉO, L. S., **Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 32, pp. 2721-2726, 1993.
- REVERCHON, E.; OSSÉO, L. S., **Modeling the supercritical extraction of basil oil.** *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, Perrut and Brunner, Eds., Vol. 2, pp. 189-196, 1994.
- REVERCHON, E.; PORTA, G. D., **Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and fractionation of lavender essential oil and waxes.** *Journal Agric. Food Chemistry*, No. 43, pp. 1654-1658, 1995.
- REVERCHON, E.; SENATORE, F., **Isolation of rosemary oil: Comparison between hydrodistillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction.** *Flavour Fragrance Journal*, Vol. 7, pp. 227-230, 1992.
- REVERCHON, E.; TADDEO, R., **Extraction of sage oil by supercritical CO<sub>2</sub> : Influence of some process parameters.** *The Journal of Supercritical Fluids*, No. 8, pp. 302-309, 1995.
- RITA, D.J., **Estudos sobre a adição de *alfa*-metil estireno em resinas ABS.** *Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, Rio de Janeiro, 1997.
- ROY, B. C.; GOTO, M.; HIROSE, T., **Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: Experiments and modeling.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, pp. 607-612, 1996.
- ROY, B. C.; GOTO, M.; NAVARO, O.; HORTACSU, O., **Extraction rates of oil from tomato seeds with supercritical carbon dioxide.** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 27, No. 6, pp.768-772, 1994.
- SANDERS, N. **Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries.** *London; Chapman & Hall*, 325p. Cap.2 p.35-49. 1993.
- SCHARCANSKI, J., DODSON, C.T.J., **Neural network model for paper-forming process.** *IEEE Transactions on Industry Applications*. Vol 33 n°3, pp.826-839, 1997.
- SCHUBERT, J., SIMUTIS, R., DORS, M., HAVLIK, I., LUBBERT, A., **Hybrid modeling of yeast production processes.** *Chem. Eng. Technol.*. Vol 17, pp.10-20, 1994.
- SIMUTIS, R., HAVLIK, I., LUBBERT, A., **Fuzzy-aided neural network for real-time state estimation and process prediction in the alcohol formation step of production-scale beer brewing.** *Journal Biotechnol.* Vol 27, pp.203-215, 1993.
- SOVOVÁ, H., **Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> – I. Modeling of extraction curves.** *Chemical Engineering Science*. Vol. 49, No.3, pp. 409-414, 1994.

- SPIRO, M.; KANDIAH, M., **Extraction of ginger rhizome: partition constants and other equilibrium properties in organic solvents and supercritical carbon dioxide.** *International Journal of Food Science and Technology*, Vol. 25, pp. 566-575, 1990.
- SPRICIGO, C. B., **Extração de óleo essencial de noz moscada com dióxido de carbono a altas pressões.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.* Florianópolis, 100p, 1998.
- SRIDHAR, D.V., SEAGRAVE, R.C., BARTLETT, E.B., **Process modeling using stacked neural networks.** *Aiche Journal*. Vol 42, nº9, pp.2529-2539, 1996.
- STAHL, E.; GERARD, D. **Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide.** *Perfumer & Flavorist*, Vol. 10, pp. 29-37, April/May, Allured Publishing Corp. 1985.
- STUART, G., MACHADO, R.A.F., ULLER, A.M.C., LIMA, E.L., OLIVEIRA, J.V., **Modelling SFCE of natural products from vegetalbe matrices using a hybrid artificial neural network.** *In: Proceedings of the Fourth Italian conference on supercritical Fluids and their applications*, pp.177, 1997.
- SYU, M.J., TSAO, G., **Neuraal networks for nonlinear process identification and control.** *Prentice Hall*, 1997.
- TED SU,, H., MC AVOY, T.J., **Artificial networks for nonlinear process identification and control.** *Prentice Hall*, 1997.
- THOMPSON, M.L., KRAMER, M.A., **Modeling chemical processes using prior knowledge and neural networks.** *Process Systems Engineering*. Vol 40, nº8, pp. 1328-1340,1994.
- TSEN, A.Y.D., JANGS, S.S., WONG, D.S.H., JOSEPH, B., **Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models.** *Aiche Journal*. Vol 42, nº2, pp. 455-465, 1996.
- VEAUX, R.D., PSICHOGIOS, D.C., UNGAR, L.H., **A comparison of two nomparametric estimation schmes : Mars and neural networks.** *Comp. Chem. Engng*. Vol 17, nº 18, pp.819-837, 1993.