

Luiz Henrique Castelan Carlson

OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE SEPARAÇÃO DA
MISTURA CO₂ SUPERCRÍTICO/LIMONENO COM
MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Produção da
Universidade Federal de Santa Catarina como
requisito parcial à obtenção do grau de Doutor
em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.

Florianópolis

2006

Ficha Catalográfica

660.2842 Carlson, Luiz Henrique Castelan
C284o Otimização de um sistema de separação da mistura
CO₂ supercrítico/limoneno com membranas de osmose
inversa / Luiz Henrique Castelan Carlson. – 2006.
235 f. : il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Engenharia da Produção) –
Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
Orientação: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan.

1. Separação (Tecnologia). 2. Processos
químicos. 3. Otimização matemática. I. Título.

CDD 660.2842

Ficha catalográfica elaborada por Joseana Foresti – CRB 14/536

Folha de aprovação

À minha mãe, Maria Helena,
e ao meu pai, Renato,
pelo amor e carinho.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Santa Catarina

Ao orientador Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Ao Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado

Aos professores membros da banca examinadora

Aos colegas do Laboratório de Controle de Processos

À toda a minha família

À minha companheira, Manuela, pelo apoio e compreensão

RESUMO

CARLSON, Luiz Henrique Castelan. **Otimização de um sistema de separação da mistura CO₂ supercrítico/limoneno com membranas de osmose inversa**. 2006. 235 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

Neste trabalho é proposta uma metodologia de otimização de um sistema de separação da mistura CO₂ supercrítico/limoneno. Com base em trabalhos anteriores, um modelo comercial de membrana de osmose inversa foi utilizado na realização dos testes de retenção do limoneno. Uma unidade de separação em escala piloto foi construída para operar em regime de fluxo tangencial. Um modelo matemático baseado em um balanço de massa e nos dados experimentais foi desenvolvido, sendo capaz de representar, satisfatoriamente, o comportamento de uma unidade de separação com membranas, após a estabilização do processo. Sendo que uma única unidade de separação com membranas não foi capaz de realizar a separação desejada, foi proposta uma superestrutura de um sistema de separação com membranas em cascata, com correntes de reciclo, para representação de todas as possíveis arquiteturas do sistema. Para otimização desta superestrutura, foram utilizados Algoritmos Genéticos. O problema de otimização é característico de programação inteira mista não linear e as restrições foram tratadas através do método das penalidades. A otimização do sistema de separação com membranas (SSM) em cascata foi realizada, inicialmente, buscando-se arquiteturas com alta eficiência de separação. Na seqüência, buscou-se encontrar arquiteturas que apresentassem o menor custo energético e de membranas, respeitando limites mínimos de eficiência de separação. A metodologia proposta foi capaz de encontrar boas soluções para o problema. Mesmo considerando uma membrana com baixa performance de separação, foi possível encontrar uma arquitetura de SSM em cascata capaz de recuperar 65% do CO₂ acima da pressão crítica e 90% de limoneno foi recuperado na corrente de retentado, demonstrando que a utilização de SSM em cascata com correntes de reciclo é capaz de aumentar a eficiência de um processo de separação, porém, apresentou um alto custo em relação a um processo de separação convencional por despressurização. Mas quando foi considerada uma

membrana com um alto índice de retenção, foram encontradas arquiteturas de SSM em cascata muito mais econômicas energeticamente, confirmando que a utilização de SSM pode proporcionar uma grande economia de energia.

Palavras-chave: limoneno, CO₂ supercrítico, separação com membranas, Algoritmos Genéticos, otimização de processos.

ABSTRACT

CARLSON, Luiz Henrique Castelan. **Otimização de um sistema de separação da mistura CO₂ supercrítico/limoneno com membranas de osmose inversa**. 2006. 235 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

This work proposes a new methodology to the optimization of a supercritical CO₂/limonene separation system. Based on previous works, a commercial reverse osmosis membrane was used to test the limonene retention. A pilot scale separation unit was built to work under the regime of tangential flow. A mathematical model based on the mass balance and on the experimental data was built, being able to represent the separation unit behavior. Since that one unit only was not able to accomplish the desired separation, a separation membrane cascade superstructure was proposed considering all possible units and allowing stream connections between all of these units. Genetic Algorithms were used to find the solutions of this superstructure optimization problem, which is referred to as a mixed integer non-linear programming problem and the penalty methodology was applied to treat the problem restrictions. Initially, the membrane separation system (MSS) optimization was carried out in order to find architectures with high separation efficiency. After this, we searched for energy and membrane cost effective architectures, respecting a minimum separation efficiency boundary. The proposed methodology was able to find good solutions for the optimization problem. Even considering low performance membrane, it was possible to find a MSS architecture capable to recover 65% of the permeable CO₂ above the critical point and to recover 90% of the retentate limonene, what proves that cascade membrane systems can improve the separation efficiency. However, the system presented a high cost when compared to a conventional separation by depressurization. When a high performance membrane was assumed, more energy efficiency MSS architectures was found, confirming that the use of cascade MSS can promote a high economy of energy.

Key-words: limonene, supercritical CO₂. Separation with membranes. Genetic Algorithms. Process optimization.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VIII
SUMÁRIO	IX
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE QUADROS.....	XIX
LISTA DE QUADROS.....	XIX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XXIV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ENERGIA E MEIO-AMBIENTE.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	3
1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA	5
1.3.1 Objetivo Geral	5
1.3.2 Objetivos Específicos	5
1.4 JUSTIFICATIVA, CONTRIBUIÇÃO E INEDITISMO DA PESQUISA.....	6
1.5 METODOLOGIA DE PESQUISA.....	7
1.6 ESTRUTURA DA TESE.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS.....	9
2.1.1 Conceitos Básicos.....	10
2.1.1.1 Função Objetivo.....	11
2.1.1.2 Restrições.....	13
2.1.1.3 Região Viável.....	15
2.1.1.4 Variáveis de Decisão	15
2.1.1.5 Obstáculos à Otimização.....	15
2.1.1.6 Problemas de Otimização com Variáveis Discretas	16
2.2 ALGORITMOS GENÉTICOS.....	18
2.2.1 Introdução	18
2.2.2 Definição de Algoritmos Genéticos	19
2.2.3 Algoritmo Genético Simples	20
2.2.4 Algoritmos Genéticos e as Restrições.....	26

2.2.5 Aplicações dos Algoritmos Genéticos e Comparação com outros Métodos	30
2.3 EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COM CO ₂ SUPERCRÍTICO	34
2.4 ASPECTOS TÉCNICOS E ECONÔMICOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM CO ₂ SUPERCRÍTICO	36
2.4.1 Unidade Básica de Extração com CO ₂ Supercrítico	36
2.4.2 Otimização da Energia Requerida	38
2.4.2.1 Extratores em Cascata	38
2.4.2.2 Recuperação de Calor	40
2.4.2.3 Etapa de Separação	42
2.4.2.4 Etapa de Despressurização do Extrator	42
2.4.3 Aspectos Econômicos	44
2.5 MEMBRANAS SINTÉTICAS	45
2.5.1 Processos de Separação	45
2.5.2 Processos de Separação com Membranas	46
2.5.3 Classificação dos Processos de Separação com Membranas	51
2.5.4 Osmose Inversa	53
2.5.5 Generalidades sobre a Fabricação de Membranas	54
2.6 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS APLICADOS A SISTEMAS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	56
2.7 ACOPLAMENTO DE MEMBRANAS AO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COM CO ₂ DENSO	63
2.8 ÓLEO DE LARANJA E LIMONENO	67
3 MATERIAL E MÉTODOS	71
3.1 EQUIPAMENTO	71
3.2 MEMBRANA E LIMONENO	75
3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	75
3.4 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO	77
3.4.1 Concentração Mássica de limoneno no CO ₂	77
3.4.2 Eficiência do Sistema de Separação com Membranas	77
3.4.3 Índice Real de Retenção	79
3.4.4 Razão de Refluxo	79
3.4.5 Número de Unidades de Separação com Membranas	79
3.4.6 Cálculo de Custo de Membranas	81

3.5 CÁLCULOS DE CONSUMO E CUSTO DE ENERGIA	82
3.5.1 Etapa de Pressurização do CO ₂ (a→b)	84
3.5.2 Etapa de Resfriamento do CO ₂ (b→c).....	84
3.5.3 Etapa de Despressurização do CO ₂ (c→d)	84
3.5.4 Etapa de Evaporação e Aquecimento do CO ₂ (d→e→a).....	85
3.5.5 Etapa de Separação com Membranas (c→f→g).....	85
3.5.5.1 Energia Requerida para a Corrente de Retentado (recuperação do limoneno).....	86
3.5.5.2 Energia Requerida para a Corrente de Permeado (recuperação do CO ₂ purificado)	87
3.5.5.3 Energia Requerida para as Correntes de Reciclo entre os Módulos de Separação	88
3.5.6 Cálculo de Custo de Energia de um Processo Convencional de Extração com CO ₂ Supercrítico.....	88
3.5.7 Cálculo de Custo Operacional e de Energia de um Sistema de Separação com Membranas em Cascata em Meio Supercrítico.....	89
3.6 BALANÇO DE MASSA DE UMA UNIDADE DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS.....	90
3.7 SISTEMA DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS EM CASCATA	91
3.7.1 Representação Gráfica	91
3.7.2 Metodologia de Simulação	93
3.7.3 Otimização com Algoritmos Genéticos.....	96
3.7.3.1 Codificação Genética - Representação do Cromossomo	96
3.7.3.2 Tratamento de Restrições.....	100
3.7.3.3 Função Objetivo.....	101
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
4.1 TESTES COM MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA.....	103
4.1.1 Pressurização da Unidade de Separação com Membranas	103
4.1.2 Fluxo de CO ₂ Supercrítico Puro pela USM.....	105
4.1.3 Experimentos de Retenção de limoneno em CO ₂ Supercrítico	106
4.1.4 Curva de Extração do limoneno para a Membrana SG-NC	109
4.2 APLICAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA.....	111
4.2.1 Aplicação do Modelo Matemático às Membranas SG-NA, SG-NB e SG-NC	111

4.3 OTIMIZAÇÃO DE SISTEMAS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS EM CASCATA COM ALGORITMOS GENÉTICOS.....	114
4.3.1 Estudo e Seleção dos Parâmetros do Algoritmo Genético.....	114
4.3.2 Testes para Maximização da Eficiência Global de Separação.....	123
4.3.3 Testes para Minimização dos Custos do Processo.....	135
5 CONCLUSÕES	145
6 SUGESTÕES	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
APÊNDICES	156
APÊNDICE A – APLICAÇÃO PRELIMINAR DO BALANÇO DE MASSA NA CONSTRUÇÃO DE SISTEMA DE SEPARAÇÃO EM CASCATA	156
APÊNDICE B – CÁLCULO DO CUSTO ENERGÉTICO ANUAL DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO CONVENCIONAL	172
APÊNDICE C - QUADROS DE RESULTADOS DOS TESTES DE MAXIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA GLOBAL DE SEPARAÇÃO	174
APÊNDICE D - QUADROS DE RESULTADOS DOS TESTES DE MINIMIZAÇÃO DO CUSTO DE SSM EM CASCATA.....	197

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de funcionamento do Algoritmo Genético.....	26
Figura 2: Diagrama de fase pressão-temperatura para o dióxido de carbono.....	35
Figura 3: Unidade básica de extração com CO ₂ supercrítico (V ₁ , V ₂ e V ₃ : válvula; TC ₁ e TC ₂ : trocador de calor).	37
Figura 4: Configuração em cascata de uma planta de extração multi-extratores.....	39
Figura 5a e 5b: Três diferentes sistemas de extração com fluido supercrítico e gráfico com o respectivo custo de energia (marco alemão por kg de lúpulo) destes sistema mais o convencional (E: extrator; A: separador; WT: trocador de calor; q: calor).	41
Figura 6: Processo geral de separação com membranas.	46
Figura 7: Filtração perpendicular e tangencial.....	50
Figura 8: Quadro comparativo entre processos clássicos de separação e processos com membranas em função das espécies a serem separadas.	53
Figura 9: Processo de osmose e osmose inversa.....	54
Figura 10: Sistemas de membranas em cascata, (a) sistema com três estágios e um compressor, com alimentação a alta pressão, (b) sistema com dois estágios e um compressor, com alimentação a baixa pressão, ambos para obtenção de um alto enriquecimento do componente mais permeável no permeado; (c) sistema com cinco estágios e dois compressores, com alimentação a alta pressão (b) sistema com dois estágios e dois compressores, com alimentação a baixa pressão, ambos para obtenção de um alto enriquecimento do componente menos permeável no retentado.....	58
Figura 11: Sistema de membranas em rede com dois, três e quatro estágios com custo mínimo anual para a separação da mistura binária CO ₂ /CH ₄ e obtenção de uma corrente de retentado de 98% de CH ₄	61
Figura 12: Planta geral de ultrafiltração contínua.	62
Figura 13: Estrutura molecular do <i>d</i> -limoneno.....	68
Figura 14: Unidade experimental: (1) cilindro de CO ₂ ; (3) compressor; (6) tanque pulmão; (10) extrator; (13) USM; (15, 21) separadores; (5, 12, 19) transdutores de pressão; (7) válvula de controle; (14, 20) regulador de pressão; (18, 22) medidor de fluxo; (23, 24) banhos termostáticos; (26) microcomputador; (2, 4, 8,9, 16, 17, 25, 27) válvulas micrométricas; (11) válvula globo.....	73

Figura 15: Unidade piloto de separação com membranas.....	74
Figura 16: Representação esquemática de um módulo de separação por membranas.....	80
Figura 17: Gráfico de Mollier para o CO ₂ (adaptado de ChemicalLogic Corporation, 2006).....	83
Figura 18: Representação esquemática de um módulo de separação com membranas.....	90
Figura 19: Representação esquemática de uma superestrutura de um processo de separação com membranas (com $n = 3, \dots, N-2$).....	93
Figura 20: Algoritmo computacional para a simulação do SSM em cascata.....	95
Figura 21: Representação esquemática da arquitetura obtida da decodificação do cromossomo.....	98
Figura 22a: Membrana modelo SG nova.....	104
Figura 23: Variação da pressão no retentado, no permeado, e ΔP em função do tempo durante a etapa de pressurização da USM com uma membrana modelo SG.....	105
Figura 24: Variações do fluxo permeado mássico de CO ₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-NA ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).....	106
Figura 25: Variações do fluxo mássico permeado de CO ₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-NB ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).....	107
Figura 26: Variações do fluxo mássico permeado de CO ₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-NC ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).....	107
Figura 27: Variações do fluxo mássico permeado de CO ₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-ND ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).....	108

Figura 28: Curva de concentração mássica de limoneno no CO ₂ supercrítico (pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).	110
Figura 29: Concentração de limoneno experimental e calculada para as correntes de retentado e permeado para a membrana SG-NA.	111
Figura 30: Concentração de limoneno real e calculada para as correntes de retentado e permeado para a membrana SG-NB.	112
Figura 31: Concentração de limoneno real e calculada para as correntes de retentado e permeado em função do tempo para a membrana SG-NC.	112
Figura 32: Gráfico de relação entre os valores normalizados reais e calculados da concentração mássica para as membranas SG-NA, NB e NC.	113
Figura 33: Resultados do estudo do parâmetro crossover com mutação nula para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_e = 20\%$; $P_m = 1\%$, $r_p = 0,95$).	115
Figura 34: Resultados do estudo do parâmetro mutação para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_e = 20\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).	117
Figura 35: Porcentagem de indivíduos inviáveis gerados em cada geração para diferentes valores do parâmetro mutação ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_e = 20\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).	118
Figura 36: Resultados do estudo da taxa de elitismo para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_m = 1\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).	119
Figura 37: Porcentagem de indivíduos inviáveis gerados em cada geração para diferentes valores da taxa de elitismo ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_m = 1\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).	120
Figura 38: Resultados do estudo do parâmetro de penalidade para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_m = 1\%$; $P_x = 80\%$, $P_e = 20\%$).	122
Figura 39: Gráfico da evolução do valor da função objetivo ao longo das gerações para as arquiteturas de n ^o 1 a 10.	124
Figura 40: Gráfico da concentração e fluxo mássico das correntes de alimentação, de permeado e de retentado do SSM em cascata para as arquiteturas de n ^o 1 a 10.	126

Figura 41: Gráfico da potência total de recompressão requerida para as arquiteturas de nº1 a 10 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).....	127
Figura 42: Gráfico da potência térmica de adição e remoção de calor requerida para as arquiteturas de nº1 a 10 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).....	129
Figura 43: Gráfico da área total de membrana obtida para as arquiteturas de nº1 a 10.	130
Figura 44: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº1 a 10.	130
Figura 45: Gráfico da concentração e fluxo mássico das correntes de alimentação, de permeado e de retentado do SSM em cascata para as arquiteturas de 11 a 15 encontradas.	133
Figura 46: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas nº11 a 15.	134
Figura 47: Gráfico do custo de penalidade em função da eficiência obtida.....	136
Figura 48: Gráfico da evolução do valor da função objetivo ao longo das gerações para as arquiteturas de nº16 a 20.	137
Figura 49: Gráfico da potência total de recompressão requerida para as arquiteturas de nº16 a 20 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).....	138
Figura 50: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº16 a 20 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).....	139
Figura 51: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº10, 16, 8 e 17.	140
Figura 52: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº21 a 24 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD), contendo os valores das eficiências, área de membrana e número de compressores....	142
Figura 53: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para a arquitetura de nº21 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD) considerando uma capacidade de processamento de 800 ton.ano^{-1} de limoneno.	144

Figura 54: Sistema proposto de membranas em cascata, denominado Arquitetura N° A1.....	157
Figura 55: Tela principal do software USM – FlowCalc com os resultados para a membrana SG-NA e Arquitetura N° A3.	158
Figura 56: Arquitetura N° A2, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A1.	160
Figura 57: Arquitetura N° A3, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A5 e RR5A2.	160
Figura 58: Arquitetura N° A4, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A2.	161
Figura 59: Arquitetura N° A5, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A1 e seis módulos.	163
Figura 60: Arquitetura N° A6, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1 e RR4A7 e sete módulos.	164
Figura 61: Arquitetura N° A7, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1, RR4A7 e RP7A3 e sete módulos.	165
Figura 62: Arquitetura N° A8, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1, RR4A7 e RP7A3 e oito módulos.	166
Figura 63: Arquitetura N° A9, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1, RR4A7, RP7A3 e RR8A2 e oito módulos.....	167
Figura 64: Gráfico da área total de membrana para as diferentes arquiteturas estudadas.....	169
Figura 65: Gráfico número total de compressores para as diferentes arquiteturas estudadas.....	169
Figura 66: Gráfico da concentração da corrente de permeado e de retentado final para as diferentes arquiteturas estudadas.	170
Figura 67: Gráfico da eficiência para as diferentes arquiteturas estudadas.....	170
Figura 68: Gráfico de Mollier para o CO ₂	172
Figura 69: Arquitetura número 1 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	174
Figura 70: Arquitetura número 2 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	175
Figura 71: Arquitetura número 3 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	177

Figura 72: Arquitetura número 4 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	178
Figura 73: Arquitetura número 5 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	180
Figura 74: Arquitetura número 6 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	181
Figura 75: Arquitetura número 7 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	183
Figura 76: Arquitetura número 8 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	184
Figura 77: Arquitetura número 9 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	186
Figura 78: Arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	187
Figura 79: Arquitetura número 11 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	189
Figura 80: Arquitetura número 12 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	190
Figura 81: Arquitetura número 13 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	192
Figura 82: Arquitetura número 14 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	193
Figura 83: Arquitetura número 15 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.....	195
Figura 84: Arquitetura número 16 obtida com a minimização do custo do sistema.	197
Figura 85: Arquitetura número 17 obtida com a minimização do custo do sistema.	198
Figura 86: Arquitetura número 18 obtida com a minimização do custo do sistema.	200
Figura 87: Arquitetura número 19 obtida com a minimização do custo do sistema.	201
Figura 88: Arquitetura número 20 obtida com a minimização do custo do sistema.	203
Figura 89: Arquitetura número 21 obtida com a minimização do custo do sistema.	204
Figura 90: Arquitetura número 22 obtida com a minimização do custo do sistema.	205
Figura 91: Arquitetura número 23 obtida com a minimização do custo do sistema.	206
Figura 92: Arquitetura número 24 obtida com a minimização do custo do sistema.	208

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Tipos de funções penalidades.....	14
Quadro 2: Tipos de representação dos cromossomos dos AGs.	21
Quadro 3: Exemplo de população de indivíduos gerados aleatoriamente.	21
Quadro 4: Avaliação do <i>fitness</i> da população da Quadro 3.	22
Quadro 5: Geração de uma nova população.....	23
Quadro 6: Propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos (FSC).	36
Quadro 7: Maturidade tecnológica dos processos de separação.....	45
Quadro 8: Mercado mundial de membranas*.....	48
Quadro 9: Vendas de processos de membranas para várias aplicações.....	48
Quadro 10: Processos de separação por membranas	52
Quadro 11: Exemplos de materiais utilizados na fabricação de membranas de osmose inversa, ultrafiltração e separação de gases	55
Quadro 12: Propriedades físicas e químicas do <i>d</i> -limoneno.	69
Quadro 13: Comparação entre a codificação binária e a codificação Gray.....	97
Quadro 14: Interpretação física dos parâmetros.	98
Quadro 15: Formulação matemática das restrições do problema.	100
Quadro 16: Fluxo mássico médio de CO ₂ supercrítico puro através das membrana.	105
Quadro 17: Parâmetros utilizados no algoritmo genético.....	114
Quadro 18: Parâmetros do Algoritmo Genético.....	123
Quadro 19: Valores das eficiências obtidas para as arquiteturas de nº1 a 10.	125
Quadro 20: Valores da função objetivo, do custo operacional e das penalizações da eficiência de recuperação do CO ₂ permeado e do limoneno retido para as arquiteturas de nº16 a 20.	137
Quadro 21: Valores das eficiências obtidas e da área de membrana para as arquiteturas de nº16 a 20.	138
Quadro 22: Valores das concentrações e fluxos mássicos das correntes de recuperação do CO ₂ permeado e limoneno retido para as arquiteturas de nº21 a 24.	143
Quadro 23: Eficiência global, de recuperação do CO ₂ permeado e do limoneno retido, para a Arquitetura N ^o A1.	159
Quadro 24: Concentrações das correntes para a Arquitetura N ^o A2, A3 e A4.	162

Quadro 25: Eficiência global e eficiências de recuperação do CO ₂ permeado e do limoneno retido, para as Arquiteturas N ^o A1, A2, A3 e A4.	163
Quadro 26: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N ^o A5	164
Quadro 27: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N ^o A6	165
Quadro 28: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N ^o A7	166
Quadro 29: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N ^o A8	167
Quadro 30: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N ^o A9	168
Quadro 31: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 1 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	174
Quadro 32: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 1 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	175
Quadro 33: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 2 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	176
Quadro 34: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 2 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	176
Quadro 35: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 3 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	177
Quadro 36: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 3 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	178
Quadro 37: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 4 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	179
Quadro 38: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 4 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	179
Quadro 39: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 5 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	180
Quadro 40: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 5 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	181
Quadro 41: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 6 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	182
Quadro 42: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 6 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	182
Quadro 43: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 7 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	183

Quadro 44: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 7 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	184
Quadro 45: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 8 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	185
Quadro 46: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 8 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	185
Quadro 47: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 9 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	186
Quadro 48: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 9 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	187
Quadro 49: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	188
Quadro 50: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	188
Quadro 51: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 11 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	189
Quadro 52: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 11 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	190
Quadro 53: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 12 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	191
Quadro 54: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 12 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	191
Quadro 55: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 13 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	192
Quadro 56: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	193
Quadro 57: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 14 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	194
Quadro 58: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 14 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	194
Quadro 59: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 15 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	195
Quadro 60: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 15 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.	196

Quadro 61: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 16 obtida com a minimização do custo do sistema.	197
Quadro 62: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 16 obtida com a minimização do custo do sistema.	198
Quadro 63: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 17 obtida com a minimização do custo do sistema.	199
Quadro 64: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 17 obtida com a minimização do custo do sistema.	199
Quadro 65: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 18 obtida com a minimização do custo do sistema.	200
Quadro 66: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 18 obtida com a minimização do custo do sistema.	201
Quadro 67: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 19 obtida com a minimização do custo do sistema.	202
Quadro 68: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 19 obtida com a minimização do custo do sistema.	202
Quadro 69: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 20 obtida com a minimização do custo do sistema.	203
Quadro 70: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 20 obtida com a minimização do custo do sistema.	204
Quadro 71: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 21 obtida com a minimização do custo do sistema.	205
Quadro 72: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 21 obtida com a minimização do custo do sistema.	205
Quadro 73: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 22 obtida com a minimização do custo do sistema.	206
Quadro 74: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 22 obtida com a minimização do custo do sistema.	206
Quadro 75: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 23 obtida com a minimização do custo do sistema.	207
Quadro 76: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 23 obtida com a minimização do custo do sistema.	207
Quadro 77: N ^o da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 24 obtida com a minimização do custo do sistema.	208

Quadro 78: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 24 obtida com a minimização do custo do sistema.	209
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abreviaturas

AG	algoritmo genético
CO ₂	dióxido de carbono
PSCD	processo de separação convencional por despressurização
SSM	sistema de separação com membranas (adimensional)
USM	unidades de separação com membranas (adimensional)

Símbolos

A_{memb}	Área de membrana de uma USM (m ²)
A_T	Área total de membrana do sistema de separação (m ²)
C^{elet}	custo da energia elétrica (R\$.kW ⁻¹ .h ⁻¹)
C_{memb}	custo da membrana (R\$.m ⁻²)
C_{a0}	concentração de alimentação do sistema de separação (g _{óleo} .kg ⁻¹ CO ₂)
$C_{j,n}$	concentração de limoneno na corrente j do módulo n (g _{óleo} .kg ⁻¹ CO ₂)
C_p	Ponto crítico (adimensional)
E_{CO_2}	eficiência de recuperação do CO ₂ permeado (%)
$E_{\text{óleo}}$	eficiência de recuperação do limoneno (%)
E_{global}	eficiência global de separação (%)
F	vazão mássica (kg.h ⁻¹)
F_{a0}	vazão mássica de CO ₂ na alimentação do sistema de separação (kg _{CO₂} .h ⁻¹)
$F_{j,n}$	vazão mássica de CO ₂ na corrente j do módulo n (kg _{CO₂} .h ⁻¹)
f_{memb}	freqüência de trocas anuais das membranas (troca.ano ⁻¹)
IR	índice de retenção real
H	entalpia (kJ/kg)
H_P	entalpia à pressão P (kJ/kg)
$H_{P_f-P_i}^{\text{ISO}}$	entalpia para compressão isentrópica de uma pressão P_i para uma pressão P_f (kJ/kg)


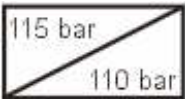

j	subíndice para designar as correntes, onde (adimensional): $j = a$ ou $j = 0 \Rightarrow$ corrente de alimentação $j = p$ ou $j = 1 \Rightarrow$ corrente de permeado $j = r$ ou $j = 2 \Rightarrow$ corrente de retentado
k1	peso do termo de penalização da eficiência de recuperação do CO ₂ permeado (R\$.h.kg _{CO₂} ⁻¹ .% ⁻¹)
k2	peso do termo de penalização da eficiência de recuperação do limoneno (R\$.h.kg _{CO₂} ⁻¹ .% ⁻¹)
M	número de USM que compõe um determinado módulo (adimensional)
m	subíndice para designar a USM, $m = 1, \dots, M$ (adimensional)
$m_{j,n \text{ CO}_2}$	massa de CO ₂ na corrente j do módulo n (kg _{CO₂})
$m_{j,n \text{ óleo}}$	massa de óleo na corrente j do módulo n (g _{óleo})
N	número máximo de módulos que constituem o sistema de separação (adimensional)
n	subíndice para designar o módulo, com $n = 1, \dots, N$ (adimensional)
N_{pop}	número de indivíduos que compõe a população (adimensional)
N_{ger}	número de gerações (adimensional)
p	subíndice para designar o módulo de origem de uma determinada corrente, com $p = 1, \dots, N$ (adimensional)
P_n	pressão do módulo n (bar)
P_c	pressão crítica (bar)
P_e	taxa de elitismo (%)
P_m	probabilidade de mutação (%)
P_x	probabilidade de <i>crossover</i> (%)
q	subíndice para designar o módulo de destino de uma determinada corrente, com $q = 1, \dots, N$ (adimensional)
$q_{\text{aquec } m \rightarrow n}$	potência de aquecimento do CO ₂ do ponto n a m (kW)
$q_{\text{comp } m \rightarrow n}$	potência de recompressão do CO ₂ do ponto n a m (kW)
$q_{\text{refrig } m \rightarrow n}$	potência de refrigeração do CO ₂ do ponto n a m (kW)
$q_{\text{comp } \text{reciclo}}^{\text{SSM}}$	potência de recompressão do CO ₂ do ponto n a m para as correntes de reciclo (kW)

$q_{\text{refrig reciclo}}^{\text{SSM}}$	potência de refrigeração do CO_2 do ponto n a m para as correntes de reciclo (kW)
$q_{\text{aquec}}^{\text{SSM}}$	potência total de aquecimento do CO_2 (kW)
$q_{\text{comp}}^{\text{SSM}}$	potência total de recompressão do CO_2 (kW)
$q_{\text{refrig}}^{\text{SSM}}$	potência total de refrigeração do CO_2 (kW)
Rf	razão de fluxo, entre o fluxo de retentado e permeado (adimensional)
r_p	parâmetro de penalização (adimensional)
Tc	temperatura crítica (adimensional)
U_{energ}	Custo energético anual de operação ($\text{R}\$.ano^{-1}$)
U_{memb}	custo anual com membranas ($\text{R}\$.ano^{-1}$)
U_{oper}	custo anual operacional: $U_{\text{energ}}+U_{\text{memb}}$ ($\text{R}\$.ano^{-1}$)
$V_{j,n,q}$	variável binária representando se uma corrente de reciclo sofre (1) ou não (0) pressurização (adimensional)
$XGen_n$	variável contendo o valor dos parâmetros codificados em cada gene de um cromossomo (adimensional)
$Z_{j,n,q}$	variável binária representando a existência (1) ou não (0) de uma determinada corrente (adimensional)

Letras Gregas

ΔP	diferencial de pressão transmembrana (bar)
η	eficiência mecânica do compressor

Símbolos Gráficos

	compressor
	módulo de separação com membranas
	válvula redutora de pressão

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve a relação entre energia e o meio ambiente e a busca por processos produtivos mais eficientes, econômicos e limpos. Dentro deste contexto, são apresentados as tecnologias de extração com dióxido de carbono supercrítico e de separação por membranas, assim como os benefícios que podem surgir quando utilizadas em conjunto, motivando a realização deste trabalho. Também são apresentados os objetivos, a importância e o ineditismo desta pesquisa em modelagem, simulação e otimização de uma unidade piloto de separação da mistura CO₂ supercrítico+limoneno com membranas de osmose inversa. Na sequência é apresentada uma visão geral da metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, e, por último, apresenta-se a organização dos vários capítulos desta tese.

1.1 ENERGIA E MEIO-AMBIENTE

Ao longo da história, a luta para sustentar a existência humana e criar melhores condições de vida sempre se orientou pela busca de fontes de energia. Até a Revolução Industrial, a sociedade humana cresceu utilizando-se de tecnologias simples para aproveitar os elementos naturais disponíveis. O surgimento no século XVIII da máquina a vapor, capaz de transformar calor em uma capacidade maior de produzir trabalho, transformou significativamente a organização social, criando outros modos de produção e níveis de consumo. Nos dois séculos seguintes, o uso maciço de fontes fósseis (petróleo e carvão, principalmente), como base da economia, imprimiu ritmo sem precedentes à exploração dos recursos naturais, acarretando novos problemas e estratégias geopolíticas (MATOZZO, 2002).

Numa análise histórica, vê-se que a relação do Homem com a Natureza desenvolveu-se num sentido utilitarista, em que os recursos naturais existem para ser explorados e usufruídos de modo a garantir as necessidades e o bem-estar do Homem. Nesta concepção, com relação à exploração de recursos energéticos, verifica-se uma completa desconsideração de limites naturais no esforço continuado para a manutenção do bem-estar do Homem. Assim, tanto as características das

fontes primárias quanto a quantidade de energia a ser gerada são pouco consideradas, de forma que se atenda a um apetite voraz por insumos energéticos. Como conseqüências, fontes não-renováveis são exploradas até sua exaustão e centrais elétricas de grande porte são construídas, gerando impactos sócioambientais e centralizando a geração, com consideráveis perdas na transmissão (KRÜGER *et al.*, 2002).

Todos os sistemas de energia comportam potenciais de melhoria e rendimento ou, ainda, permitem emprego inter-relacionado entre conversores e fontes diversas, dependendo das necessidades existentes. Todavia, mesmo com o surgimento de inovações técnicas, bruscas demandas de energia ou novas relações de trabalho, os sistemas energéticos não sofrem mudanças integrais. Assim, crescentemente, a capacidade de tolerância do planeta para suportar a exploração intensiva de suas fontes tem sido apontada como a principal motivação para buscar alternativas adequadas para atender às exigências de suprimento de energia (MATOZZO, 2002).

Atualmente o coeficiente de intensidade energética ($\text{kWh.US\$}^{-1}$ do PIB) brasileiro se situa na faixa de 0,64, enquanto o do Japão é de 0,27, o da Alemanha é de 0,32 e o dos EUA é de 0,53. Esta comparação demonstra que existe uma grande oportunidade no Brasil para tecnologias que aumentem a eficiência energética, tais como: iluminação, motores, redução de perdas, etc. e, mais do que isso, para reexaminar o perfil industrial (MOREIRA *et al.*, 1996).

O setor industrial aparece em destaque na corrida pela redução de custos e aumento da eficiência de seus processos. Motivado principalmente pela forte concorrência, consequência da globalização do comércio, e pela rígidas leis ambientais, que surgem como resposta ao desenfreado consumo dos recursos naturais. Porém, muitos dos tradicionais processos industriais estão próximos de atingir a maturidade tecnológica, já tendo praticamente esgotado as possibilidades de otimização. Além do mais, muitos destes apresentam limitações quanto à demanda energética e qualidade do produto final. O surgimento de novas tecnologias promete substituir alguns processos industriais, de forma mais econômica, eficiente e compacta. Neste panorama, destacam-se duas novas tecnologias: os processos de extração com dióxido de carbono supercrítico e de separação com membranas.

O aprimoramento e desenvolvimento de novas técnicas de otimização de processos e o grande avanço na velocidade de processamento dos computadores pessoais também vêm contribuindo para o aumento da eficiência dos processos industriais e para a redução do consumo de energia. Métodos baseados em *Simulated Annealing* e em Algoritmos Evolutivos, como Algoritmos Genéticos e Estratégias Evolutivas, vêm sendo cada vez mais aplicados, com sucesso, na resolução de problemas de programação inteira mista não-linear, característicos da otimização de processos industriais de grande complexidade.

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

A utilização industrial do dióxido de carbono supercrítico, como solvente na extração e fracionamento de produtos naturais, apresenta muitas vantagens em relação aos processos convencionais, pois sua seletividade e seu poder de solubilização podem ser ajustados através da pressão e da temperatura do processo. Além do mais, o CO₂ é atóxico, inerte, não inflamável e o soluto pode ser recuperado por despressurização do sistema. O custo deste processo ainda é um fator limitante para sua ampla aplicação industrial. Além do alto custo do investimento inicial, devido à robustez dos equipamentos requeridos para altas pressões, o custo energético do processo também pode ser alto se não for minimizada a perda de energia devido às constantes despressurizações (separação do soluto) e pressurização (recirculação) do solvente.

Vários estudos já foram realizados visando otimizar os processos industriais que utilizam CO₂ supercrítico, sendo propostos a utilização de extratores em cascata ou em paralelo, separadores em série, recuperação de energia com trocadores de calor, etc. Mais recentemente vem sendo pesquisada a utilização de membranas sintéticas acopladas a processos com CO₂ supercrítico, visando reduzir o gasto energético da etapa de separação.

Os processos de separação com membranas aparecem cada vez mais como uma opção para substituição de processos tradicionais de separação e fracionamento. Isto vem acontecendo como resultado dos grandes avanços nas técnicas de produção das membranas, que permitiram obter membranas com alto fluxo e alta seletividade, além de apresentarem boa resistência mecânica e química,

permitindo o seu emprego na separação de uma ampla gama de compostos de diferentes massas moleculares. Por não possuírem poros em sua fina pele filtrante, as membranas de osmose inversa são capazes de reter íons e moléculas de baixa massa molecular (< 500 Dalton), que estão normalmente envolvidas em processos com CO_2 supercrítico.

A utilização de processos de separação com membranas apresenta uma maior economia de energia, simplicidade de operação, maior seletividade e a vantagem da operação a temperaturas próximas da ambiente. Sua arquitetura modular permite fácil adequação às necessidades do processo. A eficiência deste processo irá depender da performance da membrana, das condições operacionais, do arranjo entre os vários módulos que constituem o processo e da utilização de correntes de reciclo.

O Laboratório de Controle de Processos, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, é um dos pioneiros no desenvolvimento de pesquisas referentes à utilização de membranas de osmose inversa para a separação de misturas de CO_2 supercrítico com compostos naturais, como o óleo essencial de noz moscada, de casca de laranja e de capim-limão. Bons resultados, quanto ao índice de retenção, já foram obtidos, porém, devido à utilização de um regime de fluxo perpendicular, o fluxo permeado foi prejudicado pela formação de uma camada de polarização de concentração. Com certeza, resultados ainda melhores deverão aparecer quando forem desenvolvidas membranas especificamente para este tipo de aplicação. De qualquer forma, muitas dúvidas ainda persistem quanto a viabilidade da utilização de membranas em meio supercrítico:

1. como será o comportamento da membrana se o sistema operar em escala piloto?
2. como construir um módulo de separação com membranas, em escala piloto, para que resista às altas pressões inerentes ao processo de extração com CO_2 supercrítico, permitindo operar com um regime de fluxo tangencial?
3. sabendo que na maioria dos casos, um único módulo não é capaz de realizar a separação desejada, como interligar vários módulos de forma a tornar o processo eficiente e/ou viável economicamente?

4. que tipo de estratégia de otimização deverá ser aplicada a este tipo de problema?
5. mesmo que um sistema de separação com membranas seja eficiente na separação da mistura CO₂ supercrítico/compostos naturais, os custos adicionais com equipamentos e membranas não inviabilizam sua utilização?

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia de otimização/busca por um sistema de separação com membranas em cascata acoplado ao processo de extração de compostos naturais com dióxido de carbono supercrítico, de forma a encontrar arquiteturas que sejam capazes de realizar a separação desejada com o máximo de eficiência e custo mínimo de operação.

1.3.2 Objetivos Específicos

Para o cumprimento do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

1. projetar e construir uma unidade, em escala piloto, de separação com membranas em meio supercrítico, capaz de operar em regime de fluxo tangencial;
2. testar a performance da unidade de separação com base em trabalhos anteriores (tipo de membrana, condições operacionais etc);
3. elaborar uma metodologia de simulação e otimização de sistemas de separação por membranas em cascata acoplados a processos de extração com CO₂ supercrítico;
4. realizar uma análise de custo energético do sistema de separação proposto e comparar com o processo convencional de extração com CO₂ supercrítico.

1.4 JUSTIFICATIVA, CONTRIBUIÇÃO E INEDITISMO DA PESQUISA

Embora os princípios de funcionamento dos processos de extração com dióxido de carbono supercrítico e de separação com membranas já fossem conhecidos há algum tempo, o seu desenvolvimento e possibilidades de aplicação industrial ocorreram somente a partir dos anos 70. Desde então, muito se avançou no que se refere às técnicas de construção, de operação e de otimização destes processos, permitindo o seu emprego em diversos setores. Porém, estes processos ainda possuem algumas limitações. Em especial, o processo de extração com CO₂ supercrítico ainda apresenta um custo energético elevado, que muitas vezes, inviabiliza a sua aplicação industrial. Ainda que este processo tenha sofrido várias otimizações, com o objetivo de reduzir o gasto energético, a etapa de separação da mistura soluto/solvente apresenta um grande potencial para que seja alcançada uma redução ainda maior da demanda energética do processo.

Como será detalhado posteriormente, a utilização de membranas sintéticas na etapa de separação do processo de extração com CO₂ supercrítico pode, entre outros benefícios, reduzir ainda mais o consumo de energia deste processo. Ainda são poucas as pesquisas referentes ao acoplamento de processos de separação com membranas a processos de extração com CO₂ supercrítico, mas os resultados obtidos projetam um futuro promissor para este acoplamento. Enquanto não são desenvolvidas membranas específicas para este tipo de aplicação, deverão ser testadas membranas comerciais que, embora resistam as severas condições de operação, podem apresentar uma retenção parcial do soluto que se deseja separar, além de fluxos reduzidos. De qualquer forma, a maioria dos processos de separação com membranas não é capaz de realizar a separação desejada com apenas um módulo de separação, devendo ser utilizadas estruturas com vários módulos interconectados em série e em paralelo. Até o presente momento, nenhum trabalho foi realizado com o objetivo de propor uma metodologia de otimização para encontrar arquiteturas, de sistemas de separação com membranas acoplados a processos de extração com CO₂ supercrítico, que sejam capazes de realizar a separação desejada com o máximo de eficiência e custo mínimo de operação.

O limoneno é um terpeno com peso molecular de 136,23 g mol⁻¹, é o principal constituinte do óleo obtido através da prensagem a frio da casca de cítricos e foi utilizado neste trabalho como óleo modelo, devido ao pequeno tamanho das

moléculas, por estar presente na grande maioria dos óleos essenciais e por ser facilmente solúvel em CO₂ nas condições de pressão e temperatura utilizadas (DÍAZ-MAROTO *et al.*, 2002; FRANCISCO e SIVIK, 2002). Outro ponto decisivo para a utilização do limoneno é o grande potencial de aplicação dos resultados obtidos neste trabalho aos novos processos de desterpenação de óleos essenciais cítricos com CO₂ supercrítico (GOTO *et al.* 1997; SATO *et al.* 1998; FILHO, 1999; BUDICH *et al.* 1999; SPINOSA *et al.*, 2000), e também ao fato de o Brasil ser o principal país produtor deste terpeno.

1.5 METODOLOGIA DE PESQUISA

A primeira etapa do trabalho consistiu no projeto e construção de uma unidade piloto de separação com membranas em meio supercrítico, a fim de testar membranas de osmose inversa operando com regime de fluxo tangencial. O limoneno, um composto natural existente na maioria dos óleos essenciais e de grande interesse comercial, foi utilizado como composto modelo para os experimento de extração com CO₂ supercrítico e separação com membranas. Para a simulação, análise e otimização do sistema de separação com membranas (SSM), foi desenvolvido um modelo matemático baseado em balanços de massa e nos dados experimentais. Também foi elaborada uma representação de superestrutura para o SSM em cascata, permitindo representar todas as possíveis arquiteturas deste sistema. Para a otimização do SSM em cascata, foi utilizado um método de otimização baseado em mecanismos de seleção natural e genética, os Algoritmos Genéticos (AGs). A superestrutura do SSM em cascata foi codificada nos cromossomos dos indivíduos, sendo estes avaliados de acordo com a eficiência e/ou custo energético do sistema. As restrições do problema foram tratadas através do método das penalidades. As arquiteturas do SSM em cascata, obtidas com a otimização, foram comparadas, em termos de custo energético, à etapa de separação de um processo de extração com CO₂ supercrítico convencional.

É importante deixar claro que a palavra “otimização” está sendo utilizada com um sentido mais amplo, pois a utilização de Algoritmos Genéticos como método de otimização implica que serão encontradas boas soluções para o problema, que não serão obrigatoriamente soluções ótimas.

1.6 ESTRUTURA DA TESE

A apresentação deste trabalho está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre otimização de processos, Algoritmos Genéticos, extração de produtos naturais com CO₂ supercrítico e seus aspectos técnicos e econômicos, processos de separação com membranas e seu acoplamento aos processos com CO₂ supercrítico. Por último, o limoneno é apresentado quanto as suas características físicas e químicas de interesse industrial. No capítulo 3 são descritos os equipamentos, os procedimentos experimentais e de cálculo, o modelo matemático proposto e a metodologia de simulação e otimização do sistema de separação com membranas em cascata. Os resultados obtidos e sua discussão são apresentados no capítulo 4, que traz os dados experimentais e as diferentes arquiteturas de membranas em cascata encontradas pelo método de otimização. As conclusões são apresentadas no capítulo 5 e o as sugestões para trabalhos futuros estão apresentadas no capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos e práticos dos diferentes processos e tecnologias utilizados neste trabalho. Na Seção 2.1 são introduzidos os fundamentos básicos das técnicas de otimização de processos, e, dentro deste tema, é apresentado na Seção 2.2, os Algoritmos Genéticos, como uma poderosa ferramenta de otimização de processos. As características e usos do CO₂ supercrítico na extração de produtos naturais são abordados na Seção 2.3, enquanto que os aspectos técnicos e econômicos, assim como os trabalhos já publicados sobre a otimização deste tipo de processo, são apresentados na Seção 2.4. Uma abordagem geral dos processos de separação com membranas sintéticas é apresentada na Seção 2.5, sendo apresentados sua classificação, características e aplicações, enquanto que na Seção 2.6 são apresentados diversos trabalhos sobre a otimização de processos de separação com membranas. Finalmente, na Seção 2.7, são apresentados e discutidos diversos trabalhos já realizados quanto ao acoplamento de processos de separação com membranas e processos envolvendo CO₂ supercrítico. Por último, o limoneno, utilizado neste trabalho, é descrito na Seção 2.8.

2.1 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

A globalização da economia e as rigorosas leis ambientais têm obrigado as indústrias dos mais diversos setores a aperfeiçoarem os seus processos, de forma a reduzir os custos de produção, colocar no mercado produtos mais baratos e competitivos, reduzir a emissão de poluentes e a produção de resíduos industriais. Uma das ferramentas de engenharia mais importante para a realização destes aperfeiçoamentos é a otimização de processos.

Modificações no projeto da unidade industrial e nas condições de operação podem ser implementadas para reduzir custos e respeitar restrições, com ênfase no aumento da eficiência e da lucratividade (HIMMELBLAU *et al.* 2001). Estas

modificações podem ser determinadas através do uso de métodos específicos de otimização de processos.

A evolução da vida no planeta terra é um dos melhores exemplos de otimização de processos, na luta pela sobrevivência apenas os mais adaptados e eficientes sobreviveram. Cada ser vivo precisou adaptar a própria existência para superar as dificuldades imposta pelo meio ambiente.

Os seres humanos tiram proveito desta adaptação natural, desenvolvendo novas tecnologias baseadas nas soluções encontradas por alguns seres vivos frente a problemas específicos, como por exemplo: a reprodução da pele de tubarão nas roupas dos nadadores para diminuir a resistência ao movimento na água; alguns sistemas de separação com membranas são baseados na seletividade das membranas celulares do nosso organismo; robôs são construídos de forma a imitar o movimento e o exoesqueleto de alguns insetos; a capacidade do cavalo de resistir ao veneno de cobras permitiu ao homem a produção do soro antiofídico; entre outros numerosos exemplos.

Porém esta evolução natural também se volta contra nós, como no caso da capacidade de mutação e adaptação das bactérias em resistir aos antibióticos produzidos pelo homem.

2.1.1 Conceitos Básicos

Do ponto de vista industrial, a otimização de processos tem o objetivo de promover melhorias econômicas e/ou técnicas/operacionais. Para alcançar estes objetivos é importante considerar dois componentes. O primeiro a ser considerado é o espaço de busca. Neste espaço, todas as possíveis soluções devem ser consideradas. O segundo é a função objetivo, a qual é uma função matemática que associa cada ponto dentro do espaço de soluções a um número real, possibilitando a avaliação de todos os membros do espaço de busca (RAVAGNANI *et al.* 2005).

Segundo Himmelblau *et al.* (2001), todo problema de otimização contém três categorias essenciais:

1. ao menos uma função objetivo a ser otimizada;
2. restrições de igualdade (equações);
3. restrições de desigualdade (inequações).

As categorias 2 e 3 constituem o modelo do processo ou equipamento, a categoria 1 é muitas vezes chamada de modelo econômico. Em uma otimização, busca-se encontrar uma solução que minimiza ou maximiza a função objetivo e que simultaneamente atenda às restrições, ou seja, a solução encontrada deve pertencer à região viável. Um exemplo geral de formulação matemática para um problema de otimização está apresentado abaixo (HIMMELBLAU *et al.*, 2001):

Minimizar:	$f(x)$	função objetivo
Sujeito a:	$h(x) = 0$	restrição de igualdade
	$g(x) \geq 0$	restrição de desigualdade

onde: x é um vetor de n variáveis (x_1, x_2, \dots, x_n), $h(x)$ é um vetor de equações de dimensão m_1 , e $g(x)$ é um vetor de inequações de dimensão m_2 . O número de total de restrições é $m = (m_1 + m_2)$.

Para que as condições ótimas sejam alcançadas, o sistema deve ter liberdade para manipular as variáveis de decisão, também denominadas variáveis de projeto ou variáveis independentes, isto é, algumas condições operacionais são modificadas de forma que o ponto ótimo viável seja alcançado.

2.1.1.1 Função Objetivo

A função objetivo ou critério de desempenho estabelece o alvo a ser alcançado. É uma função matemática cujo máximo ou mínimo se deseja determinar.

As funções objetivo podem ser desenvolvidas a partir de três tipos de critério:

1. critério estritamente econômico: maximização do lucro anual, minimização do custo anual, redução do tempo de retorno de investimento etc;
2. critério estritamente técnico/operacional: minimização do consumo de energia ou de matéria prima, maximização da produção, maximização da eficiência etc;
3. critério técnico-econômico: maximização da capacidade produtiva de um processo ao mesmo tempo em que se minimiza o custo operacional.

A determinação da função objetivo é uma tarefa complexa que requer grande conhecimento do processo/sistema a ser otimizado, a sua correta formulação é fundamental para o sucesso da otimização. A função objetivo pode ser classificada quanto à:

1. Continuidade

- 1.1 contínua: por exemplo, a vazão de alimentação ótima em um reator;
- 1.2 descontínua: por exemplo, o crescimento econômico de um país;
- 1.3 discreta: por exemplo, o diâmetro ótimo de uma tubulação comercial.

2. Modalidade

- 2.1 unimodal (o extremo local é também o global);
- 2.2 multimodal (existem vários extremos locais e um deles é o global).

3. Convexidade

- 3.1 convexa, a função objetivo é uma função convexa (tem um único mínimo);
- 3.2 côncava, a função objetivo é uma função côncava (tem um único máximo).

2.1.1.2 Restrições

As restrições são limites impostos ao sistema pelas condições do mundo real, impedindo que as variáveis de decisão assumam valores irrealis ou inviáveis, por exemplo:

1. capacidade máxima de processamento de um equipamento;
2. temperatura e pressão absolutas só podem assumir valores positivos;
3. os balanços de massa e energia de um processo devem ser obedecidos;
4. capacidade de absorção do mercado;
5. preço máximo de venda ou de compra.

As restrições podem ser de igualdade ou de desigualdade. O modelo matemático de um processo é uma restrição de igualdade.

No caso de problemas de programação não-linear, são utilizados alguns métodos para o tratamento das restrições (HIMMELBLAU *et al.*, 2001), como: método de penalização, método de *Barrier* e método de *Augmented Lagrangian*. O método de penalização é o mais popular (KALID, 2001; COELLO, 2002), devido principalmente à sua simplicidade e fácil implementação (DEB, 2000). Este método consiste basicamente em transformar um problema com restrições em uma sequência de problemas irrestritos através de uma função de penalização (HIMMELBLAU *et al.*, 2001; COELLO, 2002):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Minimizar: } f(x) \\ \text{Sujeito a: } h_j(x) = 0 \quad j = 1, \dots, m \\ \quad \quad \quad g_j(x) \geq 0 \quad j = m+1, \dots, p \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Minimizar: } P(f(x), g(x), h(x), r) \quad (2.1)$$

onde $P(f(x), g(x), h(x), r)$ é uma função de penalização, e r é um parâmetro positivo de penalização.

O método consiste, basicamente, em uma aproximação sucessiva da solução partindo-se de uma estimativa inicial $x^{(0)}$, que pode ou não ser um ponto viável, e de um certo valor para o parâmetro r . À medida que r diminui, isto é, a penalização por violar as restrições diminui, as soluções $x^{(k)}$ se aproximam do ponto ótimo x^* (KALID, 2001). A função penalidade pondera a influência das restrições na função objetivo,

isto é, são acrescentados termos, à função objetivo original, que dependem das restrições e do parâmetro de penalização. O termo penalizante pode assumir várias formas, algumas das quais podem ser observadas na Quadro 1.

Na otimização clássica, dois tipos de função de penalização são consideradas (COELLO, 2002): externas e internas. No caso de métodos externos, inicia-se com uma solução inviável e, a partir desta, move-se em direção à região viável. No caso do método interno, o termo de penalização é selecionado de tal forma que o seu valor seja pequeno para pontos distantes dos limites definidos pelas restrições, e tenda a infinito para pontos que se aproximam destes limites. Então, se a busca se iniciar a partir de um ponto viável, os pontos subseqüentes gerados estarão sempre dentro da região viável, pois os limites impostos pelas restrições agem como barreiras durante o processo de otimização.

Quadro 1: Tipos de funções penalidades

Tipo de Restrição	Função Penalidade	
	Denominação	Expressão
Igualdade	Penalidade Parabólica	$\Omega(h(x),r) = \frac{1}{r} \sum_{j=1}^m [h_j(x)]^2 \quad (2.2)$
Inequações	Barreira Infinita	$\Omega(g(x)) = 10^{20} \times \sum_{j \in J} g_j(x) \quad (2.3)$ onde J identifica o conjunto de restrições violadas, isto é, neste caso: $g_j(x) < 0 \forall j \in J$
Inequações	Penalidade Logarítmica	$\Omega(g(x),r) = -r \times \sum_{j=m+1}^p \ln \left[\langle g_j(x) \rangle \right]^2 \quad (2.4)$
Inequações	Penalidade Inversa	$\Omega(g(x),r) = r \times \frac{1}{\sum_{j=m+1}^p \langle g_j(x) \rangle^2} \quad (2.5)$
Inequações	Operador de Parênteses	$\Omega(g(x),r) = \frac{1}{r} \times \sum_{j=m+1}^p \langle g_j(x) \rangle^2 \quad (2.6)$
Equações e Inequações		$\Omega(h(x),g(x),r) = \frac{1}{r} \times \sum_{j=1}^m [h_j(x)]^2 + r \times \frac{1}{\sum_{j=m+1}^p \langle g_j(x) \rangle^2} \quad (2.7)$
Equações e Inequações		$\Omega(h(x),g(x),r) = \frac{1}{r} \times \sum_{j=1}^m [h_j(x)]^2 - r \times \sum_{j=m+1}^p \ln \left[\langle g_j(x) \rangle \right]^2 \quad (2.8)$
Equações e Inequações		$\Omega(h(x),g(x),r) = 10^{20} \times \sum_{j=1}^m h_j(x) + 10^{20} \times \sum_{j=m+1}^p g_j(x) \quad (2.9)$

Fonte: KALID, 2001.

2.1.1.3 Região Viável

A região viável é definida pelas variáveis de decisão, delimitada pelas restrições, em cujo interior ou na fronteira se localiza o máximo ou o mínimo da função objetivo. Também é denominada região de busca ou região de pesquisa.

O conjunto das restrições determina uma região onde o ponto ótimo deve estar contido, portanto a região viável deve ser um espaço não nulo.

2.1.1.4 Variáveis de Decisão

As variáveis de decisão, ou de projeto, ou independentes correspondem, em número, ao excesso de incógnitas em relação ao número de equações, ou seja, sua quantidade é igual ao número de graus de liberdade do sistema.

Se existe apenas uma única solução para o problema, nenhuma otimização é necessária e possível. Portanto, para ter condições de otimizar um processo o mesmo deve ter graus de liberdade maiores do que zero (HIMMELBLAU *et al.*, 2001).

As variáveis de decisão caracterizam os possíveis projetos ou condições operacionais do sistema e devem ter certa influência sobre a função objetivo. Se a função objetivo é pouco sensível a uma variável de decisão, é conveniente simplificar o problema, assumindo um valor fixo para essa variável.

2.1.1.5 Obstáculos à Otimização

Se a função objetivo e as restrições de um problema de otimização são “bem comportadas”, a otimização não apresentará grandes problemas. No caso particular em que a função objetivo e as restrições são lineares, tem-se um problema de Programação Linear que pode ser resolvido por vários métodos (algoritmos), como por exemplo, o Algoritmo Simplex. Entretanto, a maioria dos problemas de otimização é não-linear (HIMMELBLAU *et al.*, 2001).

Os problemas de otimização de processos apresentam, freqüentemente, uma ou mais das seguintes dificuldades:

1. indisponibilidade de dados ou de um modelo matemático confiável do sistema;
2. a função objetivo ou as funções de restrição podem ter um número finito de descontinuidades;
3. as variáveis de decisão não são variáveis contínuas, assumindo valores inteiros;
4. não-linearidade da função objetivo e das funções de restrição;
5. a função objetivo e as funções de restrição são definidas através de expressões que contém complicadas interações entre as variáveis de decisão. A interação impede a existência de um único ponto ótimo;
6. a função objetivo ou as funções de restrição tem comportamento “achatado” ou exponencial em algumas faixas de variação das variáveis de decisão. Isto significa que o problema é pouco ou extremamente sensível, respectivamente, a mudanças destas variáveis;
7. a função objetivo apresenta muitos extremos locais perto da região que contém o extremo global.

Um grande número de problemas de otimização de processos envolve variáveis que não são contínuas e assumem valores inteiros. Algumas variáveis de decisão podem ser binárias, “0” e “1”, representando a instalação ou não de um equipamento, outras variáveis podem ter valores inteiros, como o número de pratos em uma coluna de destilação, ou valores discretos, como os diâmetros de uma tubulação.

2.1.1.6 Problemas de Otimização com Variáveis Discretas

Himmelblau *et al.* (2001) classificaram os tipos de problemas que são encontrados quando da otimização de processos com variáveis discretas. O caso mais geral é a programação inteira mista (PIM), na qual a função objetivo depende de dois conjuntos de variáveis: um deles é um vetor de variáveis contínuas e, o outro, é um vetor de variáveis inteiras. Um problema envolvendo apenas variáveis

inteiras é classificado como um problema de programação inteira (PI). No caso especial das variáveis serem binárias, o problema é uma programação inteira binária (PIB). Muitos problemas de programação inteira mista apresentam uma função objetivo e restrições lineares, podendo ser solucionados por uma programação linear. Estes problemas são chamados de problemas de programação inteira mista linear (PIML). Problemas envolvendo variáveis discretas, nas quais algumas funções são não lineares, são chamados de problemas de programação inteira mista não linear (PIMNL).

O uso da PIMNL é inerente aos problemas de engenharia, quando se deseja otimizar simultaneamente a estrutura do sistema (variáveis discretas) e seus parâmetros operacionais (variáveis contínuas). Estes problemas requerem a solução de equações contendo funções lineares e não-lineares com variáveis contínuas e discretas.

A forma geral de uma PIMNL é (BUSSIECK e PRUESSNER, 2005):

$$\begin{aligned} &\text{minimizar} && f(x, y) \\ &\text{sujeito à} && h(x, y) = 0 \\ &&& g(x, y) \leq 0 \\ &&& x \in X \\ &&& y \in Y \text{ inteiro} \end{aligned}$$

A função $f(x, y)$ é uma função objetivo não-linear, $h(x, y)$ e $g(x, y)$ são funções lineares ou não-lineares de restrição de igualdade e desigualdade, respectivamente. As variáveis x e y são variáveis de decisão, onde y deve ser um valor inteiro. X e Y são restrições de limites máximos e mínimos das variáveis.

Problemas de PIMNL são precisamente difíceis de resolver (COSTA e OLIVEIRA, 2001), pois estes problemas combinam as dificuldades de suas subclasses: a natureza combinatória de problemas de PIM e a dificuldade de solucionar problemas não-convexos (e até convexos) de programação não-linear (PNL) (BUSSIECK e PRUESSNER, 2005). Os métodos convencionais de solução de problemas de PIMNL envolvem a dissociação de variáveis inteiras e binárias em variáveis contínuas e a solução do problema de PNL resultante utilizando técnicas baseadas em gradiente. Várias técnicas já foram desenvolvidas para este propósito, que incluem: enumeração de todos os possíveis valores inteiros, método de *Branch-*

and-Bound, Outer Approximation e Generalized Bender's Decomposition (HIMMELBLAU *et al.*, 2001).

Nos últimos anos, uma grande quantidade de trabalhos vem sendo publicada sobre aplicações de algoritmos evolucionários (Algoritmos Genéticos, Estratégias de Evolução, *Simulated Annealing*, etc) na resolução de problemas de PIMNL em várias aplicações da engenharia (GARRARD e FRAGA, 1998; COSTA e OLIVEIRA, 2001; CUS e BALIC, 2003; FAIRBAIRN *et al.*, 2004; RAVAGNANI *et al.*, 2005).

2.2 ALGORITMOS GENÉTICOS

2.2.1 Introdução

A solução de problemas com um alto grau de complexidade computacional têm sido um desafio constante. Problemas de natureza combinatória, cuja solução ótima é difícil de encontrar, são muito comuns na área de engenharia. Métodos tradicionais de otimização exata são caracterizados pela rigidez de seus modelos matemáticos, dificultando a representação de situações reais (RAVAGNANI *et al.*, 2005). A introdução de técnicas de otimização baseadas na Inteligência Artificial ou na Evolução Natural, associadas a técnicas tradicionais de otimização, reduzem o problema da rigidez.

Os Algoritmos Genéticos são um método relativamente novo em engenharia de processos. Eles não utilizam nenhuma informação de derivada, e como conseqüência, apresentam boas chances de escapar de mínimos locais. As suas aplicações em problemas práticos geralmente levam a um ótimo global, ou, ao menos, obtêm-se soluções mais satisfatórias do que aquelas obtidas por outros métodos.

Neste capítulo serão apresentados os algoritmos genéticos em sua definição. Também será feita uma comparação em relação aos métodos de otimização existentes e será apresentado um algoritmo genético simples utilizado neste trabalho.

2.2.2 Definição de Algoritmos Genéticos

Os Algoritmos Genéticos (AGs) foram descritos, originalmente, por Holland (1975) com o intuito de reproduzir e estudar o processo adaptativo dos sistemas naturais. São algoritmos de busca e otimização baseados em mecanismos de seleção natural e genética (GOLDBERG, 1989). Os AGs se baseiam na teoria de Charles Darwin, cujo princípio de seleção privilegia os indivíduos mais aptos com maior longevidade e, portanto, com maior probabilidade de reprodução. Indivíduos com mais descendentes têm mais chance de perpetuarem seus códigos genéticos nas próximas gerações. Tais códigos genéticos constituem a identidade de cada indivíduo e estão representados em cromossomos (PACHECO, 1999).

Estes princípios são imitados na construção de algoritmos computacionais que buscam uma melhor solução para um determinado problema, através da evolução de populações de soluções codificadas por meio de cromossomos artificiais (PACHECO, 1999). Os cromossomos são constituídos por “genes”, nos quais estão codificados os parâmetros do problema a ser otimizado. Estes parâmetros podem ser números reais, inteiros, ou até estruturas complexas de dados como árvores e gráficos (GARRARD e FRAGA, 1998). Estes cromossomos artificiais representam possíveis soluções do espaço de busca do problema e são submetidos a um processo evolucionário que envolve avaliação, seleção, recombinação sexual (*crossover*) e mutação. Após vários ciclos de evolução a população deverá conter indivíduos mais aptos, ou seja, seus códigos genéticos contêm melhores soluções para o problema.

A avaliação dos indivíduos é realizada através da medida de seu “*fitness*”. O *fitness* de um membro da população é a medida de quão bom ou útil é uma particular solução codificada em seu código genético. Na otimização, o *fitness* é freqüentemente o valor de uma função objetivo para determinados parâmetros ou pode ser a solução para um problema de programação linear ou não-linear (GARRARD e FRAGA, 1998).

Os princípios com os quais os AGs trabalham fazem deste uma excelente estratégia de busca e otimização capaz de resolver problemas complexos de otimização, como: problemas com diversos parâmetros ou características que precisam ser combinadas em busca de uma melhor solução; problemas com muitas

restrições ou condições que não podem ser representadas matematicamente; e problemas com grandes espaços de busca (PACHECO, 1999).

Os AGs são uma forma de busca randômica, mas não apenas, já que a seleção e a combinação das informações genéticas dos indivíduos são realizadas através de um processo estocástico. Este procedimento é radicalmente diferente dos métodos de otimização utilizados por outros algoritmos tradicionais, os quais tendem a ser de natureza mais determinística, como os métodos de gradiente (CUS e BALIC, 2003).

Existem várias vantagens no uso dos AGs (GARRARD e FRAGA, 1998; GOLDBERG, 1989):

1. são independentes do domínio do problema;
2. realizam uma busca global;
3. usam informações de saída (função objetivo) e não derivadas, assim, a função objetivo pode ser uma “caixa preta”;
4. usam regras probabilísticas para guiar a busca, e não determinísticas;
5. constituem-se em um método intuitivo;
6. são relativamente imunes à alta dimensionalidade, aos mínimos locais e a ruídos;
7. várias soluções estão disponíveis no final, já que o AG trabalha com uma população de possíveis soluções;
8. só necessitam de informação concernente à qualidade da solução produzida por cada conjunto de parâmetros;
9. trabalham com a codificação de um conjunto de parâmetros e não com os próprios parâmetros.

2.2.3 Algoritmo Genético Simples

Com a sua fundamentação na genética e na evolução de sistemas biológicos, pode-se imaginar que os AGs são bastante complexos no seu funcionamento. Na realidade, acontece exatamente o contrário (CUS e BALIC, 2003). Goldberg (1989) propôs um algoritmo genético simples, o *Simple Genetic Algorithm* (SGA), que utiliza codificação binária e envolve apenas mecanismos de cópia e combinação de *strings*, através da utilização de três operadores principais: seleção, *crossover* e mutação. A

simplicidade de operação e sua potencialidade são as duas principais atrações do SGA.

No SGA, uma população inicial de indivíduos é gerada, sendo que o código genético de cada indivíduo (cromossomo) é representado por uma *strings* de bits, onde cada bit é definido aleatoriamente. A representação das possíveis soluções do espaço de busca de um problema define a estrutura do cromossomo a ser manipulado pelo algoritmo. A representação do cromossomo depende do tipo de problema e do que, essencialmente, se deseja manipular geneticamente. Os principais tipos de representação estão apresentados na Quadro 2 (PACHECO, 1999).

Quadro 2: Tipos de representação dos cromossomos dos AGs.

Representação	Problemas
Binária	Numéricos, Inteiros
Números Reais	Numéricos
Permutação de Símbolos	Baseados em Ordem
Símbolos Repetidos	Agrupamento

A representação binária é simples, fácil de manipular os cromossomos através de operadores genéticos, fácil de ser transformada em inteiro ou real e, ainda, facilita a prova de alguns teoremas. Todavia, a representação por números reais (ponto flutuante) oferece melhor desempenho (PACHECO, 1999).

Na Quadro 3 está apresentada, através de representação binária, uma população de quatro indivíduos de cinco bits cada, onde cada bit foi definido pelo lançamento de uma moeda, sendo cara igual a um e coroa igual a zero.

Quadro 3: Exemplo de população de indivíduos gerados aleatoriamente.

Indivíduo	String
1	01101
2	11000
3	01000
4	10011

Cada *string* (indivíduo) será avaliada de acordo com a qualidade da solução para um determinado problema. Esta avaliação imita a medida natural de quão adaptado ao meio ambiente está um indivíduo. A avaliação é feita através de uma função que melhor representa o problema e tem por objetivo fornecer uma medida de aptidão de cada indivíduo na população corrente, que irá dirigir o processo de busca. A função de avaliação (função *fitness*) é para um AG o que o meio ambiente é para os seres humanos (PACHECO, 1999).

As funções de avaliação são específicas de cada problema e podem ser modificadas para incluir informação sobre a diversidade da população corrente, ou pode ser escalonada de forma a reduzir ou aumentar a diferença entre indivíduos mais ou menos adaptados (GARRARD e FRAGA, 1998).

Por exemplo, seja o problema encontrar o valor máximo da função $f(x)=x^2$, onde x é um número inteiro contido no intervalo $[0, 31]$ (pois estamos trabalhando com a população de *strings* de 5 bits da Quadro 3), podemos avaliar cada indivíduo conforme mostra a Quadro 4. O indivíduo número 2 é o mais apto (melhor solução para o problema), seguido pelos indivíduos 4, 1 e o 3.

Quadro 4: Avaliação do *fitness* da população da Quadro 3.

Indivíduo	String	x	<i>fitness</i> $f(x)=x^2$
1	01101	13	169
2	11000	24	576
3	01000	8	64
4	10011	19	361
Soma			1170
Média			292,5
Máximo			576

Depois de determinado o valor do *fitness* de cada indivíduo, inicia-se o processo de seleção daqueles indivíduos que serão copiados para a próxima geração. Copiar *strings* de acordo com o valor do *fitness* significa que *strings* com valores de *fitness* maiores têm maior probabilidade de contribuir com um ou mais descendentes na próxima geração. O operador de seleção utilizado no SGA é a

roleta, que atribui para cada indivíduo da população, uma probabilidade de seleção proporcional ao valor do seu *fitness*, isto é feito calculando-se o somatório do *fitness* de toda a população e efetuando-se uma normalização. A roleta só seleciona um indivíduo por vez, este operador deve ser aplicado um número de vezes igual ao número de indivíduos. Devido à natureza estocástica da roleta, os elementos mais adaptados da população nem sempre serão selecionados, no entanto, é mais provável que o sejam (CLAUMANN, 1999). No SGA é utilizada a amostragem estocástica com reposição, ou seja, os indivíduos de uma população podem ser selecionados mais de uma vez em uma geração. Na Quadro 5 está apresentado um exemplo dos indivíduos selecionados da população avaliada na Quadro 4.

Após a seleção dos indivíduos entra em ação o operador *crossover*, que funciona de forma semelhante ao encontrado na natureza. Quando duas *strings* são escolhidas para reprodução, o *crossover* irá escolher aleatoriamente qual parte do código de uma string que se misturará com o código de outra, ou seja, o *crossover* divide o código de duas *strings* e junta a parte de uma string com a parte de outra, formando duas novas *strings* (indivíduos filhos) que manterão características genéticas das *strings* paternas. No SGA é utilizado o *crossover* de ponto simples, que seleciona aleatoriamente apenas uma posição do código de uma string onde será realizada a troca de códigos. Com base nos indivíduos selecionados, é aplicado o operador de *crossover* e uma nova população é gerada, conforme mostra a Quadro 5.

Quadro 5: Geração de uma nova população.

Indivíduos selecionados	Ponto de <i>crossover</i>	String original	Nova população	x	<i>fitness</i> $f(x)=x^2$
2	3	110 00	11011	27	729
4	3	100 11	10000	16	256
2	4	1100 0	11001	25	625
1	4	0110 1	01100	12	144
				Soma	1754
				Média	438,5
				Máximo	729

Observa-se que em apenas uma geração, o valor máximo da função objetivo utilizada neste exemplo, $f(x)=x^2$, aumentou de 576 para 729 e seu valor médio aumentou de 292,5 para 438,5.

Após a criação de uma nova geração da população, o operador de mutação pode entrar em ação. Este operador tem a função de garantir uma inovação na população, trocando aleatoriamente informações no código genético, podendo gerar um novo indivíduo que tenha um valor do *fitness* melhor, ou pior, que as *strings* paternas. Este operador garante que novas partes do espaço de busca sejam exploradas (COSTA e OLIVEIRA, 2001). Geralmente utiliza-se uma baixa probabilidade de mutação (usualmente 1%), já que um valor alto pode destruir boas *strings* e degenerar o AG em uma busca meramente randômica (CUS e BALIC, 2003). Por exemplo, o segundo indivíduo da nova população (10000) da Quadro 5 poderia sofrer uma mutação no seu terceiro bit, alterando o valor deste bit de 0 para 1, obtendo-se uma nova *string* (10100) cujo valor de *fitness* seria igual a 400.

Existe também o operador de elitismo, que é utilizado em muitos casos para prevenir que um excelente indivíduo de uma certa população seja perdido devido ao caráter estocástico do método. Este operador repassa diretamente para a próxima geração um certo número dos melhores indivíduos da população atual, sem que estes sofram *crossover* ou mutação. Normalmente são repassados em torno de 5 a 10% da população.

Outro operador importante é o escalonamento, que tem por função manter a competição entre os indivíduos de uma população em níveis aceitáveis. Este operador impede que a diferença do *fitness* entre os indivíduos de uma população fique muito grande ou muito pequena. No primeiro caso podem aparecer superindivíduos que, por terem uma grande probabilidade de serem escolhidos pelo método da roleta, podem assumir uma significativa proporção da população em poucas gerações, o que pode levar a uma convergência prematura. No segundo caso, o *fitness* do pior, médio e do melhor indivíduo podem estar muito próximos, fazendo com que toda a população tenha a mesma probabilidade de passar suas informações às gerações futuras. Em ambos os casos, o escalonamento do *fitness* pode melhorar o desempenho do algoritmo genético.

Após a criação da nova população, com o uso dos operadores descritos, o algoritmo reinicia todo o processo de forma iterativa. Os novos indivíduos terão a sua função objetivo avaliada e os mais adaptados terão maior probabilidade de se

combinarem. Portanto, os filhos herdarão as características predominantes destas soluções na maior parte dos casos. A cada geração, novos indivíduos, que podem ou não conter melhores soluções que as anteriores, são criados. Desta forma, a população crescerá em direção ao ótimo, ou seja, aparecerão indivíduos cuja função *fitness* estará sendo maximizada. Quando a população parar de produzir indivíduos melhores que os da geração anterior, é dito que o algoritmo genético convergiu, e uma solução foi alcançada.

Em um AG vários parâmetros controlam o processo evolucionário (PACHECO, 1999):

1. Tamanho da população: número de pontos no espaço de busca sendo considerados em paralelo a cada ciclo;
2. Taxa de *crossover*: probabilidade de um indivíduo se combinar com o outro;
3. Taxa de mutação: probabilidade do conteúdo de uma posição/gene do cromossomo ser alterado;
4. Número de gerações: total de ciclos de evolução do AG;
5. Total de indivíduos: total de tentativas em um experimento (tamanho da população \times número de gerações).

Os dois últimos parâmetros são em geral utilizados como critério de parada de um AG. O funcionamento dos AGs pode ser descrito como um processo contínuo que repete ciclos de evolução controlados por um critério de parada, conforme apresentado no fluxograma da Figura 1 e que pode ser resumido na seguinte sequência de etapas:

1. Inicialização: uma população inicial, consistindo dos pontos do espaço de busca, é criada randomicamente;
2. Avaliação: cada cromossomo (*string*) da população é avaliado através da função objetivo (*fitness*);
3. Operadores genéticos: a busca é realizada com criação de uma nova população, baseada na população anterior, através da aplicação dos operadores genéticos;
4. Critério de parada: os passos 2 e 3 se repetem até que a população convirja ou um número específico de gerações seja atingido.

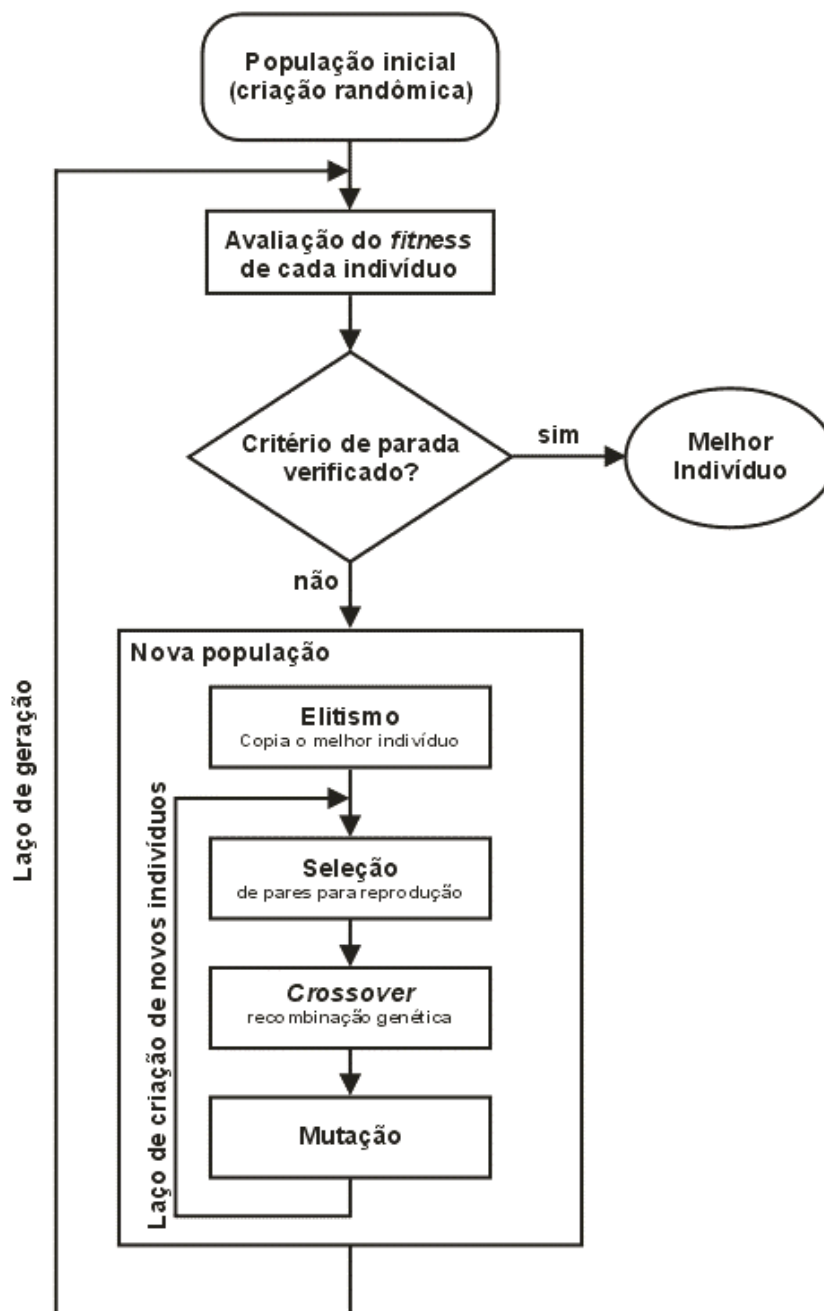


Figura 1: Fluxograma de funcionamento do Algoritmo Genético

2.2.4 Algoritmos Genéticos e as Restrições

Os Algoritmos Genéticos enfrentam dificuldades quando o problema de otimização possui restrições, isto é devido, principalmente, ao caráter estocástico de seus operadores genéticos, que podem gerar filhos (soluções) inviáveis mesmo a partir de pais (soluções) viáveis. Isto pode levar a uma população com um

excessivo número de soluções inviáveis, principalmente se a região viável for muito pequena em relação ao espaço de busca total.

A forma mais fácil de atacar o problema das restrições com Algoritmos Genéticos é a estratégia da rejeição (ou função letalidade) (KAMPEN *et al.*, 1996; COELLO, 2002; WU e LIN, 2004). Qualquer indivíduo inviável será rejeitado e não poderá participar do processo de reprodução. Além da simplicidade, este método também é computacionalmente eficiente, pois quando uma certa solução (indivíduo) viola uma restrição, o seu *fitness* recebe um valor nulo. Logo, nenhum outro cálculo é necessário para estimar o grau de inviabilidade desta solução (MICHALEWICZ *et al.*, 1996; COELLO, 2002). Porém, esta estratégia pode degradar a eficiência de busca do AG, já que bons genes existentes em indivíduos inviáveis serão automaticamente descartados, mesmo que sejam parte essencial do cromossomo que possuirá a solução ótima. Este método está limitado a problemas em que o espaço de busca viável é convexo e que constitui uma porção razoável de todo o espaço de busca (MICHALEWICZ *et al.*, 1996; COELLO, 2002). Outro problema surge quando a população inicial é constituída apenas por indivíduos inviáveis, o que faz com que o processo de busca fique estagnado, pois todos os indivíduos terão o mesmo *fitness* nulo (COELLO, 2002). Neste caso, seria mais interessante aperfeiçoar (corrigir) os indivíduos do que apenas rejeitá-los. Além do mais, muito freqüentemente o sistema poderá atingir o ponto ótimo se for possível “atravessar” uma região inviável (especialmente em espaços de busca viáveis não-convexos) (MICHALEWICZ *et al.*, 1996). Michalewicz *et al.* (1996) demonstraram que a utilização do método de rejeição é inferior aos métodos das penalidades que levam em consideração a distância em relação à região viável.

Outra metodologia de tratamento das restrições é através de funções reparadoras (KAMPEN *et al.*, 1996). Em muitos problemas de otimização combinatória, é relativamente mais fácil “reparar” um indivíduo inviável, tornando-o viável. Este método de reparação pode ser bastante eficiente nestes casos (COELLO, 2002). Uma função de reparação pode ser utilizada apenas para avaliação, ou pode ser, também, utilizada para substituir (com alguma probabilidade) o indivíduo original da população (MICHALEWICZ *et al.*, 1996). Quando uma solução inviável puder ser facilmente (ao menos a um baixo custo computacional) transformada em uma solução viável, algoritmos de reparação podem ser uma boa opção. Entretanto, isto não é sempre possível e, em alguns casos, os operadores

de reparação podem introduzir uma “má influência” importante na busca, danificando o processo evolucionário. Além do mais, este procedimento é dependente do tipo de problema de otimização, desde que um algoritmo específico de reparação deverá ser desenvolvido para cada problema em particular (COELLO, 2002). Este desenvolvimento é ainda mais difícil se as características do problema não forem totalmente compreendidas (KAMPEN *et al.*, 1996).

Os AGs geralmente utilizam o método da penalidade, em que uma função de penalização (discutida na Seção 2.1.1.2) é adicionada ao cálculo do *fitness* (MICHALEWICZ *et al.*, 1996; GOLDBERG, 1989; DEB, 2000; NANAKORN e MEESOMKLIN, 2001; COELLO, 2002; WU e LIN, 2004). Um valor deve ser escolhido para o peso desta penalidade em relação ao valor da função objetivo. Se este valor for muito pequeno o problema original de muitas soluções inviáveis permanece e se este valor for muito alto a busca tenderá a rejeitar pontos pouco inviáveis (se transformando em um método de rejeição), mesmo que estejam próximos da solução ótima (HIMMELBLAU *et al.*, 2001; GARRARD e FRAGA, 1998).

Quando aplicadas a métodos de otimização evolucionários, as funções de penalidade agrupam-se, basicamente, em duas categorias (COELLO, 2002):

1. Penalidade Estática: são métodos em que os fatores de penalidade não dependem do atual número de gerações, logo, permanecem constantes durante todo o processo evolutivo;
2. Penalidade Dinâmica: nesta categoria, é considerada qualquer função de penalidade na qual o número atual de gerações está envolvido no cálculo do fator de penalidade correspondente.

Alguns pesquisadores têm argumentado que as penalidades dinâmicas funcionam melhor do que as estáticas. Entretanto, é difícil derivar uma boa função de penalidade dinâmica na prática, assim como também é difícil produzir bons fatores de penalidade para funções estáticas (COELLO, 2002). Funções de penalidade do tipo *Annealing*, Adaptativa, Co-evolucionárias, entre outras são muito bem discutidas por Coello (2002), sendo apresentadas suas formulações e suas vantagens e desvantagens.

Coello (2002) concluiu, a partir de seus estudos, que mesmo o uso de funções de letalidade podem ser suficientes para algumas aplicações, caso não se

conheça nada sobre o problema. Entretanto, este pesquisador sugere que os iniciantes no uso de processos evolucionários utilizem, desde o princípio, os métodos baseados em funções de penalidades, pois são de fácil implementação e também bastante eficientes.

O método de penalização mais utilizado em algoritmos evolucionários é da penalidade externa (COELLO, 2002; WU e LIN, 2004). O motivo pelo qual a maioria dos pesquisadores prefere utilizar este método é a não necessidade de se iniciar a busca a partir de uma solução viável. Este requisito (uma solução viável inicial) é a principal desvantagem do método de penalidade interno (COELLO, 2002).

Várias pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de sofisticadas funções de penalidade específicas para o problema em estudo e para o algoritmo de otimização. Entretanto, o aspecto mais difícil do método das penalidades é encontrar os parâmetros de penalização apropriados necessários para guiar a busca em direção a ponto ótimo (DEB, 2000). Para escapar deste problema, Deb (2000) propôs uma função de penalidade (também utilizada por Costa e Oliveira, 2001), que não depende de nenhum parâmetro de penalização. A função *fitness* é definida (para um problema de minimização) conforme a Equação 2.10:

$$F(x) = \begin{cases} f(x) & \text{se } g(x) \leq 0 \text{ e } h(x) = 0 \\ f_{\text{máx}} + \left(\sum_{k=1}^p [\max\{0, g_k(x)\}] + \sum_{l=1}^m |h_l(x)| \right) & \text{senão} \end{cases} \quad (2.10)$$

O parâmetro $f_{\text{máx}}$ contém o valor da função objetivo da pior solução viável da população. O *fitness* de qualquer solução inviável resultará no somatório das restrições violadas mais o maior valor da função objetivo de todas as soluções viáveis. Logo, qualquer solução inviável terá um valor de *fitness* pior do que qualquer solução viável (COSTA e OLIVEIRA, 2001). Então, o *fitness* de uma solução inviável não depende somente da quantidade de restrições violadas, mas também das soluções da população corrente. Entretanto, o *fitness* de qualquer solução viável é sempre igual ao valor da função objetivo (DEB, 2000).

2.2.5 Aplicações dos Algoritmos Genéticos e Comparação com outros Métodos

Atualmente, os Algoritmos Genéticos são amplamente empregados na ciência e na engenharia como algoritmos adaptativos para a resolução de problemas práticos. Algumas classes de problemas são particularmente bem resolvidas com a utilização de AGs.

Especificamente na área de engenharia, os problemas de otimização envolvem freqüentemente a determinação de vários parâmetros operacionais para que seja atingido um objetivo específico (redução de custos, aumento da produtividade e da eficiência, etc). Estes problemas são em sua maioria formulados como problemas de programação inteira mista não-linear (COSTA e OLIVEIRA, 2001). Os métodos tradicionais para a resolução destes tipos de problemas incluem buscas baseadas em cálculos, programação dinâmica, busca randômica e métodos de gradiente, enquanto que métodos heurísticos mais modernos incluem redes neurais artificiais, aproximação por relaxamento de Lagrange e *simulated annealing* (CUS e BALIC, 2003).

Alguns destes métodos são eficazes em localizar uma solução ótima, mas eles são geralmente lentos na convergência, requerem muito tempo computacional além da necessidade de encontrar formas de simplificar o problema, como transformar variáveis discretas em variáveis contínuas. Outros métodos correm o risco de serem apanhados em ótimos locais, pois a movimentação de um ponto no espaço de decisão para outro ocorre usando alguma regra de transição para determinar o próximo ponto. Este método de ponto-a-ponto pode localizar falsos picos em espaços de busca multimodais. Já os algoritmos genéticos trabalham simultaneamente com uma rica base de dados de pontos (uma população de *strings*) escalando vários picos em paralelo. Logo a probabilidade de encontrar um pico falso é reduzida sobre os métodos de ponto-a-ponto. Os algoritmos genéticos iniciam com uma população de possíveis soluções (*strings*) geradas aleatoriamente e, em seguida, são geradas sucessivas populações através da troca de informações entre esses indivíduos.

Várias técnicas de busca requerem muita informação auxiliar para funcionarem bem. Por exemplo, técnicas de gradiente necessitam de derivadas para serem capazes de escalarem um pico. Já os algoritmos genéticos, para

realizar uma busca efetiva de estruturas melhores, necessitam apenas de valores da função objetivo associados com *strings* individuais. Esta característica faz dos algoritmos genéticos um método mais robusto do que vários esquemas de busca (GOLDBERG, 1989).

Contrariamente a vários métodos de otimização, os algoritmos genéticos utilizam regras de transição probabilísticas para guiar suas buscas. O uso da probabilidade pelos algoritmos genéticos não deve sugerir que sejam um método de busca aleatório, os algoritmos genéticos utilizam a escolha aleatória como ferramenta para guiar uma busca através de regiões no espaço com provável melhoria. Algoritmos genéticos freqüentemente fornecem excelentes resultados quando aplicados em complexos problemas de otimização, onde outros métodos não seriam aplicáveis ou insatisfatórios (BACK *et al.*, 1997).

Mazzucco *et al.* (1998) utilizaram algoritmos genéticos no ajuste de um controlador PID. A estratégia adotada para encontrar os parâmetros (K_c , T_i , T_d) ótimos para o controlador foi baseada na minimização da somatória do erro quadrático entre o *setpoint* e a saída do sistema. A aplicação de algoritmos genéticos para o ajuste do controlador PID provou ser muito eficiente, produzindo bons parâmetros. Considerando que as técnicas clássicas necessitam da resposta do sistema em malha aberta para projetar os parâmetros do controlador PID e que esta resposta permite que se modele o sistema, a aplicação de algoritmos genéticos sempre pode ser utilizada onde uma técnica clássica o seria.

Carlson (2000) utilizou algoritmos genéticos para ajustar os parâmetros de um modelo matemático do processo de extração de óleos essenciais com dióxido de carbono a altas pressões. A função objetivo utilizada pelo algoritmo genético foi baseada no erro quadrático de aproximação, não requerendo nenhum tratamento matemático ou conhecimento da natureza do problema. A utilização de AGs apresentou grande simplicidade matemática e facilidade de implementação.

Costa e Oliveira (2001) realizaram um interessante estudo sobre a utilização de algoritmos evolucionários, como Algoritmos Genéticos e Estratégia Evolucionária, para a solução de sete diferentes problemas de PIMNL, e compararam os resultados com aqueles obtidos por um método de solução baseada em técnicas tradicionais e chamado de algoritmo M-SIMPSA. Uma das vantagens na utilização de AGs foi executar a busca, baseada em uma gama de pontos, sendo necessário apenas conhecer os valores das funções objetivos, o que permitiu aos algoritmos

evolucionários lidar com problemas não-convexos sem cair em ótimos locais. O algoritmo M-SIMPISA necessitou, em média, de um maior número de avaliações da função objetivo, além de apresentar uma tendência a gerar soluções inviáveis para o problema.

A determinação dos parâmetros ótimos para a minimização do custo de produção de uma máquina automática de corte de peças, foi realizada por Cus e Balic (2003) utilizando algoritmos genéticos. Os parâmetros a serem otimizados foram a velocidade de corte, vazão mássica de alimentação e profundidade do corte. A função objetivo consistia da combinação ponderada de outras funções objetivos que incluíam o custo mínimo de produção da unidade, a maximização da produtividade e a maximização da lucratividade. Várias restrições deveriam ser respeitadas, como: a vida útil dos equipamentos, força do corte, temperatura, acabamento, etc. Os resultados obtidos com a utilização dos AGs foram bastante próximos da verdadeira solução ótima. A grande vantagem em relação aos outros métodos é a possibilidade de integração desta metodologia com sistemas inteligentes de manufatura.

Ravagnani *et al.* (2005) utilizaram Algoritmos Genéticos juntamente com análise *Pinch* para otimizar uma estrutura de trocadores de calor em rede. O objetivo do trabalho foi encontrar uma rede de trocadores de calor que apresentasse o menor consumo de energia, com um número mínimo de equipamentos de troca térmica e com um custo anual global mínimo, considerando uma etapa de otimização da diferença de temperatura mínima ($\Delta T_{\text{mín}}$). A metodologia proposta encontrou uma rede de trocadores de calor que apresentou um custo anual global 20% inferior ao encontrado por outros autores.

Fraga e Matias (1996) otimizaram uma unidade de destilação de misturas azeotrópicas ternárias utilizando Algoritmos Genéticos com processamento paralelo, além de encontrar os parâmetros operacionais ótimos, também se determinou a rede ótima de trocadores de calor da unidade.

Fairbairn *et al.* (2004) utilizaram AGs para otimizar a construção de estruturas de concreto. O critério de otimização foi a redução do custo total de construção, o que envolvia os custos das matérias-primas e de construção. A metodologia proposta foi aplicada na determinação dos principais parâmetros da fase de construção de uma pequena hidroelétrica, e os resultados indicaram que uma substancial economia pode ser obtida.

Uma metodologia para a otimização de redes de sistemas de transferência de massa (MEN – *mass exchange network*) utilizando Algoritmos Genéticos foi proposta por Garrard e Fraga (1998). A idéia principal é tratar qualquer sistema de transferência de massa e separação de espécies químicas como uma MEN. O potencial de uso desta representação encontra-se nas mais diversas situações como no preparo de correntes de alimentação, recuperação de produtos e minimização de resíduos do processo. A utilização de AGs para a otimização de MEN foi justificada pelos autores devido às várias desvantagens apresentadas pelos tradicionais métodos de otimização e relatadas por outros autores para este tipo de aplicação. A representação do problema levou em consideração as correntes de entrada, de saída e de reciclo, com as respectivas composições, fluxos, custos e restrições como fluxo máximo e composição mínima. O objetivo do trabalho foi identificar os pares de correntes e o número de trocadores de massa que proporcionem um custo anual mínimo do processo. O custo anual consistia em uma combinação do custo de capital baseado nas dimensões dos equipamentos e nos custos de operação, os quais dependem da taxa de utilização das correntes. A representação de uma superestrutura que incorporasse todas as possíveis soluções foi codificada no cromossomo dos indivíduos do AG. Um estudo preliminar mostrou que os melhores parâmetros do AG para resolução do problema eram: população de 50 indivíduos, elitismo de 25%, taxa de *crossover* de 75%, taxa de mutação de 10% e 200 gerações. A utilização desta metodologia proporcionou a obtenção de bons resultados, destacou-se a simplicidade do método, a eficiência e a consistência com que foi capaz de resolver problemas de otimização de sistema de transferência de massa, que são de natureza não linear e não convexa.

Marriot e Sørensen (2003) utilizaram Algoritmos Genéticos na otimização de um sistema de separação com membranas de pervaporação. Foram utilizados os seguintes parâmetros do AG: população de 50 até 150 indivíduos, cromossomo de tamanho variado, probabilidade de *crossover* de 75%, probabilidade de mutação de 20% e taxa de elitismo de 25%. Não foi relatado o tipo de codificação utilizado. Para que as soluções ótimas respeitassem os critérios de qualidade e produção, foi utilizado o método das penalidades. Bons resultados foram obtidos quanto a minimização do custo anual do processo. Os autores destacaram o potencial de utilização dos AGs como poderosa ferramenta de otimização de sistemas de

separação com membranas. Uma comparação com outros métodos convencionais de solução de problemas de PIMNL mostrou-se favorável ao uso de AGs.

2.3 EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COM CO₂ SUPERCRÍTICO

A tecnologia de fluidos supercríticos não é uma técnica nova, tendo sido demonstrada há mais de 100 anos. Entretanto, foi apenas a partir dos anos 70 que surgiram pesquisas significantes e o interesse industrial, com ênfase na qualidade do produto obtido, nas características funcionais dos compostos extraídos, na inexistência de resíduos de solvente e nas considerações ambientais. Aplicações comerciais do processo de extração de produtos naturais com CO₂ supercrítico surgiram em 1978 na Alemanha, com a descafeinização de café. Atualmente este processo e suas variantes também são empregados industrialmente na descafeinização de chá, extração de componentes amargos do lúpulo, extração de essências aromáticas e de pigmentos naturais, entre outros (KING e BOTT, 1993). A extração com CO₂ supercrítico encontra grande potencial de aplicação nos seguintes setores: agroalimentar, farmacêutico, químico e de meio-ambiente.

O CO₂ supercrítico é um solvente apolar, atóxico, não inflamável, quimicamente inerte e com temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) relativamente baixas (31,06°C e 73,8 bar respectivamente), o que proporciona a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza, já que não existe contaminação por solventes orgânicos e nem degradação dos compostos termolábeis. O estado físico do CO₂ pode ser descrito pelo diagrama de pressão e temperatura, apresentado na Figura 2, onde três curvas denominadas de sublimação, fusão e de ebulição, limitam três regiões correspondendo aos estados sólido, líquido e gasoso. A curva de ebulição termina no chamado ponto crítico, C_p. Após este ponto, está a chamada região supercrítica, onde as fases líquida e gasosa estão em equilíbrio, existindo uma “única fase” (CALAME e STEINER, 1982).

A interdependência do volume, temperatura e pressão são de vital importância para a extração com gases, já que as propriedades dos compostos supercríticos variam fortemente com as variáveis de estado, e estas variações são a base de várias aplicações (BRUNNER, 1994).

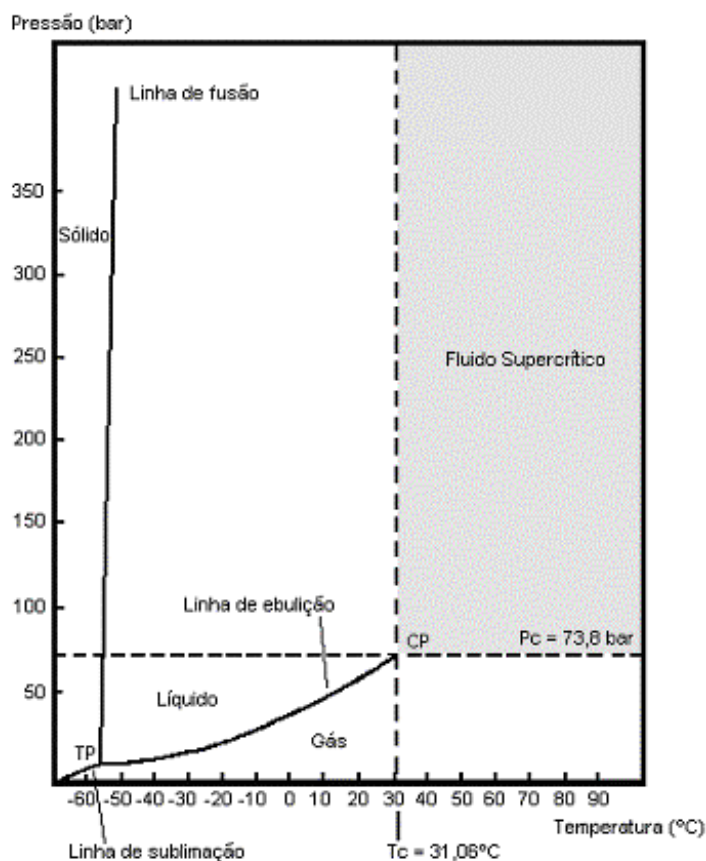


Figura 2: Diagrama de fase pressão-temperatura para o dióxido de carbono.

Fonte: Adaptado de Sanders (1993).

O balanço entre o poder de solubilização e a seletividade é, provavelmente, o fator mais importante a ser otimizado. Maiores massas específicas de CO_2 induzem a um maior poder de solubilização, porém, resultam em uma menor seletividade. O CO_2 supercrítico apresenta uma maior seletividade, pois sua massa específica pode variar de 0,2 a 0,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, enquanto que aquela do CO_2 líquido só varia entre 0,7 a 1,0 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (REVERCHON e TADDEO, 1995).

Na região supercrítica, o CO_2 possui a densidade de um líquido, a viscosidade de um gás, e a difusividade de, no mínimo, uma ordem de magnitude maior que a dos líquidos, resultando em uma característica superior de transferência de massa (MADRAS *et al.* 1994). Uma comparação por “ordem de magnitude” das propriedades físicas e de transporte de massa é apresentada na Quadro 6.

A extração com CO_2 supercrítico é preferível à extração com CO_2 líquido, pois as substâncias a serem extraídas estão muito mais solúveis, a taxa de extração é até 2,5 vezes mais alta (tendo em vista a maior difusividade no estado supercrítico)

(WILLIAMS, 1981). A solubilidade dos componentes do óleo essencial aumenta exponencialmente com a densidade do CO₂ na faixa de pressão entre 70 a 100 bar e temperatura de 40°C (STAHL e GERARD, 1985).

Quadro 6: Propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos (FSC).

Propriedade	Gás	FSC	Líquido
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,001	0,1-1	1
Viscosidade (cP)	0,01	0,1-0,01	1
Difusividade (cm ² .s ⁻¹)	0,1	0,001-0,0001	<0,00001

Fonte: Imison e Unthank (2002)

Díaz-Maroto *et al.* (2002) realizaram a extração com CO₂ supercrítico do óleo essencial de três ervas: orégano, manjeriço e hortelã. As condições de extração, pressão e temperatura, foram otimizadas de forma a maximizar a obtenção de substâncias voláteis, evitando-se a co-extração de substâncias indesejáveis, como ceras e compostos de alto peso molecular. A otimização foi realizada utilizando-se o orégano, testando-se massas específicas de CO₂ entre 0,25 e 0,90 g.mL⁻¹ e temperaturas entre 40 e 60°C. O rendimento ótimo de substâncias voláteis foi obtido com uma temperatura de 40°C e uma densidade do CO₂ de 0,72 g.mL⁻¹ (pressão: 120 bar). Estas mesmas condições de temperatura e pressão foram encontradas como sendo ótimas também para a extração de óleo essencial de capim-limão (CARLSON *et al.* 2001).

2.4 ASPECTOS TÉCNICOS E ECONÔMICOS DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO

2.4.1 Unidade Básica de Extração com CO₂ Supercrítico

Uma unidade básica de extração com CO₂ supercrítico é formada de acordo com o esquema apresentado na Figura 3. A partir de um reservatório de CO₂, o fluido é pressurizado até a pressão de extração do sistema através de uma bomba,

se o CO_2 estiver no estado líquido, ou por um compressor, se o CO_2 estiver no estado gasoso. Tendo sido levado a uma pressão superior a P_c , o fluido passa por um trocador de calor onde será atingida uma temperatura de extração superior a T_c . No estado supercrítico, o CO_2 passa por um vaso de pressão (extrator), onde entra em contato com o material a ser tratado, podendo ser sólido ou líquido. Após serem solubilizados, os solutos devem ser separados do CO_2 , o que é feito através de uma etapa de separação durante a qual o CO_2 é levado a condições de pressão e temperatura em que seu poder solvente é próximo de zero com referência ao soluto em questão. Para compostos muito solúveis em CO_2 , como é o caso de componentes de óleos essenciais, a precipitação ocorre dentro de um separador do tipo ciclone, onde o CO_2 é despressurizado até o estado gasoso. Devido ao grande diferencial de pressão e a mudança de estado do CO_2 que ocorrem após a válvula de expansão, é necessário o uso de um trocador de calor para que o CO_2 seja aquecido até a temperatura de separação. Após a purificação do extrato o CO_2 é, então, reciclado através de sua recompressão até a pressão de extração, necessitando novamente de um trocador de calor para colocá-lo à temperatura de extração.

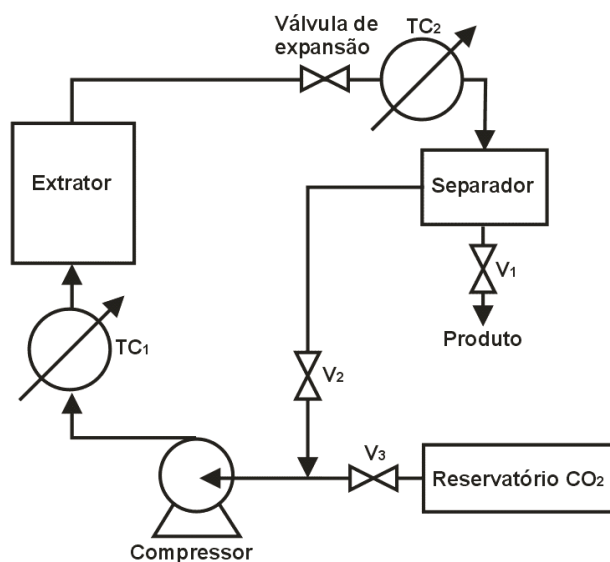


Figura 3: Unidade básica de extração com CO_2 supercrítico (V_1 , V_2 e V_3 : válvula; TC_1 e TC_2 : trocador de calor).

Quando o material a ser tratado é líquido, o processo de extração é geralmente contínuo, já que o sistema pode ser alimentado na pressão de trabalho

através de bomba. Mas quando o material é sólido, este deve ser carregado e descarregado dos extratores a pressão atmosférica após a extração. O maior desafio para este tipo de processo é construir plantas de alta pressão onde o produto possa ser admitido e descarregado com uma perda mínima de energia e o qual permita um modo de operação semicontínuo. Este modo de operação semicontínuo do processo de extração pode ser alcançado através da utilização de vários vasos de pressão nos estágios de extração e separação (KÖRNER, 1985). O desenvolvimento de novas tecnologias para abertura e fechamento rápido dos extratores, para alívio de pressão e para recuperação de CO₂ são fundamentais para aumentar a viabilidade econômica destes processos (EGGERS e SIEVERS, 1989).

2.4.2 Otimização da Energia Requerida

2.4.2.1 Extratores em Cascata

Uma configuração de vasos de pressão na forma de cascata de pressão permite uma utilização ótima da energia disponível com um mínimo de perda de pressão. Os compressores e bombas podem então ser dimensionados para compensar apenas perdas de pressão no processo e somente elevar a pressão do último estágio de compensação para a pressão de extração (KÖRNER 1985). O princípio da configuração em cascata de uma planta multi-extratores está apresentado na Figura 4. O maior aproveitamento de energia está na etapa de despressurização dos extratores, cuja descrição está apresentada na Seção 2.4.2.4. Também pode ser aproveitado o poder solvente do CO₂ que ainda não está saturado com o soluto, fazendo-o passar por outro extrator em série. Isto ocorre quando um extrator já está na etapa decrescente de extração, quando predomina uma resistência interna à transferência de massa, ou quando o tempo de residência do CO₂ dentro do extrator é reduzido (alto fluxo de solvente).

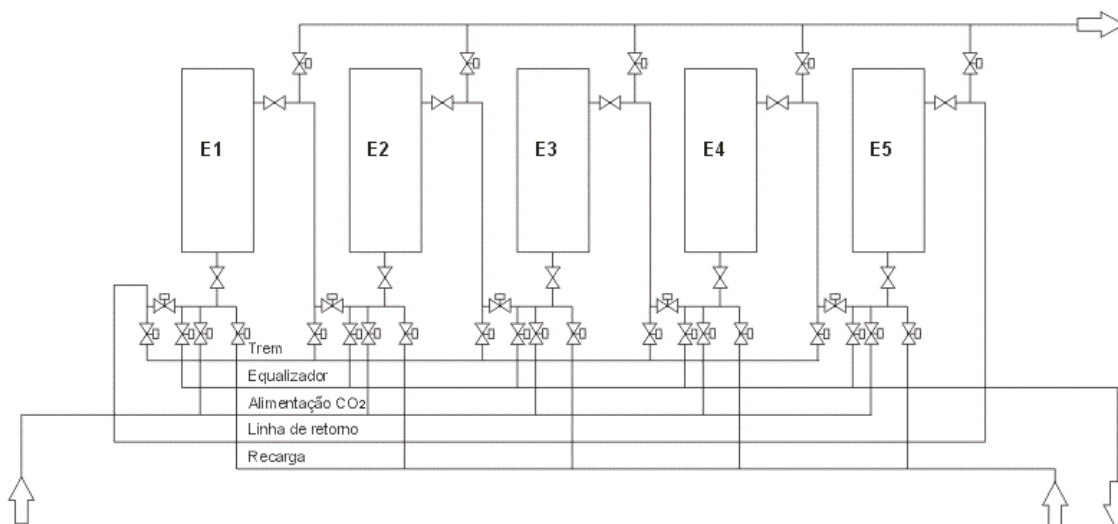


Figura 4: Configuração em cascata de uma planta de extração multi-extratores.
Fonte: Adaptado de Körner (1985).

Um aumento no número de vasos de pressão leva a um fluxo de CO_2 cada vez mais contínuo, pois os extratores operam em série. Assume-se que, com este aumento no número de extratores, o fluxo de CO_2 possa ser reduzido até que se obtenha uma taxa de CO_2 por massa de material carregado muito mais favorável, já que a capacidade de solvatação do CO_2 pode ser utilizada de forma mais eficiente (KÖRNER e BORK, 1992).

Körner e Bork (1992) realizaram uma análise econômica de uma planta comercial de extração de óleo de pimenta do reino com CO_2 supercrítico e concluíram que o menor custo de produção era obtido com uma configuração de três extratores. Os custos também foram reduzidos com o aumento da capacidade produtiva e do número de ciclos de operação.

Um estudo sobre a otimização do processo de extração de óleo de girassol com CO_2 supercrítico demonstrou que, para os parâmetros de processo utilizados, o uso de quatro extratores resultava no menor custo de produção (BRAVI *et al.* 2002).

Plantas com poucos extratores e sem esta configuração de cascata de pressão têm uma grande demanda energética, pois os vasos de pressão desconectados do processo para serem esvaziados e carregados, precisam ser novamente pressurizados para a pressão de extração antes que possam ser reconectados ao sistema.

2.4.2.2 Recuperação de Calor

As condições de pressão e temperatura utilizadas no processo de extração de produtos naturais com dióxido de carbono são muito variadas, sendo definidas para cada tipo de material a ser tratado e também para cada etapa do processo em particular. Ao longo deste processo, o solvente passa por grandes variações de pressão e conseqüentes mudanças do seu estado físico, fazendo com que o sistema seja equipado com trocadores de calor para, além de controlar a temperatura de trabalho do processo, repor e retirar o calor latente de vaporização e de condensação do CO₂.

Sievers e Eggers (1996) otimizaram a energia requerida para a extração de lúpulo com CO₂ supercrítico através do uso de trocadores de calor e de bombas de calor. Na Figura 5a estão apresentadas as três diferentes configurações das unidades de extração testadas. O sistema (A) não está representado na Figura 5a, pois consiste em um processo convencional de extração líquido/sólido. O sistema (B) não possui reaproveitamento de calor, apenas possui trocadores de calor necessários para o controle de temperatura do CO₂ nas diferentes etapas do processo de extração: WT1 para aquecer o solvente à temperatura de extração, WT2 para aquecer a mistura à temperatura de separação e o WT3 para condensar o solvente a ser repressurizado à pressão de extração. O sistema (C) está equipado com um conjunto de reaproveitamento de calor constituído de uma bomba de calor e de mais um trocador de calor junto aos trocadores de calor WT2 e WT3. No sistema (D), o conjunto de recuperação de calor do sistema (C) se estende ao trocador WT1, localizado após o compressor. Desta forma aproveita-se parte do calor retirado do CO₂ após a etapa de compressão para aquecer parte deste após a sua expansão.

Na Figura 5b é possível verificar que, com o sistema (D) proposto, é possível reduzir em três vezes os custos com energia em relação a um processo de extração com CO₂ sem reaproveitamento de calor (sistema B), colocando os custos de extração na mesma ordem de grandeza do processo convencional de extração com solventes orgânicos (sistema A).

É importante destacar que o sistema (D) proposto possibilita uma grande recuperação de energia térmica, principalmente na etapa de separação da mistura extrato/solvente, onde ocorre grande queda de pressão. Porém, para a recuperação e recirculação do CO₂, será utilizada uma certa quantidade de energia na forma de

trabalho de compressão. A utilização de um sistema de separação por membranas pode contribuir para a redução da queda de pressão e, conseqüentemente, para a redução do trabalho de compressão.

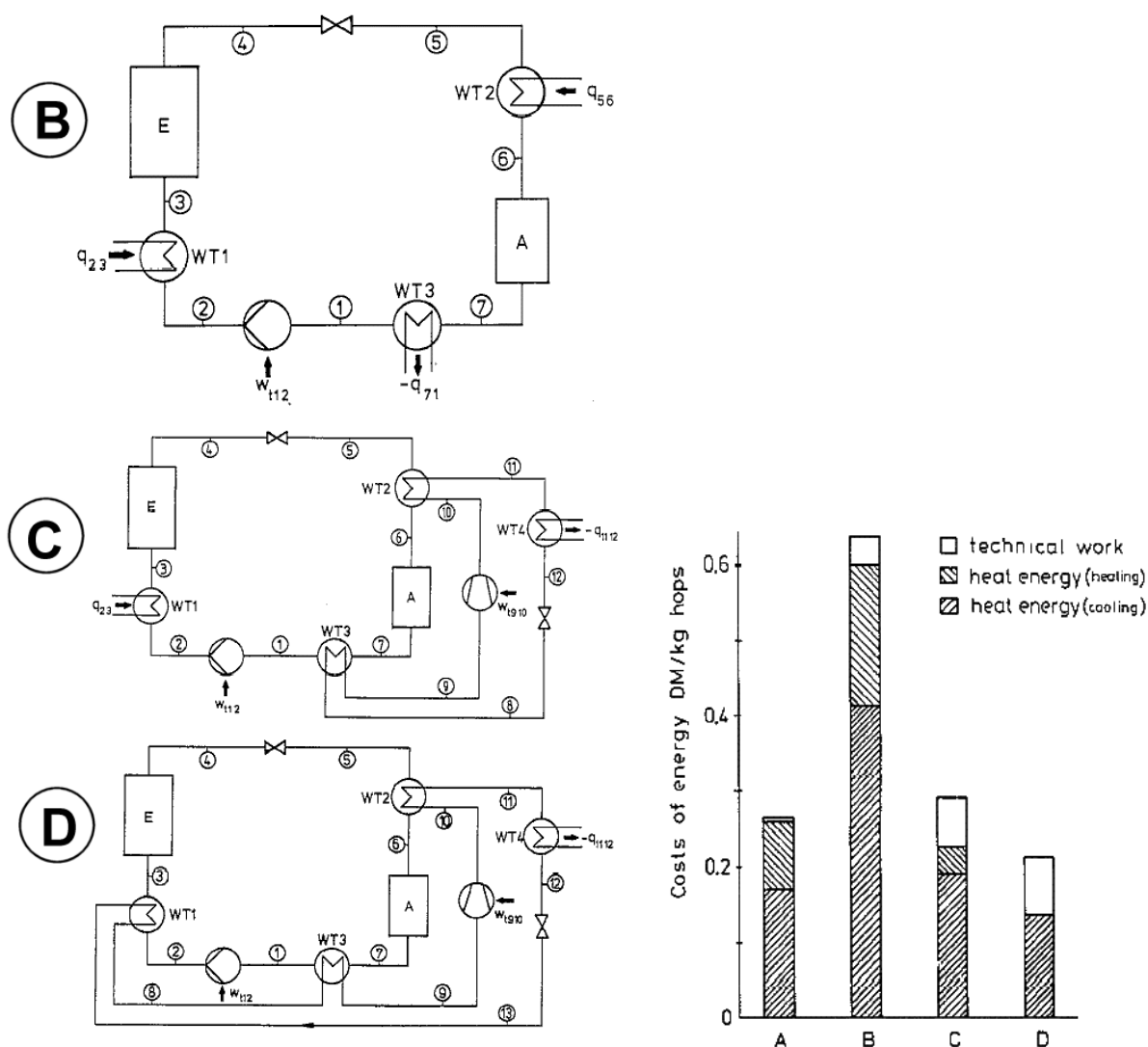


Figura 5a e 5b: Três diferentes sistemas de extração com fluido supercrítico e gráfico com o respectivo custo de energia (marco alemão por kg de lúpulo) destes sistemas mais o convencional (E: extrator; A: separador; WT: trocador de calor; q: calor).

Fonte: Sievers e Eggers (1996)

2.4.2.3 Etapa de Separação

Embora o CO₂ seja um gás relativamente barato (em relação a outros gases mais nobres) e abundante na natureza, não deve ser descartado como resíduo do processo, sendo necessário recirculá-lo, e o seu reaproveitamento, que ocorre logo após a última etapa de separação, requer uma grande quantidade de energia. Energia adicional é necessária caso a separação do extrato ocorra através da redução de pressão. Quanto maior a diferença entre a pressão de extração e a pressão de separação, que o compressor terá que sobrepujar, maior será o gasto de energia (EGGERS e SIEVERS, 1989).

Por isto que, em plantas comerciais, o objetivo é realizar a separação a uma pressão constante, utilizando-se a variação da temperatura, sistema de lavagem com água ou adsorção em carvão ativado, evitando-se assim, o alto gasto energético da repressurização. Porém, estas alternativas de separação também têm suas desvantagens, como ter que periodicamente reduzir a pressão para reativar o carvão.

A tecnologia de separação por membranas apresenta um grande potencial de aplicação na etapa de separação dos processos de extração com fluidos supercríticos, já que é possível realizar a separação com perda mínima da pressão de extração, proporcionando uma redução significativa da energia necessária no reaproveitamento do CO₂. O estudo da aplicação e otimização desta tecnologia é o foco principal deste trabalho e será abordado na Seção 2.6.

2.4.2.4 Etapa de Despressurização do Extrator

Após o término da extração é realizada uma etapa de despressurização do extrator, que leva o equipamento da pressão de trabalho até a pressão atmosférica, para que o mesmo possa ser descarregado e carregado novamente (no caso de materiais sólidos). O CO₂ será recuperado em três etapas (EGGERS e SIEVERS, 1989):

1. A redução de pressão do extrator é realizada por uma válvula que alivia a pressão para um reservatório de CO₂ ou para, no caso de extratores em

cascata de pressão, pressurizar inicialmente um extrator recém carregado com material. A redução de pressão ocorre, inicialmente, da pressão de extração do sistema até a pressão de equilíbrio de fase do CO₂, de, aproximadamente, 60 bar;

2. O CO₂ gasoso restante no extrator é recuperado através de um compressor com pressão de sucção decrescente e com compressão para a pressão de trabalho do reservatório, sendo o CO₂ gasoso condensado após a compressão;
3. Após atingir a pressão mais baixa possível de recuperação do compressor, entre 2 e 8 bar, a redução de pressão ocorre através da liberação do CO₂ para o ambiente.

Quanto menor a pressão de sucção do compressor na etapa 2, maior será o trabalho mecânico requerido pelo compressor para reciclar o CO₂. Uma análise de custo deve ser realizada para determinar a pressão mínima de reaproveitamento de CO₂, que será quando o custo energético da compressão for igual ou maior do que o custo do CO₂ evacuado para o ambiente.

Bravi *et al.* (2002) realizaram um estudo de otimização do processo de extração de óleo de girassol com CO₂ supercrítico. O sistema consistia em três extratores paralelos operando em regime de batelada, de forma a sempre haver um extrator em operação enquanto os outros dois eram despressurizados, alimentados e repressurizados. Foi utilizado um sistema de três estágios para a recuperação do CO₂ durante a etapa de despressurização dos extratores. Cada estágio é constituído por um vaso de pressão, sendo que o último estágio estará a uma pressão mais baixa e o primeiro estágio a uma pressão mais alta. Durante a fase de despressurização de um extrator, o conteúdo deste é descarregado no primeiro estágio, o qual está a uma pressão mais alta. À medida que a pressão do extrator diminui os próximos estágios são utilizados, até que o CO₂ restante do extrator seja eliminado para a atmosfera. O CO₂ é então repressurizado do estágio de menor pressão para o estágio de maior pressão e finalmente será utilizado para repressurizar o próximo extrator a entrar em atividade. A adoção deste sistema de recuperação e recompressão do CO₂ reduziu dramaticamente (de 6678 para 1820 kW) a demanda de energia desta etapa quando comparado ao tradicional sistema de estágio único.

2.4.3 Aspectos Econômicos

Apesar das várias vantagens da utilização de CO₂ supercrítico sobre os processos convencionais de extração, o alto custo de investimento envolvido neste processo ainda é um obstáculo para sua ampla utilização industrial. Uma análise econômica apurada é fundamental para a verificação da viabilidade dos processos de extração supercrítica ou próximo da região crítica.

Filho (1999) apresenta um resumo dos principais resultados obtidos por vários pesquisadores na avaliação de processos de extração próximo da região crítica, destacando-se:

1. Existe uma relação econômica entre o custo de operação e de capital por tonelada de produto, que diminui com o aumento da capacidade de produção da planta em direção a um valor limite;
2. O custo homem/hora sendo uma percentagem do custo total de operação, é alto para plantas com capacidade de produção baixa e diminui com o aumento da capacidade de produção da planta. O custo de capital e energia, sendo uma fração do custo total de produção, aumenta com a capacidade de produção da planta;
3. O custo de reposição do CO₂ representa uma contribuição significativa sobre o custo total de separação caso a capacidade de produção da planta seja grande;
4. Em plantas em que o produto é recuperado através da redução da pressão, a contribuição do custo do CO₂ reciclado, através da compressão, pode ser significativa sobre o custo total de separação, energia e capital.

O item número quatro, que se refere ao alto custo da etapa de separação, é a principal motivação para o acoplamento de sistemas de separação com membranas aos processos de extração com CO₂ supercrítico.

2.5 MEMBRANAS SINTÉTICAS

2.5.1 Processos de Separação

Os processos de separação desempenham um papel importante na indústria, incluindo a remoção de impurezas de matérias-primas, purificação de produtos, separação de correntes e remoção de contaminantes do ar e de águas residuais, etc. No geral, os processos de separação correspondem de 40 a 70%, tanto do custo capital como do custo de operação de uma indústria, e a sua correta aplicação pode reduzir significativamente os custos e aumentar os lucros (HUMPHREY E KELLER, 1997).

Quadro 7: Maturidade tecnológica dos processos de separação

Processo	Maturidade Tecnológica*	Maturidade do uso*
Destilação	87	87
Absorção a gás	81	76
Extração com solvente	73	65
Cristalização	64	62
Troca iônica	60	60
Adsorção: alimentação com gás	57	52
Adsorção: alimentação com líquido	50	40
Membranas: alimentação com gás	39	27
Membranas: alimentação com líquido	37	30
Cromatografia	30	22
Extração/absorção com fluído supercrítico	28	25
Membranas líquidas	13	13

*Valores de 100 representam que o respectivo processo alcançou a sua maturidade máxima.

Fonte: Humphrey e Keller (1997).

São vários os processos de separação existentes, como, por exemplo: destilação, filtração, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização, criogenia, cromatografia, membranas, entre outros. Muitos destes processos são

clássicos e já vêm sendo estudados há muitos anos, atingindo um certo nível de maturidade tecnológica, enquanto outros processos como a separação com membranas e a extração com fluido supercrítico, estudados neste trabalho, são processos ainda muito novos e cujas possibilidades de otimização e aplicação ainda estão sendo descobertas. No Quadro 7, estão apresentados os processos de separação e suas respectivas maturidades quanto ao desenvolvimento tecnológico e ao seu uso.

2.5.2 Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação por membranas são atualmente uma alternativa aos métodos clássicos de separação. “De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (HABERT *et al.*, 1997). Conseqüentemente, a composição do material que passa através da membrana (permeado) é diferente daquele que não consegue atravessá-la (retentado). Este processo é representado na Figura 6. Na grande maioria dos processos de separação com membranas uma diferença de pressão entre a corrente de alimentação e de permeado é que cria a força motriz para que ocorra a separação.

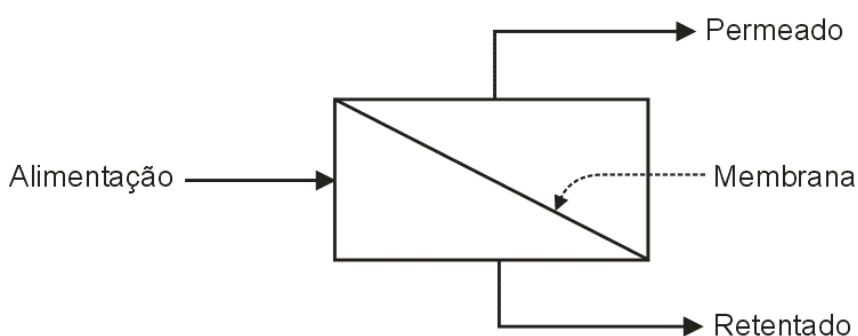


Figura 6: Processo geral de separação com membranas.

A filtração com membranas tornou-se popular no início dos anos 60 quando as membranas assimétricas¹ foram desenvolvidas. Antes disto, os processos com membranas eram dificilmente utilizados na indústria, pois fluxos muito baixos e baixa seletividade eram obtidos com grossas membranas, além da dificuldade em preparar membranas e em fornecer equipamentos de baixo custo. Mas desde o surgimento da primeira membrana assimétrica a tecnologia de membranas evoluiu enormemente. Isto pode ser visto na grande quantidade de pesquisas desenvolvidas na busca do tipo certo de membrana, no desenvolvimento de novos processos e nas melhores circunstâncias encontradas para cada processo de separação (BERG e SMOLDERS 1988).

A utilização comercial de sistemas de separação com membranas tem crescido a uma taxa de 8 a 10% ao ano, e o volume de vendas já ultrapassou o valor de US\$ 15 bilhões (STRATHMANN, 2001). Este crescimento, apresentado nas Quadros 8 e 9, é devido a vários fatores. Primeiramente, os sistemas de membranas estão substituindo um grande número de antigas tecnologias de separação. Embora as tecnologias de separação tenham a tendência de ser aplicações bastante específicas, os sistemas de separação com membranas (SSM) proporcionam custos menores, uma menor manutenção e uma maior flexibilidade do que as antigas tecnologias. Por exemplo, sistemas de membranas são freqüentemente menores em tamanho e mais modulares, sendo facilmente encaixados em estruturas de plantas já existentes, não necessitando novas construções, resultando em um menor investimento de capital e tempo de construção mais curto. Sistemas com membranas necessitam de menos energia e são mais econômicos de operar. Os custos com manutenção e operação podem ser reduzidos, pois os SSM possuem geralmente menos partes móveis e requerem um mínimo de atenção do operador. A característica de sistema modular oferece mais flexibilidade na hora de projetar e operar. Novas unidades podem ser adicionadas à medida que a capacidade precisa ser aumentada, ou seções podem ser ligadas ou desligadas dependendo da produção da planta (BOWMAN e WEBER, 1986).

Os SSM também podem aumentar a qualidade do produto final. Na concentração de alimentos, os sistemas de separação com membranas podem produzir um alimento com um melhor sabor porque eliminam a necessidade dos

¹ Não apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

atuais processos de evaporação nos quais o calor pode degradar os compostos que constituem o sabor do alimento.

Finalmente, as membranas podem executar separações muito difíceis que não eram possíveis com as tecnologias antigas. Na biotecnologia, por exemplo, vários processos clássicos de separação não podiam ser utilizados, pois as moléculas envolvidas são sensíveis ao calor.

Quadro 8: Mercado mundial de membranas*.

Processo	Milhões U.S.\$		
	1986	1991	1996
Microfiltração	550	885	1525
Ultrafiltração	120	230	530
Hemodiálise	500	500	510
Osmose inversa	350	500	100
Separação de gases	20	50	100
Eletrodiálise	70	105	150
Total	1610	2270	3865

*Os valores incluem as membranas, os módulos e equipamentos periféricos.

Fonte: Humphrey e Keller (1997).

Quadro 9: Vendas de processos de membranas para várias aplicações.

Segmento de mercado	Vendas 2000 Milhões de US\$	Crescimento %.ano ⁻¹
Hemodiálise/filtração	2.200	8
Oxigenação de sangue	350	2
Dessanilização de água	350	10
Purificação de águas residuais	400	10
Separação de Oxigênio/Nitrogênio	100	8
Processamento de alimentos	20	10
Indústria (bio)química	150	15
Indústria eletroquímica	150	8
Análise e diagnóstico	150	10
Outros	350	10
Total	4.400	>8

Fonte: Strathmann, 2001.

Em especial, a tecnologia de osmose inversa cresceu muito nos últimos anos. Vários tipos de membranas de osmose inversa estão disponíveis no mercado, levando a um crescimento de sua utilização em várias aplicações. A habilidade destas membranas em separar simultaneamente, ou seletivamente, solutos orgânicos ou inorgânicos, de sistemas aquosos, sem a ocorrência de mudança de fase, proporciona uma substancial economia de energia e flexibilidade no projeto de processos de separação (HO e SIRKAR, 1992).

Os processos de separação com membranas são variados e se estendem desde a separação de partículas relativamente grandes e visíveis a olho nu até a separação de moléculas ou íons de pesos moleculares menores do que 100 g.mol^{-1} . Para o primeiro caso existe uma grande variedade de filtros cuja tecnologia já está bem desenvolvida e faz parte do cenário da indústria química há vários anos. Porém, a tecnologia utilizada para a remoção de partículas com apenas alguns microns ou para separação em nível molecular é relativamente nova.

Os padrões de fluxo são bastante diferentes dependendo do tamanho das partículas a serem separadas. Para operações de filtração normal, o fluxo é perpendicular à superfície do filtro, chamado de *dead-end filtration*, e todo o fluxo capaz de permear atravessa o meio filtrante. Quanto mais fluido passa pelo filtro, mais material retido se acumula sobre a superfície do mesmo, formando uma torta de filtração, causando assim uma progressiva queda no fluxo até que atinja níveis muito baixos. Neste ponto o processo precisa ser interrompido, os sólidos removidos e então o processo é reiniciado.

Para separação molecular ou de partículas pequenas, o fluxo tangencial ou *crossflow filtration* é utilizado, onde o fluxo de alimentação flui paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente a mesma. Neste caso, nem todo o fluido que pode permear através da membrana o faz, as espécies que não permeiam são na sua maioria concentradas ao longo do fluxo de retentado, porém estas não se acumulam continuamente sobre a superfície da membrana, pois são constantemente arrastadas pela velocidade do fluxo de retentado, permitindo a operação em processo contínuo, sem interrupção para limpeza, como mostra a Figura 7.

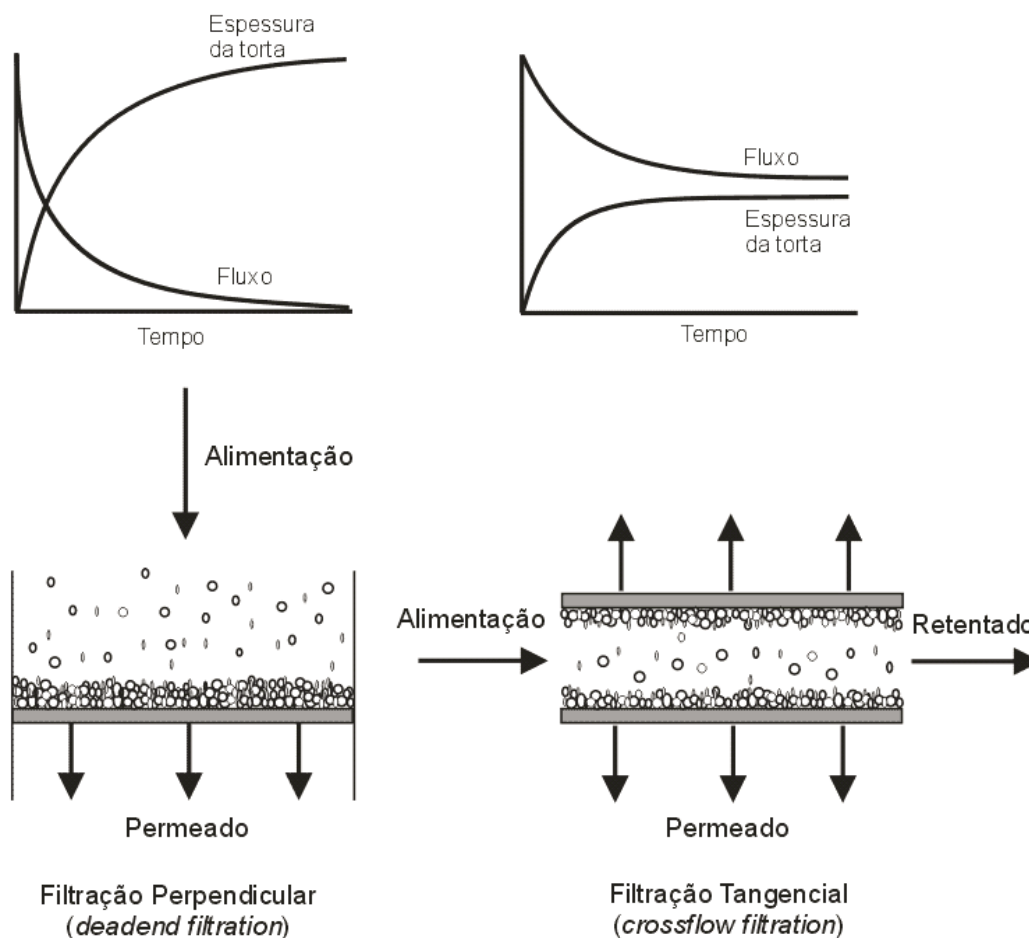


Figura 7: Filtração perpendicular e tangencial.

Além dos padrões de fluxos, as propriedades de transporte, como, permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva, são utilizadas como parâmetros característicos dos processos. A capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diferentes formas. Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do Coeficiente de Rejeição, definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação e sua concentração no permeado (HABERT *et al.* 1997). Outra forma de medir a capacidade seletiva da membrana é através do índice real de retenção (IR), sendo calculado como um menos a divisão entre a concentração da corrente de retentado e a concentração da corrente de permeado.

Dois importantes fenômenos influenciam diretamente nas características do fluxo de permeado e no índice de retenção, criando resistências adicionais à transferência de massa:

- **Polarização de concentração:** este fenômeno ocorre devido ao aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana, ficando maior do que a concentração do soluto no seio da solução, provocando um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Este fenômeno é reversível, a permeabilidade do solvente puro é recuperada após uma etapa de limpeza da membrana.
- **Fouling:** este fenômeno se caracteriza pela queda contínua total ou parcialmente irreversível do fluxo de permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos, além da polarização de concentração, devem estar presentes durante o processo, causando alterações na membrana. Este fenômeno transiente normalmente é acompanhado por um decréscimo na rejeição do soluto. Os principais fenômenos que constituem o *fouling* são: adsorção das moléculas do soluto na superfície da membrana e/ou no interior dos poros, entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão e o depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana.

2.5.3 Classificação dos Processos de Separação com Membranas

A classificação dos processos de separação com membranas é feita de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas. Isto pode ser observado na Quadro 10 e na Figura 8.

Quadro 10: Processos de separação por membranas

Processo	Força Motriz	Material retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração	Gradiente de pressão (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão, bactérias Massa molar >500.000g/mol	Água e sais dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização • Clarificação de vinhos e cervejas • Concentração de células • Oxigenação de sangue
Ultrafiltração	Gradiente de pressão (1 - 7 atm)	Colóides, Macromoléculas Massa molar > 5.000 g/mol	Água, sais solúveis de baixa massa molecular, açúcares	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de proteínas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração	Gradiente de pressão (5 - 20 atm)	Moléculas de massa molecular média entre 500 e 2.000 g/mol	Água, sais e moléculas de baixa massa molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de enzimas • Biorreatores a membrana
Osmose inversa	Gradiente de pressão (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas • Desmineralização de águas
Diálise	Gradiente de concentração	Moléculas de massa molecular maior que 5.000 g/mol	Íons e orgânicos de baixo peso molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Hemodiálise - Rim Artificial • Recuperação de NaOH
Eletrodialise	Gradiente de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de soluções salinas • Purificação de águas
Permeação de gases	Gradiente de pressão/ Gradiente de concentração	Gás menos permeável	Gás mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de hidrogênio • Separação CO₂/CH₄ • Fracionamento do Ar
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de álcoois • Eliminação de VOC da água

Fonte: adaptado de Habert *et al.* (1997).

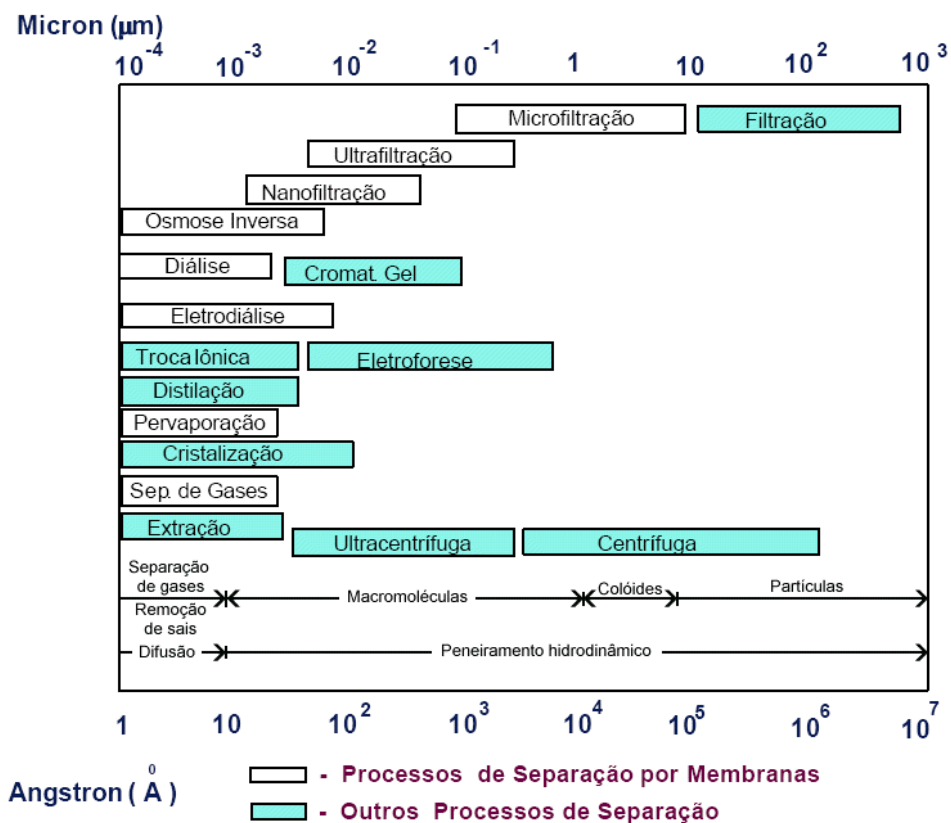


Figura 8: Quadro comparativo entre processos clássicos de separação e processos com membranas em função das espécies a serem separadas.

Fonte: adaptado de Habert *et al.* (1997).

2.5.4 Osmose Inversa

Osmose é um fenômeno natural no qual a água passa através de uma membrana semipermeável, movendo-se do lado de menor concentração para o lado de maior concentração de soluto até que o equilíbrio do potencial químico do solvente (água) seja restaurado. Para reverter o fluxo de água, é aplicada uma diferença de pressão contrária e maior do que a diferença de pressão osmótica e, conseqüentemente, a separação da água e dos solutos se torna possível, como ilustrado na Figura 9. Este fenômeno é chamado osmose inversa (HO e SIRKAR, 1992).

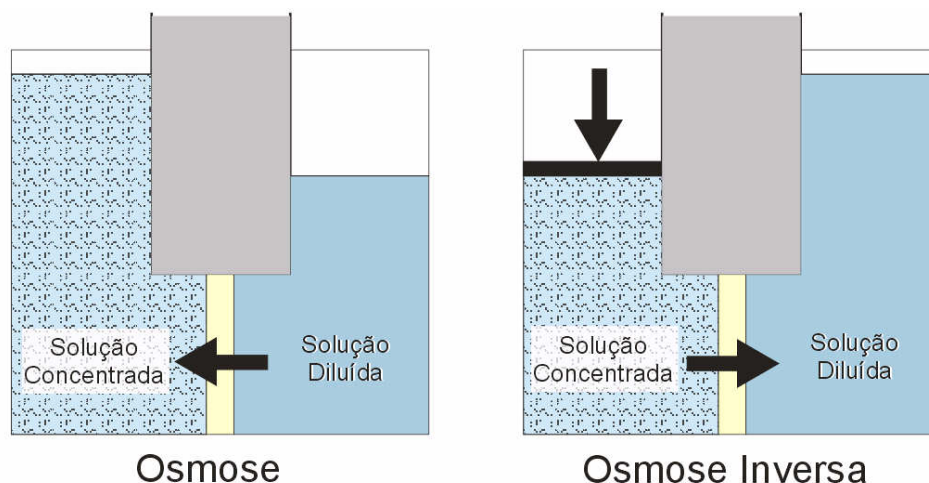


Figura 9: Processo de osmose e osmose inversa.

Osmose inversa é o menor nível de filtração disponível. Uma membrana de osmose inversa age como uma barreira para um fluxo, permitindo a passagem de uma espécie em particular (solvente) enquanto a outra espécie (solutos) é retida parcialmente ou completamente (HO e SIRKAR, 1992). As membranas de osmose inversa são anisotrópicas e possuem uma pele densa sem poros, permitindo a retenção de solutos de baixa massa molecular, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose (HABERT *et al.* 1997).

As principais variáveis para osmose inversa são: taxa de alimentação, concentração dos solutos, tipos de solutos, pressão transmembrana (ΔP), temperatura e pH, sendo que sua performance é analisada em termos de três parâmetros: índice de retenção, fluxo de solvente permeado e recuperação de solvente (HO e SIRKAR, 1992).

2.5.5 Generalidades sobre a Fabricação de Membranas

As membranas apresentam diferentes morfologias na sua fabricação, dependendo do tipo de aplicação a qual se destinam. As membranas podem ser classificadas em porosas ou densas. Esta última não possui poros aparentes na sua superfície filtrante, sendo que ambas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas possuem uma camada muito fina

(cerca de 1 μm de espessura), chamada de pele, sendo onde ocorre a queda de pressão e a separação das espécies químicas. Esta pele é suportada por uma estrutura porosa que fornece resistência mecânica sem, entretanto influenciar na separação ou no fluxo do permeado, e representa de 90-99% da espessura da membrana. Desta forma uma membrana pode ser fabricada espessa o bastante para suportar as forças de compressão e com uma camada filtrante muito fina que proporcione fluxos aceitáveis (HUMPHREY E KELLER, 1997).

As membranas podem ser preparadas a partir de materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos, sendo estes últimos os mais utilizados e disponíveis comercialmente. Existe uma grande variedade de polímeros que podem ser utilizados na fabricação de membranas, porém, comercialmente apenas alguns destes são utilizados mais freqüentemente para este objetivo, como apresentado na Quadro 11.

Quadro 11: Exemplos de materiais utilizados na fabricação de membranas de osmose inversa, ultrafiltração e separação de gases .

Polímeros

Derivados de celulose, incluindo acetatos, outros ésteres e nitratos*
 Celulose regenerada*
 Poliamidas aromáticas*
Polibenzimidazole e azolone
 Poliacrilonitrila
 Poliacrilonitrila e derivados
 Polisulfona*
Poli(dimethyl phenylene oxide)
 Poli(fluoreto de vinilideno)
 Poli(metil metacrilato)
*Polidimethylsiloxane**

Cerâmicos

Alumina*
 Zirconia

Metais

Paládio e ligas de paládio

*Materiais mais freqüentemente utilizados.

Fonte: Humphrey e Keller (1997).

As principais propriedades que determinam a performance de uma membrana e que influenciam na escolha do material e na técnica de fabricação são a alta seletividade e fluxo; boa resistência química, mecânica e térmica sob as condições de operação; pequena tendência a colmatagem e boa compatibilidade com o ambiente de operação; produção livre de defeitos e custo adequado (STRATHMANN, 2001).

Apesar de mais utilizadas e disponíveis comercialmente, as membranas poliméricas apresentam algumas desvantagens em relação às membranas de materiais não poliméricos. Além da menor resistência mecânica, as membranas feitas de materiais poliméricos apresentam temperaturas de transição vítrea (T_g) relativamente baixas, limitando a aplicação em processos cujas temperaturas de operação estejam acima da T_g do polímero. Outra desvantagem é o fenômeno de plasticização da membrana polimérica, que ocorre quando uma concentração de CO_2 é alta o bastante para aumentar os volumes livres e a mobilidade dos segmentos de um polímero (BOS *et al.* 1999), alterando os mecanismos de transporte, especialmente em membranas densas. A estrutura da matriz polimérica é modificada de tal forma que as cadeias poliméricas são separadas pelas moléculas penetrantes, a matriz fica frouxa e as cadeias poliméricas ficam mais flexíveis (WESSLING *et al.* 1991). Devido ao inchamento da matriz polimérica, o polímero perde sua habilidade de separação e perde a capacidade de discriminação das moléculas com base no tamanho e forma. Em outras palavras, o filme perde o seu mecanismo de peneiramento molecular (ISMAIL e LORNA 2002).

2.6 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS APLICADOS A SISTEMAS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Mesmo com os avanços e melhorias nas propriedades de permeabilidade e seletividade das membranas, em muitos casos um único estágio de membranas não é capaz de alcançar a separação desejada. Isto pode ocorrer quando: dois componentes da alimentação são desejados como produtos relativamente puros, quando a pureza desejada do permeado é alta ou quando a recuperação de ao menos um componente deve ser alta. Nestes casos vários estágios de membranas

com correntes de reciclo entre os mesmos devem ser utilizados (XU e AGRAWAL, 1996a).

Um grande número de aplicações comerciais de separação com membranas utilizam uma arquitetura em cascata envolvendo correntes de reciclo, permitindo assim um aumento no grau de separação que se deseja atingir. A forma como os diversos estágios serão organizados e o número de correntes de reciclo utilizadas vai depender de diversos fatores, tais como: o nível de purificação desejado para a corrente de permeado; de quanto se pretende concentrar a corrente de retentado, das propriedades seletivas e de permeabilidade da membrana; dos custos dos equipamentos e de energia. São de comum acordo que a área da membrana e o consumo de energia são fatores chave que determinam o custo de um processo de separação com membranas.

Nos processos de separação onde as membranas apresentam uma boa permeabilidade e seletividade, como é o caso da separação de gases, poucos estágios de membranas em cascata são utilizados, diminuindo assim os custos de processamento, pois irá diminuir o número e o custo com compressores e expansores. Mesmo que o consumo de energia tenda a aumentar com a diminuição do número de correntes de reciclo, a relação capital/energia geralmente favorece sistemas em cascata com poucos compressores de reciclo. A maioria dos processos comerciais de separação de gases não se permite utilizar mais do que um ou dois compressores (XU e AGRAWAL, 1996a).

Xu e Agrawal (1996a, 1996b) analisaram diferentes arquiteturas de sistemas de separação de misturas binárias de gases com membranas em cascata utilizando apenas um ou dois compressores. O objetivo principal foi encontrar uma arquitetura onde a perda de energia, devido às misturas das correntes de reciclo, fosse mínima, além de levar em consideração os custos relativos ao número de estágios, área de membrana e número de compressores. Para isto foram realizadas simulações de sistemas com dois até cinco estágios de membranas, para uma pressão de alimentação alta, ou baixa, quando então é necessário um compressor para colocar a corrente de alimentação na pressão de operação da membrana. Para cada caso variou-se a posição das correntes de alimentação e de reciclo entre os estágios. O modo de operação em contra corrente foi adotado. Dependendo das concentrações na alimentação e do grau de purificação desejado nas correntes de retentado e de permeado, uma determinada arquitetura é encontrada como sendo a mais eficiente.

Quando a corrente de alimentação está disponível a alta pressão e apenas um compressor é utilizado, cascatas utilizando três estágios de membranas apresentaram menor perda de energia devido à mistura das correntes, necessitando de menos energia e de uma menor área de membrana.

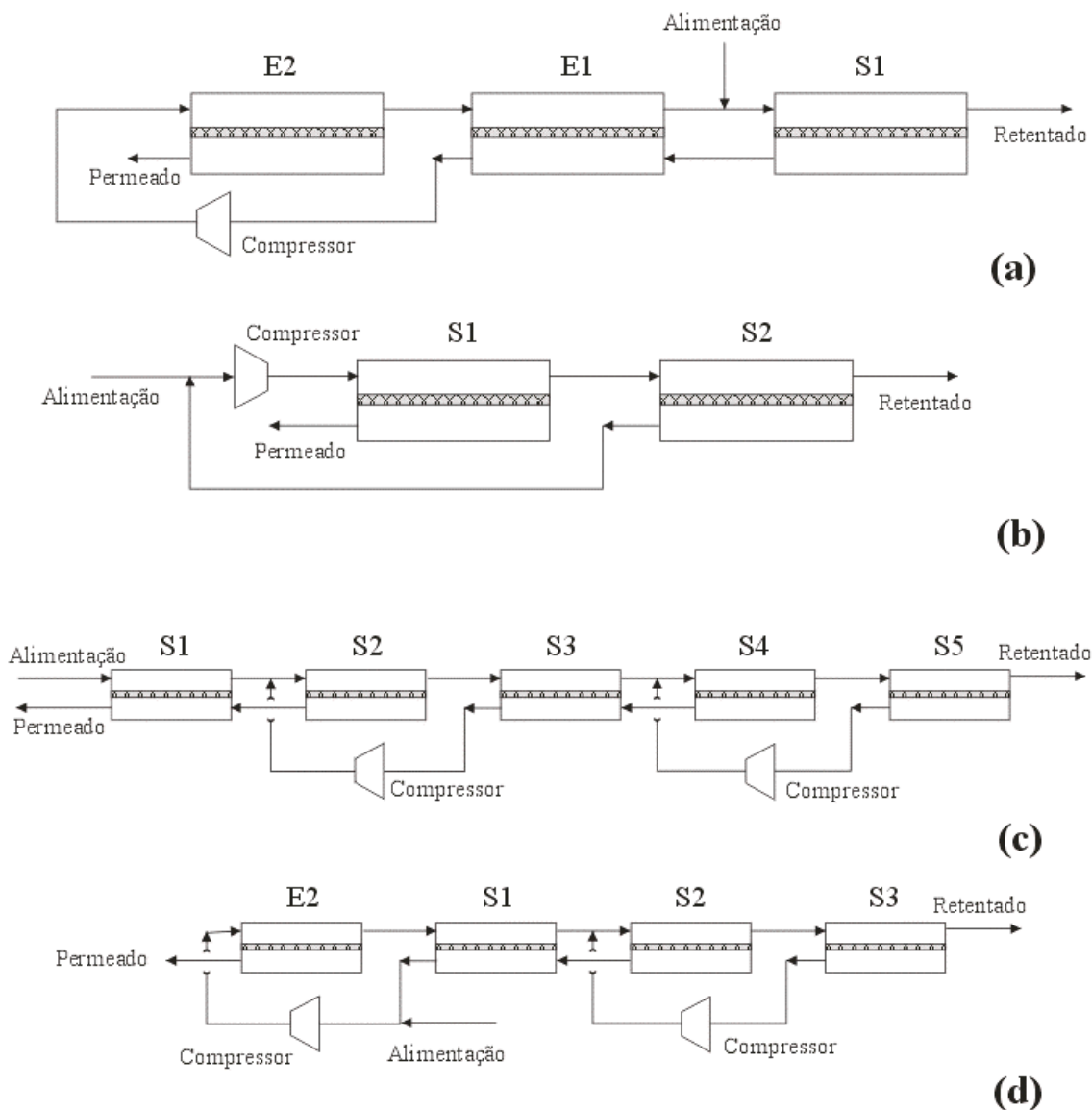


Figura 10: Sistemas de membranas em cascata, (a) sistema com três estágios e um compressor, com alimentação a alta pressão, (b) sistema com dois estágios e um compressor, com alimentação a baixa pressão, ambos para obtenção de um alto enriquecimento do componente mais permeável no permeado; (c) sistema com cinco estágios e dois compressores, com alimentação a alta pressão (b) sistema com dois estágios e dois compressores, com alimentação a baixa pressão, ambos para obtenção de um alto enriquecimento do componente menos permeável no retentado
Fonte: Xu e Agrawal (1996a, 1996b).

A Figura 10a apresenta uma arquitetura em cascata ideal para quando um alto enriquecimento do componente mais permeável é desejado no permeado. Para este mesmo caso, porém com uma alimentação a baixa pressão, a arquitetura ideal utiliza apenas dois estágios de membranas, conforme Figura 10b. O uso de um terceiro estágio não trouxe melhoria significativa que compensasse os gastos adicionais com equipamentos. Para aplicações onde se deseja de média a alta purificação dos produtos, os esquemas com alimentação a baixa pressão utilizando apenas um compressor são significativamente menos eficientes do que aqueles alimentados à alta pressão. Neste caso a economia de energia e a redução da área da membrana alcançados com o uso de um compressor para a alimentação compensam o custo de um compressor adicional. O uso de dois compressores em sistema de membranas em cascata com alimentação a baixa pressão pode ser economicamente mais vantajoso na maioria dos casos. Em condições de alimentação a alta pressão, a eficiência de sistemas com apenas um compressor pode ser bastante alta, entretanto, o uso de um compressor adicional pode aumentar significativamente a eficiência termodinâmica do processo. As Figuras 10c e 10d apresentam um sistema de membranas em cascata para obtenção de um alto enriquecimento do componente menos permeável no retentado, para sistemas com alimentação a alta e baixa pressão, respectivamente.

A otimização de sistemas de separação de misturas binárias de CO_2/CH_4 com membranas espirais em rede foi realizada por Qi e Henson (1998). Para isto, foi utilizado um modelo matemático simplificado de transporte, composto por um sistema de equações algébricas não lineares, para desenvolver uma estratégia de otimização de uma rede de membranas em espiral que permitisse a otimização simultânea tanto do sistema de membranas em rede como das condições de operação. Foi implementada uma superestrutura de membranas em rede que englobasse um número muito grande de possíveis configurações, permitindo assim a utilização de uma programação inteira mista não-linear para determinar o sistema de membranas em rede que minimiza a função objetivo, definida como sendo o custo total anual do processo. Foram realizadas simulações com dois, três e quatro estágios de membranas, sendo obtido uma configuração ideal para cada caso conforme apresentado na Figura 11. Observou-se que o aumento no número de estágios não afeta significativamente o custo anual do processo, obtendo-se valores muito próximos para os três casos. As correntes de reciclo apresentaram

composições semelhantes à corrente em que se juntavam, e todos os casos utilizaram apenas um compressor. O modelo matemático simplificado e a estratégia de otimização utilizando uma programação inteira mista não-linear mostrou-se eficaz em configurar uma rede de membranas e determinar as condições ideais de operação que minimiza o custo total anual do processo, porém ocorreram problemas como ótimos locais e não convergência do método de otimização.

Voros *et al.* (1997) utilizaram uma metodologia semelhante àquela utilizada por Qi e Henson (1998), sendo aplicada à otimização de sistemas de separação com membranas de osmose inversa em rede para dessanilização de águas. Também foi criada uma superestrutura na representação de uma rede de membranas genérica, porém foi utilizado apenas o método de programação não-linear para otimização do sistema. O custo total anual do processo era a função objetivo a ser minimizada. Foi adicionada ao processo, além dos custos com equipamentos, membranas e consumo de energia, a utilização de turbinas para aproveitamento de energia, o que reduziu o custo anual do processo. Um estudo detalhado foi realizado quanto as diferentes arquiteturas de redes encontradas como sendo ideais para as diferentes concentrações de alimentação. As arquiteturas de membranas em redes encontradas apresentaram um custo anual inferior àquelas apresentadas por outros autores para condições de operação semelhantes. Estas arquiteturas utilizavam, em sua maioria, dois módulos de membranas, duas bombas, sendo uma de reciclo e outra de alimentação e uma turbina para recuperação de energia.

Zhu *et al.* (1997) aprimoraram ainda mais a otimização de sistemas de dessanilização com redes de membranas de osmose inversa. Utilizaram também uma metodologia semelhante à de outros autores (QI e HENSON, 1998 e VOROS *et al.* 1997). Foram realizadas otimizações com o objetivo de encontrar, não só uma arquitetura que minimiza o custo total anual do processo, mas que também fosse flexível a ponto de levar em consideração as variações das condições de alimentação e a queda de eficiência do sistema devido à ocorrência de *fouling*. Para isto também foi encontrado um calendário ótimo de manutenção do sistema de membranas. Para o caso estudado, foi encontrado um período de manutenção do sistema de membranas de dois ciclos por ano, com duas intermanutenções por ciclo.

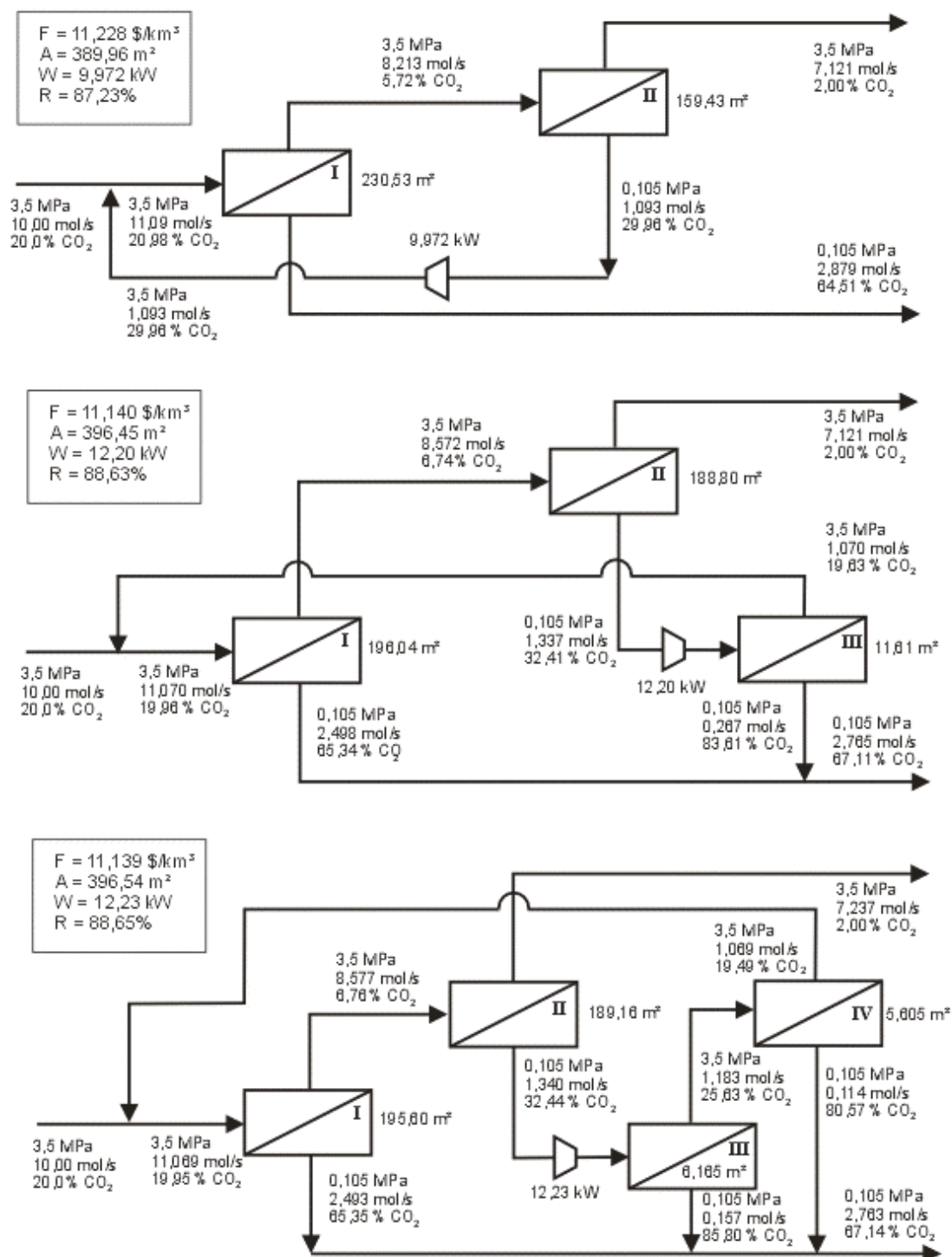


Figura 11: Sistema de membranas em rede com dois, três e quatro estágios com custo mínimo anual para a separação da mistura binária CO₂/CH₄ e obtenção de uma corrente de retentado de 98% de CH₄.

Fonte: Qi e Henson (1998).

A otimização da arquitetura e das condições de operação de sistemas contínuos de ultrafiltração foi estudada por Guadix *et al.* (2004). Neste trabalho se utilizou o custo total por hora de operação como função objetivo a ser minimizada. O problema foi resolvido através de uma técnica de programação não linear. Um esquema geral de uma planta de ultrafiltração contínua, representada na Figura 12, foi otimizado. Com respeito à arquitetura ideal, os seguintes parâmetros foram determinados: número de estágios (S), número de módulos por estágios e potência das bombas de alimentação e de circulação. Simultaneamente, os seguintes parâmetros operacionais foram determinados: relação entre tempos de operação e de limpeza e o perfil da pressão de trabalho como função do tempo. A metodologia foi aplicada à separação de proteína do soro do leite, para uma vazão de no mínimo 500 L.h^{-1} de soro de leite com uma concentração de proteína igual a 5 kg.m^{-3} . Para a obtenção de uma corrente de retentado com uma concentração mínima de proteína de 50 kg.m^{-3} foi encontrada uma arquitetura com seis estágios de membranas com 13 módulos cada.

Morison e She (2003) otimizaram uma planta contínua multi-estágios de ultrafiltração de proteína. A área de membrana por estágio, razão de diafiltração e possíveis pressões de operação foram variadas com o objetivo de minimizar os custos operacionais e de capital. Foi utilizado um conceito de planta ideal para fins de comparação e uma análise gráfica dos resultados foi desenvolvida. O problema de otimização foi resolvido utilizando-se o Solver[®] do Microsoft Excel[®].

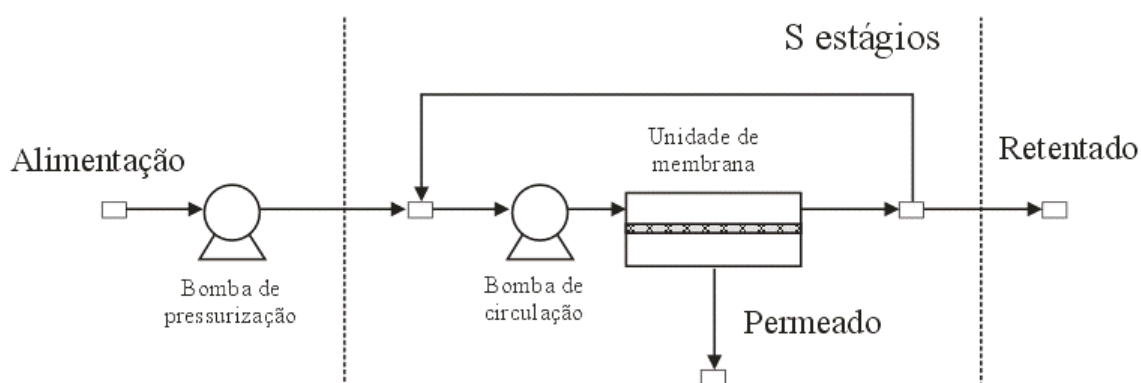


Figura 12: Planta geral de ultrafiltração contínua.

Fonte: adaptado de Guadix *et al.* (2004).

Um sistema de separação com membranas de pervaporação foi otimizado por Marriot e Sørensen (2003) utilizando um modelo matemático rigoroso na representação do processo. A técnica de otimização baseada em Algoritmos Genéticos foi implementada e uma superestrutura do processo foi desenvolvida para representar todas as possíveis configurações do processo. Porém, esta superestrutura foi simplificada, permitindo somente a conexão seqüencial entre os estágios, não existindo correntes de reciclo de um estágio para outro, o que reduziu significativamente o número de possíveis configurações do processo. A função objetivo minimizada foi o custo anual do processo e os parâmetros otimizados foram: número de estágios, área de membrana, temperatura da corrente de alimentação (trocadores de calor) e pressão da corrente de permeado (compressores). A estratégia proposta obteve bons resultados quando implementada a um sistema de pervaporação para desidratação de etanol, encontrando uma nova configuração do sistema 13,5% mais econômica do que a existente.

2.7 ACOPLAMENTO DE MEMBRANAS AO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS COM CO₂ DENSO

Vários benefícios podem ser alcançados no acoplamento do processo de separação com membranas ao processo de extração de produtos naturais com CO₂ denso. As membranas podem ser utilizadas nas etapas de fracionamento dos extratos ou de separação dos solutos do solvente, permitindo trabalhar com pressões mais elevadas (maior poder solvente) sem penalizar a seletividade. Por outro lado, o uso de CO₂ denso proporciona um aumento na eficiência dos processos tradicionais de separação realizados com membranas, pois compartilha suas ótimas propriedades de transporte, sendo assim, novas aplicações de separação podem ser imaginadas e que antes não eram possíveis nos tradicionais meio aquoso e orgânico (SPRICIGO, 2002; SARRADE, 1994).

No plano econômico, este acoplamento deverá ser acompanhado de um significativo ganho energético, já que o uso de membranas na etapa de separação do extrato pode evitar as etapas de intensa despressurização que aumentam os custos de recompressão do solvente (SARRADE *et al.*, 2002). Neste caso, a mistura

solvente/soluto será separada de forma que a maior parte do solvente será purificada e passará pela membrana formando a corrente de permeado, o qual será reciclado e reutilizado novamente no processo de extração com um pequeno gasto de energia a fim de apenas repor perdas de pressão. No retentado, estará sendo concentrado o soluto, o qual será então separado pelo método tradicional de depressurização do solvente, até que a solubilidade, dos compostos em questão, caia a zero e o solvente, que representa apenas uma pequena fração do total utilizado, será repressurizado até a pressão de operação da planta de extração e reaproveitado.

Semenova *et al.* (1992) utilizaram uma membrana assimétrica de poliimida para a separação de misturas de etanol e CO₂ supercrítico em uma proporção de 1 parte para 15. A escolha desta membrana deveu-se a esta apresentar resistência mecânica para suportar até 150 bar e também por apresentar uma permeabilidade para o etanol três vezes maior do que para o CO₂. O sistema foi operado com o lado permeado da membrana à pressão atmosférica e com fluxo tangencial. No lado permeado da membrana, era recuperado o etanol, enquanto o CO₂ era preferencialmente retido e recirculado. Um fator de separação etanol/CO₂ supercrítico igual a 8,7 foi obtido para uma pressão de 150 bar e uma temperatura de 373 K. Com estes resultados, estimou-se que para se recuperar 90% do etanol de misturas com concentração inicial de 1% e vazão de alimentação de 36 mol.h⁻¹, seria necessário uma área de membrana de 0,28 m². Também se concluiu que a utilização de membranas na separação da mistura etanol/CO₂ proporcionaria uma redução de 75% na energia requerida para a repressurização do CO₂.

Higashijima *et al.* (1994) estudaram a utilização de uma membrana assimétrica de poliimida para separação de misturas supercríticas de CO₂ e componentes leves do petróleo. Os testes foram conduzidos com misturas binárias de CO₂ e n-hexano, benzeno, tolueno, xileno, noctano, 2,2-dimetilbutano e 2,2,4-trimetilpentano, em uma proporção de 15:1. Temperaturas de 323, 373 e 423 K e pressões de 80 a 120 bar foram utilizadas. Os hidrocarbonetos permeavam preferencialmente pela membrana, enquanto o CO₂ foi retido, sendo obtidos fatores de separação para as misturas entre quatro e sete. Como o solvente a ser recuperado encontra-se na fração retida, uma grande economia de energia é obtida na recirculação do CO₂.

O comportamento de membranas organominerais de nanofiltração em meio supercrítico foi estudado por Sarrade *et al.* (1996). Uma das membranas consistia de um substrato macroporoso de α -alumina, uma subcamada mesoporosa de óxido de titânio e uma camada superior orgânica de Nafion[®], já a outra membrana era formada por uma camada filtrante de óxido de titânio sobre um substrato macroporoso de α -alumina. A permeabilidade das membranas frente ao CO₂ supercrítico foi estudada para temperaturas de 313, 333 e 353 K e pressões de 110 e 310 bar. Foi aplicado um fluxo tangencial de CO₂ e os diferenciais de pressão variaram de 10 a 50 bar. O aumento de temperatura juntamente com o aumento da pressão de trabalho levou a maiores permeabilidades do CO₂. O modelo de Poiseuille foi capaz de representar satisfatoriamente as variações da permeabilidade em função das temperaturas e pressões investigadas, comprovando a hipótese de que o mecanismo de transporte predominante é a convecção. Ciclos isotérmicos de aumento e redução de pressão revelaram o fenômeno de histerese nas curvas de permeabilidade. Assumiu-se que tenha ocorrido uma adsorção parcial irreversível do CO₂ nas paredes dos poros, reduzindo o raio aparente do poro. Estas mesmas membranas foram utilizadas no fracionamento de triglicerídeos e de β -caroteno em meio supercrítico (SARRADE *et al.*, 1998). Os triglicerídeos foram extraídos de óleo de peixe com CO₂ supercrítico a uma temperatura de 313 K e uma pressão de 310 bar, passando em seguida pela membrana onde um gradiente de pressão de 30 bar foi aplicado. Um enriquecimento significativo de cadeias de menor peso molecular, entre 36 e 52 carbonos, foi obtido no triglicerídeos permeados. A membrana contendo a camada Nafion[®] foi mais seletiva, permitindo uma concentração significativa de triglicerídeos pesados, contendo de 60 a 62 carbonos, na fração retida e de ácidos graxos de cadeias mais curtas na fração permeada. Nas mesmas condições de operação, foram realizados os experimentos para o fracionamento do β -caroteno e observou-se que a membrana que possuía apenas a camada seletiva de óxido de titânio permitiu um aumento de 2,4 vezes na concentração do β -caroteno na fração retida em relação à alimentação.

Chiu e Tan (2001) utilizaram membranas de nanofiltração para separar misturas de CO₂ supercrítico e cafeína. Utilizando uma membrana de nanofiltração com superfície filtrante formada por uma camada delgada de ZrO₂-TiO₂ foi possível obter 100% de rejeição de cafeína a uma temperatura de 308 K, pressão de 79,5 bar

e um diferencial de pressão de 2 bar, nestas mesmas condições também foi obtido o maior fluxo de CO₂ permeado. Este alto índice de retenção da cafeína foi obtido graças à formação de *cluster* (grupos), definido como sendo o número de moléculas de CO₂ que estão ao redor do soluto, que eram maiores do que os poros da membrana para condições próximas do ponto crítico do CO₂, causando um impedimento estérico da passagem das moléculas de cafeína pela membrana, o que aumenta a retenção e, conjuntamente, favorece a permeação de CO₂. À medida que as condições de temperatura e pressão se afastam do ponto crítico do CO₂, tanto a rejeição de cafeína quanto o fluxo de CO₂ permeado decrescem, pois o tamanho dos *cluster* diminuem. Através de cálculos foi determinado que, nas proximidades do ponto crítico, os *cluster* poderiam ser formados por 140 moléculas de CO₂ e medir 3 nm de diâmetro. Devido à alta rejeição de cafeína, alto fluxo de CO₂ permeado e ao baixo diferencial de pressão utilizado, a aplicação deste processo na regeneração do CO₂ apresenta grande potencial na redução dos custos energéticos para a recompressão e reutilização do CO₂.

Spricigo *et al.* (2001) utilizaram uma membrana comercial de osmose inversa fabricada em acetato de celulose para separar a mistura óleo essencial de noz moscada e CO₂ denso. Foi realizada uma análise estatística onde foram estudados gradientes de pressão de 20, 30 e 40 bar, temperaturas de 296, 313 e 323 K, concentrações mássicas de óleo na alimentação de 1, 5 e 10%, uma pressão constante de 120 bar na alimentação e fluxo perpendicular. Obteve-se um índice médio de retenção de 92,5% de óleo essencial, independentemente da temperatura, do gradiente de pressão e da concentração de óleo na alimentação utilizados. Já o fluxo de CO₂ apresentou uma relação linear com o gradiente de pressão utilizado, e diminuiu com o aumento da concentração de óleo essencial na alimentação provavelmente devido ao fenômeno de polarização de concentração. Foi observado que a membrana utilizada apresentou um comportamento predominantemente convectivo com relação ao fluxo permeado de CO₂, quando na realidade era esperado que apresentasse um comportamento exclusivamente difusivo, como esperado para membranas densas. A hipótese da ocorrência do fenômeno de plasticização da membrana pelo CO₂ foi levantada para explicar o fato.

Três diferentes membranas comerciais de osmose inversa foram estudadas por Sarmiento *et al.* (2004) para separar óleo essencial de capim limão, de laranja e de noz moscada do CO₂ supercrítico. As membranas utilizadas são comercializadas

pela empresa Osmonics[®] (EUA), sendo duas delas de poliamida denominadas SG e AG, e uma de acetato de celulose denominada de CG. Os testes foram conduzidos a uma pressão de alimentação de 120 bar, uma temperatura de 313 K, gradientes de pressão de 10, 20, 30 e 40 bar, e concentrações mássicas de óleo essencial na alimentação de 1, 5 e 10%. Foi utilizado o fluxo perpendicular. Observou-se que o fluxo de CO₂ é linearmente dependente do gradiente de pressão, enquanto que o índice de retenção diminui com o aumento deste último. A membrana SG apresentou o maior índice de retenção, alcançando 90% para um gradiente de pressão de 10 bar, porém também apresentou o menor fluxo de CO₂ permeado, mantendo um valor de 8,57 kg.h⁻¹.m⁻² indicando a provável ocorrência do fenômeno de *fouling*, que pode facilmente ocorrer quando utilizado fluxo perpendicular.

2.8 ÓLEO DE LARANJA E LIMONENO

A produção industrial de suco de laranja concentrado gera, como principal subproduto, o óleo essencial de laranja. O uso do óleo essencial de laranja como aromatizante permite restabelecer o sabor e aroma do suco de laranja processado, além de ser um produto totalmente natural. Porém, o uso deste óleo essencial *in natura* como aromatizante não é recomendado, devido à presença de uma alta concentração de terpenos em sua composição original. Apesar dos compostos terpênicos não contribuírem para o sabor, podem sofrer oxidação e produzir compostos indesejáveis tais como α -terpineol (FILHO, 1999). Torna-se então, necessário realizar a desterpenação do óleo essencial de laranja, ou seja, remover todos os terpenos e concentrar os compostos oxigenados. O óleo essencial de laranja refinado possui um alto valor agregado. A desterpenação do óleo essencial de laranja é realizada tradicionalmente através da destilação fracionada à vácuo, porém, vem sendo sugerido o uso de CO₂ supercrítico na desterpenação do óleo essencial de laranja (GOTO *et al.* 1997; SATO *et al.* 1998; FILHO, 1999; BUDICH *et al.* 1999; IMISON e UNTHANK, 2000; SPINOSA *et al.*, 2000), com o objetivo de redução do custo energético do processo.

O processo comercial de desterpenação do óleo essencial de laranja com CO₂ supercrítico pode ser realizado por duas técnicas diferentes. A primeira consiste em recheiar um extrator com sílica gel que, quando em contato com o óleo

essencial de laranja, irá reter os compostos oxigenados. Após a etapa de adsorção, o excesso de óleo é retirado com nitrogênio e o extrator é pressurizado com CO₂. Após a estabilização das condições operacionais, inicia-se o processo de dessorção com fluxo constante de CO₂ supercrítico (FILHO, 1999). Esta técnica de desterpenação tem a desvantagem de ser um processo semicontínuo e lento, devido ao tempo de adsorção do óleo pela sílica gel.

A segunda técnica consiste em um processo contínuo de desterpenação em contra corrente. As correntes de óleo essencial de laranja e de CO₂ supercrítico são alimentadas continuamente em um extrator. O óleo essencial de laranja é alimentado no topo do extrator enquanto o CO₂ supercrítico é alimentado na base. Os terpenos são solubilizados pelo CO₂ e retirados pelo topo do extrator enquanto na base é obtida a fração de compostos oxigenados (IMISON e UNTHANK, 2000). Como o óleo essencial de laranja é líquido, este pode ser alimentado através de uma bomba na pressão de operação do extrator, não sendo necessário despressurizar o sistema.

A fração de terpenos obtida com a desterpenação do óleo essencial de laranja é constituída por até 96% de limoneno. O limoneno é um terpeno composto de três isômeros. O mais conhecido é o *d*-limoneno (Figura 13), seguido pela sua forma racêmica *d*/*l*-limoneno (também chamado de dipenteno) e finalmente o *l*-limoneno. Este composto pode ser encontrado na maioria dos óleos essenciais.

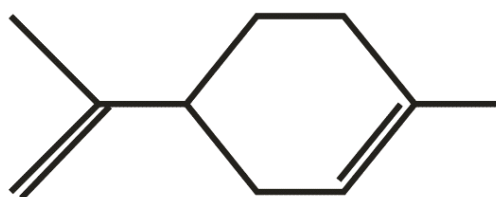


Figura 13: Estrutura molecular do *d*-limoneno.

O limoneno é um desengordurante/desengraxante e um solvente biodegradável muito eficiente. Devido ao seu alto poder solvente, atrativo odor cítrico, versatilidade e reconhecimento como seguro para a saúde pelo FDA americano, o limoneno pode ser utilizado de forma segura e eficiente em uma grande variedade de produtos e aplicações. O limoneno é utilizado mundialmente com um aditivo para aromas e fragrâncias em produtos como os de limpeza

doméstica, perfumes, bebidas e alimentos. Também existem várias aplicações industriais, por exemplo, como desengraxante de metais que serão submetidos à pintura, em limpeza nas indústrias de eletrônicos e de produtos impressos e no controle de insetos (NICNAS, 2002). Na Quadro 12 estão apresentadas as propriedades físicas e químicas do *d*-limoneno.

Quadro 12: Propriedades físicas e químicas do *d*-limoneno.

Propriedade	Valor
Nº CAS	5989-27-5
Nome IUPAC	(R)-(+)- <i>para</i> -Mentha-1,8-diene
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₁₆
Fórmula estrutural	CH ₃ -C ₆ H ₈ -C(CH ₃)=CH ₂
Peso molecular	136,23 g/mol
Odor	Cítrico
Cor	Transparente
Constante dielétrica*	2,3
Calor específico*	59,62 cal.g/mol (20,2°C) 0,49 BTU/lb (26,7°C)
Capacidade calorífica*	0,48 cal/cm ³
Calor de combustão*	1.473,9 kcal/mol (25°C) 45 kJ/g
Ponto de ebulição	175,5°C
Ponto de fusão	-74,35°C
Densidade do líquido	0,844 g/cm ³ (20°C)
Viscosidade*	3,5 cp (25°C)

Fonte: Nicnas (2002) e *FLORIDA CHEMICAL COMPANY INC.

Os terpenos, como o limoneno, são completamente miscíveis em CO₂ supercrítico a altas densidades (pressão: 100-200 bar) (DÍAZ-MAROTO et al. 2002). Francisco e Sivik (2002) determinaram a solubilidade do limoneno no CO₂ para pressões de 80 até 250 bar e a uma temperatura de 40°C, sendo encontrado uma solubilidade de 47,11 g_{óleo}.kg_{CO₂}⁻¹ para 100 bar e de 91,55 g_{óleo}.kg_{CO₂}⁻¹ para 250 bar.

A partir da revisão bibliográfica apresentada, pode-se ver que, mesmo com um número ainda pequeno de estudos acerca do acoplamento de processos de separação com membranas a processos com CO₂ supercrítico, bons resultados, quanto ao fluxo permeado, índice de retenção e resistência mecânica, já foram obtidos. Também são destacadas as vantagens deste acoplamento no que se refere à redução de custos de recirculação do CO₂ nos sistemas de altas pressões. Porém, ainda não foi realizado nenhum estudo quanto aos custos energéticos e de membrana deste acoplamento e nem é apresentada uma arquitetura de membranas de forma a aumentar a eficiência do processo de separação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, insumos e procedimentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente será apresentada a unidade em escala piloto montada no LCP – Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, para a realização dos experimentos de separação com membranas da mistura limoneno/CO₂ supercrítico. Os procedimentos experimentais e de cálculos serão descritos com detalhes nas Seções 3.3 e 3.4, respectivamente, sendo que a Seção 3.5 apresenta os cálculos específicos para determinação do consumo e custo de energia. Na Seção 3.6 é apresentado o balanço de massa utilizado na modelagem do processo. E ao final deste capítulo, é apresentada a representação gráfica de uma superestrutura de um sistema de separação com membranas em cascata, assim como a metodologia de simulação e otimização, com algoritmos Genéticos, desta superestrutura.

3.1 EQUIPAMENTO

Os experimentos para medida da permeabilidade e de capacidade de retenção do limoneno pelo sistema de separação com membranas (SSM) foram realizados na unidade piloto do LCP, a qual encontra-se esquematizada na Figura 14. O limoneno foi carregado dentro de um extrator (10) de aço inoxidável 316L com um volume interno de 1000 cm³ e diâmetro de 6 cm. A unidade de separação com membranas (USM) (13) utilizada neste trabalho foi projetada (Figura 15) de acordo com as normas do código ASME para projeto de caldeiras e vasos de pressão (ASME, 1983). As membranas foram instaladas dentro desta unidade sobre um disco chato de aço inoxidável sinterizado 316L (Mott 1100 series 5µm grade, Mott Corp. EUA) e anéis de poli(tetrafluoretileno) foram utilizados para vedar o sistema. A área de filtração efetiva da membrana era circular, correspondendo a 139 cm², utilizando-se regime de fluxo tangencial. A pressão de trabalho no extrator (10) e na USM (13) foi monitorada por um transdutor de pressão (12) (Modelo RTP12/BE53R, AEP, Itália) e controlada por uma válvula de controle do tipo agulha, acionada pneumicamente (7) (Modelo 807, Badger Meter, EUA), e que regulava o fluxo de

CO₂ do tanque pulmão para o extrator. A manipulação da válvula de controle (7) foi realizada por um controlador PID através de um sistema de aquisição de dados e de um software de monitoramento e controle desenvolvido no LCP. A pressão no tanque pulmão (6), fabricado em aço inoxidável 316L com volume interno de 4,7 litros e diâmetro de 10 cm, era mantida de 1 a 3 bar acima da pressão de trabalho por um compressor de gás (3) (Modelo 15-1, Maximator, Alemanha). A temperatura do sistema era mantida constante por dois banhos termostáticos (23) e (24). Do lado permeado da membrana, a pressão era controlada por uma válvula reguladora de pressão a montante (20) (Modelo 26-1724-24, Tescom, EUA) e monitorada por um transdutor de pressão (19) (Modelo RTP12/BE53R, AEP, Itália), de forma a facilmente selecionar e visualizar o gradiente de pressão aplicado sobre a membrana. O fluxo de CO₂ da corrente de retentado foi controlado por uma válvula micrométrica (16) (Modelo SS-4MGD, Swagelok, EUA), sendo medido à pressão atmosférica e temperatura ambiente por um rotâmetro (18). Amostras do óleo essencial retido foram coletadas em um separador (15), construído em aço inoxidável 316L, cuja pressão de 50 bar foi controlada por uma válvula reguladora de pressão a jusante (14) (Modelo 200-70, MTR, Brasil). As amostras de óleo essencial permeado foram coletadas à pressão atmosférica em tubos de ensaio (21) e o fluxo de CO₂ foi medido à pressão atmosférica e temperatura ambiente por um medidor de fluxo (22) (Modelo PV005LPM0CC, Key Instruments, EUA). Foi utilizado dióxido de carbono (White Martins, Brasil) com 99,95% de pureza. Devido à brusca queda de pressão e conseqüente mudança de estado do CO₂ ocorrido após as válvulas reguladoras de pressão (14) e (20), as mesmas eram revestidas por fitas elétricas de aquecimento (Modelo P-03122-31, Cole Parmer, EUA) de forma a evitar o congelamento das válvulas.

Para a simulação e otimização do SSM em cascata foi utilizado um computador pessoal equipado com um microprocessador PENTIUM III de 800MHz, com 196 MB de memória.

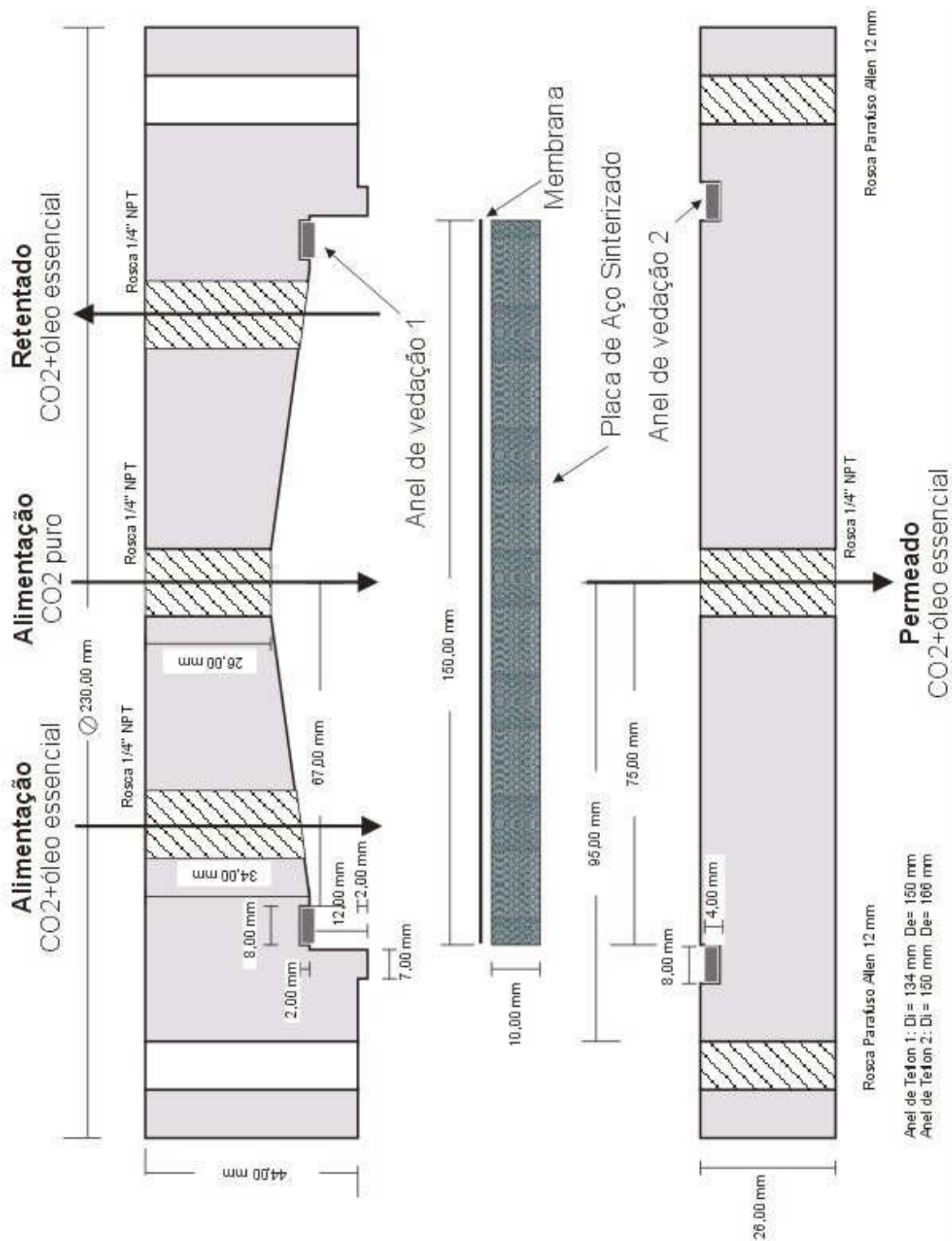


Figura 15: Unidade piloto de separação com membranas.

3.2 MEMBRANA E LIMONENO

Com base em resultados de trabalhos anteriores (SPRICIGO *et al.*, 2002; SPRICIGO, 2001; SARMENTO *et al.*, 2004), selecionou-se uma membrana comercial de osmose inversa, modelo SG, do tipo filme delgado de poliamida (Sepa[®] CF TF RO SG, Modelo YMSGSP3001, GE-Osmonics, EUA).

A membrana foi fornecida em folhas quadradas (305x305 mm), das quais eram recortados quatro discos de 150 mm de diâmetro para instalação na USM, denominadas da seguinte forma: SG-NA, SG-NB, SG-NC e SG-ND.

O limoneno, com 98% de pureza foi adquirido da empresa Duas Rodas Industrial (Jaraguá do Sul, SC, Brasil).

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Após a pressurização do tanque pulmão (6) na pressão de trabalho (120 bar), e com as válvulas (9), (11) e (27) fechadas, a válvula (8) foi aberta para pressurizar o extrator (10) já previamente carregado com limoneno. Ao se atingir a pressão de trabalho, a válvula (8) foi então fechada para isolar o extrator do resto do sistema. Com a válvula (25) e as válvulas reguladoras de pressão (20) e (14) fechadas, foi dado início à pressurização da USM (13) através da manipulação da válvula (9). Como esta pressurização foi realizada sobre o lado retentado da membrana, a pressão do lado permeado dependia exclusivamente da quantidade de CO₂ que permeava a membrana. Desta forma a abertura da válvula (9) foi realizada lentamente e em pulsos, para permitir a passagem de pequenas quantidades de CO₂ e a lenta pressurização de ambos os lados da membrana, impedindo a ocorrência de um diferencial de pressão maior do que 5 bar. Ao atingir a pressão de trabalho um gradiente de pressão foi estabelecido através da regulação da válvula reguladora de pressão a montante (20) e a vazão de CO₂ permeado foi então medido pelo medidor de vazão (22). As medidas de fluxo mássico de CO₂ foram realizadas computando-se a massa de CO₂ que deixava o sistema durante períodos pré-estabelecidos de tempo. O fluxo mássico de CO₂ supercrítico puro permeado foi

calculado como um valor médio entre as últimas medidas tomadas após a estabilização do processo. Os ensaios para medida do fluxo mássico de CO₂ puro permeado foram realizados antes dos ensaios de retenção de limoneno para todas as membranas testadas, e foram realizadas a uma pressão de alimentação de 120 bar, com um ΔP de 5 bar e a uma temperatura de 40°C.

Após esta primeira etapa de pressurização e condicionamento da membrana ao meio supercrítico, foi iniciado o teste de retenção de óleo essencial. A válvula (9) foi fechada e as válvulas (8) e (11) foram abertas para colocar o extrator (10) em contato com a USM (13), de forma que o CO₂ fluísse através do extrator, solubilizando o óleo limoneno, antes de alcançar a membrana. A quantidade de limoneno carregado no extrator foi sempre igual a 5% em massa, em relação à massa total da mistura. A válvula reguladora de pressão a montante (14) foi regulada para manter a pressão no separador (15) em 20 bar e a vazão de retentado era regulada pela válvula (16) e medida por um rotâmetro (18). A temperatura no separador foi mantida igual a de todo o sistema, mantendo-se constante a 40°C. A cada 10 minutos foram coletadas amostras da quantidade de óleo essencial permeado e retido nos separadores (21) e (15), respectivamente. As concentrações de limoneno no CO₂ retido e permeado foram calculadas com base na massa de limoneno coletada nos separadores (pesada em balança analítica com precisão de $\pm 0,001$ g) e o fluxo mássico de CO₂ durante o período de amostragem. Devido a limitação do equipamento, a concentração do limoneno no CO₂ na alimentação da USM foi determinada separadamente, através de extrações nas mesmas condições operacionais, tomando cuidado para reproduzir o mesmo fluxo de CO₂ obtido nos testes com as membranas. Esta concentração de alimentação diminuiu à medida que o limoneno foi sendo solubilizado e arrastado pelo CO₂ supercrítico, quando a concentração de alimentação caiu a valores próximos de zero o experimento de retenção de óleo foi finalizado. O extrator (10) foi novamente isolado do sistema através do fechamento das válvulas (8) e (11) e a válvula (9) foi aberta para permitir a passagem de CO₂ puro pela USM (13) até que todo o limoneno fosse retirado do sistema. O extrator (10) foi despressurizado através da abertura da válvula (27). A despressurização da USM (13) foi realizada através da interrupção da alimentação com CO₂ puro, fechando-se a válvula (9), e mantendo o fluxo de retentado e de permeado até atingir a pressão atmosférica. O sistema foi então aberto e limpo com álcool etílico e ar comprimido. Os experimentos foram realizados nas seguintes

condições operacionais: pressão de alimentação de 120 bar, ΔP de 5 bar, temperatura de 40°C e vazão de retentado de 0,5 L.min⁻¹ (CNTTP). Estas condições foram utilizadas por proporcionar uma boa solubilização do limoneno no CO₂, por ser uma temperatura amena dentro da faixa de trabalho das membranas e também para possibilitar comparações com trabalhos anteriores, cujas condições foram as mesmas (SPRICIGO *et al.*, 2001; SARMENTO *et al.*, 2004).

3.4 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

3.4.1 Concentração Mássica de limoneno no CO₂

Para as correntes de alimentação, de retentado e de permeado da USM, foram coletadas as massas de limoneno e de CO₂ em intervalos de tempo pré-determinados. As concentrações mássicas de limoneno no CO₂ das diferentes correntes foram calculadas pela equação 3.1:

$$C_j = \frac{m_{j\text{óleo}}}{m_{j\text{CO}_2}} \quad (3.1)$$

onde: C_j = concentração de limoneno na corrente j (g_{óleo}.kg⁻¹_{CO₂})

$m_{j\text{óleo}}$ = massa de óleo na corrente j (g_{óleo})

$m_{j\text{CO}_2}$ = massa de CO₂ na corrente j (kg_{CO₂})

3.4.2 Eficiência do Sistema de Separação com Membranas

A eficiência de um processo de separação é obtida pela razão entre a quantidade separada de uma determinada espécie química e a quantidade alimentada desta mesma espécie. Neste trabalho, o objetivo é purificar o CO₂, formando a corrente de permeado, e concentrar o limoneno, formando a corrente de retentado. A eficiência de cada uma destas separações é calculada, respectivamente, pelas equações 3.2. e 3.4:

$$E_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{pCO}_2}}{m_{\text{aCO}_2}} \times 100 = \frac{F_{\text{p}}}{F_{\text{a}}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$E_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{róleo}}}{m_{\text{aóleo}}} \times 100 = \frac{C_{\text{r}} \times F_{\text{r}}}{C_{\text{a}} \times F_{\text{a}}} \times 100 \quad (3.3)$$

onde: m_{aCO_2} = massa de CO_2 alimentado no sistema de separação (g)

$m_{\text{aóleo}}$ = massa de limoneno alimentado no sistema de separação (g)

m_{pCO_2} = massa de CO_2 presente na corrente de permeado do sistema de separação (g)

$m_{\text{róleo}}$ = massa de limoneno presente na corrente de retentado do sistema de separação (g)

F_{p} = fluxo mássico de CO_2 na corrente de permeado ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

F_{r} = fluxo mássico de CO_2 na corrente de retentado ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

F_{a} = fluxo mássico de CO_2 na corrente de alimentação ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

C_{p} = concentração mássica de óleo na corrente de permeado ($\text{g}_{\text{óleo}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{CO}_2}$)

C_{r} = concentração mássica de óleo na corrente de retentado ($\text{g}_{\text{óleo}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{CO}_2}$)

C_{a} = concentração mássica de óleo na corrente de alimentação ($\text{g}_{\text{óleo}}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{CO}_2}$)

Sendo que a eficiência global da separação é calculada pela multiplicação entre a eficiência de separação do CO_2 e a eficiência de separação do limoneno, conforme a equação 3.4:

$$E_{\text{global}} = \frac{E_{\text{CO}_2} \times E_{\text{óleo}}}{100} \quad (3.4)$$

onde:

E_{CO_2} = eficiência de recuperação do CO_2 permeado(%)

$E_{\text{óleo}}$ = eficiência de recuperação do limoneno retido (%)

E_{global} = eficiência global do sistema de separação (%)

3.4.3 Índice Real de Retenção

O índice real de retenção (IR) do limoneno foi calculado de acordo com a equação (3.5):

$$IR = 1 - \left(\frac{C_p}{C_r} \right) \quad (3.5)$$

onde C_p e C_r são as concentrações mássicas de limoneno no CO_2 supercrítico ($g_{\text{limoneno}} \cdot kg^{-1}_{CO_2}$) no permeado e no retentado, respectivamente.

3.4.4 Razão de Refluxo

A razão de refluxo determina uma relação entre a vazão mássica de CO_2 retentado e a vazão mássica de CO_2 permeado, conforme a equação 3.6:

$$Rf = \frac{F_r}{F_p} \quad (3.6)$$

3.4.5 Número de Unidades de Separação com Membranas

Um SSM em cascata é constituído basicamente por diversos módulos interligados, entre si, por correntes de alimentação, de permeado e de retentado. Também compõe o sistema as bombas ou compressores, válvulas, trocadores de calor e demais acessórios.

Um módulo é formado por uma ou mais unidades idênticas de separação por membranas conectadas em paralelo, conforme a Figura 16. Este número depende da vazão mássica de alimentação deste módulo e da capacidade de processamento de uma USM.

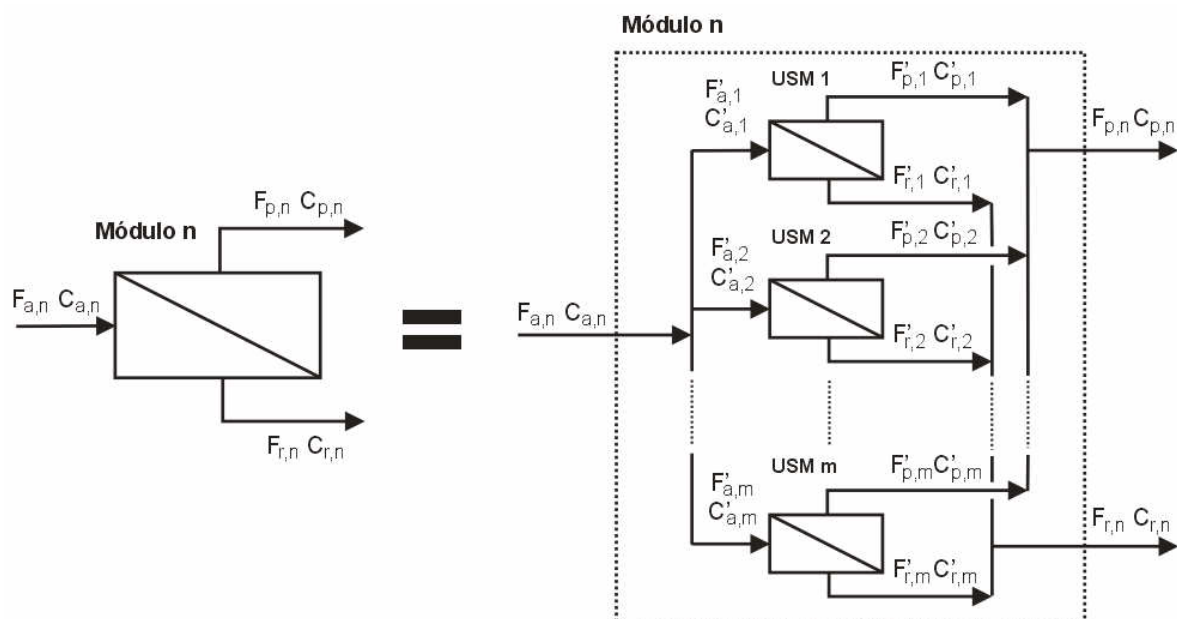


Figura 16: Representação esquemática de um módulo de separação por membranas.

O cálculo do número de USM (M) de um módulo é determinado dividindo-se o fluxo de alimentação do módulo pela soma dos fluxos de permeado e retentado de uma das USM que compõe o módulo, conforme a equação 3.7:

$$M_n = \frac{F_{a,n}}{F'_p + F'_r} \quad (3.7)$$

onde:

M_n = número de USM que compõe o módulo n ;

$F_{a,n}$ = vazão mássica de alimentação do módulo n ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$);

F'_p = vazão mássica da corrente de permeado que sai de uma USM ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$);

F'_r = vazão mássica da corrente de retentado que sai de uma USM ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$);

Considera-se que todas as USM são idênticas e apresentam a mesma capacidade de processamento.

O resultado do cálculo do M pode ser um número fracionário, o que não é aceitável. Para encontrar um número inteiro de USM, é realizado um arredondamento para o número inteiro mais próximo do mesmo, respeitando-se a seguinte condição: $M \geq 1 \mid M \in \mathbb{Z}$.

Porém, quando o número de USM é arredondado para cima, ocorre um aumento da capacidade do módulo, que conseqüentemente será maior do que o fluxo de alimentação, e quando o número de USM é arredondado para baixo, ocorre exatamente o oposto. Como a vazão mássica de permeado da USM (F'_p) é uma característica da membrana, não sendo possível controlá-la ou alterá-la, e o balanço de massa deve ser respeitado, faz-se necessário alterar o valor da vazão mássica de retentado (F'_r), através do seguinte procedimento de cálculo:

Primeiramente calcula-se a vazão mássica de alimentação de cada USM (F'_a) através da equação 3.8:

$$F'_a = \frac{F_{ai}}{M_n} \quad (3.8)$$

A vazão mássica de retentado de uma USM (F'_r) é então determinada através da equação 3.9:

$$F'_r = F'_a - F'_p \quad (3.9)$$

Este procedimento altera relativamente pouco o valor da razão de fluxo (R_f), a não ser que se trabalhe com uma vazão mássica de alimentação muito pequena. As vazões mássicas de permeado ($F_{p,n}$) e retentado ($F_{r,n}$) do módulo n são determinadas através das equações 3.10 e 3.11 respectivamente:

$$F_{p,n} = M_n \times F'_p \quad (3.10)$$

$$F_{r,n} = F_{a,n} - F_{p,n} \quad (3.11)$$

3.4.6 Cálculo de Custo de Membranas

Um SSM em cascata é composto por diversos módulos de separação, os quais são constituídos por várias USM em paralelo. Cada USM possui uma área de membrana (A_{memb}) e o somatório da área de membrana de todas as USM de todos os módulos determina o valor total de área de membrana (A_T) necessária para realizar uma determinada separação. Qualquer processo de separação com

membranas necessita realizar a substituição de suas membranas com uma certa frequência, já que as mesmas perdem eficiência com o tempo. O custo anual com trocas de membranas (U_{memb}) de um SSM em cascata é dado pela multiplicação entre o custo da membrana (C_{memb}), a área da membrana total (A_{memb}), frequência anual de trocas das membranas (f_{memb}) e o número total de USM do sistema, conforme a equação 3.12:

$$U_{\text{memb}} = C_{\text{memb}} \times A_{\text{memb}} \times f_{\text{memb}} \times \sum_{n=1}^N M_n \quad (3.12)$$

As membranas utilizadas neste trabalho foram adquiridas da empresa GE-OSMONICS (EUA) como amostras especiais vendidas para laboratórios de pesquisa, apresentando um custo $1216 \text{ R}\$.m^{-2}$ ⁽²⁾ muito maior do que normalmente praticado quando as mesmas membranas são vendidas em módulos de separação. Por exemplo, o módulo de separação modelo SG4025T custa 2044,80 reais⁽³⁾. Porém, este valor é referente não só ao custo da membrana, mas também aos demais componentes do módulo, como os espaçadores, os coletores, a resina para vedação e a estrutura do módulo. Considerando que apenas 50% do valor dos módulos é referente ao custo da membrana, e que o módulo possui uma área útil de filtração de $5,11 \text{ m}^2$, chega-se a um custo de membrana (C_{memb}) de aproximadamente $200 \text{ R}\$.m^{-2}$, sendo este valor utilizado nos cálculos de custos das arquiteturas encontradas durante os testes de otimização.

3.5 CÁLCULOS DE CONSUMO E CUSTO DE ENERGIA

Os processos de extração de produtos naturais com CO_2 supercrítico se caracterizam pela variação da pressão e da temperatura em diferentes etapas do processo, como explicado na Seção 2.3.1. Estas variações são muito parecidas com as que ocorrem em um ciclo de refrigeração, pois o CO_2 se comporta como um fluido refrigerante. Logo, os mesmos procedimentos de cálculo utilizados na

² Câmbio: US\$ 1,00 = R\$ 2,40

³ valores fornecidos por RENICS Equipamentos Ltda, representante oficial GE-OSMONICS no Brasil.

determinação do gasto energético de um sistema de refrigeração podem ser utilizados para um processo de extração com CO₂ supercrítico. Para a realização destes cálculos, faz-se necessário a utilização de uma Quadro ou de um diagrama pressão-entalpia para o CO₂, como o gráfico de Mollier apresentado na Figura 17⁽⁴⁾ em que também estão representados, por letras, o ciclo de utilização do CO₂ neste trabalho.

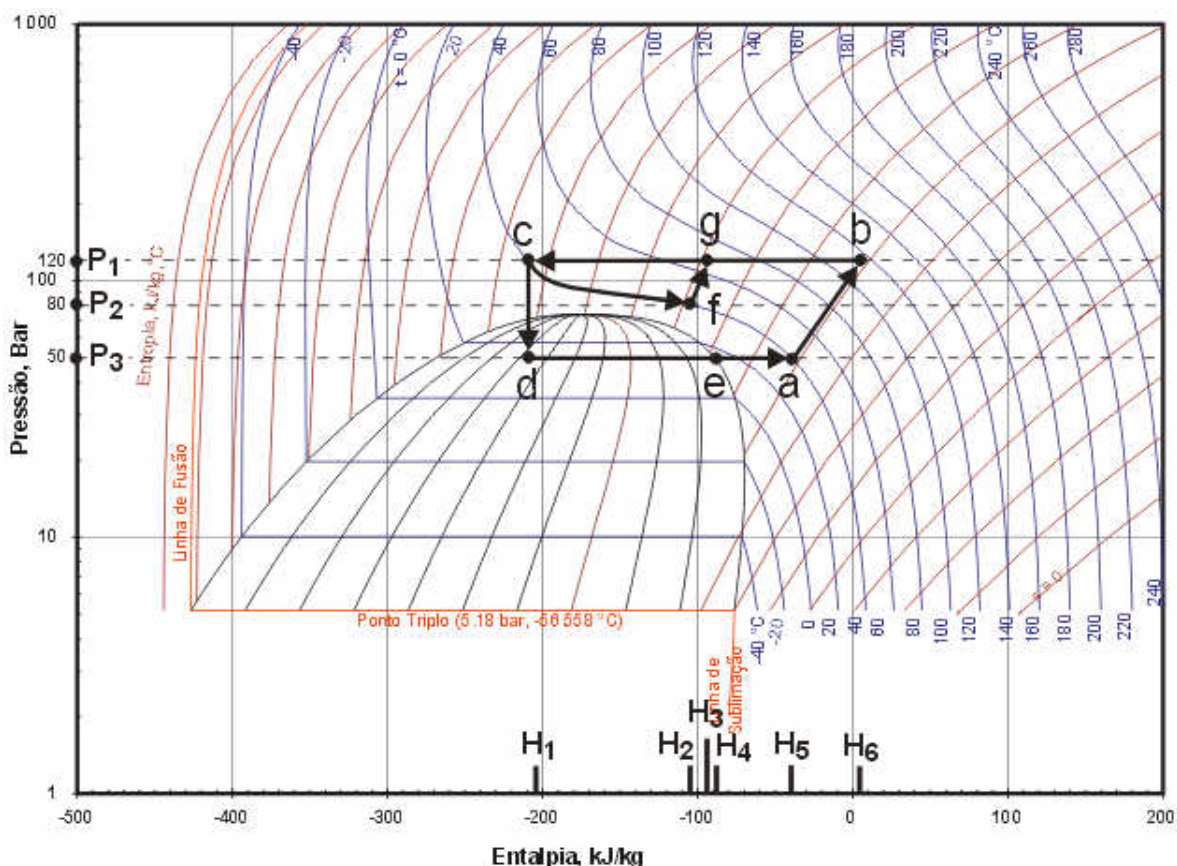


Figura 17: Gráfico de Mollier para o CO₂ (adaptado de ChemicalLogic Corporation, 2006).

A seguir são apresentados os procedimentos de cálculo da energia necessária para cada etapa do processo convencional de extração com CO₂ supercrítico e, também, para o mesmo processo utilizando um sistema de separação com membranas em cascata. Os valores das propriedades termodinâmicas do CO₂ foram obtidas através do software Termopro_F5 (CORAZZA, 2002) e da Quadro internacional termodinâmica do CO₂ elaborada por ANGUS *et al.* (1976). Cada

⁴ O gráfico da Figura 17 não foi utilizado na obtenção de qualquer propriedade termodinâmica do CO₂, servindo apenas para a representação gráfica do ciclo de utilização do CO₂.

etapa é descrita através dos pontos, representados por letras, do gráfico da Figura 17. Para um melhor entendimento desta Seção, pode ser necessário ler a Seção 3.7.1 que explica a representação gráfica da superestrutura do SSM em cascata utilizada neste trabalho.

3.5.1 Etapa de Pressurização do CO₂ (a→b)

Nesta etapa o CO₂ que sai da etapa de separação (ponto a), realizada a 50 bar (P₃) e 40°C, é reaproveitado através de sua recompressão isoentrópica até a pressão de operação do extrator de 120 bar (P₁) (ponto b).

O cálculo da potência requerida pelo compressor é dado pela equação 3.13:

$$q_{\text{comp a}\rightarrow\text{b}} = \frac{F \times (H_6 - H_5)}{\eta} \quad (3.13)$$

3.5.2 Etapa de Resfriamento do CO₂ (b→c)

Como a etapa de recompressão (a→b) é acompanhada por um aumento da temperatura, um trocador de calor deverá resfriar o CO₂, à pressão constante, até a temperatura de extração (40°C) (ponto c).

O cálculo da potência requerida pelo trocador de calor para remoção de energia é dado pela equação 3.14:

$$q_{\text{refrig b}\rightarrow\text{c}} = F \times (H_6 - H_1) \quad (3.14)$$

3.5.3 Etapa de Despressurização do CO₂ (c→d)

Nesta etapa o CO₂ sofre uma expansão isoentálpica que o leva da pressão de extração (P₁=120 bar) (ponto c) até a pressão de separação (P₃=50 bar) (ponto d). Neste ponto o CO₂ está em equilíbrio entre o seu estado líquido e gasoso.

3.5.4 Etapa de Evaporação e Aquecimento do CO₂ (d→e→a)

A expansão isoentálpica (c→d) do CO₂ é acompanhada de uma queda de temperatura. Para que a separação da mistura CO₂/soluto seja eficiente, é necessário aquecer o CO₂ para que ocorra a sua completa evaporação e também para que atinja a temperatura de separação desejada (40°C).

Para simplificação dos cálculos, será considerado que todo o CO₂ sofre evaporação a partir do ponto d, não sendo realizado nenhum cálculo de equilíbrio de fase. O cálculo da potência requerida pelo trocador de calor para o fornecimento de calor necessário para a completa evaporação do CO₂ (ponto e) é dado pela equação 3.15:

$$q_{\text{aquec}_{d \rightarrow e}} = F \times (H_4 - H_1) \quad (3.15)$$

O cálculo da potência requerida pelo trocador de calor para o fornecimento de calor necessário para o aquecimento do CO₂ até a temperatura de separação (ponto a), é dado pela equação 3.16:

$$q_{\text{aquec}_{e \rightarrow a}} = F \times (H_5 - H_4) \quad (3.16)$$

3.5.5 Etapa de Separação com Membranas (c→f→g)

Como já apresentado, a proposta deste trabalho é a utilização de um sistema de separação com membranas em cascata para realizar a separação da mistura CO₂ supercrítico/limoneno sem a ocorrência de mudança de fase do CO₂. Esta etapa está representada pelas letras “c”, “f” e “g”, do gráfico da Figura 17. Os cálculos da energia necessária para esta etapa são similares aos apresentados para o processo convencional de extração com CO₂ supercrítico.

3.5.5.1 Energia Requerida para a Corrente de Retentado (recuperação do limoneno)

A corrente de retentado de recuperação do limoneno concentrado, do módulo de número N, seguirá o mesmo caminho do ciclo de utilização de CO₂ do processo convencional, logo os cálculos serão os mesmos, com a única diferença de o fluxo mássico da corrente de retentado ser uma fração da corrente de alimentação, conforme as equações 3.17 e 3.18.

A potência necessária para o aquecimento do CO₂ após a expansão isoentálpica é:

$$q_{\text{aquec}_{d \rightarrow e}}^{\text{SSM}} = F_{r,N} \times (H_4 - H_1) \quad (3.17)$$

$$q_{\text{aquec}_{e \rightarrow a}}^{\text{SSM}} = F_{r,N} \times (H_5 - H_4) \quad (3.18)$$

Após a separação convencional para a recuperação do limoneno, o CO₂ deverá novamente ser pressurizado até a pressão de operação do extrator, seguindo novamente o mesmo caminho de compressão isoentrópica da etapa de compressão (a→b) do processo convencional. A potência de compressão da corrente de retentado é dada pela equação 3.19.

$$q_{\text{comp}_{a \rightarrow b}}^{\text{SSM}} = \frac{F_{r,N} \times (H_6 - H_5)}{\eta} \quad (3.19)$$

A potência necessária para o resfriamento do CO₂ até a temperatura de operação do extrator é dada pela equação 3.20.

$$q_{\text{refrig}_{b \rightarrow c}}^{\text{SSM}} = F_{r,N} \times (H_6 - H_1) \quad (3.20)$$

3.5.5.2 Energia Requerida para a Corrente de Permeado (recuperação do CO₂ purificado)

A corrente de permeado, do módulo de número N-1 de recuperação do CO₂ purificado, seguirá um caminho diferente, será repressurizada para a pressão de operação do extrator através de uma compressão isoentrópica (f→g), cuja potência de compressão é calculada da mesma forma daquela utilizada para a etapa de pressurização (a→b) do processo convencional, porém além do fluxo mássico de permeado ser uma fração do fluxo de alimentação, a diferença de entalpia também será menor, já que a diferença de pressão também é menor. A potência de compressão da corrente de permeado (f→g) é dada pela equação 3.21.

$$q_{\text{comp } f \rightarrow g}^{\text{SSM}} = \frac{F_{p,N-1} \times (H_3 - H_2)}{\eta} \quad (3.21)$$

A potência necessária para o resfriamento do CO₂ (g→c) até a temperatura de operação do extrator é dada pela equação 3.22.

$$q_{\text{refrig } g \rightarrow c}^{\text{SSM}} = F_{p,N-1} \times (H_3 - H_1) \quad (3.22)$$

Dentro de cada módulo de separação, a corrente de permeado sofre sucessivas expansões isoentálpicas, já que existe um ΔP entre o lado retentado e o lado permeado da membrana. O nível de queda de pressão dependerá do número de módulos em série, até um limite mínimo maior do que a pressão crítica do CO₂. Esta sequência de quedas de pressão ocorre sobre a linha entre os pontos “c” e “f” do gráfico da Figura 17. Para cada queda de pressão dentro de cada módulo, o calor perdido durante a expansão deverá ser repostado para a manutenção da temperatura de operação do SSM. A potência necessária para manutenção da temperatura das correntes de permeado de todos os módulos é obtida do somatório da potência necessária para cada módulo e é dada pela equação 3.23.

$$q_{\text{aquec } c \rightarrow f}^{\text{SSM}} = \sum_{n=1}^N [F_{1,n} \times (H_{P_n - \Delta P} - H_{P_n})] \quad (3.23)$$

3.5.5.3 Energia Requerida para as Correntes de Reciclo entre os Módulos de Separação

Como já foi explicado, o SSM possui várias correntes de reciclo entre seus diversos módulos, caso o módulo de destino de uma corrente de reciclo esteja a uma pressão maior do que a do módulo de origem, será necessário comprimir esta corrente até a pressão do módulo de destino. Esta compressão isoentrópica ocorre acima da linha entre os pontos “c” e “f”, e os procedimentos de cálculo são semelhantes daqueles utilizados para etapa de compressão (a→b) e resfriamento do CO₂ (b→c), porém estes cálculos deverão ser realizados para cada corrente de reciclo que sofre um aumento de pressão. A potência necessária para compressão de todas as correntes de reciclo que sofrem aumento de pressão é dada pela equação 3.24:

$$q_{\text{comp reciclo}}^{\text{SSM}} = \frac{\sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N \sum_{q=1}^N [v_{j,n,q} \times F_{j,n} \times (H_{P_n-\Delta P, P_q}^{\text{ISO}} - H_{P_n-\Delta P})]}{\eta} \quad (3.24)$$

A potência necessária para a manutenção da temperatura de todas as correntes de reciclo que sofrem aumento de pressão é dada pela equação 3.25.

$$q_{\text{refrig reciclo}}^{\text{SSM}} = \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N \sum_{q=1}^N [v_{j,n,q} \times F_{j,n} \times (H_{P_n-\Delta P, P_q}^{\text{ISO}} - H_{P_q})] \quad (3.25)$$

3.5.6 Cálculo de Custo de Energia de um Processo Convencional de Extração com CO₂ Supercrítico

O custo energético anual de um processo convencional de extração com CO₂ supercrítico é obtido somando-se as potências necessárias para a realização de cada etapa e multiplicando-as pelo tempo de operação (t_{op}) e o pelo custo de energia elétrica (C^{elet}), conforme a equação 3.26:

$$U_{\text{energ}} = (q_{\text{comp a} \rightarrow \text{b}} + q_{\text{refrig b} \rightarrow \text{c}} + q_{\text{aquec d} \rightarrow \text{e}} + q_{\text{aquec e} \rightarrow \text{a}}) \times t_{\text{op}} \times C^{\text{elet}} \quad (3.26)$$

No caso do processo utilizar bombas de calor para a recuperação de energia, como explicado na Seção 2.3.2.2, a calor liberado durante a etapa de recompressão pode ser utilizado para aquecer o CO₂ durante a etapa de evaporação, representando uma substancial economia de energia e a equação 3.26 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$U_{\text{energ}} = (q_{\text{comp a} \rightarrow \text{b}} - q_{\text{refrig b} \rightarrow \text{c}} + q_{\text{aquec d} \rightarrow \text{e}} + q_{\text{aquec e} \rightarrow \text{a}}) \times t_{\text{op}} \times C^{\text{elet}} \quad (3.27)$$

3.5.7 Cálculo de Custo Operacional e de Energia de um Sistema de Separação com Membranas em Cascata em Meio Supercrítico

O custo energético anual de um SSM acoplado a um processo de extração com CO₂ supercrítico é obtido somando-se as potências totais de compressão (equação 3.28), de aquecimento (equação 3.29) e de resfriamento (equação 3.30), e multiplicando-as pelo tempo de operação (t_{op}) e o pelo custo de energia elétrica (C^{elet}), conforme a equação 3.31.

$$q_{\text{comp}}^{\text{SSM}} = q_{\text{comp a} \rightarrow \text{b}}^{\text{SSM}} + q_{\text{comp f} \rightarrow \text{g}}^{\text{SSM}} + q_{\text{comp reciclo}}^{\text{SSM}} \quad (3.28)$$

$$q_{\text{aquec}}^{\text{SSM}} = q_{\text{aquec d} \rightarrow \text{e}}^{\text{SSM}} + q_{\text{aquec e} \rightarrow \text{a}}^{\text{SSM}} + q_{\text{aquec c} \rightarrow \text{f}}^{\text{SSM}} \quad (3.29)$$

$$q_{\text{refrig}}^{\text{SSM}} = q_{\text{refrig b} \rightarrow \text{c}}^{\text{SSM}} + q_{\text{comp g} \rightarrow \text{c}}^{\text{SSM}} + q_{\text{refrig reciclo}}^{\text{SSM}} \quad (3.30)$$

$$U_{\text{energ}} = (q_{\text{aquec}}^{\text{SSM}} + q_{\text{refrig}}^{\text{SSM}} + q_{\text{comp}}^{\text{SSM}}) \times t_{\text{op}} \times C^{\text{elet}} \quad (3.31)$$

No caso do processo utilizar bombas de calor para a recuperação de calor, como explicado na Seção 2.3.2.2, o calor liberado durante a etapa de recompressão pode ser utilizado para aquecer o CO₂ durante a etapa de evaporação, representando uma substancial economia de energia e a equação 3.31 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$U_{\text{energ}} = (-q_{\text{aquec}}^{\text{SSM}} + q_{\text{refrig}}^{\text{SSM}} + q_{\text{comp}}^{\text{SSM}}) \times t_{\text{op}} \times C^{\text{elet}} \quad (3.32)$$

O custo operacional do processo, considerando apenas o custo energético e o custo com membranas é obtido através da equação 3.33:

$$U_{\text{oper}} = U_{\text{energ}} + U_{\text{memb}} \quad (3.33)$$

3.6 BALANÇO DE MASSA DE UMA UNIDADE DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

O processo de separação com membranas é caracterizado por apresentar três correntes bem definidas, uma corrente de entrada ou de alimentação, e duas correntes de saída, compostas pelo retentado e permeado, como representado na Figura 18. Um balanço global de massa de uma unidade de separação com membranas pode ser facilmente escrito.

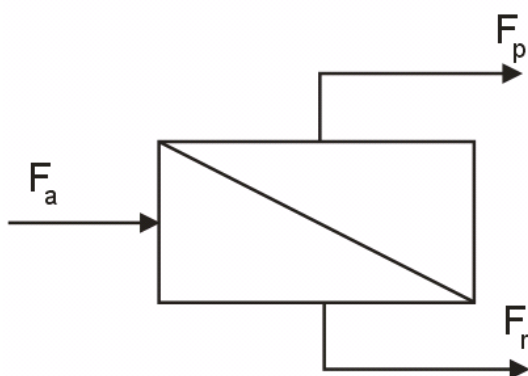


Figura 18: Representação esquemática de um módulo de separação com membranas.

O balanço de massa para uma USM é dado pela equação 3.34:

$$\frac{dm}{dt} = F_a - (F_r + F_p) \quad (3.34)$$

Admitindo-se estado estacionário, o termo de acúmulo se anula, ficando então:

$$F_a = F_r + F_p \quad (3.35)$$

De forma análoga pode-se encontrar o balanço de massa para o limoneno (equação 3.36) e para o CO₂ (equação 3.37), respectivamente:

$$F_{a\text{óleo}} = F_{r\text{óleo}} + F_{p\text{óleo}} \quad (3.36)$$

$$F_{a\text{CO}_2} = F_{r\text{CO}_2} + F_{p\text{CO}_2} \quad (3.37)$$

e:

$$C_a \times F_{a\text{CO}_2} = C_r \times F_{r\text{CO}_2} + C_p \times F_{p\text{CO}_2} \quad (3.38)$$

a partir da equação 3.5, tem-se:

$$C_p = C_r \times (1 - IR) \quad (3.39)$$

Substituindo a equação 3.39 na equação 3.38, obtém-se uma expressão para calcular a concentração mássica da corrente de retentado:

$$C_r = C_a \times \left(\frac{F_{a\text{CO}_2}}{(1 - IR) \times F_{p\text{CO}_2} + F_{r\text{CO}_2}} \right) \quad (3.40)$$

3.7 SISTEMA DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS EM CASCATA

3.7.1 Representação Gráfica

Um processo de separação com membranas é concebido utilizando-se módulos ou estágios de separação interconectados através de correntes de alimentação, de permeado e de retentado. Cada módulo de separação, como explicado anteriormente, é constituído por um número de unidades idênticas de separação com membranas conectadas em paralelo.

A representação de todas as possíveis alternativas de construção de um SSM, através de uma superestrutura, pode ser gerada considerando-se todas as possíveis unidades e permitindo-se a interligação destas através de suas correntes. A representação esquemática de uma superestrutura de um processo de separação com membranas está apresentada na Figura 19.

Na Figura 19 não estão representados os demais equipamentos (compressores, trocadores de calor, etc) e acessórios auxiliares. Esta superestrutura foi elaborada levando-se em consideração as seguintes condições:

- C1. a alimentação do sistema ocorre sempre no módulo número 1;
- C2. a espécie química (neste trabalho, o CO_2) que se deseja purificar é recuperada da corrente de permeado do módulo de número N-1;
- C3. a espécie química (neste trabalho, o limoneno) que se deseja concentrar é recuperada da corrente de retentado do módulo de número N;

E as seguintes restrições:

- R1. os módulos não podem se retroalimentar;
- R2. as correntes de permeado e de retentado de um módulo de origem não podem alimentar o mesmo módulo de destino;
- R3. deve existir, ao menos, uma corrente de alimentação com fluxo mássico maior que zero para o módulo de número N-1 e uma para o módulo de número N;
- R4. o balanço de massa global deve ser respeitado.

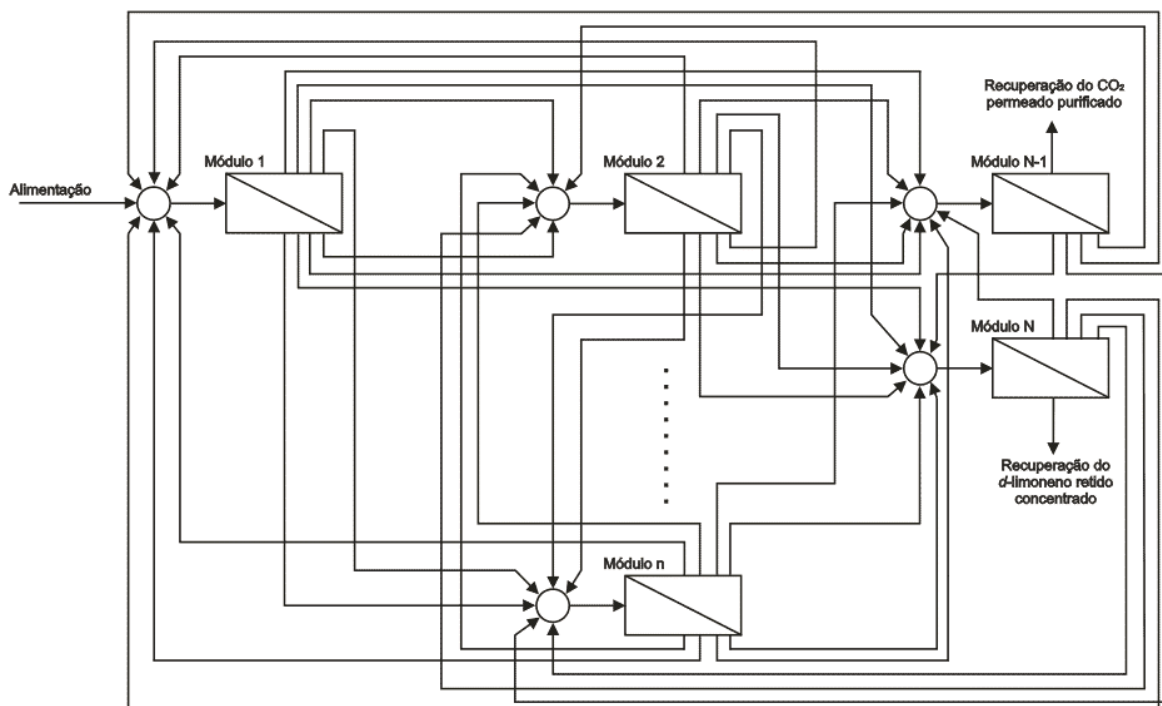


Figura 19: Representação esquemática de uma superestrutura de um processo de separação com membranas (com $n = 3, \dots, N-2$)

Deve ficar claro que, de cada módulo de origem sai para módulos de destino distintos uma corrente de permeado e uma corrente de retentado. A superestrutura apresenta todas as possíveis conexões de todas as correntes, sendo, portanto mais completa do que aquela proposta por Marriot e Sørensen (2003).

3.7.2 Metodologia de Simulação

A simulação do SSM de osmose inversa em cascata da mistura CO_2 +limoneno foi realizada com base no balanço de massa de cada módulo, juntamente com a interpolação dos dados experimentais obtidos com os testes da membrana SG-NC. As seguintes hipóteses e simplificações foram assumidas:

1. o sistema opera em regime permanente;
2. é utilizado um ΔP de 5 bar em todos os módulos;
3. o comportamento da membrana, como índice de retenção e fluxo de permeado, não é afetado pela pressão de operação de cada módulo, dependendo apenas da concentração de alimentação de cada módulo.

Com base na representação de uma superestrutura do processo de separação, foram encontradas expressões matemáticas para determinação dos fluxos mássicos e das concentrações de alimentação dos N módulos. Para isto foi utilizado um vetor tridimensional ($Z_{j,n,q}$) que assume valores binários para indicar a existência (1) ou não (0) de uma determinada corrente de permeado, se $j=1$, ou de retentado, se $j=2$, cujo módulo de origem é “n” e o módulo de destino é “q”, ou seja, a configuração da arquitetura em cascata do sistema de separação está armazenada neste vetor tridimensional, por exemplo, se existir a corrente de permeado cuja origem é no módulo 8 e o destino é o módulo 3, o vetor tridimensional assumirá o valor 1 e será representado como $Z_{1,3,8}$. Assim, o fluxo mássico de alimentação do módulo 1 é definido pela equação 3.46:

$$F_{0,1} = F_{a0} + \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N (Z_{j,n,1} \times F_{j,n}) \quad (3.41)$$

A equação 3.47 permite encontrar o valor de fluxo mássico de alimentação para os demais n módulos da superestrutura:

$$F_{0,q} = \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N (Z_{j,n,q} \times F_{j,n}), \quad q = 2, \dots, N \quad (3.42)$$

De forma semelhante, a concentração de alimentação do módulo 1 é determinada pela equação 3.48:

$$C_{0,1} = \frac{C_{a0} \times F_{a0} + \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N (Z_{j,n,1} \times C_{j,n} \times F_{j,n})}{F_{a0} + \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N (Z_{j,n,1} \times F_{j,n})} \quad (3.43)$$

E a concentração para os demais n módulos é determinada pela equação 3.49:

$$C_{0,q} = \frac{\sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N (Z_{j,n,q} \times C_{j,n} \times F_{j,n})}{\sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N (Z_{j,n,q} \times F_{j,n})}, \quad q = 2, \dots, N \quad (3.44)$$

O algoritmo computacional para a simulação do SSM em cascata está apresentado na Figura 20.

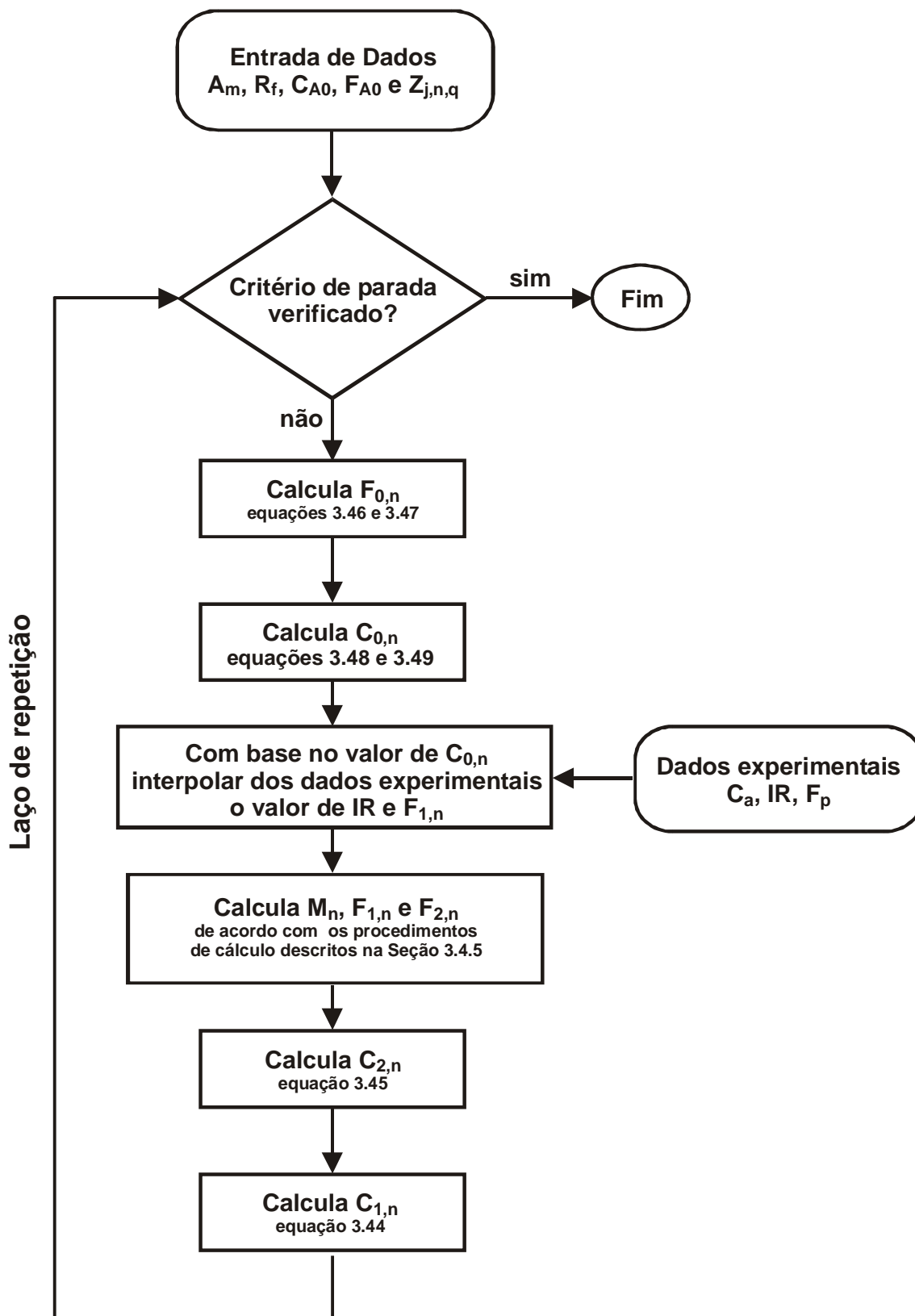


Figura 20: Algoritmo computacional para a simulação do SSM em cascata.

3.7.3 Otimização com Algoritmos Genéticos

O Algoritmo Genético utilizado neste trabalho é baseado naquele proposto por Goldberg (1989) e adaptado por Mazzucco *et al.* (1998), e seu funcionamento está apresentado na Seção 2.2.3. Utilizou-se codificação Gray, *crossover* e mutação de ponto simples, escalonamento do *fitness*, elitismo e seleção pelo método da roleta. Os valores dos parâmetros do AG serão apresentados mais adiante na Seção 4. Nesta Seção serão apresentadas a codificação genética do cromossomo, a utilização do método de penalidades, para tratamento das restrições do problema, e a formulação matemática das funções objetivo a serem maximizadas ou minimizadas.

3.7.3.1 Codificação Genética - Representação do Cromossomo

O primeiro passo na utilização de Algoritmos Genéticos para um novo tipo de problema é definir uma codificação aceitável. A codificação do cromossomo deve ser capaz de representar um espaço de solução diverso e rico, sendo crucial que partes do cromossomo descrevam apropriadamente os blocos para construção da solução (GARRARD e FRAGA, 1998)

A representação das possíveis soluções do espaço de busca do problema de otimização deste trabalho foi realizada através da codificação Gray dos cromossomos. A utilização da codificação Gray, no lugar da codificação binária, se deve à sua propriedade de adjacência, em que os valores decodificados adjacentes se diferenciam por apenas uma posição do bit (GOLDBERG, 1989; COSTA e OLIVEIRA, 2001). Esta característica resulta em uma menor perturbação causada pela mutação. Na Quadro 13 está apresentada uma comparação entre a codificação binária e a codificação Gray.

A maior dificuldade consistiu em codificar a superestrutura, apresentada na Seção 3.6, no cromossomo de um indivíduo do Algoritmo Genético. Para isto, procurou-se obter um código genético que contivesse informações referentes à origem e destino das diversas correntes do SSM em cascata.

Quadro 13: Comparação entre a codificação binária e a codificação Gray

Valor inteiro	Binário	Gray
0	0000	0000
1	0001	0001
2	0010	0011
3	0011	0010
4	0100	0110
5	0101	0111
6	0110	0101
7	0111	0100
8	1000	1100
9	1001	1101
10	1010	1111
11	1011	1110
12	1100	1010
13	1101	1011
14	1110	1001
15	1111	1000

Fonte: Goldberg (1989)

Como já explicado anteriormente, cada módulo de separação possui uma corrente de alimentação, que pode ser formada pela união de duas ou mais correntes provenientes de outros módulos, e duas correntes de saída, uma de permeado e uma de retentado. As correntes de saída de um módulo são as correntes de alimentação de outros módulos, logo é necessário apenas conhecer o número do módulo de origem e o número dos módulos de destino das correntes de saída. Para isto, o cromossomo foi codificado de forma a que, a posição de um gene dentro do cromossomo, informasse o número do módulo de origem e o tipo de corrente (permeado ou retentado), enquanto o próprio gene contém, codificado, o número de destino desta corrente. De acordo com a representação de uma superestrutura, pode-se ter N módulos em um SSM, logo se tem $2 \times N$ correntes de saída dos módulos, e conseqüentemente, se tem o mesmo número de genes (parâmetros) a serem codificados no cromossomo de um indivíduo.

Os genes codificados nas primeiras N posições do cromossomo são relativos as correntes de permeado dos N módulos da superestrutura, os demais genes codificados da posição $N+1$ até $2 \times N$ são relativos as correntes de retentado. No caso deste trabalho, estudou-se SSM com até dez módulos, logo, se tem 20 correntes de saída codificadas em 20 genes de cada cromossomo. Por exemplo, o

cromossomo de um indivíduo pode conter a seguinte sequência de parâmetros (genes decodificados): [9; 10; 8; 7; 8; 8; 4; 6; 4; 1; 1; 7; 2; 8; 6; 1; 8; 2; 5; 3]. A partir deste cromossomo podemos construir a Quadro 14, que apresenta uma interpretação física dos parâmetros, e a Figura 21, apresentando esquematicamente a arquitetura do SSM obtida.

Quadro 14: Interpretação física dos parâmetros.

Nº do módulo de origem das correntes	Nº do módulo de destino das correntes de permeado	Nº do módulo de destino das correntes de retentado
1	9	1
2	10	7
3	8	2
4	7	8
5	8	6
6	8	1
7	4	8
8	6	2
9	4*	5
10	1	3*

* A corrente de permeado do módulo 9 e a corrente de retentado do módulo 10 não alimentam nenhum outro módulo, pois são as correntes de recuperação de CO₂ purificado e de óleo concentrado, respectivamente.

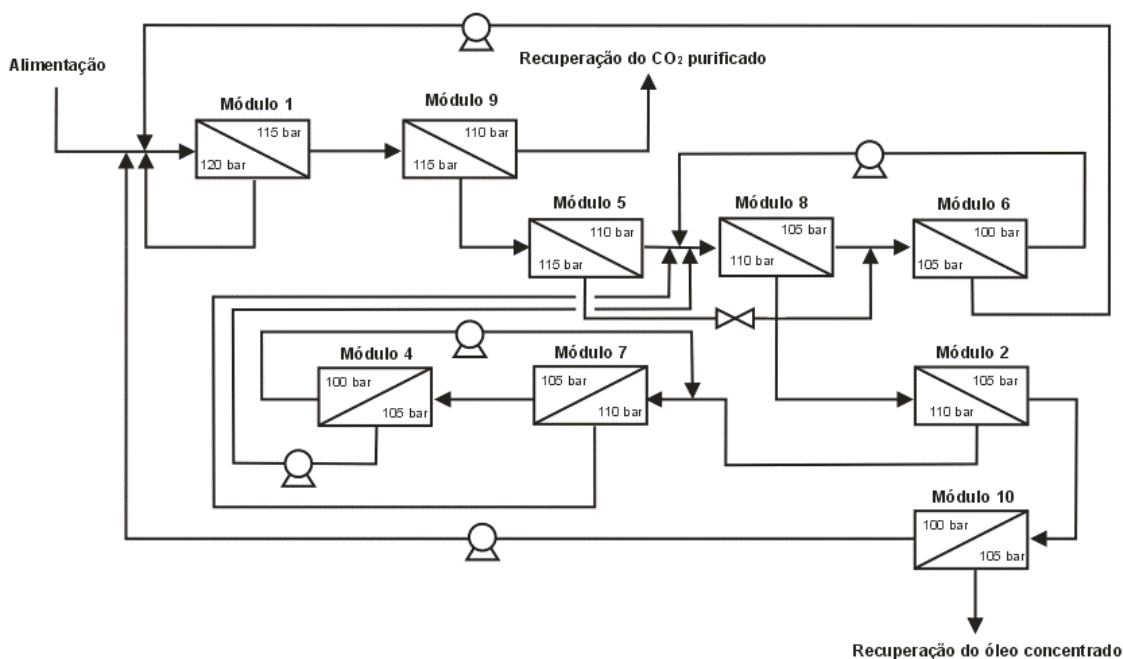


Figura 21: Representação esquemática da arquitetura obtida da decodificação do cromossomo.

A arquitetura resultante da decodificação do cromossomo será avaliada através de uma função objetivo. Esta avaliação irá determinar o quão bom é este indivíduo, ou quão boa é a arquitetura encontrada, para atingir um determinado objetivo, como: maximização da eficiência do processo, purificação ou concentração de uma espécie química, redução dos custos, etc. Analisando-se a arquitetura da Figura 21, já é possível prever que este indivíduo será penalizado, pois a retroalimentação do módulo número 1 viola uma das restrições impostas ao sistema. Importante notar que não existe o módulo número 3, já que este não recebe alimentação de nenhum outro módulo.

A partir da decodificação do código genético é definido o valor da variável $Z_{j,n,q}$. Inicialmente esta variável possui somente valores nulos, mas para cada indivíduo, irá assumir valores unitários onde existir uma corrente de reciclo. Para o exemplo em questão, o quinto gene possui o valor de 8, ou seja, se refere à corrente de permeado ($j=1$), que se origina no módulo de número 5 ($n=5$) com destino ao módulo 8 ($q=8$), logo: $Z_{1,5,8}=1$. Considerando a variável $XGen$, um vetor de dimensão N , que contém o valor do parâmetro de cada gene do cromossomo, a seguinte rotina computacional transpõe as informações do cromossomo para a variável $Z_{j,n,q}$:

```

início
  para  $j \leftarrow 1$  até 2 faça
    para  $n \leftarrow 1$  até  $N$  faça
      para  $q \leftarrow 1$  até  $N$  faça
        se  $XGen_{[(j-1) \times N + n]} = q$  então  $Z_{j,n,q} \leftarrow 1$ 
      fim para
    fim para
  fim para
fim

```

A codificação genética proposta permite a obtenção de todas as possíveis estruturas representadas pela superestrutura da Figura 19, podendo inclusive, possuir um número de módulos menor do que N . A determinação das pressões de

cada módulo, do número de compressores e da área total de membrana, é realizada diretamente através de cálculos e rotinas computacionais.

3.7.3.2 Tratamento de Restrições

Como discutido na Seção 3.7.1, o problema de otimização, foco deste trabalho, apresenta uma série de restrições. As restrições R2 e R3 são consequência das condições C2 e C3, já que se não houver alimentação para os módulos N-1 e N, não haverá correntes de saída destes módulos, e conseqüentemente, não haverá recuperação do CO₂ e do limoneno. A Quadro 15 apresenta a formulação matemática das restrições R1, R2, R3 e R4.

Quadro 15: Formulação matemática das restrições do problema.

Restrição	Formulação matemática
R1	$\sum_{n=1}^N Z_{j,n,q} = 0, \quad j = 1, 2; q = n \quad (3.45)$
R2	$\sum_{n=1}^N \sum_{q=1}^N (Z_{1,n,q} + Z_{2,n,q}) \leq 1 \quad (3.46)$
R3	$\sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^N Z_{j,n,q} \geq 1, \quad q = N-1, N \quad (3.47)$
	$F_{j,n} > 0, \quad j = 0; n = N-1, N \quad (3.48)$
R4	$F_{0,n} \times C_{0,n} = F_{1,n} \times C_{1,n} + F_{2,n} \times C_{2,n}; n=1, \dots, N \quad (3.49)$
	$F_{0,n} = F_{1,n} + F_{2,n}; n=1, \dots, N \quad (3.50)$

As restrições serão tratadas através de uma função de penalidade, Equações 3.31 e 3.32, adaptada daquela utilizada por Deb (2000) e por Costa e Oliveira (2001). Para aqueles indivíduos cujo cromossomo contém soluções viáveis, o cálculo do *fitness* é realizado normalmente com base no valor da função objetivo. Porém, para indivíduos que contenham soluções inviáveis, que não respeitam as restrições de igualdade e de desigualdade, o valor do *fitness* é calculado com base

na multiplicação entre um parâmetro de penalização (r_p) e o valor máximo da função objetivo do pior indivíduo viável (no caso de um problema de minimização).

Função de penalização para problemas de minimização:

$$F(x) = \begin{cases} f(x) & \text{se } g(x) \leq 0 \text{ e } h(x) = 0 \\ r_p \times f_{\text{máx}} & \text{senão} \end{cases} \quad (3.51)$$

Função de penalização para problemas de maximização:

$$F(x) = \begin{cases} f(x) & \text{se } g(x) \leq 0 \text{ e } h(x) = 0 \\ r_p \times f_{\text{mín}} & \text{senão} \end{cases} \quad (3.52)$$

O parâmetro de penalização (r_p), deverá assumir valores maiores que um para problemas de minimização, e menor que um para problemas de maximização. Com esta metodologia de penalização, os indivíduos inviáveis não são rejeitados, mas recebem um valor de *fitness* pior do que o pior indivíduo viável da população.

3.7.3.3 Função Objetivo

Os testes iniciais da metodologia de otimização do SSM em cascata foram realizados com o objetivo de encontrar arquiteturas do sistema que apresentassem a maior eficiência de separação, ou seja, tem-se um problema de maximização cuja função objetivo é a eficiência global de separação do sistema, conforme a equação 3.58.

$$F(x) = E_{\text{global}} \quad (3.53)$$

Para encontrar arquiteturas do SSM em cascata que combinam alta eficiência com baixo custo operacional, foi desenvolvida uma função objetivo baseada no custo operacional do sistema e em dois termos adicionais para penalização de soluções que não respeitam um valor mínimo para eficiência de recuperação do CO₂ permeado ($E_{\text{CO}_2}^{\text{mín}}$) e de recuperação do limoneno retido ($E_{\text{óleo}}^{\text{mín}}$). Desta forma, o método de otimização é forçado a buscar arquiteturas do sistema que apresentem o menor custo operacional levando em consideração um critério de eficiência mínima

do processo. Tem-se, então, um problema de minimização cuja função objetivo é dada pela equação 3.59.

$$F(x) = U_{\text{total}} + f(E_{\text{CO}_2}) + f(E_{\text{óleo}}) \quad (3.54)$$

Os termos de penalização $f(E_{\text{CO}_2})$ e $f(E_{\text{óleo}})$ são definidos, respectivamente, conforme as equações 3.60 e 3.61:

$$f(E_{\text{CO}_2}) = \begin{cases} 0, & \text{se } E_{\text{CO}_2} \geq E_{\text{CO}_2}^{\text{mín}} \\ F_{0,0} \times k1 \times (E_{\text{CO}_2}^{\text{mín}} - E_{\text{CO}_2}), & \text{se } E_{\text{CO}_2} < E_{\text{CO}_2}^{\text{mín}} \end{cases} \quad (3.55)$$

$$f(E_{\text{óleo}}) = \begin{cases} 0, & \text{se } E_{\text{óleo}} \geq E_{\text{óleo}}^{\text{mín}} \\ F_{0,0} \times k2 \times (E_{\text{óleo}}^{\text{mín}} - E_{\text{óleo}}), & \text{se } E_{\text{óleo}} < E_{\text{óleo}}^{\text{mín}} \end{cases} \quad (3.56)$$

Onde:

$k1$ = peso do termo de penalização da eficiência de recuperação do CO_2 permeado ($\text{R}\$.h.kg^{-1}\text{CO}_2.\%^{-1}$);

$k2$ = peso do termo de penalização da eficiência de recuperação do limoneno retido ($\text{R}\$.h.kg^{-1}\text{CO}_2.\%^{-1}$);

$F_{0,0}$ = fluxo mássico de alimentação do SSM em cascata ($\text{kg}_{\text{CO}_2}.h^{-1}$).

Os pesos $k1$ e $k2$ são utilizados para que os termos de penalização da eficiência possuam valores na mesma ordem de grandeza do custo operacional. O fluxo mássico de alimentação do SSM em cascata foi incluído no cálculo dos termos de penalização, pois o custo energético e de membranas aumenta com a capacidade de produção do sistema (FILHO, 1999), desta forma os termos de penalização acompanham este aumento no custo operacional. She e Morison (2003) também utilizaram termos de penalização da função objetivo dependentes de valores mínimos para a concentração e fluxo de alimentação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta inicialmente os resultados experimentais obtidos na unidade piloto referentes à permeação de CO₂ supercrítico puro e à retenção de limoneno (Seção 4.1). A utilização do modelo matemático para a representação do processo de separação com membranas e previsão do comportamento de diferentes arquiteturas de sistemas de separação com membranas em cascata é apresentada na Seção 4.2. As arquiteturas de SSM em cascata obtidas a partir da metodologia de otimização proposta é apresentada na Seção 4.3.

4.1 TESTES COM MEMBRANA DE OSMOSE INVERSA

4.1.1 Pressurização da Unidade de Separação com Membranas

Inicialmente, procurou-se realizar a pressurização da unidade de separação com membranas (USM) de forma a promover igual pressurização de ambos os lados da membrana e evitar danos mecânicos, como utilizado por Spricigo (2002) e Sarmiento *et al* (2004). Para isso, o lado retentado e permeado da membrana eram colocados em contato com a mesma linha de alimentação de CO₂. Porém, este procedimento de pressurização estava causando o rompimento da camada filtrante da membrana, detectado pelo repentino aumento do fluxo de CO₂ nos minutos iniciais dos testes com CO₂ puro. As membranas pressurizadas desta forma foram submetidas a uma análise visual, pela qual foi constatada a formação de dobras na superfície, que, após algum tempo, se rompiam, conforme a Figura 22b. Na Figura 22a tem-se a foto de uma membrana nova antes da etapa de pressurização. Sugere-se que, devido ao volume livre do lado permeado da USM ser muito menor do que o do lado retentado, uma frente de pressão de CO₂ tendia a chegar mais rápido do lado permeado da membrana, causando uma pressão maior do lado permeado do que do lado retentado, conseqüentemente a membrana formava uma saliência e se esticava, sem, contudo, romper. Ao final da pressurização, quando um gradiente de pressão era então aplicado sobre a membrana, a mesma era pressionada contra o suporte. Mas como a membrana havia sido esticada e sua

área aumentada, já não havia espaço suficiente para esta se acomodar. Logo, o excesso de membrana formava uma dobra que posteriormente seria rompida pelas forças de compressão do CO₂.

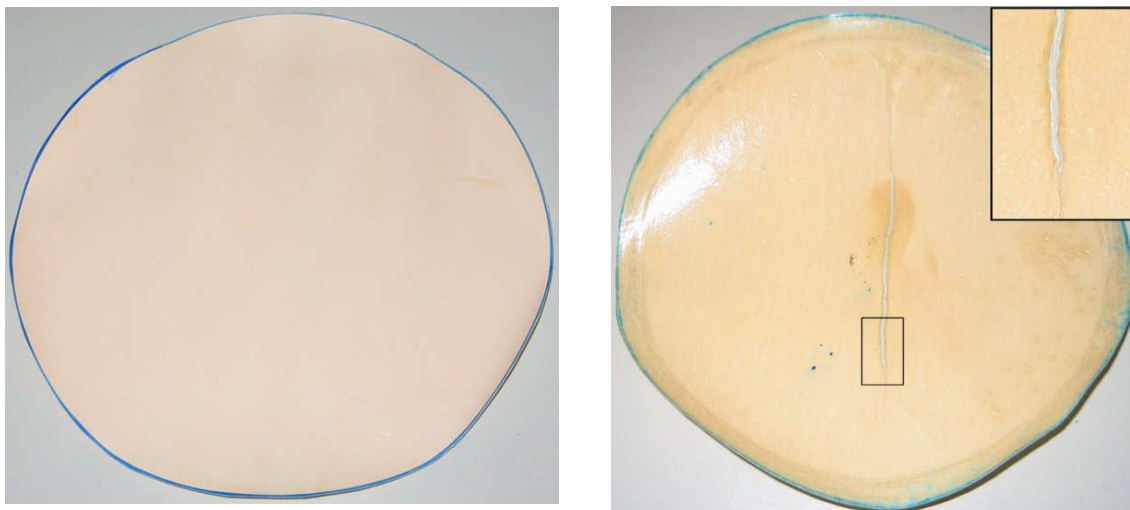


Figura 22a e 22b: Membrana modelo SG nova e a após etapa de pressurização, em detalhe ampliação de parte da área da fissura.

A USM teria que ser pressurizada de forma a sempre manter uma pressão maior do lado retentado do que do lado permeado, mantendo a membrana sempre em total contato com o suporte, porém este diferencial de pressão não deveria ser maior do que aquele utilizado no decorrer do experimento, evitando uma compactação excessiva da membrana que viesse a mascarar os resultados de fluxo de permeado e de índice de retenção. O procedimento de pressurização da USM foi apresentado na Seção 3.3. Na Figura 23 está apresentado o gráfico da pressão versus o tempo durante a etapa de pressurização da USM com uma membrana modelo SG. Em média, esta etapa demorava duas horas para ser concluída, dependendo da permeabilidade da membrana ao CO₂ gasoso e supercrítico. A variação de ΔP observada é consequência da pressurização na forma de pulsos, e nunca ultrapassou o limite de 5 bar.

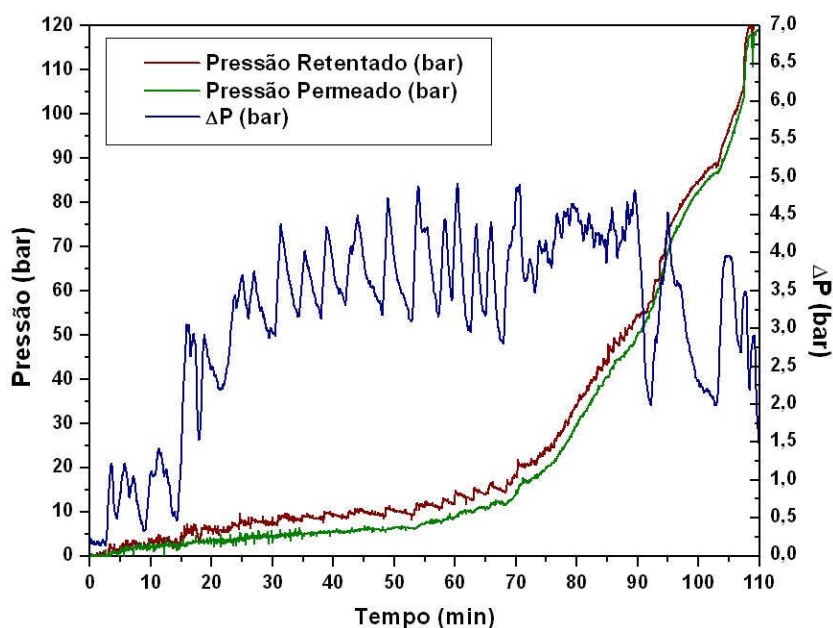


Figura 23: Variação da pressão no retentado, no permeado, e ΔP em função do tempo durante a etapa de pressurização da USM com uma membrana modelo SG.

4.1.2 Fluxo de CO_2 Supercrítico Puro pela USM

Os valores de fluxo mássico médio de CO_2 supercrítico puro através das membranas, determinados após a estabilização do processo, estão apresentados na Quadro 16.

Quadro 16: Fluxo mássico médio de CO_2 supercrítico puro através das membrana.

Membrana	Fluxo mássico ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
SG-NA	15,9
SG-NB	15,6
SG-NC	13,6
SG-ND	20,7

As diferenças nos valores de fluxo de CO_2 para um mesmo lote de membranas foram devidas as variações ocorridas na etapa de pressurização de cada membrana. Para as membranas SG-NA e SG-NB foi mantido um ΔP regular

na faixa de 3 a 5 bar. Durante a etapa de pressurização da membrana SG-NC, ocorreram três pulsos de pressão, onde o ΔP passou de 5 bar, chegando a 8 bar em um dos pulsos, causando assim uma maior compactação da membrana, resultando em um menor fluxo de CO₂ puro. Já para a membrana SG-ND, foi possível realizar a pressurização do sistema com um ΔP inferior a 3 bar, causando menor compactação da membrana durante esta etapa, justificando assim o maior valor obtido para o fluxo de CO₂ puro permeado. Este resultado deixa claro a grande importância e influência da etapa de pressurização sobre a estrutura e as propriedades fluidodinâmicas da membrana.

4.1.3 Experimentos de Retenção de limoneno em CO₂ Supercrítico

Após os testes com CO₂ puro, as membranas foram submetidas à passagem da mistura CO₂ supercrítico+limoneno. Os resultados dos testes para a membrana SG-NA, SG-NB e SG-NC estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 24, 25 e 26.

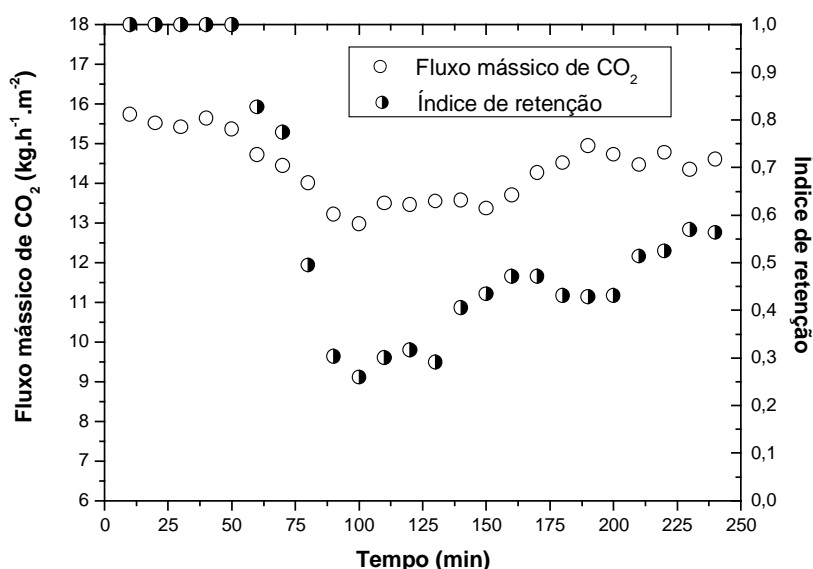


Figura 24: Variações do fluxo permeado mássico de CO₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-NA ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).

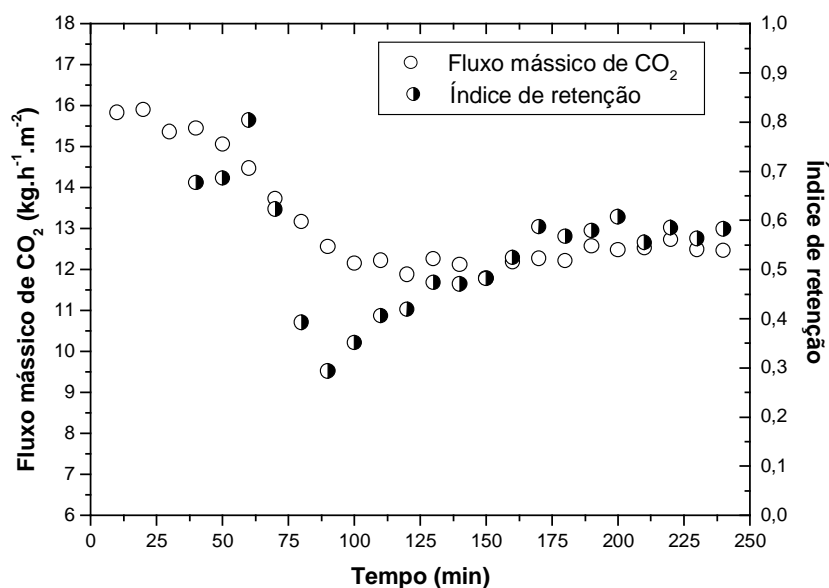


Figura 25: Variações do fluxo mássico permeado de CO₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-NB ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).

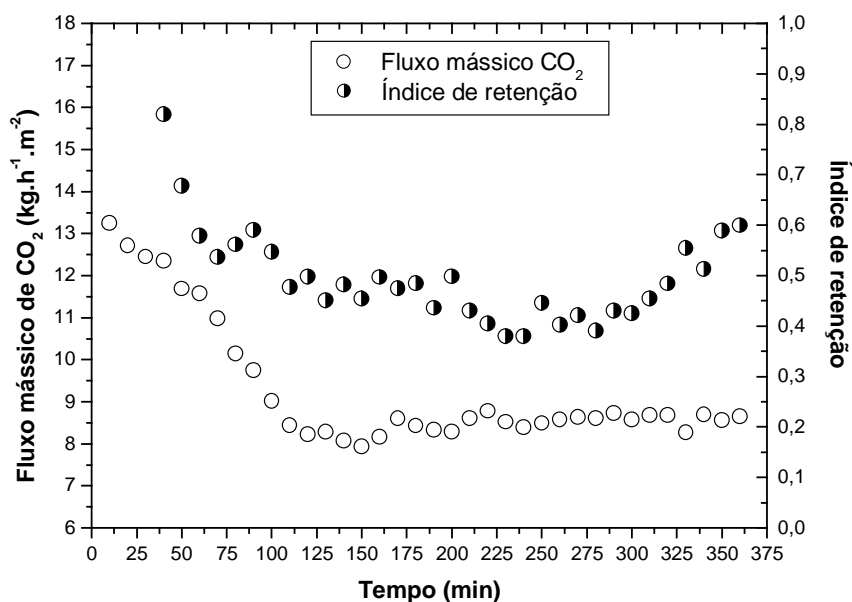


Figura 26: Variações do fluxo mássico permeado de CO₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-NC ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).

Os índices de retenção chegaram a valores menores do que 0,3 para as membranas SG-NA e SG-NB, enquanto que o fluxo mássico de CO₂ permeado apresentou uma redução de 18,75% e 25%, respectivamente. A membrana SG-NC apresentou um índice de retenção em média maior que 0,4 e o fluxo mássico de CO₂ permeado caiu de 13,25 kg.h⁻¹.m⁻² para um valor médio de 8,85 kg.h⁻¹.m⁻², após 110 minutos de experimento.

Um último teste foi realizado com a membrana SG-ND com o objetivo de verificar a capacidade da membrana em suportar uma sequência de extrações consecutivas, simulando assim um sistema de extração com vários extratores trabalhando em cascata, como discutido na Seção 2.4.2.1. Foram realizadas três extrações consecutivas de limoneno nas mesmas condições de operação. Os resultados estão apresentados na Figura 27.

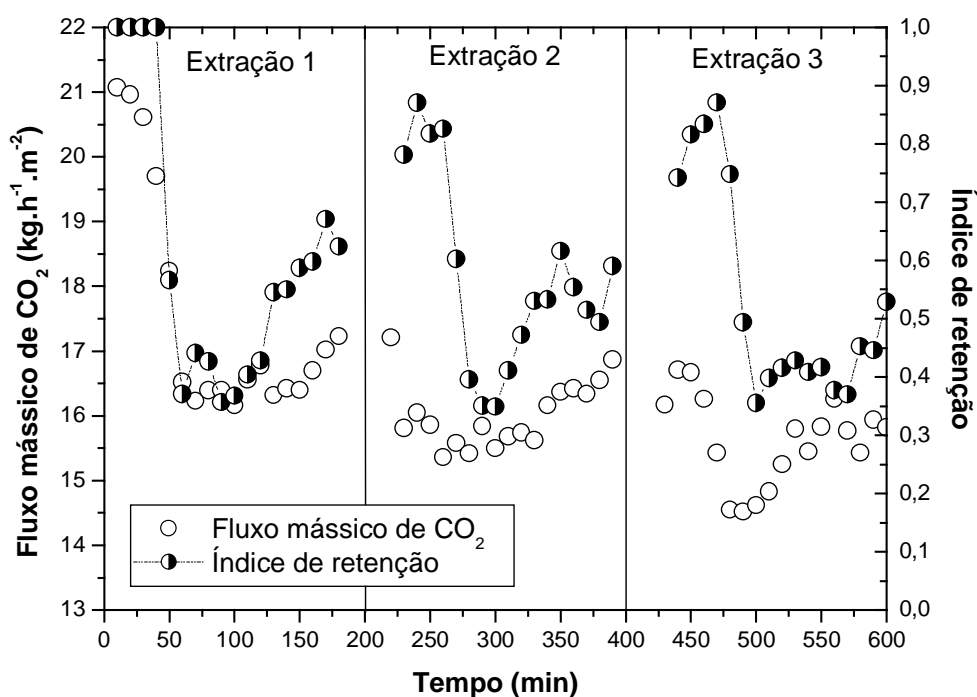


Figura 27: Variações do fluxo mássico permeado de CO₂ e índice de retenção em função do tempo para os testes de retenção de limoneno com a membrana SG-ND ($\Delta P = 5$ bar, pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).

Observa-se que a membrana SG-ND apresenta resultados semelhantes àqueles obtidos para as outras membranas. O índice de retenção se manteve acima de 0,3 e o fluxo de CO₂ permeado caiu de 21 para 16,2 kg.h⁻¹.m⁻² na primeira extração, caindo novamente para 15,4 kg.h⁻¹.m⁻² na segunda extração e, na terceira extração, atingiu valores próximos de 14,5 kg.h⁻¹.m⁻². Nota-se que tanto o índice de retenção como o fluxo de CO₂ permeado apresentam uma acentuada queda no início da extração para depois voltar a crescer. Isto se deve à variação da concentração de limoneno presente na corrente de alimentação da USM, que tende a atingir um máximo no início do experimento para, em seguida, diminuir à medida que o limoneno se esgota no extrator. Observa-se também que a membrana manteve seu comportamento durante as três extrações consecutivas que resultaram em 10 horas contínuas de operação, porém o fluxo mostrou uma tendência de queda ao longo das extrações.

4.1.4 Curva de Extração do limoneno para a Membrana SG-NC

Para os testes de aplicação do balanço de massa de uma USM, foram utilizados os resultados experimentais obtidos com a membrana SG-NC. Pois esta apresentou um comportamento mais conservador e também o pior fluxo mássico. Morison e She (2003) afirmam que, para fins de projeto, apenas uma estimativa do pior caso é necessária.

Para a aplicação do balanço de massa é necessário conhecer a concentração de alimentação na USM. Para isto, foi realizada uma extração de limoneno com CO₂ supercrítico sob as mesmas condições operacionais (massa de limoneno inicial dentro do extrator, temperatura, pressão e vazão) utilizadas no teste com a membrana SG-NC. Os resultados desta extração estão apresentados na Figura 28.

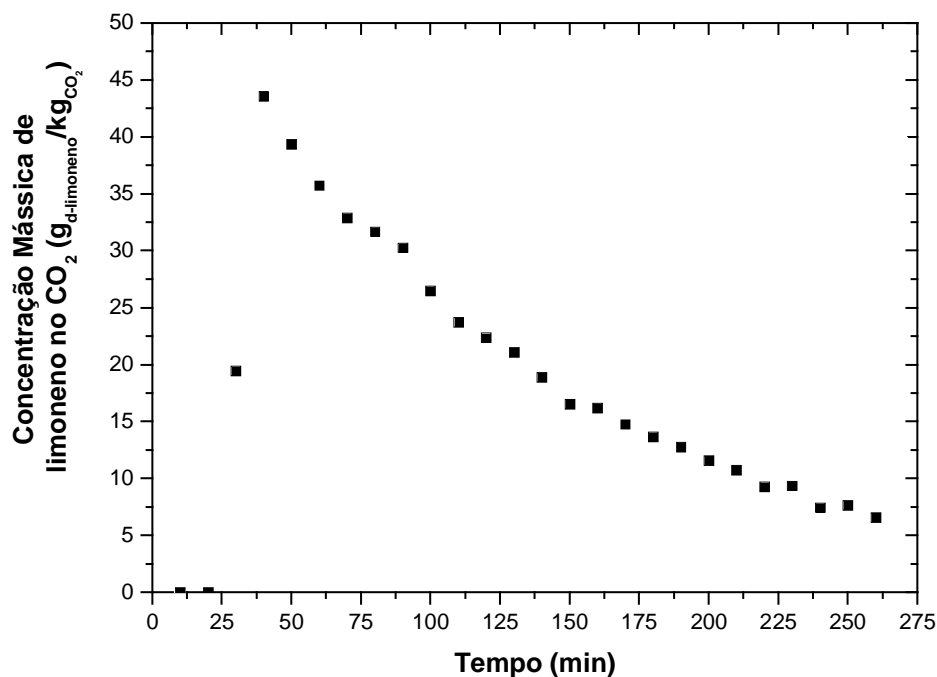


Figura 28: Curva de concentração mássica de limoneno no CO₂ supercrítico (pressão de trabalho = 120 bar, temperatura = 40°C e concentração inicial de limoneno = 5%).

Nota-se que a concentração mássica de limoneno no CO₂ atinge um máximo em 30 minutos de extração e diminui suavemente a medida que o limoneno vai se esgotando no extrator. Este brusco aumento de concentração mássica no início da extração se deve, principalmente, a não utilização de um material que oferecesse suporte para o limoneno e promovesse uma maior resistência à transferência de massa.

4.2 APLICAÇÃO DOS BALANÇOS DE MASSA

A eficiência do modelo matemático proposto foi avaliada utilizando-se o índice de retenção e a concentração de alimentação obtidos experimentalmente, para calcular os valores de concentração e fluxo mássico das correntes de permeado e retentado e, então, compará-los com os resultados experimentais, como apresentado na Seção 3.7.2.

4.2.1 Aplicação do Modelo Matemático às Membranas SG-NA, SG-NB e SG-NC

O modelo matemático foi aplicado para reproduzir os dados experimentais obtidos com as membranas SG-NA, SG-NB e SG-NC. Os resultados destes testes estão apresentados nas Figuras 29, 30 e 31, através de gráficos do índice de retenção real (IR) e da concentração de permeado (C_p) e de retentado (C_r) em função do tempo.

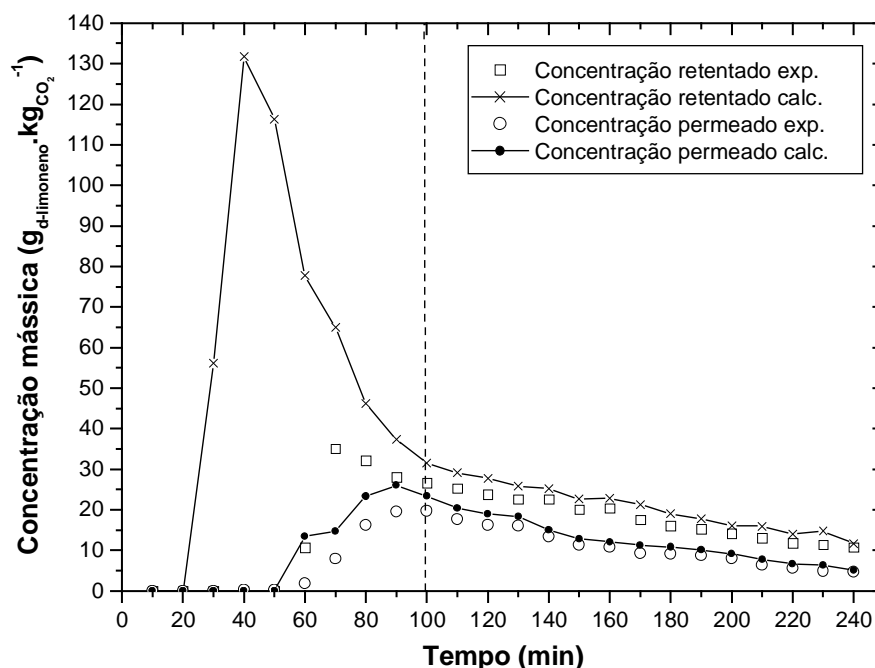


Figura 29: Concentração de limoneno experimental e calculada para as correntes de retentado e permeado para a membrana SG-NA.

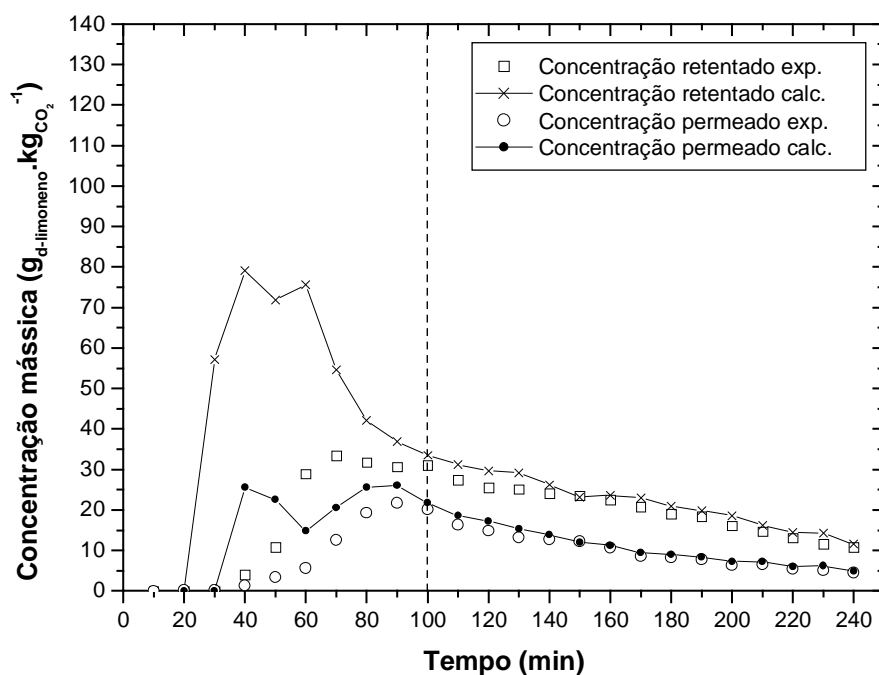


Figura 30: Concentração de limoneno real e calculada para as correntes de retentado e permeado para a membrana SG-NB.

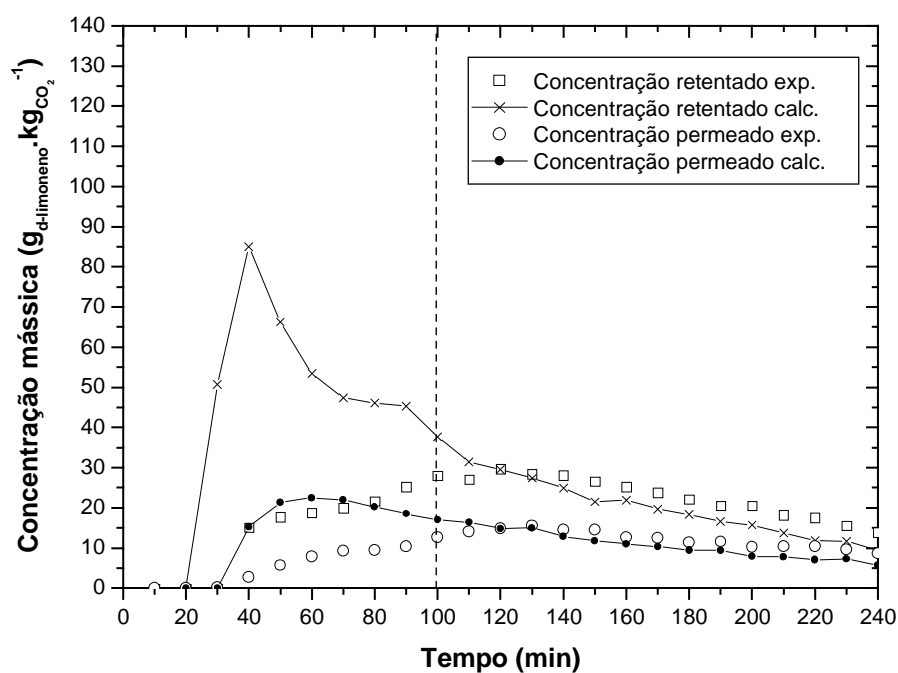


Figura 31: Concentração de limoneno real e calculada para as correntes de retentado e permeado em função do tempo para a membrana SG-NC.

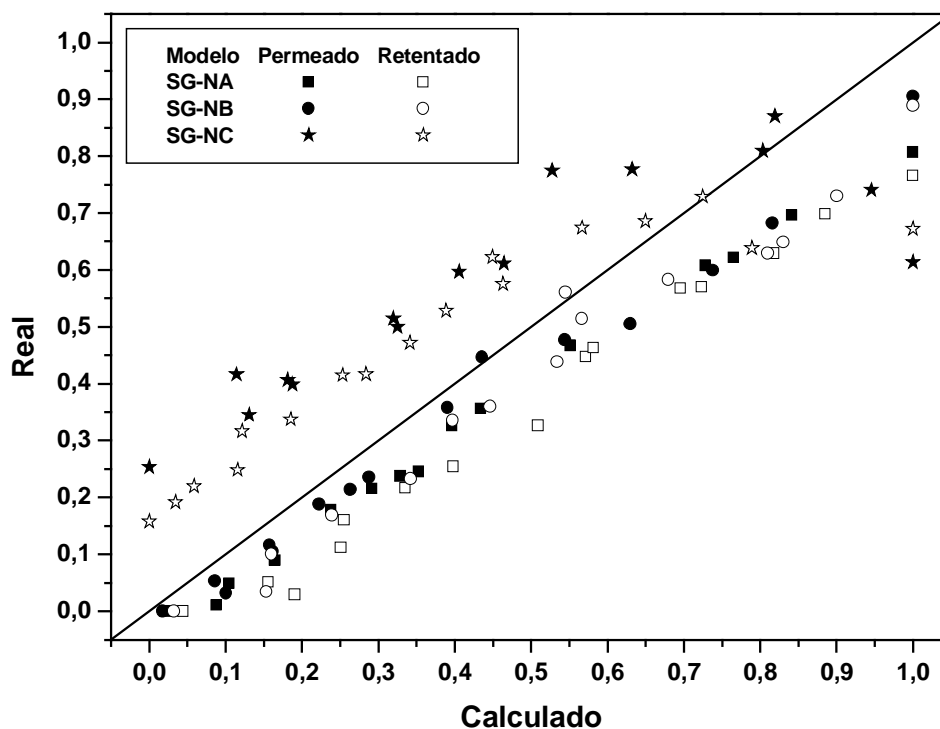


Figura 32: Gráfico de relação entre os valores normalizados reais e calculados da concentração mássica para as membranas SG-NA, NB e NC.

A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 29, 30 e 31, pode-se observar que, para os primeiros 100 minutos de cada experimento, os valores calculados de C_r estão bastante afastados dos valores experimentais, porém os valores calculados de C_p já são mais próximos dos valores experimentais, mas ainda assim foram levemente superestimados. A partir de 100 minutos de experimento, que coincide com o índice de retenção real mínimo obtido durante o experimento, tanto os valores de C_r como os de C_p são muito próximos dos valores reais, como apresentado na Figura 32, mostrando que, após a estabilização do processo, o modelo matemático é eficiente em encontrar as concentrações mássicas, pois sua construção foi baseada em um sistema operando em estado estacionário.

4.3 OTIMIZAÇÃO DE SISTEMAS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS EM CASCATA COM ALGORITMOS GENÉTICOS

4.3.1 Estudo e Seleção dos Parâmetros do Algoritmo Genético

A metodologia da utilização de um modelo matemático baseado em dados experimentais foi utilizada para a otimização de um suposto sistema de membranas em cascata para separação da mistura limoneno+CO₂ supercrítico. Um estudo preliminar da aplicação da metodologia de simulação de SSM em cascata está apresentado no Apêndice A.

Antes de dar início à busca por uma arquitetura de membranas que apresente a melhor performance dentro de critérios específicos, é importante encontrar os valores de importantes parâmetros para a reprodução e evolução dos indivíduos do AG, como: a mutação, o *crossover* e a taxa de elitismo.

Os testes foram realizados com as mesmas condições operacionais utilizadas nos testes preliminares (Seção 3.8). A função objetivo a ser maximizada é a eficiência global de separação do processo. Outros parâmetros como tamanho da população e número de gerações foram mantidos constantes e estão apresentados na Quadro 17. Definiu-se um valor de dez, como número máximo de módulos que uma arquitetura poderia conter.

Quadro 17: Parâmetros utilizados no algoritmo genético

Parâmetro	Valor
Tamanho da população (N_{pop})	100
Número de gerações (N_{ger})	5000

A Equação 2.31 foi utilizada como função de penalização para este estudo, com um valor de 0,95 para o parâmetro de penalização (r_p), ou seja, os indivíduos inviáveis serão 5% piores do que o pior indivíduo viável da população corrente. Este baixo valor tem o objetivo de não penalizar muito os indivíduos inviáveis, pois uma penalização muito alta pode descartar estes indivíduos da seleção para reprodução,

e possíveis partes de boas soluções podem ser perdidas, restringindo muito o espaço de busca.

Como explicado anteriormente (Seção 2.2.3), a população inicial é gerada aleatoriamente, através de um gerador de números randômicos que parte de uma semente inicial (obtida a partir do relógio do computador). Para que fosse possível testar diferentes valores dos parâmetros *crossover*, mutação e elitismo, e comparar seus resultados sem que a população inicial tivesse alguma influência, foi utilizada uma mesma semente na geração de números randômicos, gerando assim uma mesma população inicial para todos os testes desta Seção. Para o estudo do parâmetro de *crossover* e mutação, utilizou-se uma taxa de elitismo igual a 20%.

O primeiro estudo foi realizado com o parâmetro *crossover*. A faixa de estudo deste parâmetro foi de 0,5 até um, com incrementos de 0,1. Na Figura 33 estão apresentados os resultados.

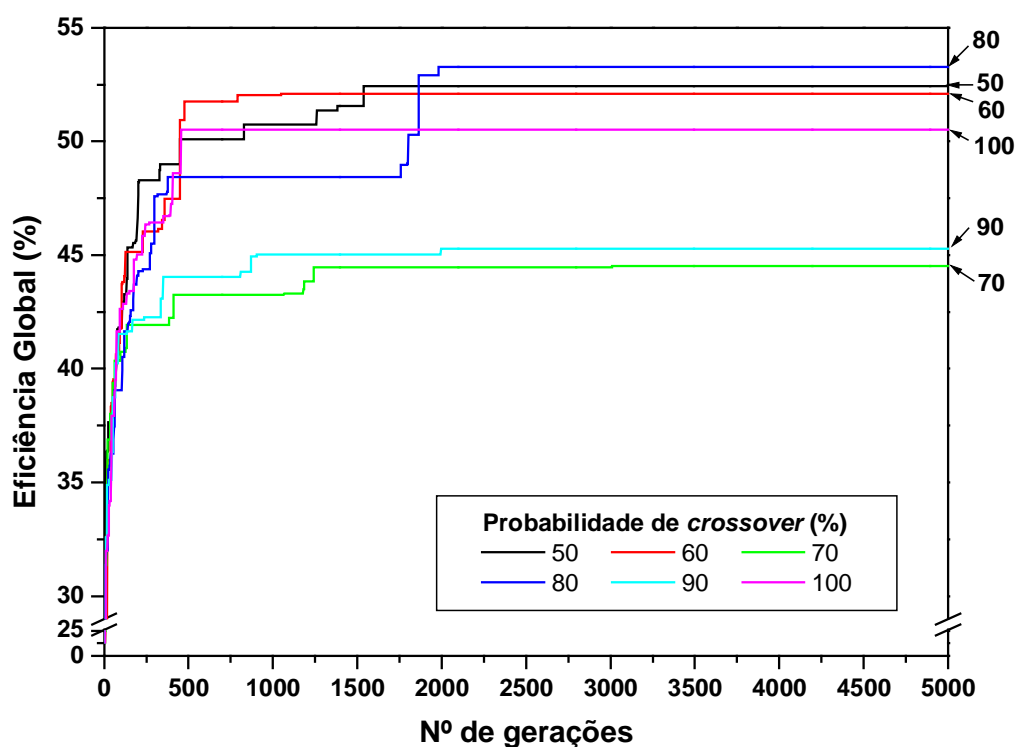


Figura 33: Resultados do estudo do parâmetro *crossover* com mutação nula para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_e = 20\%$; $P_m = 1\%$, $r_p = 0,95$).

Analisando a Figura 33, verifica-se que o valor de 80%, para a probabilidade de *crossover*, proporcionou o melhor resultado ($E_{global} = 53,27\%$), seguido pelo valor

de 50% ($E_{\text{global}} = 52,42\%$) e pelos valores de 60, 100, 90 e 70%. Devido ao caráter estocástico do método, é difícil afirmar, com base neste primeiro teste, que o melhor valor para o parâmetro *crossover* é de 80%, pois se realizar o mesmo teste com outra semente de geração de valores randômicos, outro valor para o parâmetro de *crossover* poderá apresentar o melhor resultado da função objetivo, assim como não é possível observar nenhuma tendência de comportamento da função objetivo em relação ao parâmetro de *crossover*. Em média, o número de indivíduos inviáveis se manteve em 50% da população para todos os valores testados do parâmetro *crossover*.

Com base em outros trabalhos (DE JONG'S, 1975; GOLDBERG, 1989), o valor de 80% para a probabilidade de *crossover* será utilizado para todos os demais testes e otimizações deste trabalho. Este valor está dentro da faixa de valores mais utilizados em trabalhos de otimização, por exemplo: Kampen *et al.* (1996) e Coello (2002) também utilizaram um valor de 80%; Michalewicz *et al.* (1996) utilizaram um valor de 78%; Costa e Oliveira (2001) utilizaram um valor de 70%; Garrard e Fraga (1998) utilizaram um valor de 75%; Deb (2002) e Carlson (2000) utilizaram um valor 90%. Como este operador é responsável pela combinação das informações contidas nos cromossomos dos indivíduos dos pais para a geração dos filhos, é interessante utilizar um valor alto de *crossover*, promovendo a troca de informações genéticas e a geração de indivíduos melhores com o passar das gerações. Porém, este valor não pode ser excessivamente alto, pois é desejável que uma certa quantidade de indivíduos não sofram *crossover* e estejam sujeitos apenas ao parâmetro de mutação.

Utilizando uma probabilidade de *crossover* de 80%, foram testadas sete diferentes taxas de mutação: 0%; 0,1%; 0,5%; 1%; 5%; 10% e 50%. Os resultados deste estudo apresentados na Figura 34.

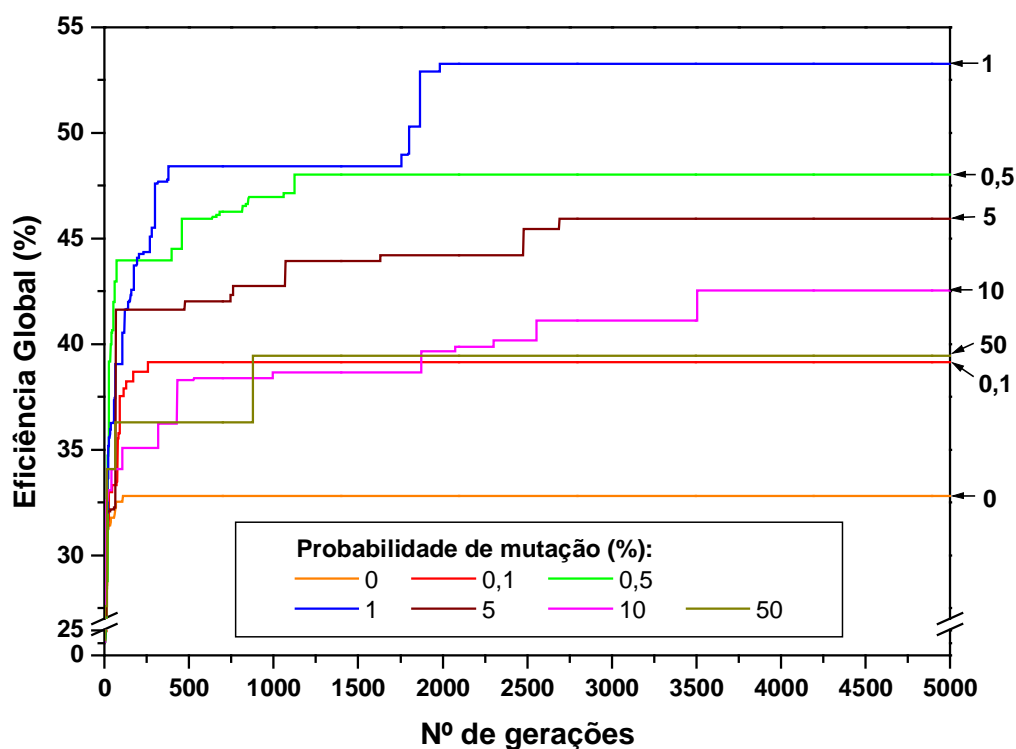


Figura 34: Resultados do estudo do parâmetro mutação para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_e = 20\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).

De acordo com a Figura 34, uma probabilidade de mutação de 1% obteve o melhor resultado ($E_{global} = 53,27\%$), bastante superior àquele encontrado quando não foi utilizada a mutação ($E_{global} = 32,82\%$). Este resultado mostra a importância do operador de mutação para a diversidade da população, ajudando o algoritmo genético a escapar de máximos locais, ou, ao menos, encontrar outros ainda melhores. Já era esperado que baixos valores para a mutação proporcionassem melhores resultados, já que a medida que aumenta a probabilidade de mutação, ocorre uma perda de informação genética, podendo, para valores altos, como 50%, se sobrepôr ao operador de *crossover* e transformar todo o processo de otimização em uma busca aleatória.

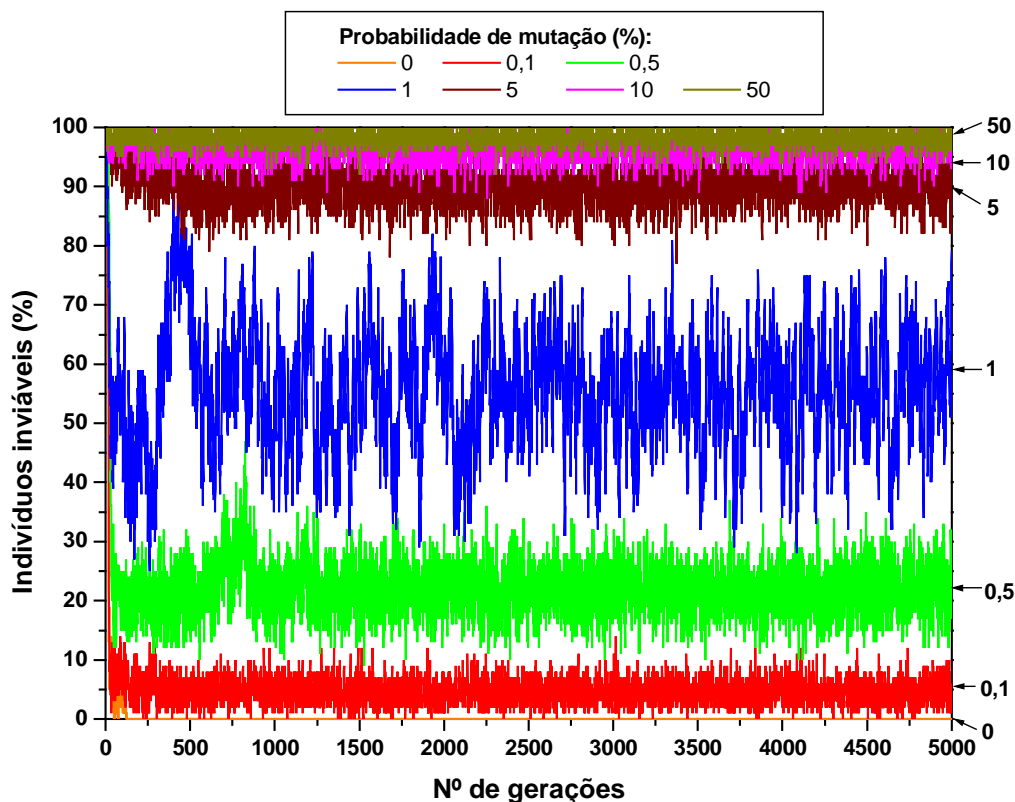


Figura 35: Porcentagem de indivíduos inviáveis gerados em cada geração para diferentes valores do parâmetro mutação ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_e = 20\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).

Na Figura 35, é possível observar que para uma mutação nula, ocorre uma perda da diversidade da população, e, em menos de 20 gerações não existem mais indivíduos inviáveis, pois toda a população converge para uma mesma solução, não havendo diferença genética entre os indivíduos e não sendo mais possível gerar um indivíduo diferente sem o operador de mutação. Para um valor de 1% de mutação, a porcentagem de indivíduos inviáveis ficou, em média, igual a 60%. Uma certa quantidade de indivíduos inviáveis é desejável, já que estes indivíduos possuem partes de possíveis boas soluções em seus códigos genéticos, aumentando a diversidade da população. Uma mutação de 5% já faz aumentar muito o número de indivíduos inviáveis (média de 90%), e para valores ainda maiores, praticamente 100% da população é formada por indivíduos inviáveis. No caso em que a região viável é pequena em relação à todo o espaço de busca, a utilização de uma alta probabilidade de mutação pode transformar muitos indivíduos viáveis em inviáveis,

dificultando que soluções melhores sejam encontradas à partir das informações herdadas de pais viáveis.

De Jong's (1975) realizou um estudo cujos resultados sugeriram que a utilização de uma alta taxa de probabilidade de *crossover* juntamente com uma baixa probabilidade de mutação proporcionam uma boa performance do algoritmo genético. Sendo assim, e com base nos resultados apresentados, um valor de 1% para a probabilidade de mutação será utilizado para todos os demais testes e otimizações deste trabalho. Costa e Oliveira (2001) e Wu e Lin (2004) utilizaram um valor de 0,1% para a probabilidade de mutação, Coello (2002) utilizou um valor de 0,5%, Coello e Montes utilizaram um valor de 3%, Carlson (2000) utilizou um valor 8%, Garrard e Fraga (1998) utilizaram um valor de 10% e Michalewicz *et al.* (1996) utilizaram um valor de 15%.

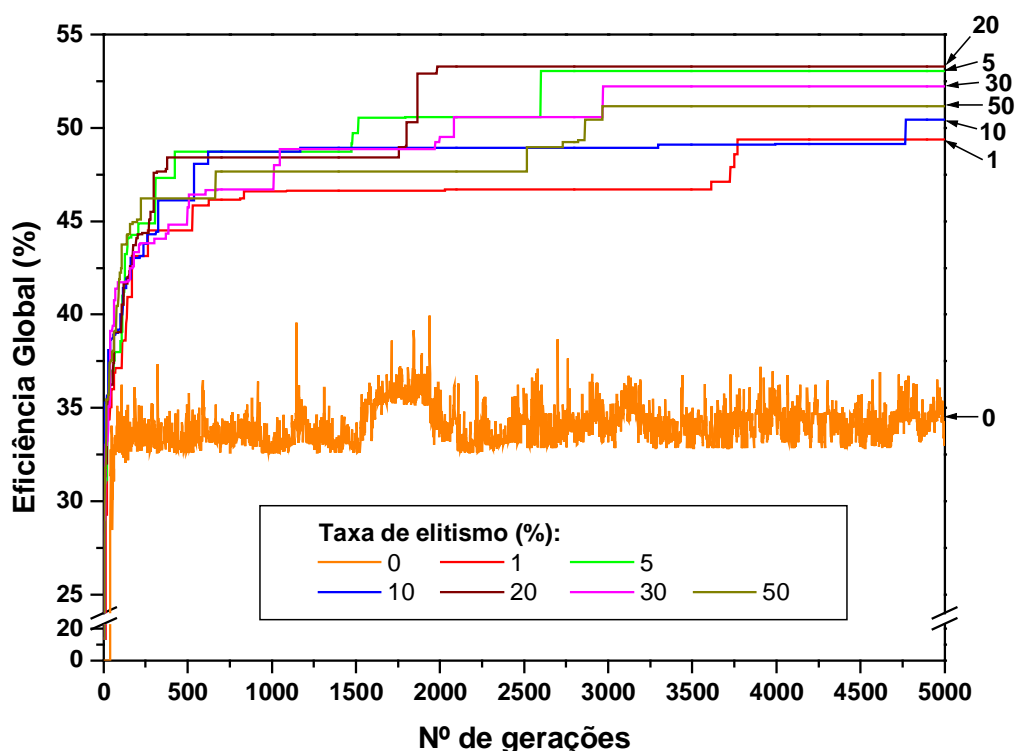


Figura 36: Resultados do estudo da taxa de elitismo para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_m = 1\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).

O próximo parâmetro estudado foi a taxa de elitismo (P_e). Os resultados estão apresentados na Figura 36, em que se pode observar a grande importância deste operador, já que uma taxa de elitismo nula impede a convergência do

algoritmo genético, pois não existe a manutenção de bons indivíduos no decorrer da evolução, perdendo-se boas soluções geradas ao longo das gerações. O uso de uma pequena taxa de elitismo (1%) já promove a convergência do AG, e para valores acima de 5% são obtidos bons resultados para a maximização da eficiência global do SSM em cascata, sendo que com uma taxa de elitismo de 20% obteve-se o melhor resultado ($E_{\text{global}} = 53,27\%$).

Uma análise do número de indivíduos inviáveis gerados com a utilização de diferentes taxas de elitismo, apresentados na Figura 37, ajuda a tirar algumas conclusões. Uma taxa nula de elitismo manteve a menor média de apenas 24% de indivíduos inviáveis, enquanto que uma taxa de elitismo ligeiramente maior (1%) apresentou a maior média (87%). Observa-se também que quanto maior o valor da taxa de elitismo menor é a média de indivíduos inviáveis ao longo das gerações, o que é esperado, já que o operador de elitismo passa para o próxima geração, sem alterações genéticas, os melhores indivíduos da geração passada, garantindo que uma certa quantidade de soluções viáveis sejam repassadas para as próximas gerações.

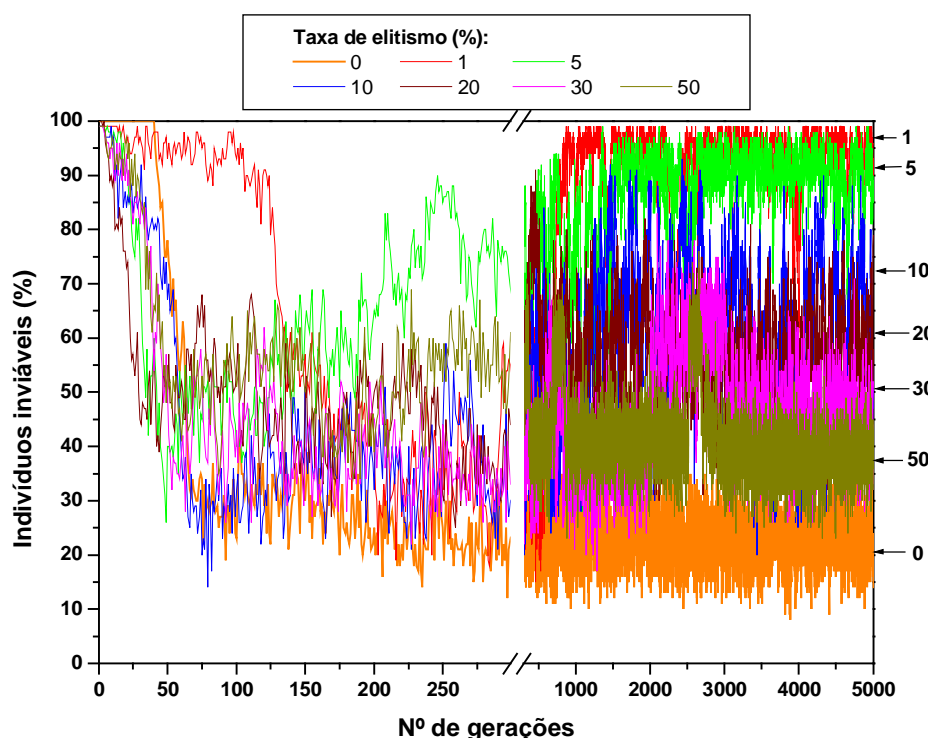


Figura 37: Porcentagem de indivíduos inviáveis gerados em cada geração para diferentes valores da taxa de elitismo ($N_{\text{pop}} = 100$; $N_{\text{ger}} = 5000$; $P_m = 1\%$; $P_x = 80\%$, $r_p = 0,95$).

Deve-se destacar também, o comportamento do número de indivíduos inviáveis nas primeiras 150 gerações, quando para todos os valores da taxa de elitismo testadas, após iniciarem com um alto valor do número de indivíduos inviáveis (próximo de 100%), ocorre uma redução significativa para menos de 50% de indivíduos inviáveis. Para uma taxa de elitismo nula, somente após 40 gerações ocorre o surgimento de algum indivíduo viável, e o número de indivíduos inviáveis cai rapidamente para uma média de 24% e se mantém nesta faixa. Este comportamento pode ser atribuído ao rápido surgimento de muitos indivíduos viáveis que são mantidos pelo operador de seleção. Como não existe a manutenção dos melhores indivíduos (taxa de elitismo nula) de cada geração, o algoritmo não converge, não gerando indivíduos ainda melhores, mantendo assim, valores de *fitness* próximo da média da população, diferentes indivíduos viáveis são selecionados, gerando novos indivíduos também viáveis. Para baixas taxas de elitismo, poucos dos melhores indivíduos são mantidos, logo, ocorre um aumento da diferença de *fitness* entre o melhor e o pior indivíduo viável, e os indivíduos inviáveis possuem praticamente a mesma diferença de *fitness*, possuindo probabilidade semelhante de seleção do que os piores indivíduos viáveis. Isto é facilmente observado para a taxa de 1% de elitismo, quando após 800 gerações, existem poucos indivíduos viáveis, resultado da grande diferença de *fitness* entre estes. Taxas maiores de elitismo forçam o algoritmo a manter uma determinada proporção de indivíduos viáveis, mas taxas muito grandes podem excluir possíveis boas soluções contidas em indivíduos inviáveis. Garrad e Fraga (1998) e Marriott e Sorensen (2003) utilizaram uma taxa de elitismos de 25%. Com base nos resultados obtidos, e nos valores de taxa de elitismo utilizados por outros autores, um valor de 20% para a taxa de elitismo será utilizado para todos os demais testes e otimizações deste trabalho.

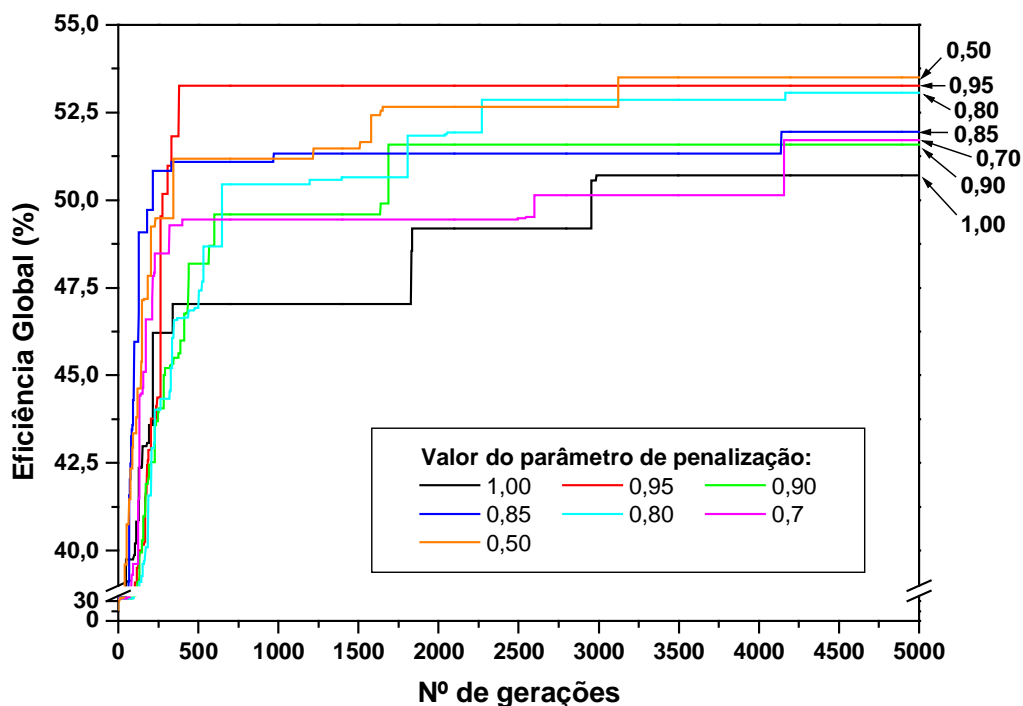


Figura 38: Resultados do estudo do parâmetro de penalidade para maximização da eficiência global do SSM em cascata ($N_{pop} = 100$; $N_{ger} = 5000$; $P_m = 1\%$; $P_x = 80\%$, $P_e = 20\%$).

O estudo do parâmetro de penalidade (r_p) foi realizado para sete diferentes valores: 1,0; 0,95; 0,90; 0,85; 0,80; 0,70; 0,50. No caso de $r_p = 1,0$ os indivíduos inviáveis possuem o mesmo valor de *fitness* do pior indivíduo viável da população. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 38, em que um valor de $r_p = 0,50$ produziu o maior valor da função objetivo ($E_{global} = 53,50\%$), muito próximo do valor obtido com um r_p de 0,95 ($E_{global} = 53,27\%$), utilizado em todos os testes anteriores. Para todos os valores de r_p estudados, a média do número de indivíduos inviáveis se manteve similar e com um valor médio de 51%. É difícil observar alguma tendência de comportamento dos resultados em relação aos valores de r_p , isto novamente deve-se ao caráter estocástico do Algoritmo Genético. Para não penalizar excessivamente os indivíduos inviáveis, o valor de $r_p = 0,95$ será utilizado para as demais otimizações destes trabalho, no caso de uma maximização, e $r_p = 1,05$, no caso de uma minimização.

4.3.2 Testes para Maximização da Eficiência Global de Separação

A metodologia de otimização proposta foi aplicada na busca por uma arquitetura de um sistema de membranas em cascata, que proporcione a maior eficiência global. Foram adotados os parâmetros do Algoritmo Genético selecionados na Seção 4.3.1 e estão listados na Quadro 18. A única modificação na implementação do Algoritmo Genético foi quanto ao critério de parada, agora a busca será encerrada quando não houver mais incremento no valor do *fitness* do melhor indivíduo durante 2000 gerações ou quando alcançar um máximo de 10000 gerações. Este valor foi definido com base nos resultados dos testes iniciais.

Quadro 18: Parâmetros do Algoritmo Genético.

Parâmetro	Valor
N_{pop}	1000
N_{ger}	10000
P_x	80%
P_m	1%
P_e	20%
r_p	0,95

Foram realizadas dez otimizações para a busca por arquiteturas do sistema de membranas em cascata com alta eficiência global de separação. As figuras das arquiteturas obtidas, assim como os valores das concentrações e fluxos mássicos de cada módulo para estas arquiteturas, estão apresentados no Apêndice B. A evolução do valor da função objetivo com o passar das gerações, para cada corrida, está apresentada na Figura 39.

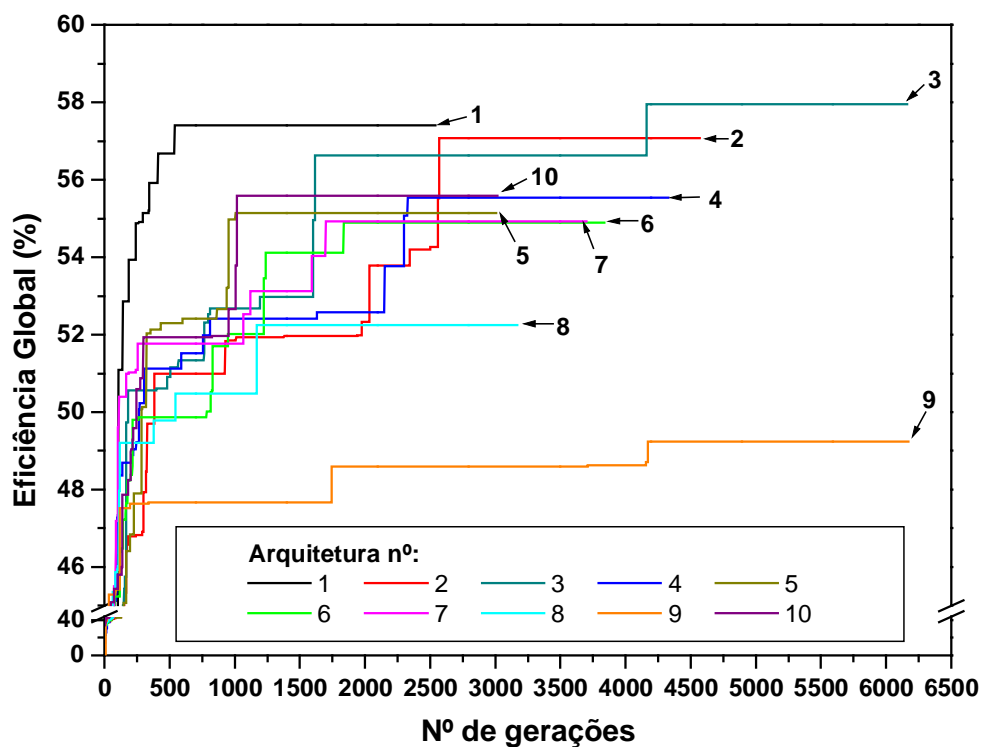


Figura 39: Gráfico da evolução do valor da função objetivo ao longo das gerações para as arquiteturas de nº1 a 10.

A arquitetura número 3 apresentou o maior da eficiência global ($E_{\text{global}} = 57,96\%$) e também foi a que utilizou mais gerações para alcançar seu maior valor. A maioria das otimizações obteve um valor próximo de 55% de eficiência global de separação. Os valores da eficiência global, de recuperação do CO_2 permeado e de recuperação do limoneno retido, estão apresentados na Quadro 19. A maior eficiência de concentração do limoneno retido foi obtido pela arquitetura número 4 ($E_{\text{óleo}} = 91,22\%$), porém também apresentou o menor valor da eficiência de recuperação do CO_2 permeado ($E_{\text{CO}_2} = 60,88\%$). A arquitetura número 8 apresentou a maior eficiência de recuperação do CO_2 permeado ($E_{\text{CO}_2} = 73,24\%$), mas também a pior eficiência de concentração do limoneno retido ($E_{\text{óleo}} = 71,34\%$). Nota-se que quando uma eficiência aumenta a outra diminui.

Interessante notar que as arquiteturas número 1, 2, 3, 5, 6 e 10 apresentaram a mesma eficiência de recuperação do CO_2 permeado ($E_{\text{CO}_2} = 64,94\%$), ou seja, o mesmo valor de fluxo mássico da corrente de recuperação do CO_2 permeado. Ainda mais interessante é notar que as configurações destas arquiteturas são bem

diferentes entre si (Apêndice C). Todas as arquiteturas encontradas utilizaram o número máximo de módulos, igual a 10, disponível em sua construção.

Quadro 19: Valores das eficiências obtidas para as arquiteturas de nº1 a 10.

Arquitetura	Eficiência (%)		
	CO ₂	Óleo	Global
1	64,94	88,39	57,40
2	64,94	87,90	57,08
3	64,94	89,26	57,96
4	60,88	91,22	55,53
5	64,94	84,91	55,14
6	64,94	84,54	54,90
7	60,88	90,22	54,92
8	73,24	71,34	52,26
9	65,30	75,40	49,26
10	64,94	85,62	55,60

Considerando que as arquiteturas encontradas foram resultado da otimização de SSM em cascata baseadas no comportamento da membrana SG-NC, que apresentou um baixo índice de retenção ($0,26 < IR < 0,67$), os valores obtidos para a eficiência de concentração do limoneno retido são muito bons, graças à utilização de uma arquitetura em cascata com correntes de reciclo. Já a eficiência de recuperação do CO₂ permeado fica limitada a valores próximos de 66% devido ao valor de 0,5 para a razão de fluxo (R_f), fazendo com que o valor dos fluxos das correntes de retentado sejam iguais a 1/3 do valor do fluxo de alimentação, e o valor dos fluxos das correntes de permeado sejam iguais a 2/3 (ou 0,666...) do valor do fluxo de alimentação.

Na Figura 40 estão apresentados graficamente os valores para as concentrações e fluxos mássicos das correntes de alimentação, de permeado e retentado do SSM com cascata para cada uma das arquiteturas encontradas. Quanto às concentrações mássicas, foi possível concentrar o limoneno de uma concentração de alimentação igual à $18,9 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{CO}_2}$ para um valor de

50,37 $\text{g}_{\text{óleo}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CO}_2$ (arquitetura nº 8), porém, como o processo não é 100% eficiente, uma certa quantidade de óleo está presente na corrente de permeado de recuperação do CO_2 , apresentando valores de até 7,40 $\text{g}_{\text{óleo}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CO}_2$ (arquitetura nº 8). Importante destacar que a arquitetura nº 8 obteve os maiores valores de concentração para ambas as correntes de permeado e retentado. Esta arquitetura apresentou o maior fluxo mássico para a corrente de permeado ($3,66 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$) e o menor para a corrente de retentado ($1,34 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$). Esta combinação de valores de concentração e fluxo fez com que a arquitetura nº 8 apresentasse a maior eficiência de recuperação do CO_2 permeado, mas também a pior eficiência de concentração de limoneno.

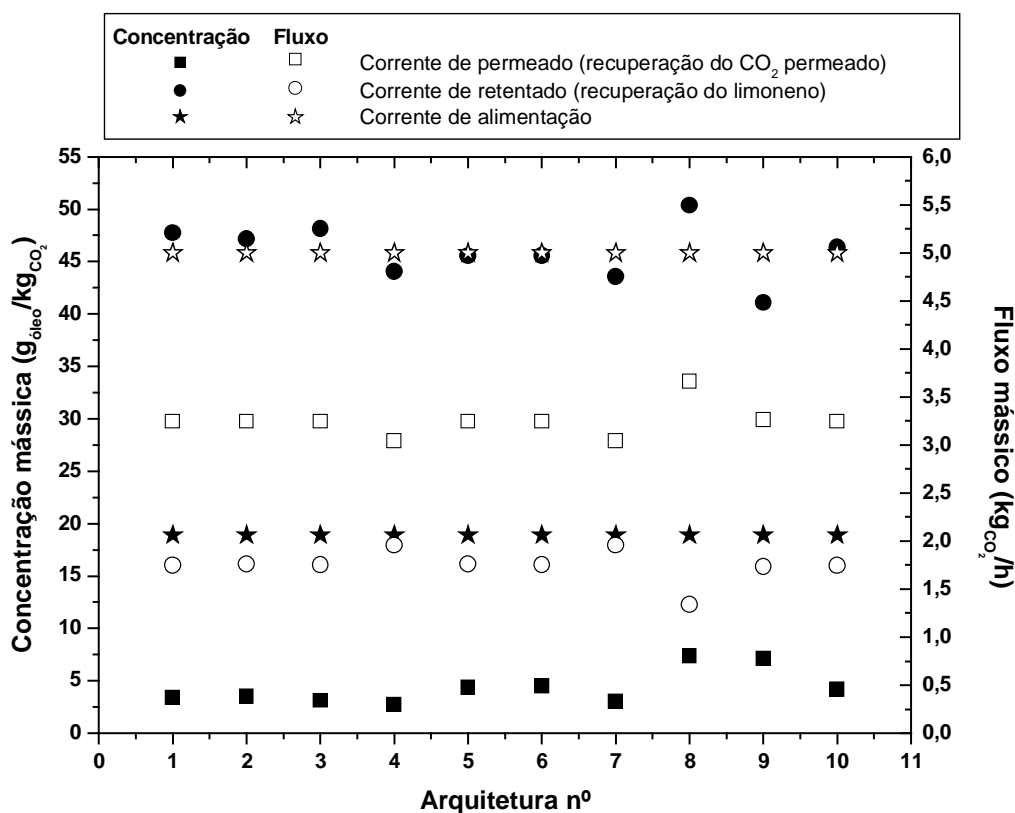


Figura 40: Gráfico da concentração e fluxo mássico das correntes de alimentação, de permeado e de retentado do SSM em cascata para as arquiteturas de nº1 a 10.

A arquitetura nº 4 obteve a menor concentração mássica para corrente de permeado ($2,73 \text{ g}_{\text{óleo}} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CO}_2$), mas também a pior eficiência de recuperação do CO_2 , já que o fluxo mássico de CO_2 permeado foi igual a $3,04 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$. Resumindo, foi possível encontrar arquiteturas capazes de realizar uma boa purificação do CO_2 , porém, foram acompanhadas de uma baixa eficiência de recuperação do CO_2 .

Também foi possível encontrar arquiteturas com boa capacidade de concentração do limoneno e que apresentaram, como no caso da arquitetura nº 3, uma alta eficiência de recuperação do limoneno.

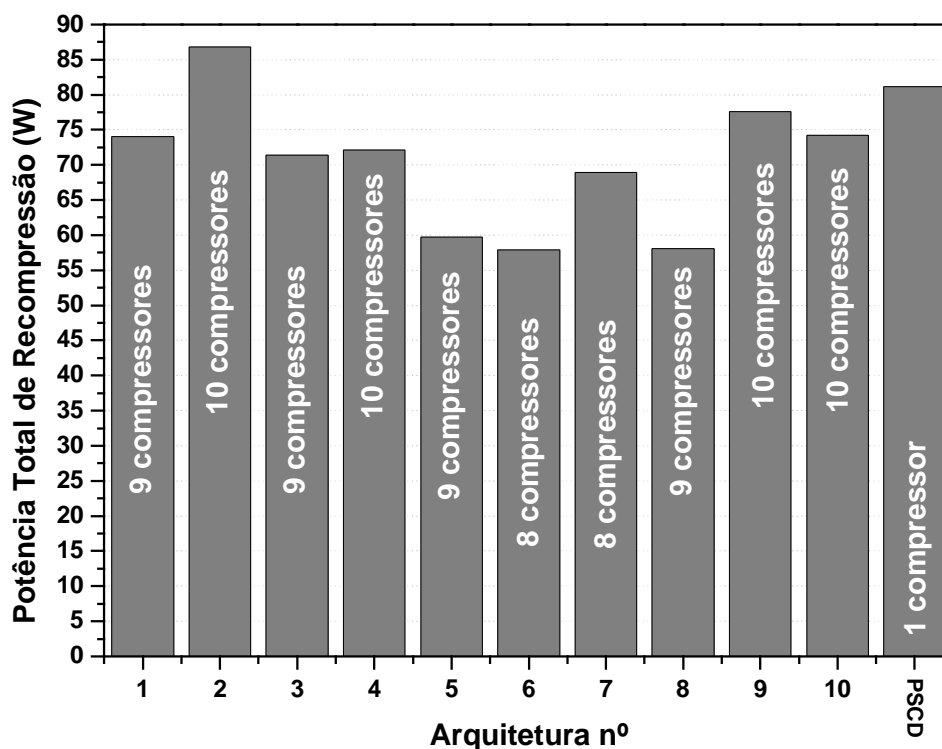


Figura 41: Gráfico da potência total de recompressão requerida para as arquiteturas de nº1 a 10 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).

O gráfico da Figura 41 apresenta uma comparação da potência total de recompressão requerida para cada uma das dez arquiteturas encontradas durante a otimização e também para um processo de separação convencional por despressurização. Todas as arquiteturas, com exceção da arquitetura nº 2, apresentaram uma demanda de potência menor do que para um PSCD, demonstrando que a utilização de SSM pode reduzir a demanda energética de recompressão, mesmo quando utilizada uma membrana com baixo índice de retenção. Outro ponto importante de se destacar, é que a arquitetura (nº 3) que apresentou a maior eficiência global de separação não foi aquela que apresentou a maior demanda de potência de recompressão, assim como a menor demanda de potência de recompressão não foi da arquitetura (nº 9) que obteve a pior eficiência

global de separação. Este comportamento demonstra que a demanda de potência de recompressão depende principalmente da configuração da arquitetura do SSM em cascata. O mesmo pode ser dito do número de compressores requeridos, já que arquiteturas com eficiências semelhantes apresentaram um número diferente de compressores. A arquitetura nº 6, que obteve uma eficiência global de separação de aproximadamente 55% (apenas 3% menor que a melhor obtida), apresentou a menor demanda de potência de recompressão (57,9 W) e também o menor número de compressores (8 compressores), representando uma redução de 28,6% na demanda de potência de recompressão em relação a um PSCD. Este resultado se traduz em uma redução do custo energético de recompressão, mas é muito provável que esta redução não compense o grande aumento dos custos fixos, devido ao maior número de compressores, módulos de separação e acessórios necessários.

Outro importante parâmetro de avaliação da demanda de energia de um SSM em cascata é a potência térmica necessária para remoção do calor, liberado durante a compressão do CO₂, e reposição de calor durante a despressurização do CO₂. De acordo com a Figura 42, observa-se que a potência térmica total segue o mesmo comportamento da potência total de compressão, exceto para o PSCD, que apresentou uma alta demanda de potência de recompressão (maior do que nove das dez arquiteturas), mas que obteve uma potência térmica total menor do que quatro das dez arquiteturas. Estas quatro arquiteturas são exatamente aquelas que possuem dez compressores, ou seja, existe um maior número de correntes de reciclo sofrendo compressão, gerando um aumento na demanda da potência térmica total.

Neste trabalho foi considerada a utilização de trocadores de calor para aproveitamento do calor liberado e absorvido durante a compressão e expansão do CO₂, respectivamente. Sendo assim, o real custo energético será para remover o excesso de calor liberado pela compressão do CO₂. Este excesso é o valor absoluto da diferença entre a potência térmica de remoção de calor e de adição de calor, conforme mostra a Figura 42. Todas as arquiteturas encontradas apresentaram um valor, para esta diferença de potência, maior do que para um PSCD, que apresentou um valor de 60,8 W, porém, as arquiteturas nº 5,6 e 8 obtiveram valores apenas de 10 a 15 W maiores.

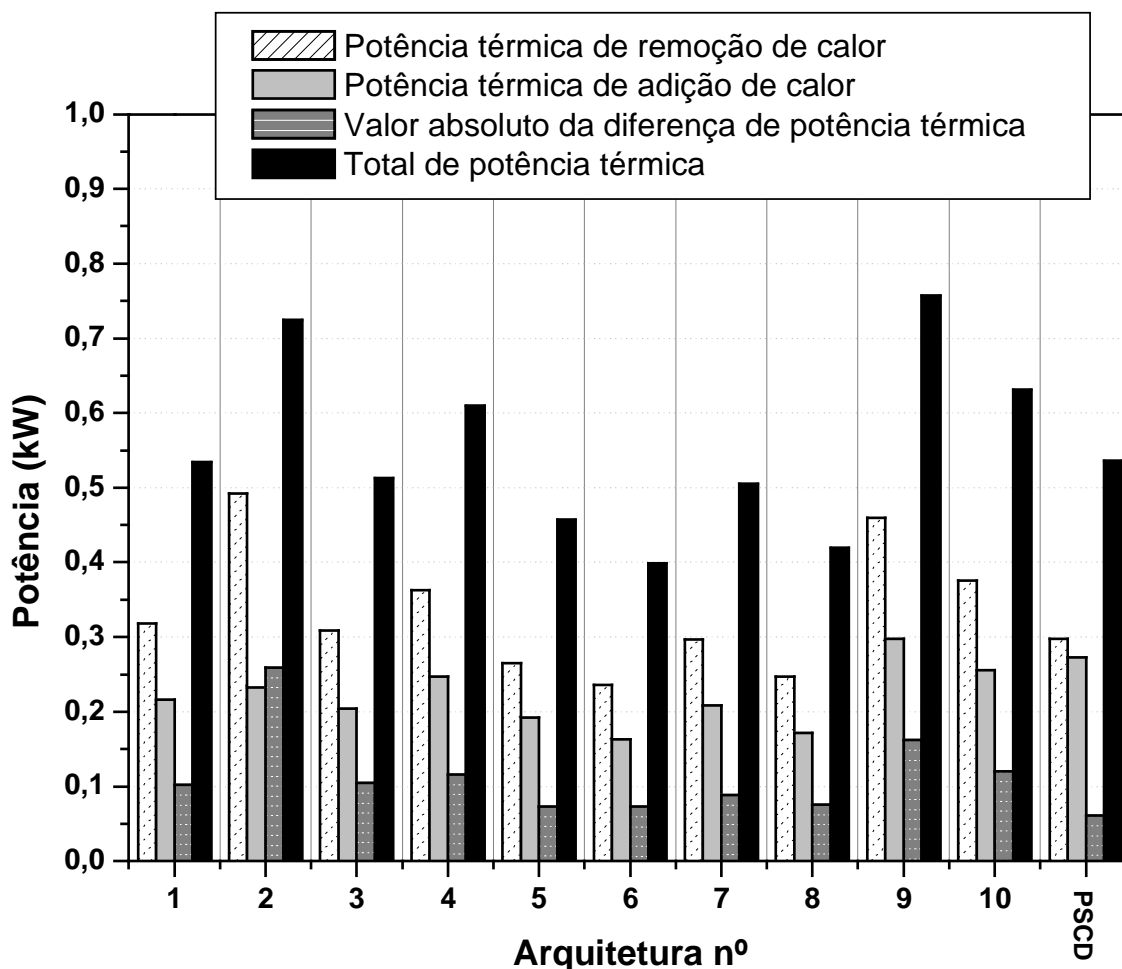


Figura 42: Gráfico da potência térmica de adição e remoção de calor requerida para as arquiteturas de n°1 a 10 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).

O gráfico da Figura 43 apresenta a área de membrana necessária para cada arquitetura encontrada. A arquitetura n° 3, que obteve a maior eficiência global, não foi aquela que apresentou a maior área de membrana, apresentando um valor de 7,49 m², menor do que outras quatro arquiteturas (n° 1, 2, 7 e 8). A área de membrana também não demonstrou ter relação direta com o número de compressores. A configuração da arquitetura do SSM em cascata e a performance da membrana é que vão determinar a área de membrana necessária. Como apresentado pelo gráfico da Figura 44, a área de membrana representa uma grande fatia do custo operacional do processo.

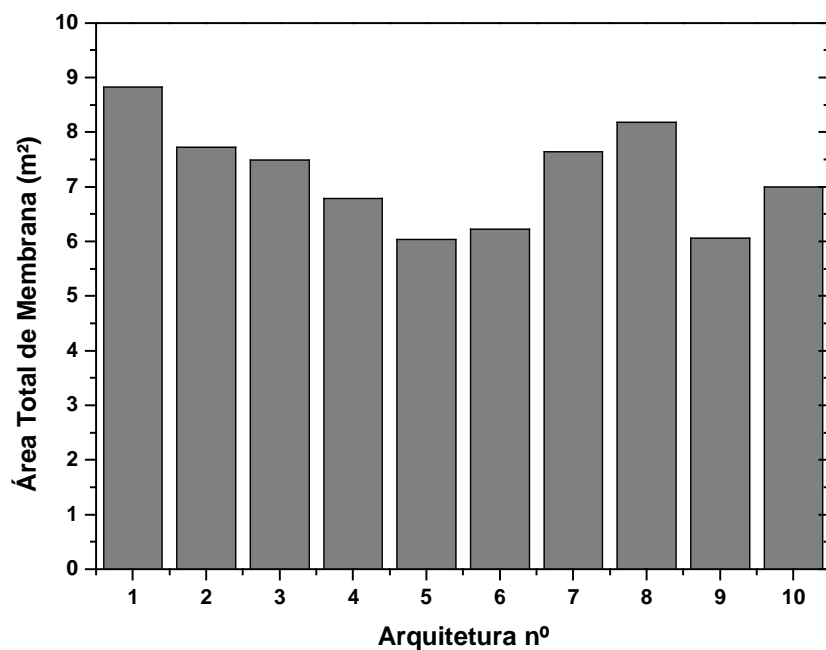


Figura 43: Gráfico da área total de membrana obtida para as arquiteturas de nº1 a 10.

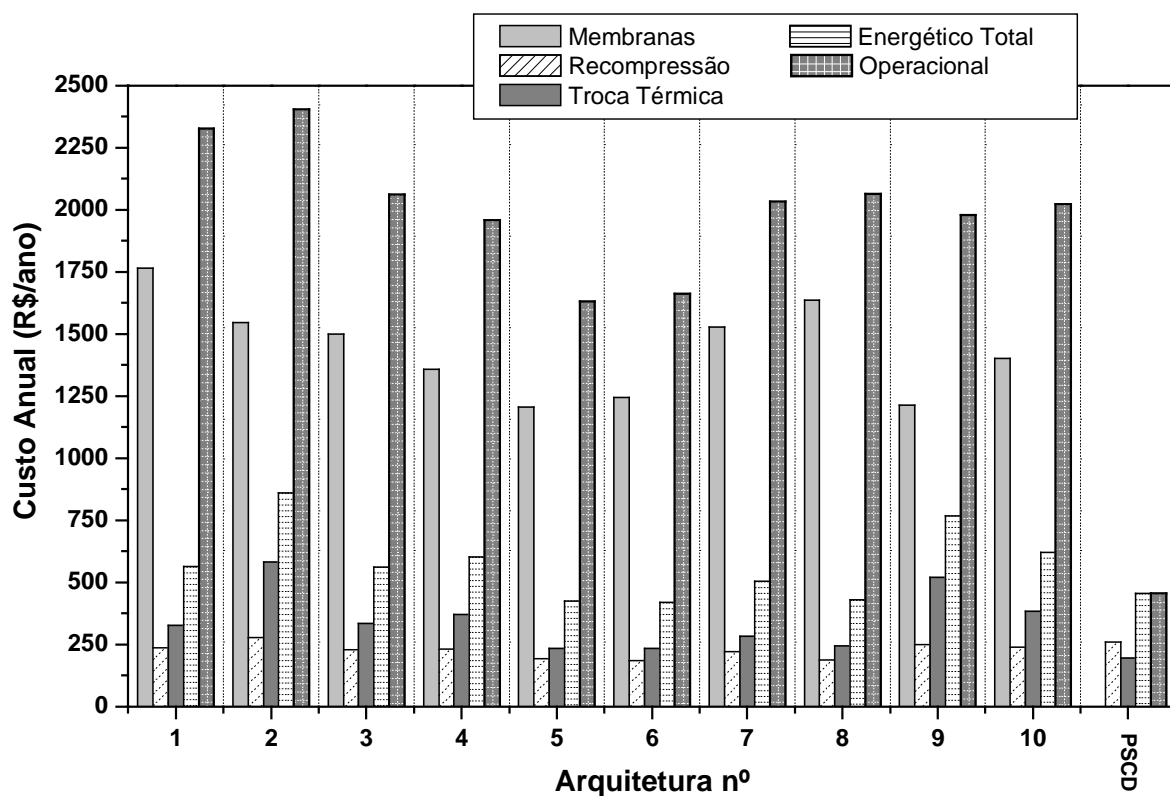


Figura 44: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº1 a 10.

A Figura 44 apresenta um gráfico com os custos anuais relacionados com a área de membrana, potência de recompressão e de troca térmica. Estes custos foram calculados com base em um tempo de operação igual a 8000 h.ano^{-1} , um custo de membrana de $200 \text{ R\$.m}^2$ e o número de substituição anual das membranas igual a 1. O custo energético total foi calculado somando-se o custo de recompressão e de troca térmica. O custo operacional foi calculado somando-se o custo de membrana com o custo energético total.

Como já era esperado, devido a análise anterior da potência de recompressão requerida, o custo energético anual de recompressão, para todas as arquiteturas, foi menor do que aquele apresentado para um PSCD ($259,53 \text{ R\$.ano}^{-1}$), com exceção da arquitetura nº 2 que apresentou um valor ligeiramente superior ($277,91 \text{ R\$.ano}^{-1}$). Os menores custos de recompressão foram obtidos pelas arquiteturas nº 6 e 8, com valores de $185,17 \text{ R\$.ano}^{-1}$ e $185,89 \text{ R\$.ano}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados são animadores, comprovando que o uso de SSM em cascata acoplados a processos de extração com CO_2 supercrítico promovem uma redução nos custos de recompressão, ainda mais considerando a baixa performance da membrana utilizada e também porque estas arquiteturas foram obtidas a partir da maximização da eficiência global, não se preocupando com a minimização dos custos.

Porém, todas as arquiteturas apresentaram um custo anual de troca térmica maior do que apresentado para o PSCD ($194,65 \text{ R\$.ano}^{-1}$). A arquitetura nº3, que obteve a maior eficiência global, apresentou um custo anual de troca térmica de $333,76 \text{ R\$.ano}^{-1}$. As arquiteturas nº5 e nº6 apresentaram os menores custos, com valores de $233,83 \text{ R\$.ano}^{-1}$ e $233,23 \text{ R\$.ano}^{-1}$, respectivamente. Este maior custo de troca térmica apresentado pelas arquiteturas é devido a maior diferença que existe entre a potência de remoção e adição de calor. O sistema poderia ser otimizado de forma a buscar uma configuração que minimize esta diferença de potência de troca térmica.

Em relação ao custo energético total, foram obtidas arquiteturas (nº 5, 6 e 8) com valores inferiores ao apresentado pelo PSCD ($454,18 \text{ R\$.ano}^{-1}$). A arquitetura nº3 apresentou um custo energético total de $562,16 \text{ R\$.ano}^{-1}$. Estes resultados demonstram que é possível otimizar ainda mais o sistema para minimizar os custos energéticos sem comprometer a eficiência global de separação.

O custo anual operacional do processo das arquiteturas encontradas apresenta valores muito superiores daquele apresentado pelo PSCD

(454,18 R\$.ano⁻¹), e isto se deve principalmente ao alto custo anual com membranas. Em média, o custo anual operacional das arquiteturas está na ordem de 2.000 R\$.ano⁻¹, sendo que as arquiteturas nº5 e nº6 apresentaram valores iguais a 1630,94 R\$.ano⁻¹ e 1662,4 R\$.ano⁻¹, respectivamente. O custo anual com membrana é o fator que mais contribuiu no custo anual operacional do processo de separação. A redução do custo com membranas depende fundamentalmente da redução da área de membrana requerida e do custo por área de membrana. A redução deste último depende dos custos de fabricação da membrana e de sua fabricação em larga escala. Já a redução da área de membrana requerida depende de uma melhor performance da membrana em relação ao fluxo permeado e ao índice de retenção, ou buscar por arquiteturas que minimizem a área de membrana necessária para a separação, porém parece improvável, com base na performance da membrana utilizada neste trabalho, encontrar uma arquitetura que reduza significativamente a área de membrana requerida sem comprometer a eficiência de separação do processo. Deve ser lembrado também que foi considerada apenas uma substituição anual das membranas, caso seja necessário um número maior de substituições o custo com membranas aumentará proporcionalmente.

Cinco novas otimizações foram realizadas para a maximização da eficiência de separação de SSM em cascata, porém, foi considerada uma membrana hipotética cujo índice de retenção é igual a 0,9 para qualquer concentração de alimentação. Um cuidado teve de ser tomado para evitar que a concentração da corrente de retentado dos módulos não ultrapassasse o valor da concentração de saturação do limoneno no CO₂, que neste estudo foi considerado como sendo igual a 60 g_{óleo}.kg⁻¹CO₂, caso este valor fosse ultrapassado pela corrente de retentado de algum módulo, a arquitetura era considerada inviável. Todos os demais parâmetros operacionais e de otimização foram os mesmos utilizados nos testes anteriores e o comportamento da membrana é também baseado na membrana SG-NC, com exceção do IR. Foram obtidas as arquiteturas de números 11 a 15, apresentadas no Apêndice B. Na Figura 45 estão apresentados graficamente os valores para as concentrações e fluxos mássicos das correntes de alimentação, de permeado e retentado do SSM com cascata para as arquiteturas de nº11 a 15. Graças ao alto índice de retenção considerado, foi possível obter baixíssimas concentrações (em média 0,3 g_{óleo}.kg⁻¹CO₂) para a corrente de permeado e concentrações da corrente de retentado praticamente iguais ao valor limite. As arquiteturas também apresentaram

praticamente o mesmo fluxo mássico de permeado ($3,45 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$) e de retentado ($1,55 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$). Como consequência destes resultados, as cinco arquiteturas apresentaram praticamente as mesmas eficiências global, de recuperação do CO_2 permeado e do limoneno concentrado, como apresentado na Figura 46. Foi possível obter 99% de eficiência de recuperação do limoneno retido e 69% de eficiência de recuperação do CO_2 permeado.

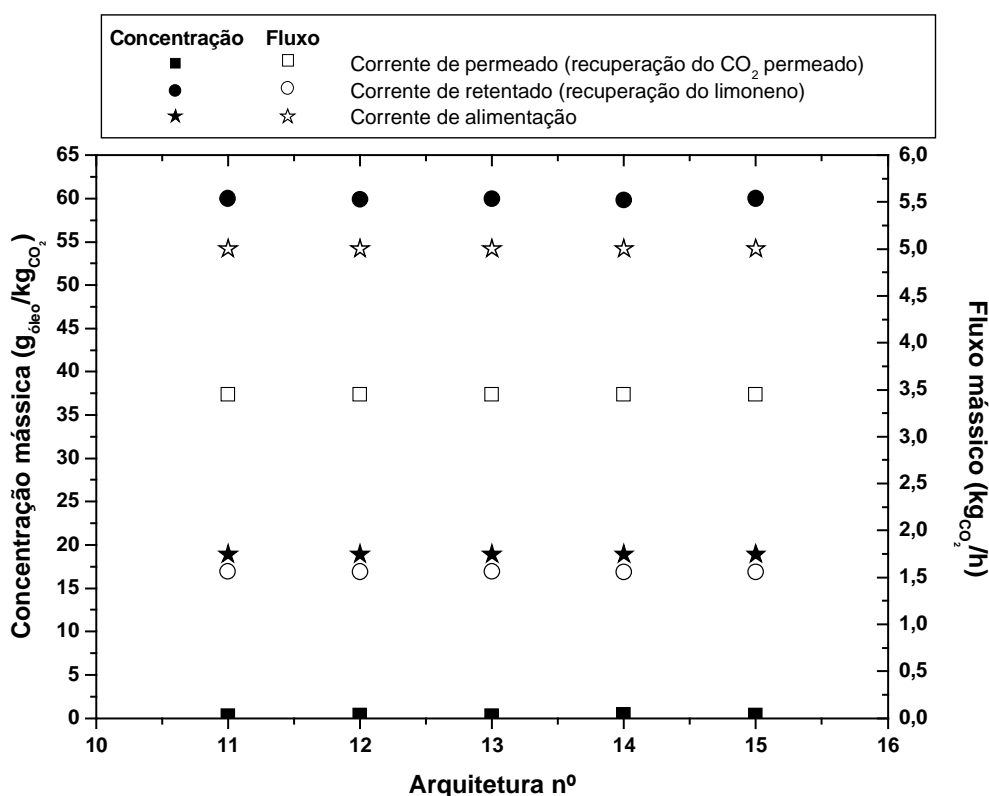


Figura 45: Gráfico da concentração e fluxo mássico das correntes de alimentação, de permeado e de retentado do SSM em cascata para as arquiteturas de 11 a 15 encontradas.

Mesmo que estas arquiteturas tenham produzido a mesma eficiência de separação, as suas configurações são bastante diferentes, assim como seus respectivos custos. Isto mostra que existem várias soluções para o problema de maximização da eficiência. Na Figura 46 estão apresentados os custos das cinco arquiteturas obtidas com o IR de 0,9.

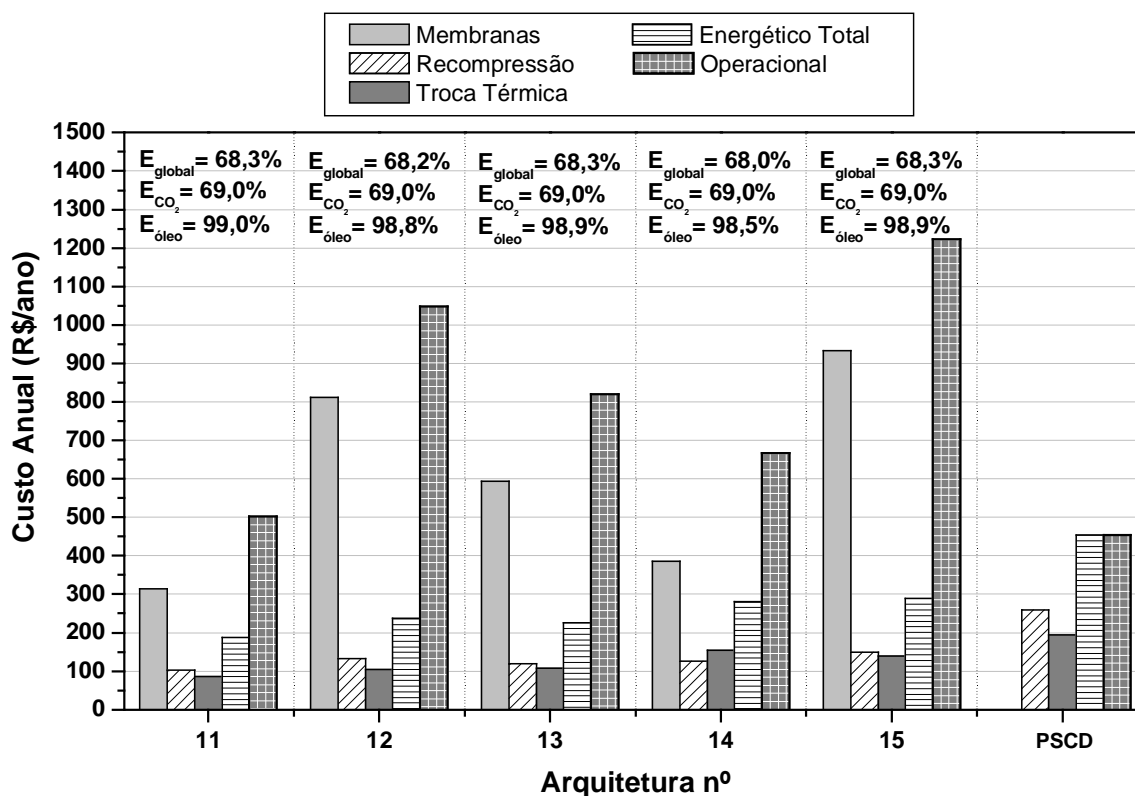


Figura 46: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas nº11 a 15.

Todas as arquiteturas apresentaram um custo energético total menor do que um PSCD, mostrando claramente que um SSM em cascata acoplado a processos de extração com CO_2 supercrítico pode reduzir significativamente os custos energéticos caso sejam utilizadas membranas com boa performance de separação. Devido ao alto custo das membranas, o custo operacional do processo com membranas ainda foi superior ao PSCD, porém, a arquitetura nº11, cuja área total de membrana foi de apenas $1,57 \text{ m}^2$, apresentou um custo operacional de apenas $502,19 \text{ R}\$.ano^{-1}$, somente $48 \text{ R}\$.ano^{-1}$ a mais do que o PSCD.

4.3.3 Testes para Minimização dos Custos do Processo

As arquiteturas apresentadas até agora foram obtidas para a maximização da eficiência global de separação, não sendo levados em consideração os custos do processo. Com isso, o Algoritmo Genético utilizou o maior número possível de módulos disponíveis ($N = 10$), assim como um alto número de compressores e elevada área de membrana. Os testes a seguir foram realizados com o objetivo de minimizar os custos operacionais do SSM em cascata, sem, contudo, comprometer a eficiência de separação do sistema. Para isto foi utilizada uma função objetivo, a equação 3.59 apresentada na Seção 3.7.3.3, que possui dois termos (k_1 e k_2) para penalização, na forma de custo, de arquiteturas que obtenham uma eficiência de separação menor do que valores mínimos pré-estabelecidos.

De acordo com os resultados obtidos para maximização da eficiência de separação, quando utilizados os dados experimentais da membrana SG-NC, e considerando que a arquitetura nº3 obteve a maior eficiência de separação global, com $E_{CO_2} = 64,94\%$ e $E_{\text{óleo}} = 89,26\%$, foram estabelecidos os seguintes valores mínimos para eficiência de recuperação do CO_2 permeado e do limoneno retido:

$$\Rightarrow E_{CO_2}^{\text{mín}} = 65\%$$

$$\Rightarrow E_{\text{óleo}}^{\text{mín}} = 90\%$$

Os valores de k_1 e k_2 foram determinados de forma que o valor da penalização fosse da mesma ordem de grandeza do custo médio do sistema de separação para valores de eficiência até três pontos percentuais abaixo do limite mínimo, sendo utilizados os seguintes valores:

$$\Rightarrow k_1 = 100 \left(\frac{\text{R}\$.h}{\text{kg}_{CO_2} \cdot \%} \right)$$

$$\Rightarrow k_2 = 100 \left(\frac{\text{R}\$.h}{\text{kg}_{CO_2} \cdot \%} \right)$$

Com estes valores, as arquiteturas são penalizadas com um custo de $500 \text{ R}\$.ano^{-1}$ para cada 1% a menos em relação a eficiência mínima. Logo, se a soma das diferenças entre as eficiências obtidas e os limites mínimos for igual a 4%, o custo de penalização total será de $2000 \text{ R}\$.ano^{-1}$, valor semelhante ao

apresentado pela maioria das arquiteturas de nº1 a 10. Desta forma o Algoritmo Genético é forçado a buscar arquiteturas com eficiências muito próximas dos valores mínimos estabelecidos. O gráfico da Figura 47 ilustra a variação do custo de penalidade em função da eficiência obtida. Para baixos valores da eficiência, o custo da penalidade é alta, e a medida que as eficiências de separação se aproximam do valor mínimo, o custo da penalidade diminui, tendendo a um valor nulo.

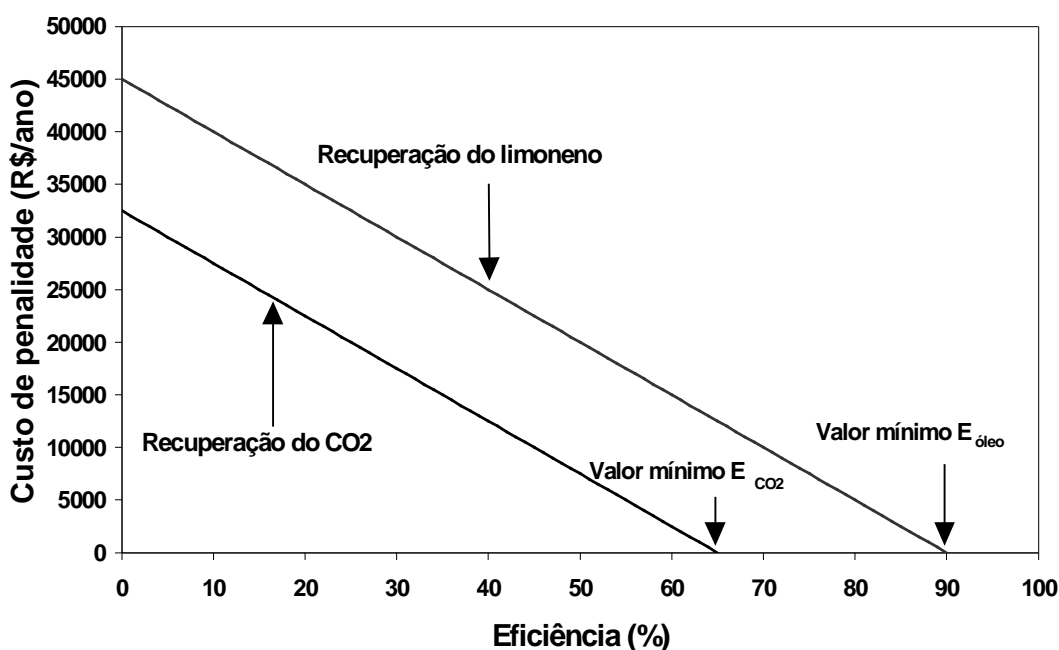


Figura 47: Gráfico do custo de penalidade em função da eficiência obtida.

Foram mantidos os mesmos valores dos parâmetros do Algoritmo Genético utilizados no teste anterior, porém, como agora se trata de uma minimização, foi utilizado um valor de 1,05 para o parâmetro de penalização (r_p).

Foram realizadas cinco otimizações para encontrar arquiteturas de SSM em cascata que apresentassem baixo custo operacional e alta eficiência. A variação do valor da função objetivo em função do número de gerações do algoritmo genético está apresentada na Figura 48. A arquitetura nº16 apresentou o menor valor da função objetivo mas, como se pode ver na Quadro 20, não apresentou o menor valor para o custo operacional. Este fato é devido a esta arquitetura ter recebido uma baixa penalização da eficiência, já que, conforme a Quadro 21 apresentou a mais alta eficiência global de separação.

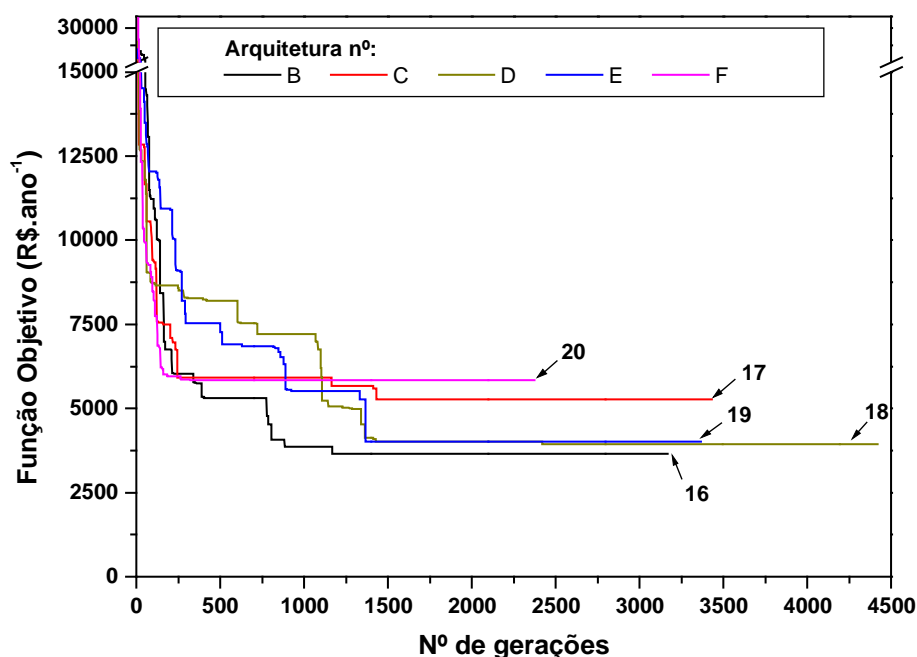


Figura 48: Gráfico da evolução do valor da função objetivo ao longo das gerações para as arquiteturas de nº16 a 20.

As arquiteturas nº18 e 19 apresentaram valores da função objetivo muito parecidos, porém o custo operacional delas são bastante diferentes, assim como as eficiências de recuperação de CO_2 permeado e de limoneno retido. Conforme a Quadro 20, a arquitetura nº 18 sofreu alta penalização para a $E_{\text{óleo}}$ enquanto a arquitetura nº 19 sofreu alta penalização para a E_{CO_2} .

Quadro 20: Valores da função objetivo, do custo operacional e das penalizações da eficiência de recuperação do CO_2 permeado e do limoneno retido para as arquiteturas de nº16 a 20.

Arquitetura	Função Objetivo (R\$.ano ⁻¹)	Custo Operacional (R\$.ano ⁻¹)	Penalização E_{CO_2} (R\$.ano ⁻¹)	Penalização $E_{\text{óleo}}$ (R\$.ano ⁻¹)
16	3653,68	1631,39	30,74	1991,55
17	5279,11	1381,34	2060,06	1837,7
18	3940,67	1550,01	30,74	2359,91
19	4021,62	1941,83	2060,06	19,73
20	5916,72	1538,77	2060,06	2317,89

Quadro 21: Valores das eficiências obtidas e da área de membrana para as arquiteturas de nº16 a 20.

Arquitetura	Eficiência (%)			Área de Membrana (m ²)
	CO ₂	Óleo	Global	
16	64,94	86,02	55,86	6,31
17	60,88	86,32	52,55	5,04
18	64,94	85,28	55,38	5,92
19	60,88	89,96	54,77	6,10
20	60,88	85,36	51,97	5,42

Nota-se que na Quadro 21 as arquiteturas de nº 16 a 20 apresentaram apenas dois diferentes valores para a E_{CO₂}: 60,88 e 64,94%; esses valores também foram obtidos por sete das dez arquiteturas obtidas nos testes de maximização da eficiência.

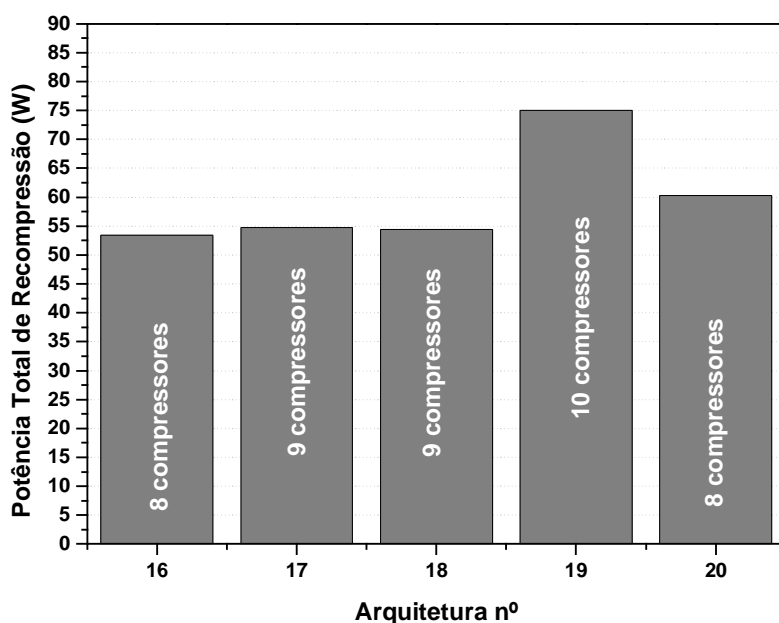


Figura 49: Gráfico da potência total de recompressão requerida para as arquiteturas de nº16 a 20 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).

A Figura 49 apresenta um gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº16 a 21. Estas arquiteturas apresentaram todas um custo de recompressão menor do que um PSCD. O custo de troca térmica obtido foi muito semelhante ao de um PSCD, com exceção das arquiteturas nº 19 e 20. Em relação ao custo energético total, apenas a arquitetura nº 19 apresentou um valor maior do que um PSCD e também a que apresentou o maior custo operacional. Observa-se que o Algoritmo Genético conseguiu encontrar arquiteturas que apresentaram um menor custo operacional com uma eficiência global semelhante, como no caso das arquiteturas nº17 e 20, sendo a nº17 mais econômica em 157,43 R\$.ano⁻¹ e 0,5% mais eficiente na separação global. As arquiteturas nº15 e 18 também apresentaram uma eficiência global parecida, sendo a nº18 mais econômica em 81,4 R\$.ano⁻¹, porém esta é menos eficiente em 0,5% na separação global.

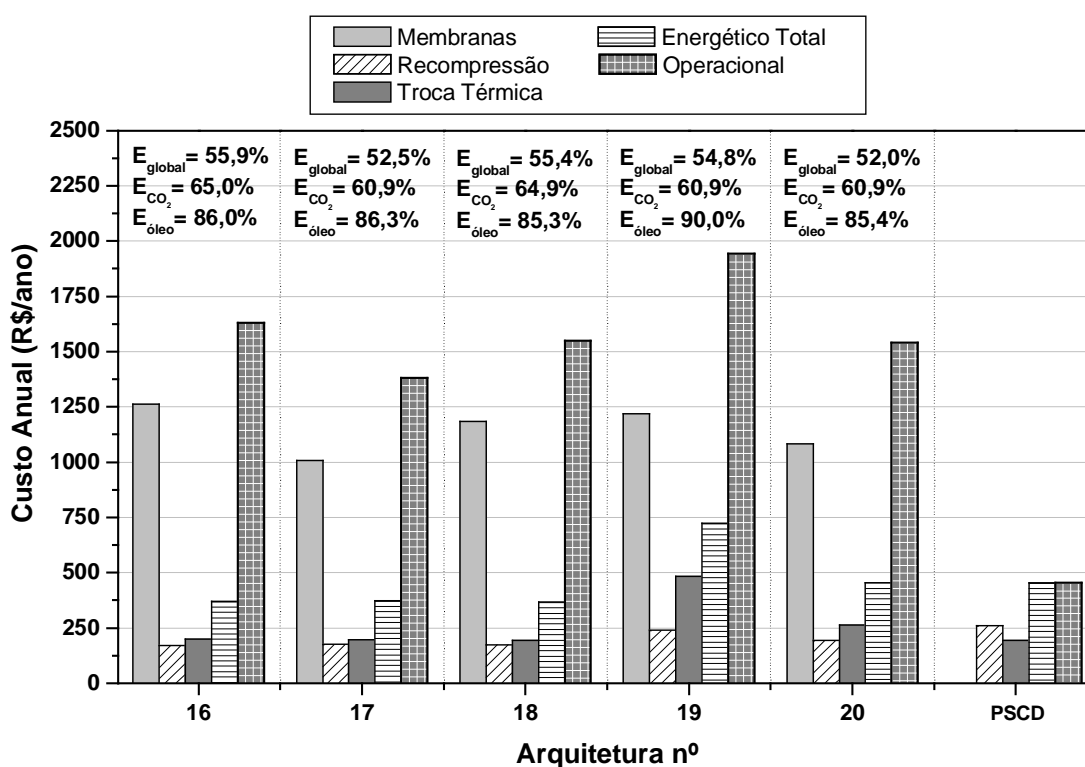


Figura 50: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº16 a 20 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD).

A arquitetura nº16, além de apresentar a maior eficiência global de separação, também apresentou a maior área de membrana requerida (Quadro 21) e, conforme a Figura 50, apresentou o menor número de compressores. A arquitetura nº10, obtida os testes de maximização da eficiência de separação, apresentou uma eficiência global de separação ($E_{\text{global}}=55,6\%$) muito parecida, inclusive a E_{CO_2} foi igual a da arquitetura nº16. Uma comparação entre as arquiteturas nº10 e 16, e também entre a nº 8 e 17, conforme apresentado na Figura 51, mostra que o Algoritmo Genético foi capaz de encontrar arquiteturas com uma mesma eficiência mas com um menor custo operacional. A arquitetura nº16 apresentou um custo operacional 389,96 R\$.ano⁻¹ menor do que a arquitetura nº10 e a arquitetura nº17 apresentou um custo operacional 682,96 R\$.ano⁻¹ menor do que a arquitetura nº8. Esta redução do custo operacional ocorreu graças ao Algoritmo Genético encontrar novas configurações para o SSM em cascata que necessitaram de uma menor área de membrana, menor potência térmica e de compressão.

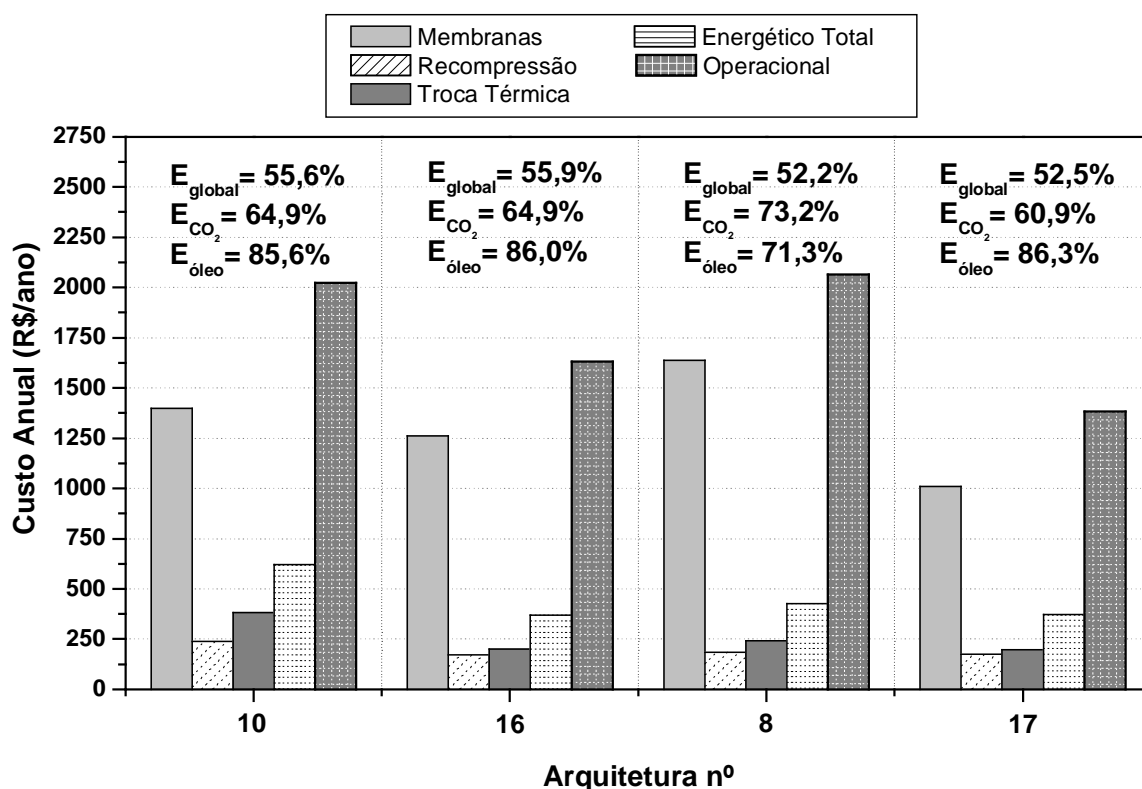


Figura 51: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº10, 16, 8 e 17.

Mesmo sendo possível encontrar arquiteturas com um menor custo operacional para uma mesma eficiência global, ainda assim as arquiteturas encontradas, com base no comportamento apresentado pela membrana SG-NC, apresentaram um elevado custo operacional quando comparadas a um processo convencional de separação por despressurização. Além do mais, se tivesse sido possível realizar um levantamento dos custos com equipamentos das arquiteturas encontradas, o custo seria ainda maior em relação a um PSCD, pois este necessita de apenas um compressor, uma válvula de expansão e um separador.

Mas quando é considerada uma membrana hipotética com um índice de retenção constante de 0,9 para qualquer condição de operação, o panorama já é outro, e as perspectivas para a viabilidade econômica da utilização do SSM em cascata para a separação da mistura CO₂ supercrítico+limoneno parecem promissoras. Com isso, foram realizados testes de minimização dos custos considerando esta membrana hipotética. Os testes foram realizados para encontrar arquiteturas com no máximo 4, 6, 8 e 10 módulos de separação que seriam penalizadas se não obtivessem os seguintes valores mínimos para eficiência de recuperação do CO₂ permeado e do limoneno retido:

$$\Rightarrow E_{\text{CO}_2}^{\text{mín}} = 69\%$$

$$\Rightarrow E_{\text{óleo}}^{\text{mín}} = 99\%$$

Os demais parâmetros operacionais do algoritmo genético e dos termos k1 e k2 permaneceram os mesmos. Foram realizados cinco testes para cada número máximo de módulos, sendo que serão apresentados apenas os resultados das arquiteturas que obtiveram o menor valor da função objetivo para um determinado número máximo de módulos. Para um número máximo de 4, 6, 8 e 10 módulos, foram encontradas, respectivamente as arquiteturas de nº21 a 24, e custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional, assim como as eficiências, área de membrana e nº de compressores para estas arquiteturas estão apresentados no gráfico da Figura 52. As quatro arquiteturas obtidas apresentaram um custo energético de 54 a 60% inferior ao apresentado por um PSCD, este resultado foi obtido graças a uma menor potência de recompressão e térmica requerida, pois 69% do CO₂ é recuperado acima da pressão crítica, não ocorrendo mudança de fase, mostrando mais uma vez que o acoplamento de SSM a

processos de extração com CO₂ supercrítico promove uma grande economia de energia.

Quanto ao custo operacional, apenas a arquitetura nº 21 obteve um valor (356,98 R\$.ano⁻¹) inferior daquele apresentado por um PSCD (454,18 R\$.ano⁻¹), as arquiteturas nº22 e 24 apresentaram um valor um pouco superior (≈470 R\$.ano⁻¹) e a arquitetura nº23 já apresentou um valor bem mais elevado (589,43 R\$.ano⁻¹). Como todas as arquiteturas apresentaram um custo energético total muito semelhantes, a diferença apresentada no custo operacional é devido a área de membrana requerida por cada arquitetura, como a arquitetura nº21 utiliza somente 0,86 m² de membrana, apresentou o menor custo operacional.

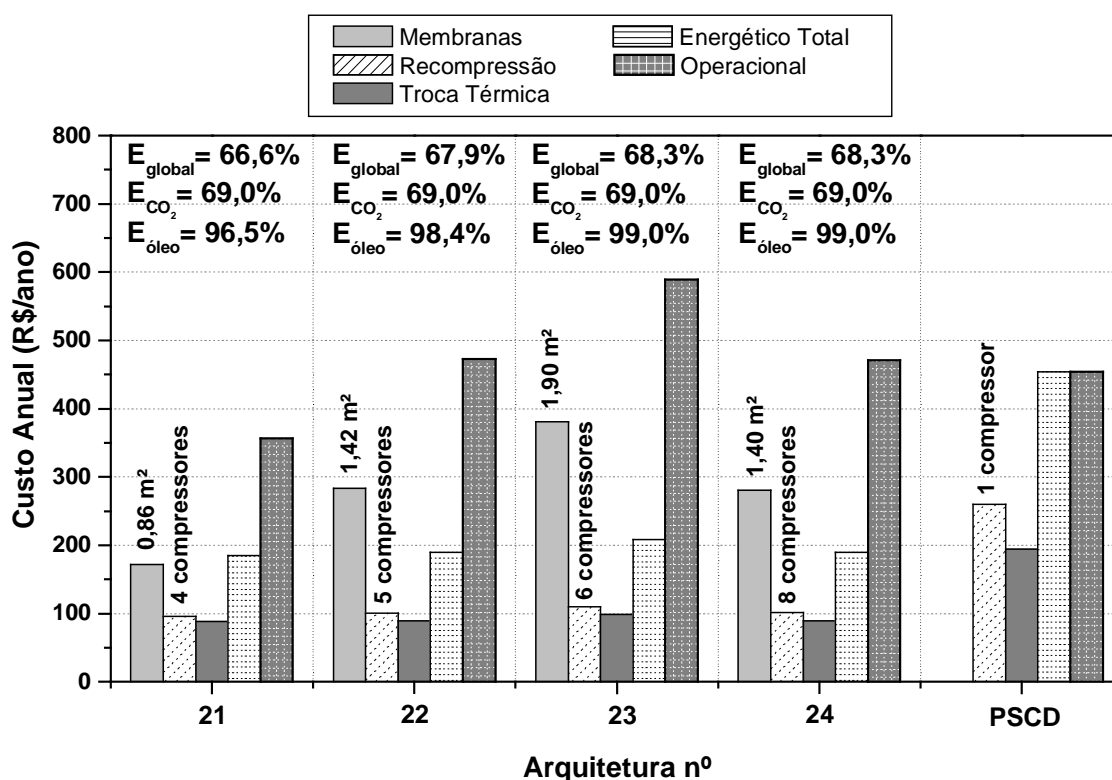


Figura 52: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para as arquiteturas de nº21 a 24 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD), contendo os valores das eficiências, área de membrana e número de compressores.

Nota-se que a arquitetura nº 24 alcançou os valores mínimos para as eficiências de recuperação de CO₂ permeado e limoneno retido, assim como a

arquitetura nº23, porém, como a nº24 utiliza dois módulos a mais (10 módulos no total), foi capaz de realizar o mesmo nível de separação com uma área de membrana bem menor, graças possivelmente a uma melhor configuração das correntes de reciclo, mas que resultou na necessidade da utilização de oito compressores, ao invés de seis utilizados pela arquitetura nº23.

Quadro 22: Valores das concentrações e fluxos mássicos das correntes de recuperação do CO₂ permeado e limoneno retido para as arquiteturas de nº21 a 24.

Arquitetura nº	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
21	0,9575	58,848	3,4499	1,5498
22	0,4353	59,9908	3,4499	1,5501
23	0,2766	59,9807	3,4499	1,5597
24	0,2797	59,9785	3,4499	1,5595

Mesmo que a arquitetura nº21 não tenha alcançado o valor mínimo para a $E_{\text{óleo}}$, o valor obtido (96,5%) resultou, como apresentado na Quadro 22, em uma concentração para a corrente de recuperação do limoneno retido bastante próxima do valor máximo permitido (60 g_{óleo}·kg⁻¹CO₂), e a concentração da corrente de recuperação de CO₂ permeado apresentou um valor aceitável, porém é mais de três vezes superior aos valores obtidos pelas arquiteturas nº23 e 24. O baixo custo operacional obtido por esta arquitetura em relação a um PSCD, além de utilizar apenas 4 módulos e 4 compressores, fazem desta arquitetura a melhor escolha para uma possível utilização industrial. Para esta arquitetura, foi realizada uma simulação de sua operação considerando uma capacidade de processamento de 800 ton.ano⁻¹ de limoneno, o que, para uma concentração de alimentação de 18,9 g_{óleo}·kg⁻¹CO₂, faz-se necessário um fluxo mássico de alimentação de CO₂ de 5291 kg_{CO₂}·h⁻¹. Os custos obtidos e sua comparação com um PSCD estão apresentados no gráfico da Figura 53. A arquitetura nº21 apresentou uma economia de energia de 345551,05 R\$.ano⁻¹ em relação a um PSCD, apresentando também um custo anual operacional 163280,91 R\$.ano⁻¹ inferior a um PSCD. Porém se for necessária a realização de duas trocas anuais de membranas, o custo anual operacional aumenta para 556833,75 R\$.ano⁻¹, ficando 18989,23 R\$.ano⁻¹ mais caro que um PSCD.

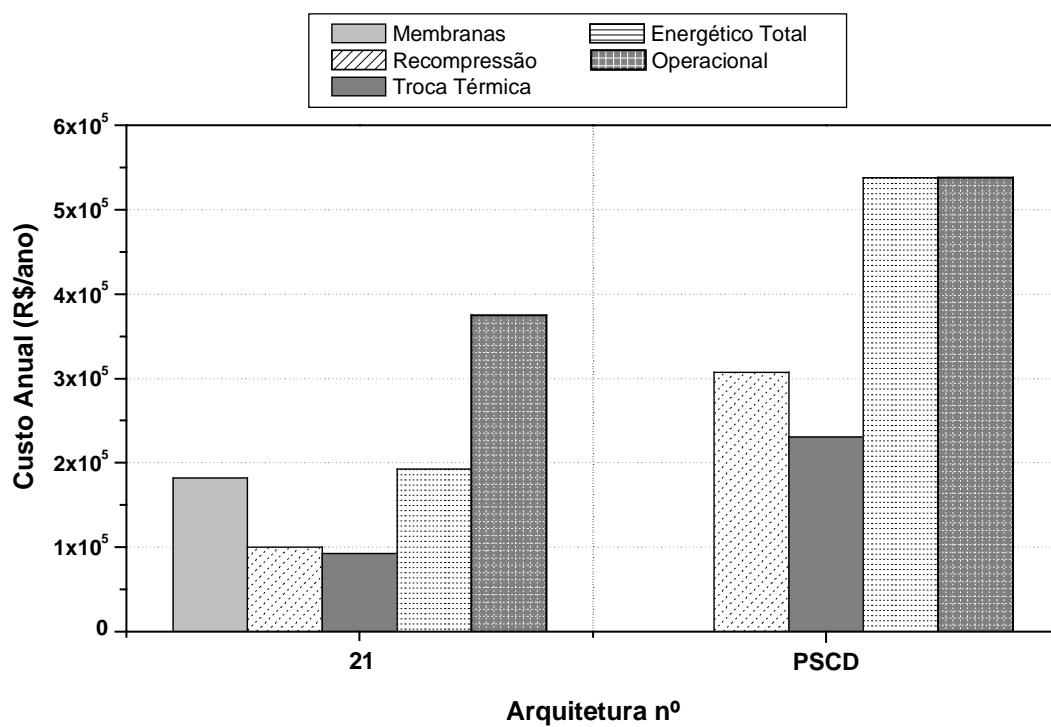


Figura 53: Gráfico do custo anual com membranas, recompressão, troca térmica, energético total e operacional para a arquitetura de nº21 e para um processo de separação convencional por despressurização (PSCD) considerando uma capacidade de processamento de 800 ton.ano^{-1} de limoneno.

5 CONCLUSÕES

Uma unidade piloto de separação com membranas em meio supercrítico foi construída para realizar a separação da mistura CO₂ supercrítico/compostos naturais, podendo operar tanto em regime de fluxo perpendicular como tangencial. A utilização de um suporte para a membrana em aço sinterizado e de anéis de vedação em poli(tetrafluoretileno) permitiram a operação do sistema a altas pressões sem a ocorrência de vazamentos ou danos à membrana. Porém, um cuidado especial deve ser tomado durante a pressurização do sistema para que não ocorra uma compactação excessiva da membrana, alterando suas características de permeabilidade e de retenção.

Os testes de retenção do limoneno com membranas de osmose inversa modelo SG (OSMONICS, EUA) apresentaram índices de retenção baixos, com mínimos de até 0,25 e uma média de 0,46; valores bem menores daqueles obtidos por Sarmiento *et al.* (2004), que, com o mesmo modelo de membrana, alcançou um índice de retenção de aproximadamente 0,9. Já o fluxo de CO₂ permeado obtido neste trabalho apresentou valores semelhantes aos obtidos por Sarmiento *et al.* (2004). A diferença nos resultados de índice de retenção deve-se, principalmente, as diferenças de comportamento que existem entre diferentes lotes de um mesmo modelo de membranas e à ampliação de escala, que resultou em uma maior área de membrana.

O modelo matemático proposto foi capaz de reproduzir o comportamento da membrana, para o período após a estabilização do processo, para as condições operacionais utilizadas durante os testes de retenção, permitindo a sua utilização nos testes de otimização.

A representação de uma superestrutura de sistemas de separação, com membranas em cascata interconectadas por correntes de reciclo, permitiu o estudo de um grande número de possíveis configurações do sistema para avaliação de seu desempenho e custos.

A utilização de Algoritmos Genéticos para a otimização destas superestruturas mostrou-se bastante versátil e eficaz, encontrando uma variedade de possíveis soluções ótimas para os problemas de otimização. A função de penalização utilizada permitiu penalizar as soluções inviáveis sem contudo excluí-las do processo evolutivo, evitando assim a perda de variedade das soluções.

Mesmo considerando a utilização da membrana SG, que apresentou uma baixa performance de separação, a metodologia de otimização proposta foi capaz de encontrar uma arquitetura de SSM em cascata capaz de recuperar 65% do CO₂ acima da pressão crítica e 90% de limoneno na corrente de retentado. Isto demonstra que a utilização de SSM em cascata com correntes de reciclo é capaz de aumentar a eficiência de um processo de separação, porém, torna-se necessária a utilização de uma grande área de membrana, de vários compressores e dos dez módulos de separação disponíveis nos testes, acarretando um alto custo com equipamentos (custos fixos) e não apresentando uma economia energética em relação a um processo de separação convencional por despressurização.

Mas, quando foi considerada uma membrana com um alto índice de retenção (0,9), foram encontradas arquiteturas de SSM em cascata muito mais econômicas energeticamente em relação a um PSCD, confirmando que a utilização de SSM pode proporcionar uma grande economia de energia, devido às menores potências de recompressão e térmica requeridas, já que, neste estudo, até aproximadamente 70% do CO₂ é recirculado para o sistema de extração sem a ocorrência de mudança de fase.

Porém, o custo das membranas representa grande parte do custo operacional do processo, sendo, além da performance da membrana, o fator mais importante para a viabilidade da utilização industrial de SSM em cascata acoplados a processos com fluido supercrítico.

Como as otimizações para minimização dos custos do processo foram realizadas levando-se apenas em consideração os custos com membranas e energético, o Algoritmo Genético encontrou arquiteturas com um baixo custo de operação que utilizavam muitos módulos e vários compressores, o que pode implicar em um alto custo com equipamentos.

Uma metodologia para otimização de SSM em cascata foi estabelecida, podendo ser ainda aprimorada com a utilização de um modelo matemático fenomenológico para avaliação de outras condições de operação do sistema, a determinação dos demais custos do processo também irão permitir ao Algoritmo Genético buscar por arquiteturas que obtenha o menor custo operacional do processo, respeitando limites mínimos de eficiência de separação.

6 SUGESTÕES

Como sugestão para trabalhos futuros, um estudo mais amplo deverá ser realizado com objetivo de encontrar modelos de membranas comerciais que apresentem uma melhor performance na separação de misturas de CO₂ supercrítico/compostos naturais, ou ainda melhor, desenvolver membranas específicas para este tipo de aplicação, que apresentem afinidade para com o CO₂, favorecendo o fluxo permeado, e alto índice de retenção dos compostos naturais. Assim como acontece com outras aplicações, a viabilidade da utilização de SSM na separação de misturas CO₂ supercrítico/compostos naturais depende muito da performance de separação da membrana.

O desenvolvimento de um modelo matemático preciso, que represente os fenômenos envolvidos no processo de separação e que utilize parâmetros com significado físico real, possibilitará a otimização completa do SSM em cascata, pois além da determinação a arquitetura do sistema, poderá encontrar valores ótimos de importantes parâmetros com grande influência no desempenho do processo, como: pressão e temperatura de operação, ΔP , concentração máxima da fração retida, fluxo de alimentação, razão entre o fluxo de retentado e permeado, etc.

Caso a temperatura e pressão de operação do sistema também sejam parâmetros da otimização, é interessante incorporar, ao método de otimização proposto neste trabalho, a solução da equação de estado completa, proposta por Angus *et al.* (1976), para os cálculos das propriedades termodinâmicas do CO₂ e das energias requeridas para recompressão, aquecimento e resfriamento do CO₂.

O Algoritmo Genético utilizado neste trabalho pode ter sua performance de busca melhorada em vários aspectos, como, por exemplo: utilizar mecanismos adaptativos que, a medida que o algoritmo evolui, ajusta a probabilidade do operadores de mutação, *crossover* e elitismo com base no seu comportamento; testar outros tipos de codificação do cromossomo; buscar outros métodos de tratamento das restrições além do método das penalidades; ou utilizar um algoritmo de reparação dos indivíduos inviáveis, sem contudo, comprometer o caráter estocástico do método.

Para uma análise econômica mais detalhada do processo, deve-se levar em consideração todos os demais custos, além do custo energético e com membranas.

Porém, principalmente para a determinação dos custos fixos, é necessário definir o projeto da unidade de separação com membranas. Devido as altas pressões de operação dos SSM em meio supercrítico, a mesma geometria de Placa-e-Quadro, utilizada neste trabalho para o módulo de separação, deve ser expandida para comportar um número maior de membranas, aumentando a área de filtração por módulo, e conseqüentemente, reduzindo o custo operacional por módulo e os custos fixos com equipamentos e acessórios. Porém, se possível, deve-se testar a configuração de membranas em espiral, que proporciona uma área de filtração ainda maior por módulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K.M., **International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide**. Paragon Press Inc., Elmsford, NY, 1976.
- ASME – The American Society of Mechanical Engineers. Código ASME para Caldeiras e Vasos de Pressão. Seção VIII, Divisão 1, “Vasos de Pressão”, Edição 1983.
- BACK, T.; HAMMEL, U.; SCHWEFEL H.-P. Evolutionary computation: Comments on the history and current state. **IEEE Transactions on Evolutionary Computation**, Vol. 1, No. 1, pp. 3-17, 1997.
- BERG, G.B.; SMOLDERS, C.A. Flux Decline in Membrane Processes. **Filtration e Separation**, Vol. 25, Nº 2, Mars/April 1988.
- BOS, A.; PÜNT, I.G.M.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H., CO₂-induced politicization phenomena in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, Vol. 155, 1999.
- BOWMAN, W.; WEBER, W.F., Membranes Replacing Other Separation Technologies. **Chemical Engineering Progress**, Vol. 82, Nº 11, pp. 23-28, 1986.
- BRAVI, M.; BUBBICO, R.; MANNA, F.; VERDONE, N., Process optimization in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. **Chemical Engineering Science**, Nº. 57, p. 2753-2764, 2002.
- 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.
- BUDICH, M.; HEILIG, S.; WESSE, T.; LEIBKÜCHLER, V.; BRUNNER, G., Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 14, nº 2, p. 105-114, 1999.
- BUSSIECK, M.R., PRUESSNER, A., Mixed-integer nonlinear programming. Manuscrito (19/02/2003). Documento eletrônico: “<http://www.mat.univie.ac.at/~neum/glopt/BusPo3.pdf>”. Acessado em 28/10/2005.
- CALAME, J. P.; STEINER, R., CO₂ 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. Modelagem matemática, ajuste de parâmetros e**

- scale-up do processo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis/SC, 61 páginas, 2000.
- CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R.A.F.; SPRICIGO, C.B.; PEREIRA, L.K.; BOLZAN, A., Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, Nº. 21, p.33, 2001
- CELESC – Centrais Elétricas de Santa Catarina S.A., Florianópolis/SC, 2006.
- CHEMICALOGIC CORPORATION. **Gráfico de Mollier do CO₂.** <http://www.chemicalogic.com>. Acessado em 03 de fevereiro de 2006.
- CHIU, Y.; TAN, C., Regeneration of supercritical carbon dioxide by membrane at near critical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 21, p. 81-89, 2001.
- 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 páginas, 1999.
- COELLO, C.A.C., Theoretical and numerical constraint-handling techniques used with evolutionary algorithms: a survey of the state of the art. **Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.**, Nº 191, p. 1245–1287, 2002.
- CORAZZA, M.L., TERMOPRO_F5: Software para cálculo das propriedades termodinâmicas do CO₂. 2002.
- COSTA, L.; OLIVEIRA, P., Evolutionary algorithms approach to the solution of mixed integer non-linear programming problems. **Computers and Chemical Engineering**, nº 25, p. 257-266, 2001.
- CUS, F.; BALIC, J., Optimization of cutting process by GA approach. **Robotics and Computer Integrated Manufacturing**, nº 9, p. 113-121, 2003.
- DEB, K., An efficient constraint handling method for genetic algorithms. **Comput. Methods Appl. Mech. Engrg**, nº 186, p. 311-338, 2000.
- DE JONG'S, K, A., An analysis of the behaviour of a class of genetic adaptative systems. Tese de doutorado. Universidade de Michigan, EUA, 1975. Citado em: GOLDBERG, D. E., **Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning.** Addison Wesley, EUA, 1989.
- DÍAZ-MAROTO, M.C.; PEREZ-COELLO, M.S.; CABEZUDO, M.D., Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices, comparison with simultaneous distillation-extraction. **Journal of Chromatography A**, nº 947, p.23, 2002.

EGGERS, R.; SIEVERS, U., Current state of extraction of natural materials with supercritical fluids and developmental trends, em: Jonhston, K.P.; Penninger, J.M.L. (Eds), **Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium 406**, American Chemical Society , 1989.

ESPINOSA, S.; DIAZ,S.; BRIGNOLE, E.A., Optimal design of supercritical fluid processes. **Computers and Chemical Engineering**, nº 24, p. 1301-1307, 2000.

FAIRBAIRN, E.M.R.; SILVOSO, M.M.; FILHO, R.D.T.; ALVES, J.L.D.; EBECKEN, N.F.F., Optimization of mass concrete construction using genetic algorithms. **Computers and Structures**, nº 82, p. 281-299, 2004.

FILHO, L.C., **Modelagem da extração supercrítica de óleos essenciais**. Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos. UNICAMP. Campinas, SP, 1999.

FLORIDA CHEMICAL COMPANY INC. http://www.floridachemical.com/dlimonenechemical_constants.htm (acessado em 26/01/2004).

FRANCISCO, J.C.; SIVIK, B., Solubility of three monoterpenes, their mixtures and eucalyptus leaf oils in dense carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, Nº. 23, p. 11, 2002.

GARRARD, A.; FRAGA, E.S., **Mass exchange network synthesis using genetic algorithms**. Computers Chemical Engineering, Vol. 22, No. 12, p. 1837-1850, 1998.

GOLDBERG, D. E., **Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning**. Addison Wesley, USA, 1989.

GOTO, M.; SATO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T., Application of supercritical fluid technology to citrus oil processing. **Physica B: Condensed Matter**, Vol. 239, nº 1-2, p. 167-170 , 1997.

GUADIX, A.; SØRENSEN, E.; PAPAGEORGIOU, G.; GUADIX, E.M., Optimal design and operation of continuous ultrafiltration plants. **Journal of Membrane Science**, Vol. 235, p. 131-138, 2004.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R., **Processos de Separação com Membranas. – Apostila**, UFRJ, COPPE, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro – RJ, 1997.

HIGASHIJIMA, T.; OHYA, H.; TSUCHIYA, Y.; TOKUNAGA, H.; AIHARA, M.; NEGISHI, Y., Separation of supercritical fluid mixtures of CO₂ and petroleum components with an asymmetric polyimide membrane. **Journal of Membrane Science**, Vol. 93, p. 165-173, 1994.

- HIMMELBLAU, D.M.; EDGAR, T.F.; LASDON, L.S., **Optimization of Chemical Process**. Second Edition. McGraw-Hill chemical engineering series. New York, USA, 2001 (ISBN 0-07-039359-1).
- HO, W.S.W; SIRKAR, K.K., **Membrane Handbook**. New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- HOLLAND, J.H., **Adaptation in Natural and Artificial Systems**. University of Michigan Press, USA, 1975.
- HUMPHREY, J.L.; KELLER II, G.E., **Separation Process Technology**. McGraw-Hill, 1997 (ISBN 0-07-031173-0).
- IMISON, B.; UNTHANK, D., Adding Value to Essential Oils e Other natural Ingredients, **RIRDC** (Rural Industries Research e Development Corporation), Abril 2002.
- IMISON, B.; UNTHANK, D., Adding Value to Essential Oils e Other Natural Ingredients. A report for the Rural Industries Research and Development Corporation. RIRDC Publication No 00/40. RIRDC Project No. DAV-97A. 2000.
- ISMAIL, A.F.; LORNA, W., Penetrant-induced politicization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. **Separation and Purification Technology**, N. 27, 2002.
- KALID, R.A., **Otimização de Processos**. Apostila. Curso de Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, 183 páginas, 2001.
- KAMPEN, A.H.C.V.; STROM, C.S.; BUYDENS, L.M.C., Lethalization, penalty and repair functions for constraint handling in the genetic algorithm methodology. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, nº 34 p. 55-68, 1996.
- KING, M.B.; BOTT, T.R., **Extraction of natural products using near-critical solvents**. Chapman e Hall, Bishopbriggs, Glasgow, 1993.
- KÖRNER, J.P., **Design and Construction of Full-Scale Supercritical Gas Extraction Plants**. UHDE GmbH, Hagen, West Germany, CEP, April 1985.
- KÖRNER, J.P.; BORK, M., **Economic aspects of a commercial scale plant for supercritical extraction of spices**. World Spice Congress, Goa/India, Nov. 5-7, 1992.
- KRÜGER, E.L.; CORRÊA, R.O.; RODRIGUES, M.; ITEN, L.C., Uma análise sistêmico-ambiental sobre a atual crise energética brasileira. **Revista EDUCAÇÃO e TECNOLOGIA**. Periódico Técnico Científico dos Programas de Pós-Graduação em Tecnologia dos CEFETs-PR/MG/RJ, 2002.

- MADRAS, G.; THIBAUD, C.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A., Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. **AIChE Journal**, Vol. 40, No. 5, 1994.
- MARRIOT, j., SØRENSEN, E. The optimal design of membrane systems. **Chemical Engineering Science**, nº 58, p. 4991-5004, 2003.
- MAZZUCCO, M. M.; CLAUMANN, C. A.; CARLSON, L. H. C.; BOLZAN, A.; BARCIA, R. M., Ajuste de um controlador PID através de algoritmos genéticos. **ELAIQ'98** Encuentro Latino Americano de Engenharia Química, Antofagasta – Chile, pp. 588-598, 1998.
- MICHALEWICZ, Z.; DASGUPTA, D.; Le RICHE, R.G.; SCHOENAUER M., Evolutionary algorithms for constrained engineering problems. **Computers Ind. Engng**, vol. 30, nº. 4, p. 851-870, 1996.
- MOREIRA, J. R. *et al.*, Foro Permanente das Energias Renováveis – Plano nacional de energias renováveis: biomassa. **O uso da biomassa no Brasil Potenciais para uma política de desenvolvimento regional**, ed. Eletrônica CENBIO, São Paulo, 92 p., 1996.
- MORISON, K.R.; SHE, X., Optimisation and graphical representation of multi-stage membrane plants. **Journal of Membrane Science**, nº 211, p. 59-70, 2003.
- NANAKORN, P.; MEESOMKLIN, K., An adaptative penalty function in genetic algorithms for structural design optimization. **Computers and Structures**, nº 79, p. 2527-2539, 2001.
- NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme), **Limonene Priority Existing Chemical Assessment Report N° 22**. Austrália, 2002.
- PACHECO, M.A.C.; Algoritmos Genéticos: Princípios e Aplicações. in: **INTERCON99**: V Congreso Internacional de Ingeniería Electrónica, Lima, Peru, P. 11-16, 1999.
- QI, R.; HENSON, M.A., Optimal design of spiral-wound membrane networks for gas separations. **Journal of Membrane Science**, Vol. 148, p. 71-89, 1998.
- RAVAGNANI, M.A.S.S.; SILVA, A.P.; ARROYO, P.A.; CONSTANTINO, A.A., Heat exchanger network synthesis and optimization using genetic algorithm. **Applied Thermal Engineering**, No. 25, pp. 1003-1017, 2005.
- REVERCHON, E.; TADDEO, R., Extraction of sage oil by supercritical CO₂ : Influence of some process parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**, No. 8, pp. 302-309, 1995.

SANDERS, N., Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries. In: KING, M. B.; BOTT, T. R., **Extraction of natural products using near-critical solvents**. London: Chapman e Hall, 325p. Cap. 2, p. 35-49, 1993.

SARMENTO, L.A.V.; SPRÍCIGO, C.B.; PETRUS, J.C.C.; CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R.A.F., Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils. **Journal of Membrane Science**, Vol. 237, p. 71-76, 2004.

SARRADE, S., **Etude du couplage de l'extraction par CO₂ supercritique avec la separation par membrane de nanofiltration**. 1994. Tese (Doctorat en Genie des Procedes Energetique) – Universite de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, França.

SARRADE, S.; RIOS, G.M.; CARLÉS, M., Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium. **Journal of Membrane Science**, Vol. 114, p. 81-91, 1996.

SARRADE, S.; RIOS, G.M.; CARLÉS, M., Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products. **Separation and Purification Technology**, Vol. 14, p. 19-25, 1998.

SARRADE, S.; GUIZARD, C.; RIOS, G.M., Membrane technology and supercritical fluids: chemical engineering for coupled processes. **Desalination**, Vol. 144, p. 137-142, 2002.

SATO, M.; KONDO, M.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T., Fractionation of citrus oil by supercritical countercurrent extractor with side-stream withdrawal. **The Journal of Supercritical Fluids**, Vol. 13, nº 1-3, 15, p. 311-317, 1998.

SEMENOVA, S.I.; OHYA, H.; HIGASHIJIMA, T.; NEGISHI, Y., Separation of supercritical CO₂ and ethanol mixtures with an asymmetric polyimide membrane. **Journal of Membrane Science**, Vol. 74, p. 131-139, 1992.

SIEVERS, U.; EGGERS, R., Heat recovery in supercritical fluid extraction process with separation at subcritical pressure. **Chemical Engineering and Processing**, Vol. 35, p. 239-246, 1996.

SPRÍCIGO, C.B., **Utilização de uma membrana polimérica para a separação de misturas de óleo essencial de noz moscada e dióxido de carbono denso**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

- SPRÍCIGO, C.B.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F.; CARLSON, L.H.C.; PETRUS, J.C.C., Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**, Vol. 188, p. 173, 2001.
- STAHL, E.; GERARD, D., Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. **Perfumer e Flavorist**, Vol. 10, pp. 29-37, April/May, Allured Publishing Corp. 1985.
- STRATHMANN, H., Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. **AIChE Journal**, Vol. 47, No. 5, pp. 1077-1087, May 2001.
- VOROS, N.G.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D., Short-cut structural design of reverse osmosis desalination plants. **Journal of Membranes Science**, Vol. 127, p. 47-68, 1997.
- WESSLING, M.; SCHOEMAN, S.; BOOMGAARD, T.; SMOLDERS, C.A., Politicization of gas separation membranes. **Gas Separation e Purification**, Vol. 5, 1991.
- WILLIAMS, D.F., Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, Vol. 38, p.1769-1788, 1981.
- WU, W.H.; LIN, C.Y., The second generation of self-organizing adaptive penalty strategy. **Advances in Engineering Software**, N° 35, p. 815–825, 2004.
- XU, J.; AGRAWAL, R., Gas separation membrane cascades. I. One-compressor cascades with minimal exergy losses due to mixing. **Journal of Membrane Science**, Vol. 112, p. 115-128, 1996a.
- XU, J.; AGRAWAL, R., Gás separation membrane cascades. II. Two-compressor cascades. **Journal of Membrane Science**, Vol. 112, p. 129-146, 1996b.
- ZHU, M.; EL-HALWAGI, M.M.; AL-AHMAD, M., Optimal design and scheduling of flexible reverse osmosis networks. **Journal of Membrane Science**, Vol. 129, p. 161-174, 1997.

APÊNDICES

APÊNDICE A – APLICAÇÃO PRELIMINAR DO BALANÇO DE MASSA NA CONSTRUÇÃO DE SISTEMA DE SEPARAÇÃO EM CASCATA

A metodologia da utilização de um modelo matemático baseado em dados experimentais foi utilizada para prever as concentrações das correntes de alimentação, retentado e permeado de um suposto sistema de membranas em cascata para separação da mistura limoneno+CO₂ supercrítico. Oito diferentes arquiteturas derivadas do sistema proposto foram testadas.

As condições operacionais adotadas, como: área de membrana, fluxo de CO₂, índice de retenção, etc, foram as mesmas daquelas utilizadas nos experimentos da membrana SG-NC, sendo, portanto, utilizados os resultados experimentais desta membrana, obtidos após a estabilização do processo (de 100 minutos até o final do experimento). Considerou-se que o comportamento da membrana é o mesmo para qualquer uma das pressões de trabalho utilizadas em cada módulo e que o índice de retenção e fluxo permeado de CO₂ dependem apenas da concentração de alimentação.

O primeiro sistema de membranas em cascata proposto (Arquitetura N^o A1) está apresentado na Figura 54, sendo composto por cinco módulos de membranas, sendo que cada módulo pode conter um número inteiro de unidades de separação com membranas em paralelo. O objetivo é purificar a corrente de alimentação composta pela mistura CO₂+limoneno, obtendo uma corrente de CO₂ purificado a níveis aceitáveis na corrente de permeado do Módulo 5, para reutilização no processo de extração, e também obter uma corrente de retentado de CO₂ com elevadas concentrações de limoneno, para posterior separação por simples expansão e recuperação do limoneno.

Para cada módulo existe uma corrente de alimentação (letra A), uma de retentado (letra R) e uma de permeado (letra P), e cada corrente possui um fluxo (letra F) e uma concentração (letra C). Juntando-se as iniciais e os números dos módulos, pode-se, por exemplo, nomear as correntes do módulo 1: para as concentrações tem-se Ca1, Cp1 e Cr1; e, para os fluxos, tem-se Fa1, Fp1 e Fr1. As correntes de reciclo são codificadas de acordo com as correntes de origem e as

correntes às quais estão sendo adicionadas, sendo precedidas de um R (reciclo). Por exemplo, a corrente de reciclo que tem origem na corrente de retentado do módulo dois e que será adicionada à alimentação do módulo 4 será representada por RR2A4.

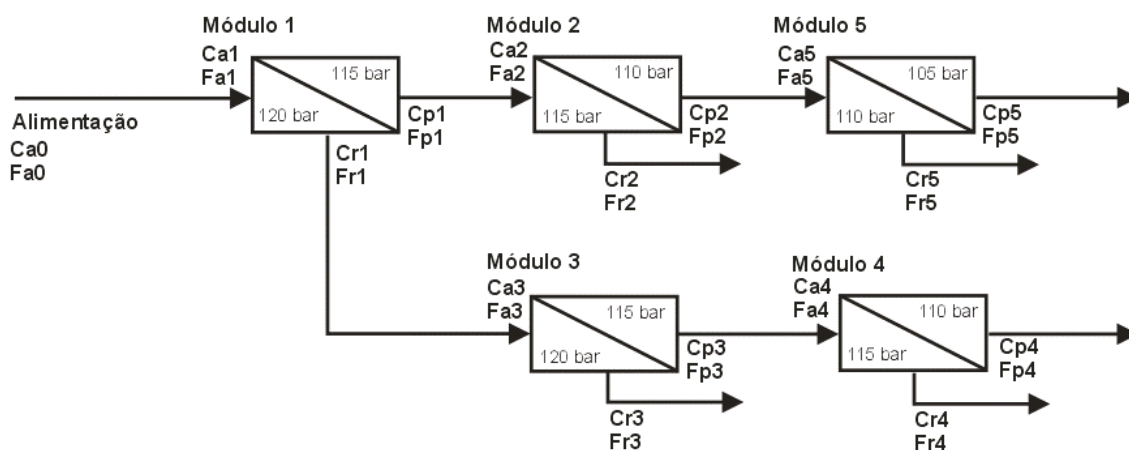


Figura 54: Sistema proposto de membranas em cascata, denominado Arquitetura Nº A1.

A partir da arquitetura do SSM apresentada na Figura 54, foram propostas mais oito diferentes arquiteturas de membranas em cascata, sendo implementadas correntes de reciclo em pontos onde a concentração de limoneno no CO_2 fosse semelhante à corrente na qual está sendo adicionada. No caso de uma corrente de reciclo ser adicionada a uma corrente principal com uma pressão superior a sua, deverá, então, ser instalado um compressor na corrente de reciclo, além dos dois compressores necessários para repressurizar o CO_2 recuperado da corrente de permeado e de retentado para a pressão de operação do extrator.

Os sistemas de membranas em cascata não foram propostos como sendo o esquema ótimo para a separação em questão, e sim para proporcionar um estudo do comportamento das variáveis do processo para diferentes condições operacionais, ajudando a criar uma futura estratégia de otimização do sistema.

A simulação dos sistemas de membranas em cascata foi realizada conforme apresentado na Seção 3.7.2.

Um software, USM – FlowCalc, foi desenvolvido no ambiente de programação BORLAND® DELPHI, em linguagem Object PASCAL, para realizar a simulação de um sistema de separação em cascata, Figura 55. Na tela principal está apresentado o fluxograma do processo (Arquitetura Nº A3), com as caixas de entrada (em fundo

branco) dos valores de área da membrana por USM, razão entre o fluxo retentado e permeado (R_f), e a concentração e fluxo de alimentação. Os resultados são apresentados em caixas de texto com fundo cinza e em quadros.

As simulações com as Arquiteturas de N° A1 até A9 foram realizadas com uma concentração de alimentação, Ca_0 , de $18,9 \text{ g.kg}^{-1}$, um fluxo de alimentação, Fa_0 , de 5 kg.h^{-1} e uma razão de fluxo retentado e fluxo permeado, R_f , de 0,5.

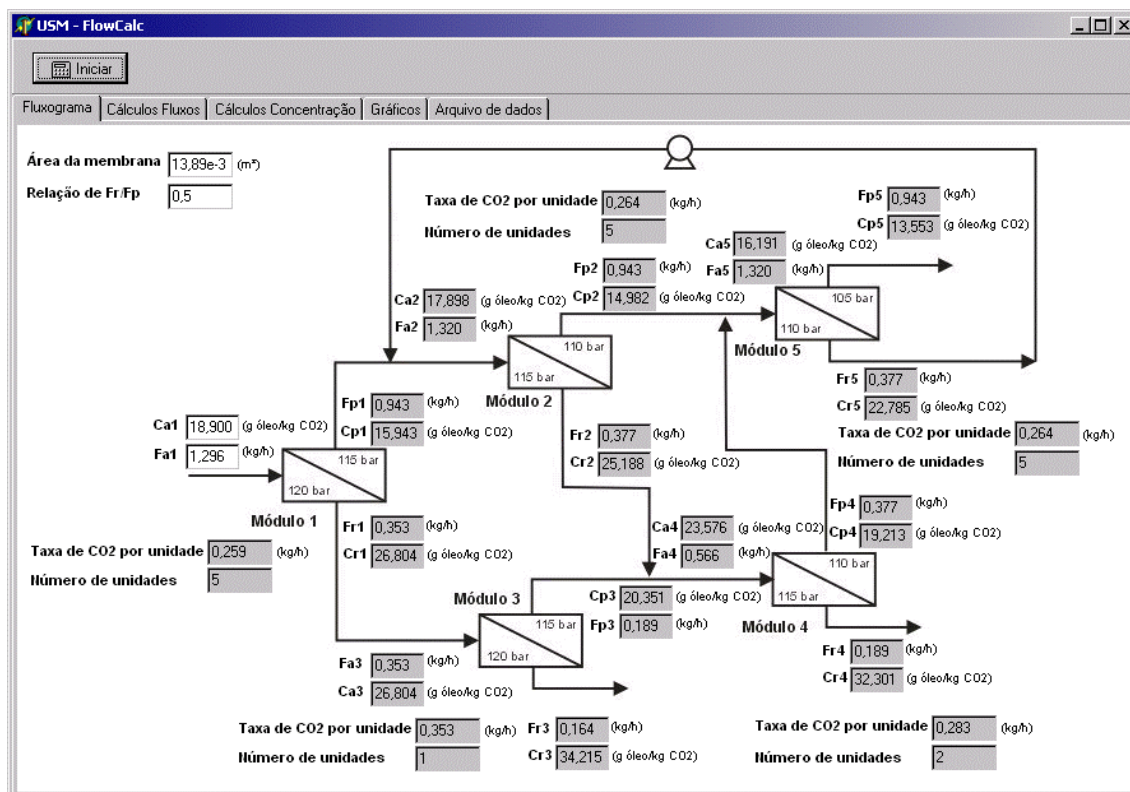


Figura 55: Tela principal do software USM – FlowCalc com os resultados para a membrana SG-NA e Arquitetura N° A3.

Os valores das concentrações obtidos com a simulação do sistema proposto, Arquitetura N° A1, estão apresentados na Quadro 22.

Quadro 22: Concentrações das correntes para a Arquitetura N° A1.

Módulo	1	2	3	4	5
	(g óleo/kg CO ₂)	(g óleo/kg CO ₂)	(g óleo/kg CO ₂)	(g óleo/kg CO ₂)	(g óleo/kg CO ₂)
Alim.	18,9	15,509	26,074	23,361	12,122
Perm.	15,509	12,122	23,361	20,558	9,932
Ret.	26,074	22,918	31,79	29,563	17,413
Área Total de Membrana (m²)					0,668

Na Arquitetura N° A1, apenas o CO₂ permeado do módulo 5 será reaproveitado e recirculado (com baixo custo energético) para o processo de extração, as demais correntes serão todas despressurizadas para a recuperação do limoneno, e o CO₂ deverá ser, então, repressurizado de uma baixa pressão até a pressão de extração (com maior custo energético). O fato desta arquitetura não apresentar correntes de reciclo faz com que os módulos 3 e 4 sejam desnecessários, porém foram utilizados na simulação para verificar a concentração das correntes e selecionar correntes de reciclos entre os módulos. Uma quantidade pequena de CO₂ (33,16%) poderia ser reaproveitada a alta pressão, enquanto que a recuperação do óleo retido seria alta (79,84%), porém, a eficiência global do sistema seria baixa (27,43%), conforme mostra a Quadro 23.

Quadro 23: Eficiência global, de recuperação do CO₂ permeado e do limoneno retido, para a Arquitetura N° A1.

Arquitetura N° A1	
E _{CO₂}	33,25%
E _{óleo}	82,49%
E _{global}	27,43%

Com base nas concentrações das correntes obtidas com a simulação da Arquitetura N° A1, foram selecionadas as correntes de retentado dos módulos 2 e 5, e a corrente de permeado do módulo 4, para serem realimentadas no processo como correntes de reciclo. Os pontos onde estas correntes de reciclo se adicionam às correntes principais foram selecionados de acordo com a pressão de trabalho das duas correntes e a semelhança entre as concentrações de ambas, evitando assim a necessidade de instalação de muitos compressores e a perda de eficiência do processo devido a mistura das correntes com diferentes concentrações.

Nas Figuras 56, 57 e 58 estão apresentadas as arquiteturas de membranas em cascata com utilização de correntes de reciclo, baseadas na Arquitetura N° A1. Com a utilização das correntes de reciclo, apenas as duas correntes de CO₂+limoneno retidas dos módulos 3 e 4 serão despressurizadas para recuperação do óleo, diminuindo, assim, a fração de CO₂ que deverá ser repressurizado de uma baixa pressão para a pressão de extração.

Na Figura 56 está representada a arquitetura N^o A2, em que foram implementadas as seguintes correntes de reciclo: RR2A4, RP4A1 e RR5A1. Como as correntes de retentado do módulo 4 e 5 têm a mesma pressão (110 bar) e estão sendo alimentadas na corrente de alimentação do módulo 1, cuja pressão é de 120 bar, faz-se necessário a instalação de um compressor para estas correntes de reciclo.

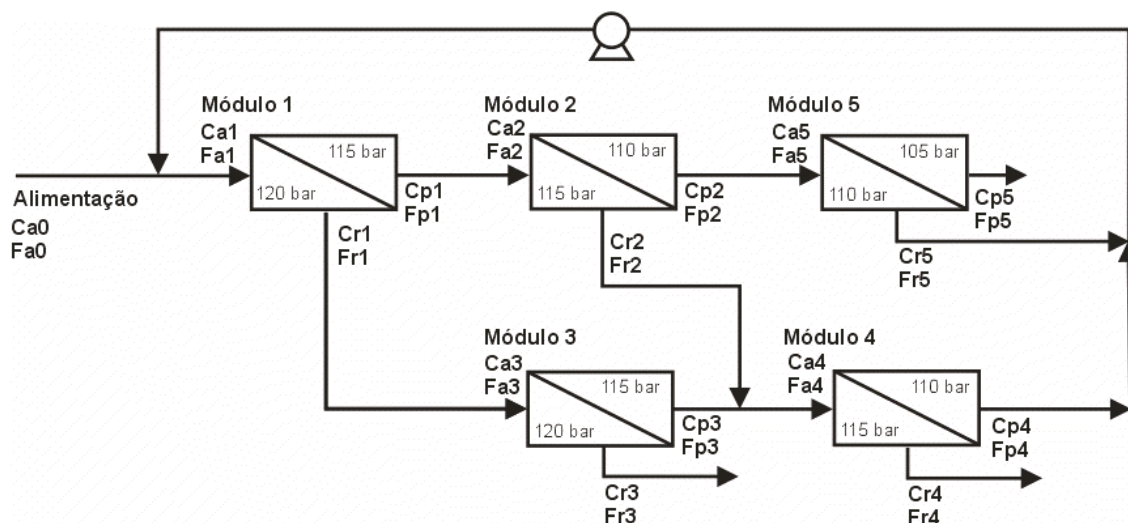


Figura 56: Arquitetura N^o A2, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A1.

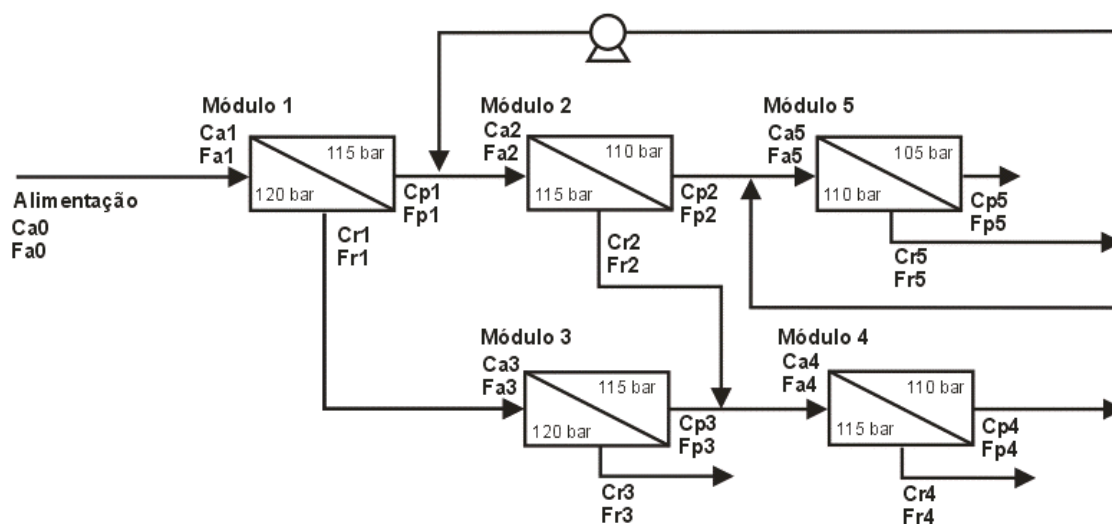


Figura 57: Arquitetura N^o A3, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A5 e RR5A2.

Na Figura 57 está representada a arquitetura N^o A3, onde foram implementadas as seguintes correntes de reciclo: RR2A4, RP4A5 e RR5A2. Neste

caso também é necessária a utilização de apenas um compressor para pressurizar a corrente de reciclo proveniente do retentado do módulo 5 (110 bar) e que será adicionada à corrente de alimentação do módulo 2.

Na Figura 58 está apresentada a arquitetura N° A4, em que foram implementadas as seguintes correntes de reciclo: RR2A4, RP4A1 e RR5A2. Como as correntes de reciclo RP4A1 e RR5A2 estão a uma pressão inferior à das correntes principais a que se unem, faz-se necessária a instalação de dois compressores, um para cada corrente de reciclo.

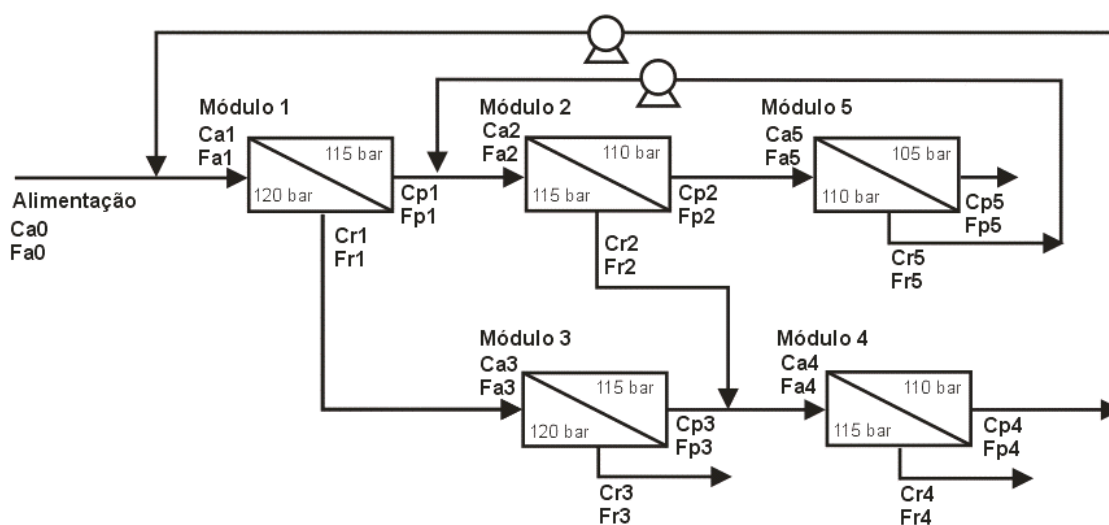


Figura 58: Arquitetura N° A4, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A2.

Na Quadro 24, estão apresentados os valores das concentrações de todas as correntes obtidas com a simulação das Arquiteturas N° A2, A3 e A4. Dos resultados apresentados na Quadro 18, deve-se analisar, principalmente, os valores para a concentração de permeado do módulo 5, já que esta é a corrente que se deseja obter uma concentração mínima de limoneno no CO_2 . A Arquitetura N° A2 apresentou o menor valor de todas as arquiteturas analisadas até aqui, obtendo-se um valor de $9,05 \text{ (g}_{\text{óleo}} \cdot \text{kg}_{\text{CO}_2}^{-1})$, porém este valor não está muito abaixo de $9,932 \text{ (g}_{\text{óleo}} \cdot \text{kg}_{\text{CO}_2}^{-1})$ obtido pela Arquitetura N° A1. Então, qual a vantagem da utilização de correntes de reciclo? Para responder a esta pergunta deve-se analisar as eficiências de recuperação de CO_2 , de óleo e global do processo de separação, apresentadas na Quadro 25.

Quadro 24: Concentrações das correntes para a Arquitetura N° A2, A3 e A4.

Arquitetura N° A2					
Módulo	1 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	2 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	3 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	4 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	5 (g _{óleo} /kg _{CO₂})
Alim.	18,466	14,941	25,346	21,997	11,432
Perm.	14,941	11,432	22,388	19,3	9,05
Ret.	25,346	21,617	30,927	27,92	16,313
Área Total de Membrana (m²)					1,264
Arquitetura N° A3					
Módulo	1 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	2 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	3 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	4 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	5 (g _{óleo} /kg _{CO₂})
Alim.	18,9	18,436	26,074	24,59	17,321
Perm.	15,509	14,948	23,361	21,656	13,988
Ret.	26,074	25,375	31,79	30,394	24,313
Área Total de Membrana (m²)					0,986
Arquitetura N° A4					
Módulo	1 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	2 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	3 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	4 (g _{óleo} /kg _{CO₂})	5 (g _{óleo} /kg _{CO₂})
Alim.	19,272	16,418	25,956	23,191	12,892
Perm.	15,949	12,892	22,992	20,353	10,347
Ret.	25,956	23,339	31,364	29,352	18,107
Área Total de Membrana (m²)					1,208

Todas as três arquiteturas derivadas da Arquitetura N° A1 apresentaram uma eficiência global maior, o que já era esperado pela utilização de correntes de reciclo. As Arquiteturas N° A2 e A4 obtiveram a maior eficiência global (iguais a ≈39,46%). A Arquitetura N° A2 apresentou uma eficiência de recuperação de limoneno (73,75%) maior do que as Arquiteturas N° A3 e A4, porém a eficiência de recuperação de CO₂ foi a menor dentre elas.

Quadro 25: Eficiência global e eficiências de recuperação do CO₂ permeado e do limoneno retido, para as Arquiteturas N° A1, A2, A3 e A4.

Arquitetura N° A1		Arquitetura N° A2	
E_{CO_2}	33,25%	E_{CO_2}	53,52%
$E_{\text{óleo}}$	82,49%	$E_{\text{óleo}}$	73,75%
E_{global}	27,43%	E_{global}	39,48%
Arquitetura N° A3		Arquitetura N° A4	
E_{CO_2}	71,28%	E_{CO_2}	58,39%
$E_{\text{óleo}}$	47,08%	$E_{\text{óleo}}$	67,53%
E_{global}	33,56%	E_{global}	39,44%

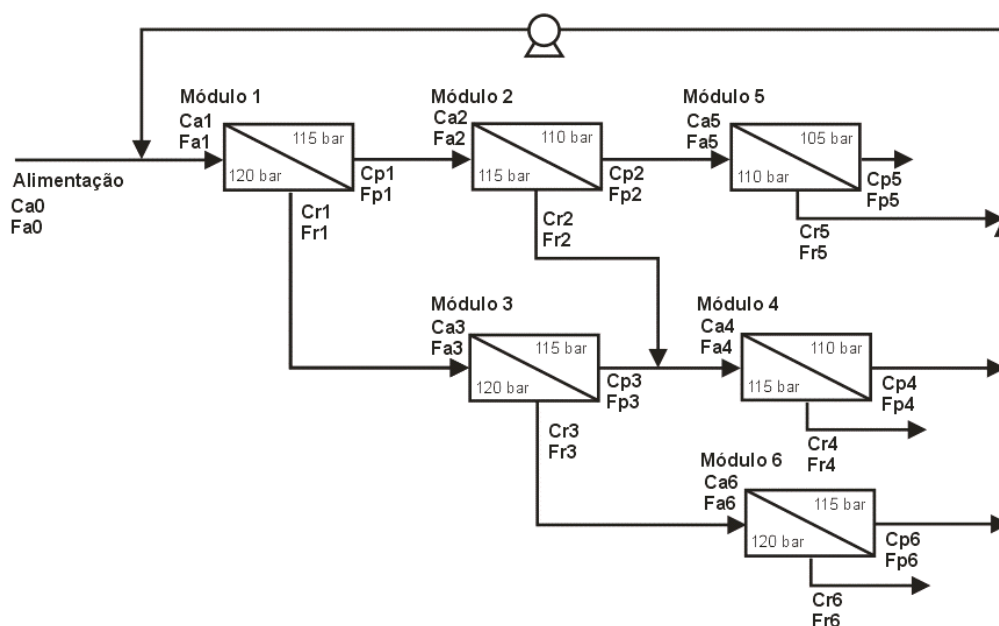


Figura 59: Arquitetura N° A5, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A1 e seis módulos.

Como a Arquitetura N° A2 apresentou a maior eficiência global (39,48%) e também a maior eficiência na recuperação do limoneno (73,75%), esta foi selecionada para ser otimizada através da adição de novos módulos de separação e novas correntes de reciclo. Na Figura 59 está apresentada a Arquitetura N° A5, derivada da Arquitetura N° A2, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1 e RR5A1 e a adição de mais um módulo de número 6, para purificação do retentado do

módulo 3. As concentrações de todas as correntes para esta arquitetura estão apresentadas na Quadro 26.

Quadro 26: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N° A5

Arquitetura N° A5						
Módulo	1	2	3	4	5	6
	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})
Alim.	18,466	14,941	25,346	21,997	11,432	30,927
Perm.	14,941	11,432	22,388	19,300	9,05	27,767
Ret.	25,346	21,617	30,927	27,920	16,313	37,483
Área Total de Membrana (m²)					1,319	
E_{CO2}	53,52%	E_{óleo}	73,75%	E_{global}	39,48%	

Como as concentrações do permeado do módulo 6 (27,767 g_{óleo}/kg_{CO2}) e do retentado do módulo 4 (27,920 g_{óleo}/kg_{CO2}) são muito semelhantes, foram adicionadas umas na outra, gerando a corrente de reciclo RR4A7 que, juntamente com a corrente de permeado do módulo 6 formarão a corrente de alimentação do módulo 7, adicionada ao sistema, originando a Arquitetura N° A6, apresentada na Figura 60 e cujas concentrações estão apresentadas na Quadro 27.

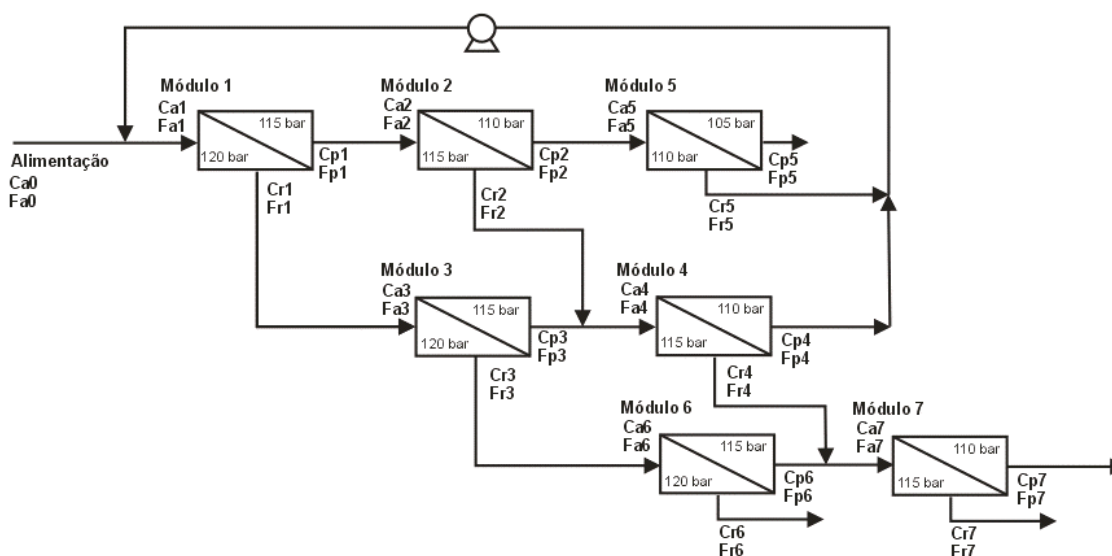


Figura 60: Arquitetura N° A6, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1 e RR4A7 e sete módulos.

Quadro 27: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N° A6

Arquitetura N° A6							
Módulo	1	2	3	4	5	6	7
	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})
Alim.	18,466	14,941	25,346	21,997	11,432	30,927	27,865
Perm.	14,941	11,432	22,388	19,300	9,050	27,767	24,677
Ret.	25,346	21,617	30,927	27,92	16,313	37,483	33,311
Área Total de Membrana (m²)						1,416	
E_{CO2}	53,52%	E_{óleo}	73,75%	E_{global}	39,48%		

Como a corrente de permeado do módulo 7 possui uma concentração (24,677 g_{óleo}/kg_{CO2}) semelhante àquela de alimentação do módulo 3 (25,346 g_{óleo}/kg_{CO2}), foi adicionada mais uma corrente de reciclo ao sistema: RP7A3, sendo gerada a Arquitetura N° A7, apresentada na Figura 61, e cujas concentrações das correntes estão apresentadas na Quadro 28.

Como o permeado do módulo 7 está a 110 bar e a corrente de alimentação do módulo 3 está a 120 bar, fez-se necessária a instalação de um compressor na corrente de reciclo RP7A3, fazendo com que esta arquitetura tenha dois compressores instalados.

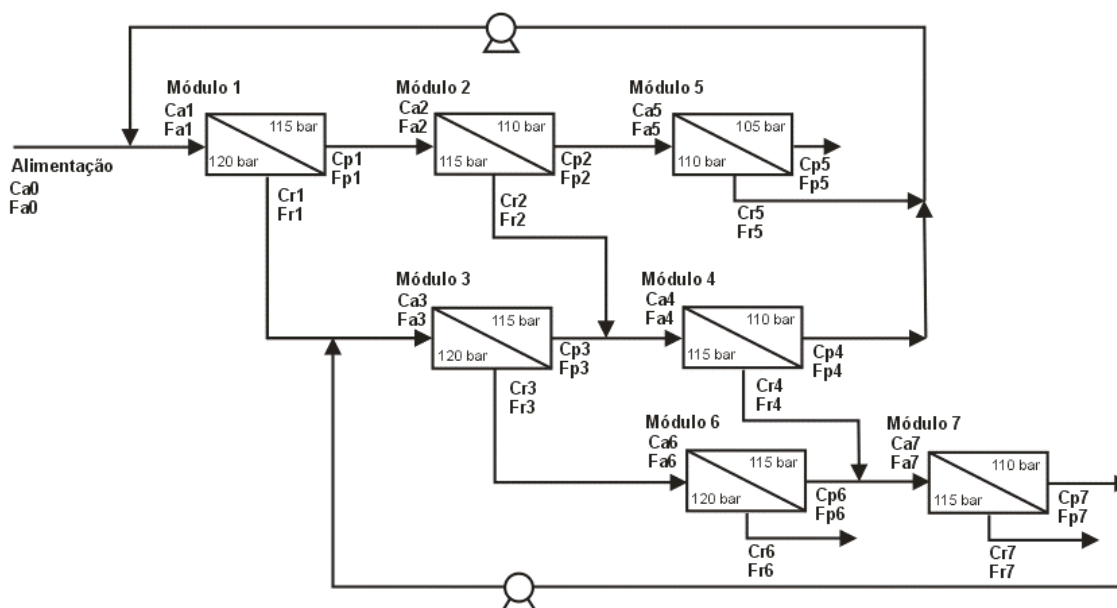


Figura 61: Arquitetura N° A7, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1, RR4A7 e RP7A3 e sete módulos.

Quadro 28: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N° A7

Arquitetura N° A7							
Módulo	1	2	3	4	5	6	7
	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})
Alim.	18,240	14,804	24,792	21,697	11,408	30,434	27,200
Perm.	14,804	11,408	21,778	19,041	9,097	27,025	24,409
Ret.	25,234	21,573	30,434	27,313	16,466	36,480	32,949
Área Total de Membrana (m²)						1,931	
E_{CO2}	65,48%	E_{óleo}	66,58%	E_{global}	43,60%		

A utilização dos módulos 6 e 7, além da implantação da corrente de reciclo RP7A3, proporcionaram um aumento na eficiência global de separação de 39,48% (Arquitetura N° A2, A5 e A6) para 43,60%. Para aumentar ainda mais a eficiência global de separação, foi adicionado o módulo 8 para purificar o permeado do módulo 5, purificando ainda mais o CO₂ que será reutilizado no processo de extração do limoneno. Originou-se, então, a Arquitetura N° A8, apresentada na Figura 62, e cujas concentrações das correntes estão apresentadas na Quadro 29.

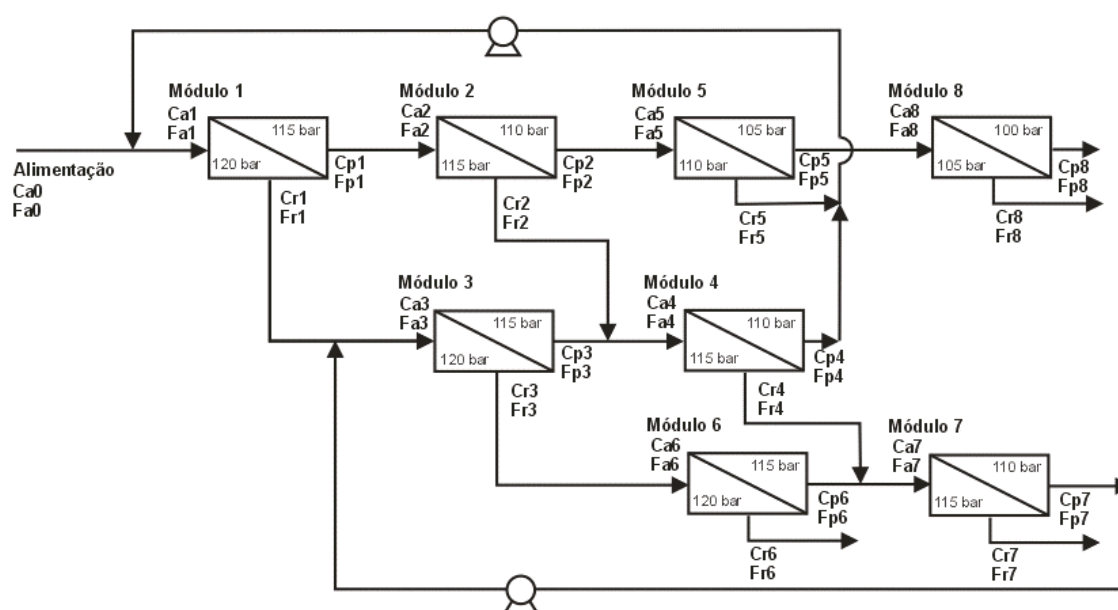


Figura 62: Arquitetura N° A8, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1, RR4A7 e RP7A3 e oito módulos.

Quadro 29: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N° A8

Arquitetura N° A8								
Módulo	1	2	3	4	5	6	7	8
	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})
Alim.	18,240	14,804	24,792	21,697	11,408	30,434	27,200	9,097
Perm.	14,804	11,408	21,778	19,041	9,097	27,025	24,409	6,360
Ret.	25,234	21,573	30,434	27,313	16,466	36,480	32,949	14,738
Área Total de Membrana (m²)							2,084	
E_{CO2}	44,22%		E_{óleo}	84,25%		E_{global}	37,26%	

Como a corrente de retentado do módulo 8 tem uma concentração (14,738 g_{óleo}/kg_{CO2}) semelhante a corrente de alimentação do módulo 2 (14,804 g_{óleo}/kg_{CO2}), foi criada mais uma corrente de reciclo: RR8A2, e devido a diferença de pressão entre as correntes, fez-se necessária a instalação de mais um compressor, resultando na Arquitetura N° A9, apresentada na Figura 63, com seis correntes de reciclo, três compressores e oito estágios. As concentrações das diversas correntes, obtidas após a simulação do sistema estão apresentadas na Quadro 30.

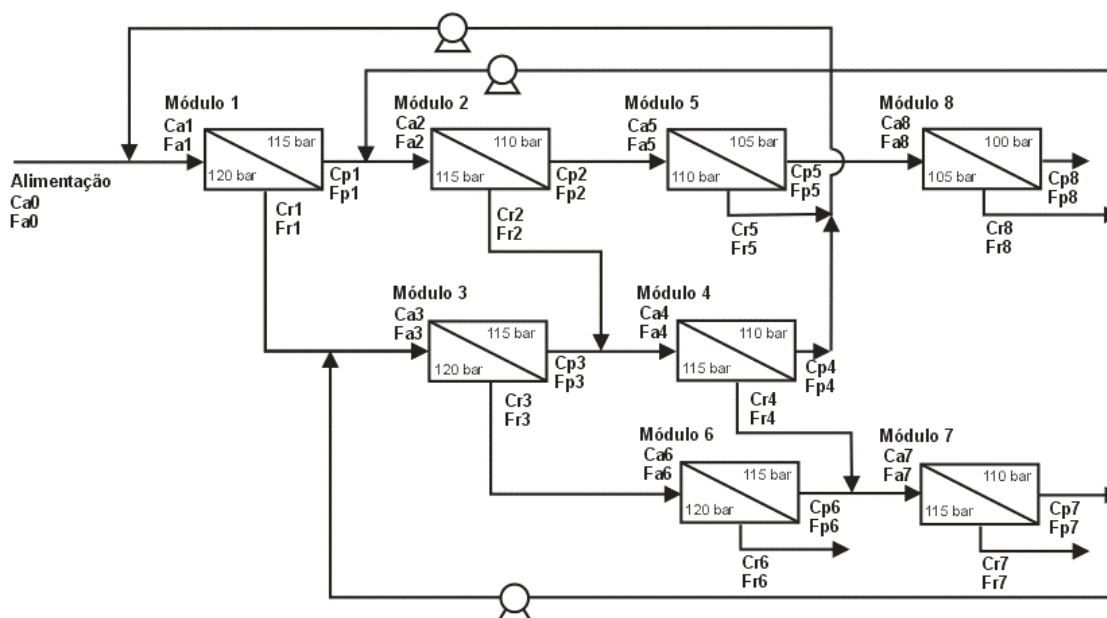


Figura 63: Arquitetura N° A9, com as correntes de reciclo RR2A4, RP4A1, RR5A1, RR4A7, RP7A3 e RR8A2 e oito módulos.

Quadro 30: Concentrações das correntes e eficiência para a Arquitetura N° A9

Arquitetura N° A9								
Módulo	1	2	3	4	5	6	7	8
	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})	(g _{óleo} /kg _{CO2})
Alim.	17,356	13,866	23,886	20,289	11,016	29,657	26,199	8,337
Perm.	13,956	11,016	20,817	17,483	8,337	26,259	23,321	5,793
Ret.	24,238	19,581	29,657	26,164	16,212	35,447	31,655	13,351
Área Total de Membrana (m²)							2,54187	
E_{CO2}	57,00%		E_{óleo}	81,18%		E_{global}	46,27%	

A adição do módulo oito e a implementação da corrente de reciclo RR8A2 proporcionou um aumento da eficiência global de 43,60% (Arquitetura N° A7) para 46,27%. Em relação à Arquitetura N° A1, houve um aumento de 68,7% na eficiência global de separação da mistura CO₂ supercrítico+limoneno, sendo obtida uma concentração final de 5,793 g_{óleo}/kg_{CO2} para a corrente final de purificação do CO₂ que será recirculado no processo de extração, o que representa uma redução de 58,3% em relação à concentração de alimentação no sistema. Porém, também houve um aumento de 281,2% na área de membrana utilizada, o número de módulos aumentou de cinco para oito, além da necessidade de utilização de três compressores. Um estudo deverá ser realizado para verificar se o aumento da eficiência compensa o aumento nos custos totais do processo. Uma visão global dos resultados obtidos para as nove arquiteturas estudadas pode ser visualizada nas Figuras 64, 65, 66 e 67.

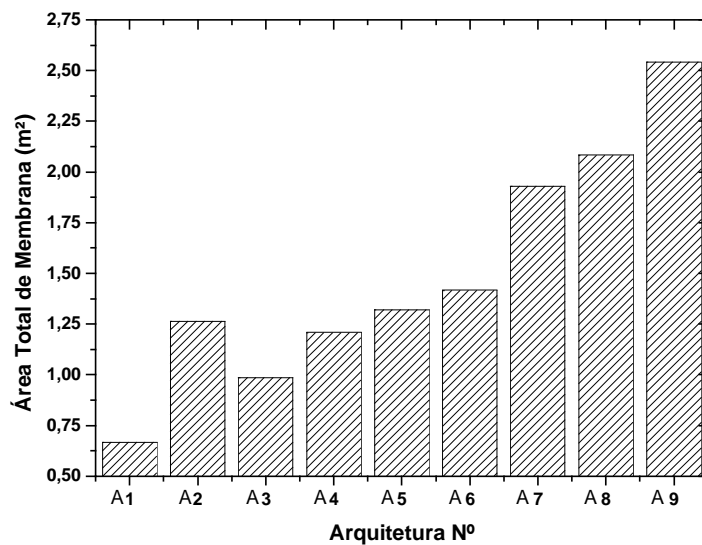


Figura 64: Gráfico da área total de membrana para as diferentes arquiteturas estudadas.

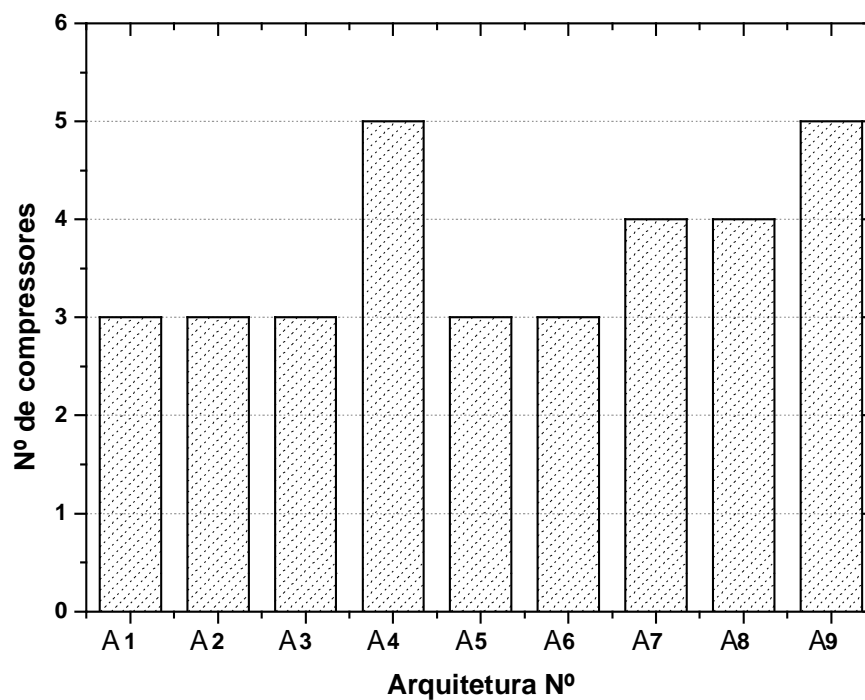


Figura 65: Gráfico número total de compressores para as diferentes arquiteturas estudadas.

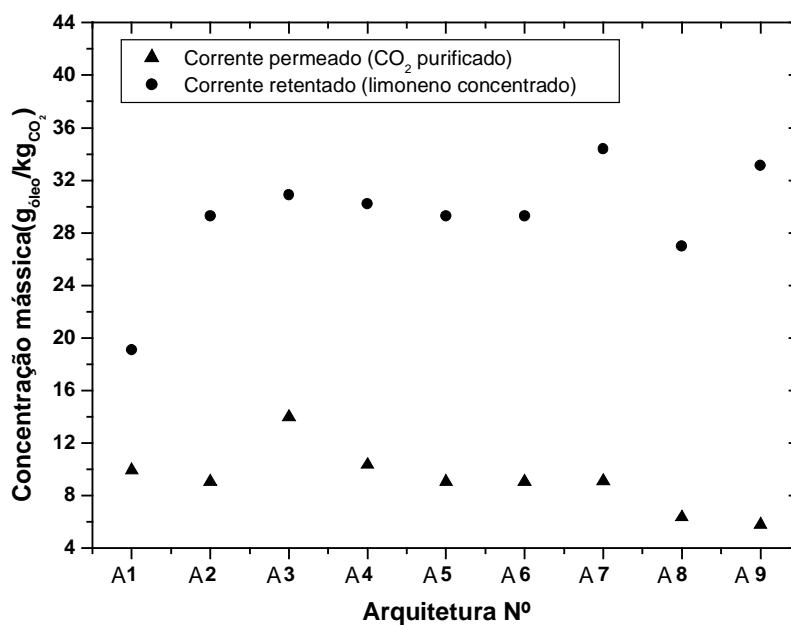


Figura 66: Gráfico da concentração da corrente de permeado e de retentado final para as diferentes arquiteturas estudadas.

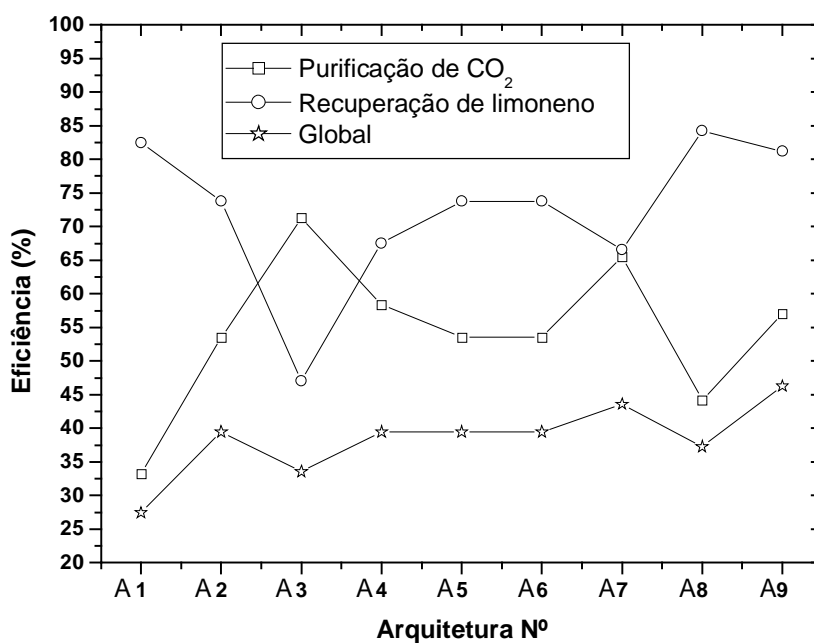


Figura 67: Gráfico da eficiência para as diferentes arquiteturas estudadas.

A Arquitetura N° 9 poderia ser ainda otimizada, adicionando-se novos módulos e testando novas correntes de reciclo, porém o número de possíveis configurações de correntes de reciclo cresce com o número de módulos e depende

das concentrações das diferentes correntes, tornando-se uma tarefa complexa e trabalhosa para ser realizada manualmente. Para a otimização de sistemas de separação da mistura CO₂ supercrítico+limoneno foi desenvolvida uma metodologia de otimização com Algoritmos Genéticos.

APÊNDICE B – CÁLCULO DO CUSTO ENERGÉTICO ANUAL DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO COM CO₂ SUPERCRÍTICO CONVENCIONAL

O cálculo do custo energético anual de um processo de extração com CO₂ supercrítico convencional foi realizado considerando as seguintes condições operacionais:

1. Pressão de extração = 120 bar
2. Temperatura de extração = 40°C
3. Pressão de separação = 50 bar
4. Temperatura de separação = 40°C
5. Fluxo mássico de CO₂ = 5 kg.h⁻¹
6. Eficiência do compressor = 75%
7. Horas anuais de operação = 8000 h.ano⁻¹
8. Custo de energia elétrica = 0,40 R\$.kW⁻¹.h⁻¹ (CELESC, 2006)

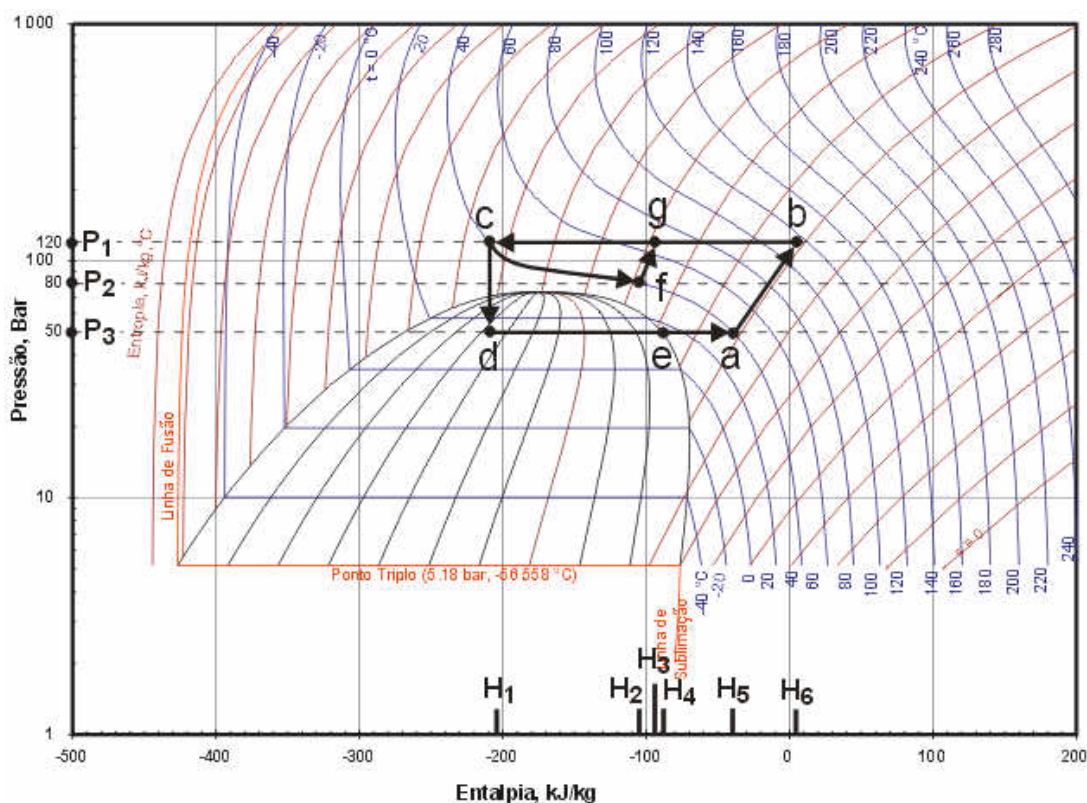


Figura 68: Gráfico de Mollier para o CO₂.

Fonte: adaptado de ChemicalLogic Corporation (2006)

Os cálculos foram realizados para cada etapa do ciclo de utilização do CO₂, conforme ilustrado na Figura 68.

Etapa de Pressurização do CO₂ (a→b):

$$q_{\text{comp a} \rightarrow \text{b}} = \frac{5 \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times \left(\frac{1}{3600}\right) \left(\frac{\text{h}}{\text{s}}\right) \times (814,917 - 771,1207) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)}{0,75}$$

$$q_{\text{comp a} \rightarrow \text{b}} = 8,11 \times 10^{-2} \text{ kW}$$

Etapa de Resfriamento do CO₂ (b→c):

$$q_{\text{refrig b} \rightarrow \text{c}} = 5 \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times \left(\frac{1}{3600}\right) \left(\frac{\text{h}}{\text{s}}\right) \times (814,917 - 600,2479) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$$

$$q_{\text{refrig b} \rightarrow \text{c}} = 29,8 \times 10^{-2} \text{ kW}$$

Etapa de Evaporação e Aquecimento do CO₂ (d→e→a)

$$q_{\text{aquec d} \rightarrow \text{e}} = 5 \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times \left(\frac{1}{3600}\right) \left(\frac{\text{h}}{\text{s}}\right) \times (719,2477 - 600,2479) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$$

$$q_{\text{aquec d} \rightarrow \text{e}} = 16,53 \times 10^{-2} \text{ kW}$$

$$q_{\text{aquec e} \rightarrow \text{a}} = 5 \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) \times \left(\frac{1}{3600}\right) \left(\frac{\text{h}}{\text{s}}\right) \times (771,1207 - 719,2477) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$$

$$q_{\text{aquec e} \rightarrow \text{a}} = 7,2 \times 10^{-2} \text{ kW}$$

Cálculo de custo de energia de um processo convencional de extração com CO₂ supercrítico:

Sem recuperação de calor:

$$U_{\text{energ}} = (8,11 + 29,8 + 16,53 + 7,2) \times 10^{-2} (\text{kW}) \times 8000 \left(\frac{\text{h}}{\text{ano}}\right) \times 0,40 \left(\frac{\text{R}\$}{\text{kW.h}}\right)$$

$$U_{\text{energ}} = 1972,48 \left(\frac{\text{R}\$}{\text{ano}}\right)$$

Com recuperação de calor:

$$U_{\text{energ}} = (8,11 + 29,8 - 16,53 - 7,2) \times 10^{-2} (\text{kW}) \times 8000 \left(\frac{\text{h}}{\text{ano}}\right) \times 0,40 \left(\frac{\text{R}\$}{\text{kW.h}}\right)$$

$$U_{\text{energ}} = 453,76 \left(\frac{\text{R}\$}{\text{ano}}\right)$$

APÊNDICE C - QUADROS DE RESULTADOS DOS TESTES DE MAXIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA GLOBAL DE SEPARAÇÃO

CORRIDA 1

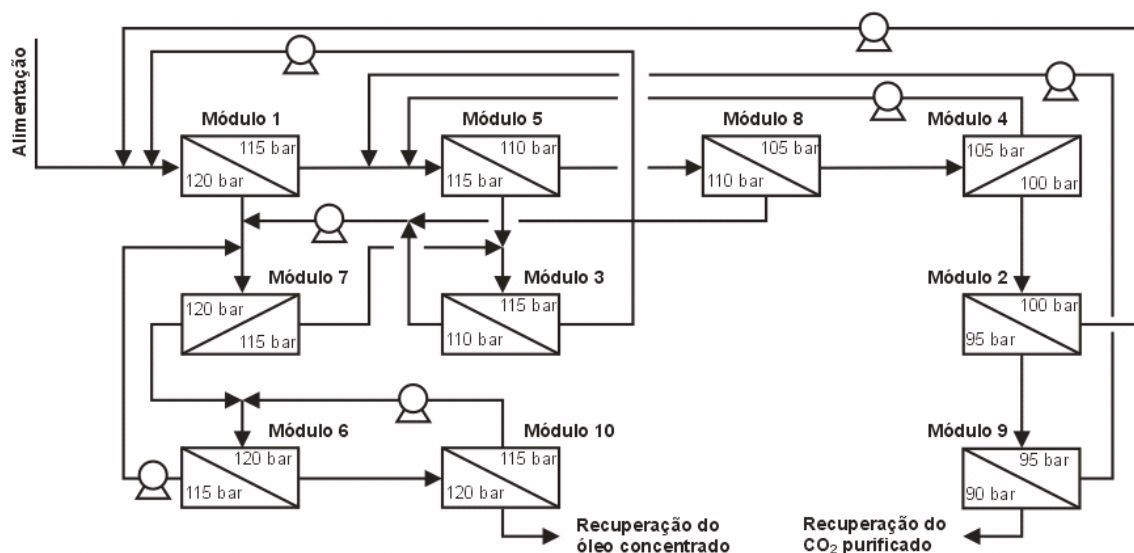


Figura 69: Arquitetura número 1 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 31: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 1 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

N° da USM de origem das correntes	N° da USM de destino das correntes de permeado	N° da USM de destino das correntes de retentado
1	5	7
2	9	1
3	1	7
4	2	5
5	8	3
6	7	10
7	3	6
8	4	7
9	0	5
10	6	0

Quadro 32: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 1 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	19,3706	16,0601	25,9172
2	6,5991	4,6353	10,6169
3	23,2266	20,2572	29,1962
4	9,4301	6,8619	14,4246
5	15,1638	11,6809	22,086
6	32,6982	29,2556	39,4919
7	26,5059	23,7233	32,0239
8	11,6504	9,3039	16,3412
9	4,8321	3,3788	7,7389
10	39,5606	35,3766	47,7546
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	28,6711	19,0421	9,629
2	7,2509	4,8704	2,3805
3	32,2545	21,54	10,7145
4	10,8715	7,1797	3,6918
5	24,461	16,273	8,188
6	15,4841	10,2767	5,2074
7	35,7997	23,7986	12,0012
8	16,2827	10,8534	5,4293
9	4,8704	3,2469	1,6235
10	5,1747	3,4256	1,7492

ARQUITETURA 2

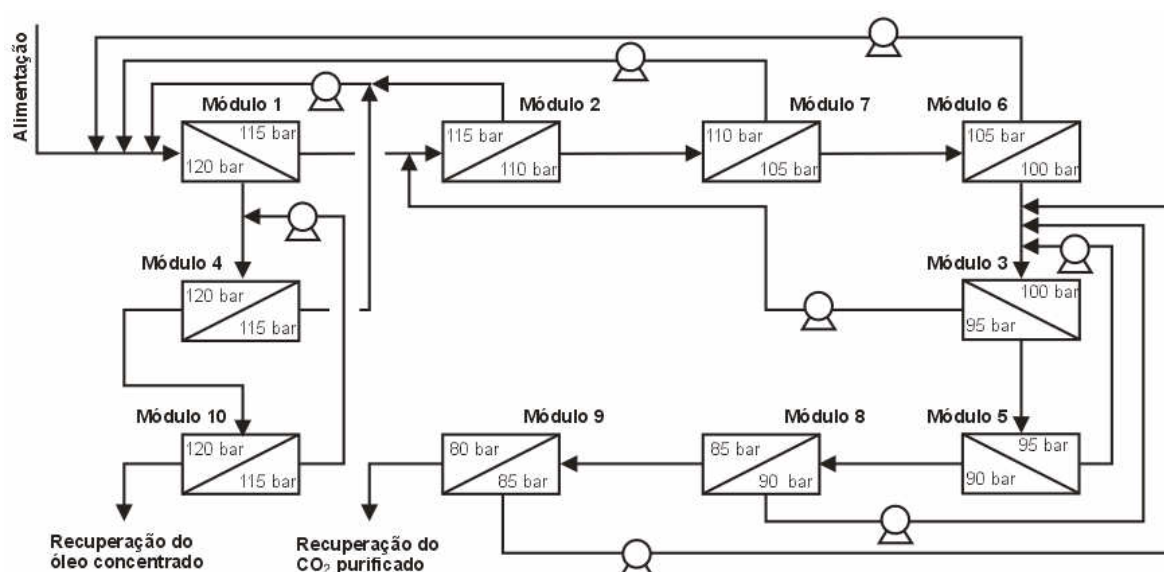


Figura 70: Arquitetura número 2 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 33: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 2 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	2	4
2	7	1
3	5	2
4	1	10
5	8	3
6	3	1
7	6	1
8	9	3
9	0	3
10	4	0

Quadro 34: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 2 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	25,9982	23,1836	31,5979
2	21,9667	19,1206	27,6372
3	12,3561	9,8504	17,2543
4	32,2301	28,8508	38,9455
5	9,8188	7,2309	15,0987
6	15,7100	12,1232	22,9174
7	19,1782	15,8426	25,9926
8	7,2380	5,0474	11,5607
9	5,0325	3,5189	8,0597
10	39,0908	34,9397	47,1648
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	36,0093	23,9639	12,0453
2	29,2635	19,4841	9,7794
3	16,5506	10,9494	5,6012
4	15,4479	10,2767	5,1713
5	10,9380	7,3402	3,5978
6	13,0125	8,6885	4,3240
7	19,6614	13,2001	6,4613
8	7,3386	4,8704	2,4682
9	4,8704	3,2469	1,6235
10	5,1867	3,4256	1,7612

ARQUITETURA 3

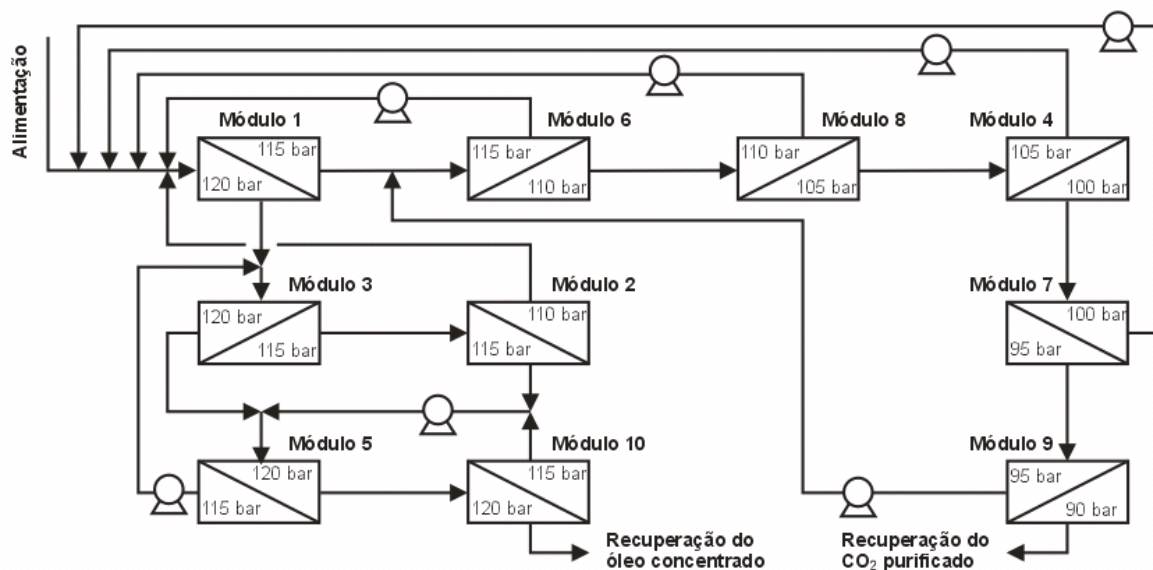


Figura 71: Arquitetura número 3 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 35: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 3 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

N° da USM de origem das correntes	N° da USM de destino das correntes de permeado	N° da USM de destino das correntes de retentado
1	6	3
2	1	5
3	2	5
4	7	1
5	3	10
6	8	1
7	9	1
8	4	1
9	0	6
10	5	0

Quadro 36: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 3 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	18,9535	15,4710	25,8873
2	24,7359	21,8309	30,5444
3	27,6247	24,7373	33,3927
4	9,1453	6,3363	14,6873
5	33,0077	29,5439	39,8810
6	14,9151	11,5053	21,7561
7	6,3372	4,4763	10,2526
8	11,5060	9,1456	16,2735
9	4,4761	3,1298	7,1686
10	39,8841	35,6617	48,1394
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	34,0017	22,6339	11,3678
2	14,4234	9,6146	4,8087
3	21,6436	14,4234	7,2202
4	10,8271	7,1852	3,6419
5	15,4557	10,2767	5,1790
6	24,2574	16,1883	8,0691
7	7,1851	4,8704	2,3147
8	16,1877	10,8271	5,3606
9	4,8704	3,2469	1,6235
10	5,1777	3,4256	1,7521

ARQUITETURA 4

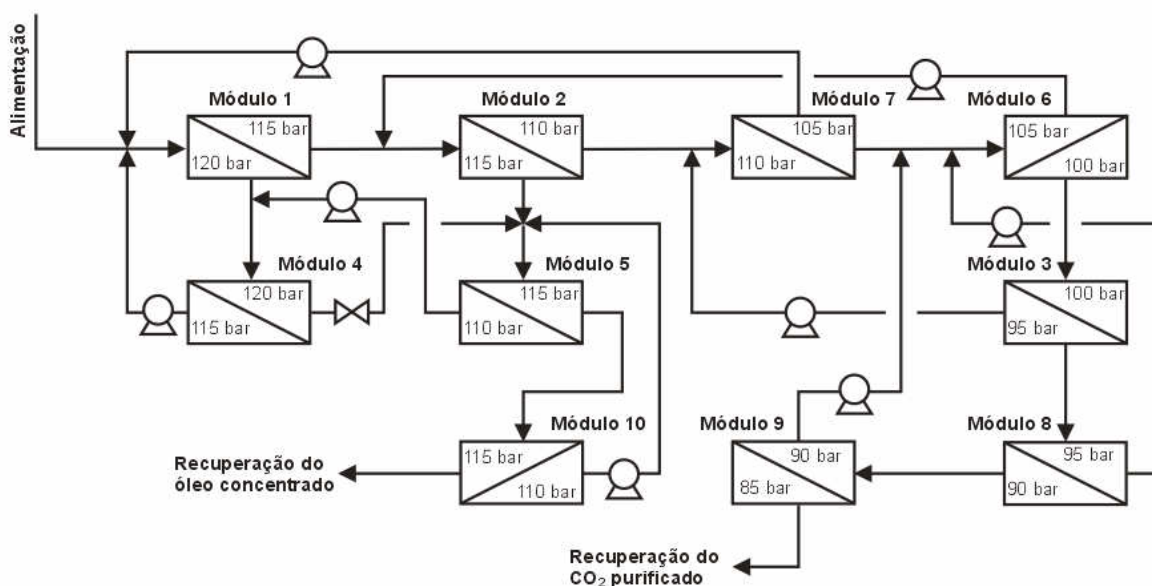


Figura 72: Arquitetura número 4 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 37: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 4 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	2	4
2	7	5
3	8	7
4	1	5
5	4	10
6	3	2
7	6	1
8	9	6
9	0	6
10	5	0

Quadro 38: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 4 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	22,8419	19,8731	28,8278
2	18,9511	15,4544	25,8650
3	7,7912	5,4880	12,5993
4	27,7800	24,8918	33,6012
5	30,2338	27,0546	36,5208
6	10,5844	7,7991	16,0739
7	14,9146	11,4724	21,6940
8	5,4885	3,8452	8,8072
9	3,8478	2,7278	6,2479
10	36,5293	32,6385	44,0585
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	23,5176	15,7206	7,7970
2	20,7327	13,7690	6,9637
3	9,8726	6,6751	3,1975
4	19,1519	12,8007	6,3511
5	17,1020	11,3584	5,7436
6	14,8797	9,8712	5,0085
7	16,9664	11,2530	5,7134
8	6,6751	4,4645	2,2105
9	4,4645	3,0440	1,4205
10	5,7426	3,7861	1,9565

ARQUITETURA 5

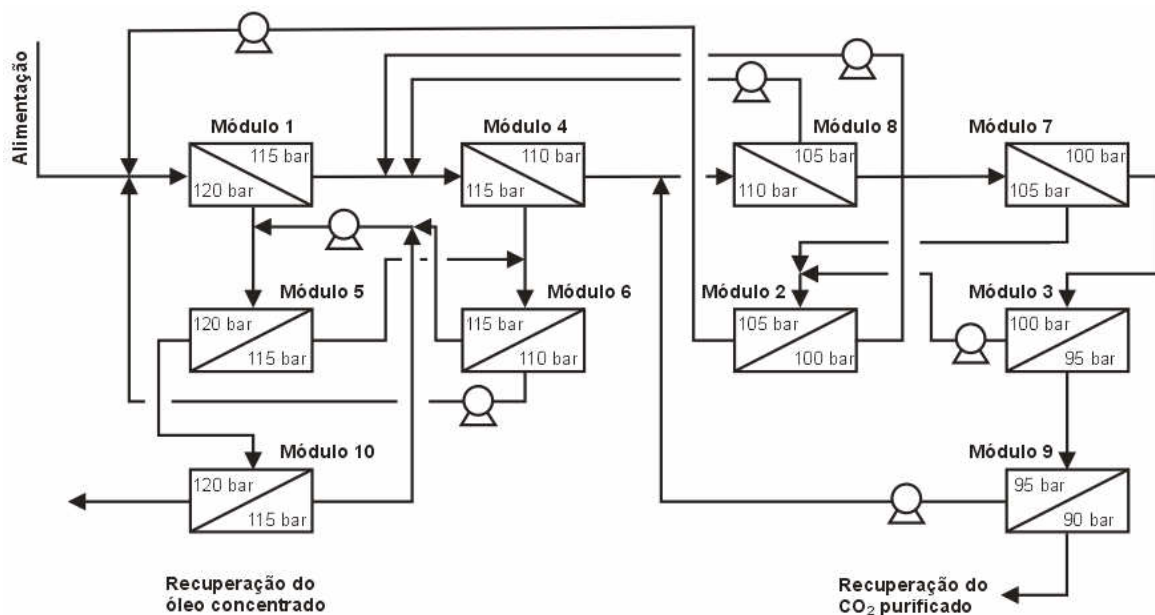


Figura 73: Arquitetura número 5 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 39: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 5 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	4	5
2	4	1
3	9	2
4	8	6
5	6	10
6	1	5
7	3	2
8	7	4
9	0	8
10	5	0

Quadro 41: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 6 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	6	4
2	7	1
3	1	5
4	3	5
5	4	10
6	2	4
7	9	1
8	3	5
9	0	1
10	8	0

Quadro 42: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 6 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	18,5097	15,0402	25,4923
2	11,5090	9,1619	16,2942
3	23,7872	20,8335	29,7427
4	25,7048	22,9031	31,4044
5	31,4231	28,0883	37,9161
6	15,0078	11,5938	21,9226
7	9,1539	6,3787	14,7864
8	33,9882	30,4382	41,0883
9	6,3684	4,4981	10,3025
10	37,8902	33,7476	45,5556
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	24,2200	16,1805	8,0395
2	10,6575	7,1504	3,5071
3	17,6630	11,8072	5,8558
4	23,1156	15,4976	7,6181
5	14,7360	9,7358	5,0002
6	16,1774	10,8301	5,3472
7	7,1498	4,7897	2,3600
8	3,2453	2,1635	1,0818
9	4,7906	3,2469	1,5436
10	4,9990	3,2453	1,7538

ARQUITETURA 7

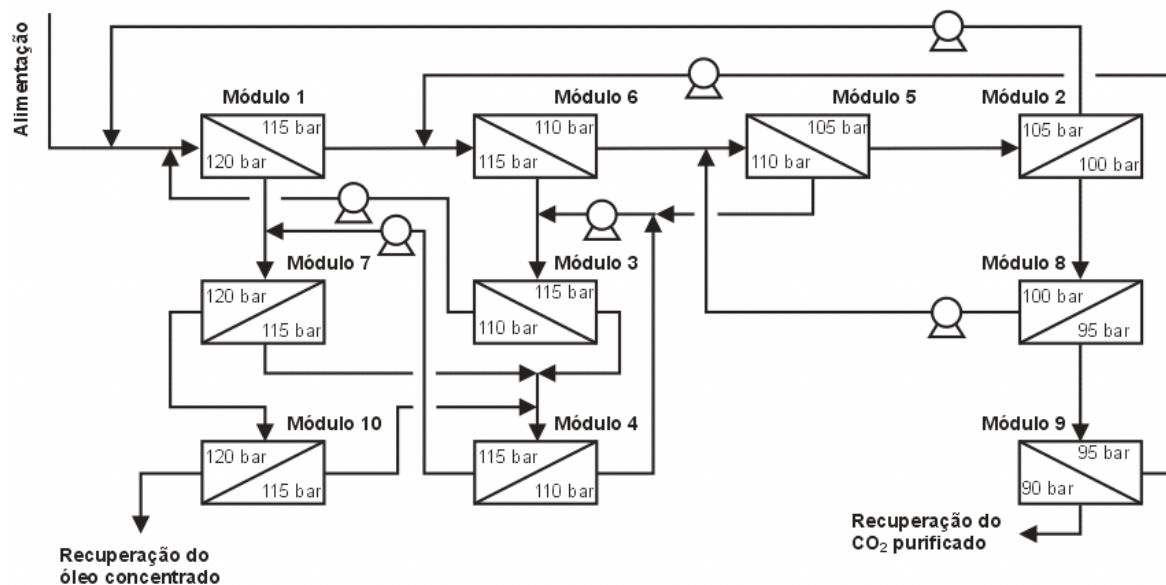


Figura 75: Arquitetura número 7 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 43: N° da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 7 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

N° da USM de origem das correntes	N° da USM de destino das correntes de permeado	N° da USM de destino das correntes de retentado
1	6	7
2	8	1
3	1	4
4	3	7
5	2	3
6	5	3
7	4	10
8	9	5
9	0	6
10	4	0

Quadro 44: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 7 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	19,0095	15,5387	25,8725
2	8,7670	6,0831	14,0625
3	22,9334	19,9432	28,8851
4	28,4233	25,4497	34,3544
5	11,2749	8,7667	16,2504
6	14,9025	11,5191	21,7823
7	29,9074	26,7630	36,1271
8	6,0830	4,2868	9,8186
9	4,2866	3,0388	6,9602
10	36,1270	32,2789	43,5731
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	26,6949	17,7289	8,9660
2	9,9619	6,6112	3,3507
3	27,5604	18,3442	9,2161
4	24,3611	16,2263	8,1348
5	14,9837	9,9619	5,0219
6	19,1494	12,8367	6,3128
7	17,1007	11,3584	5,7423
8	6,6112	4,4645	2,1467
9	4,4645	3,0440	1,4205
10	5,7427	3,7861	1,9566

ARQUITETURA 8

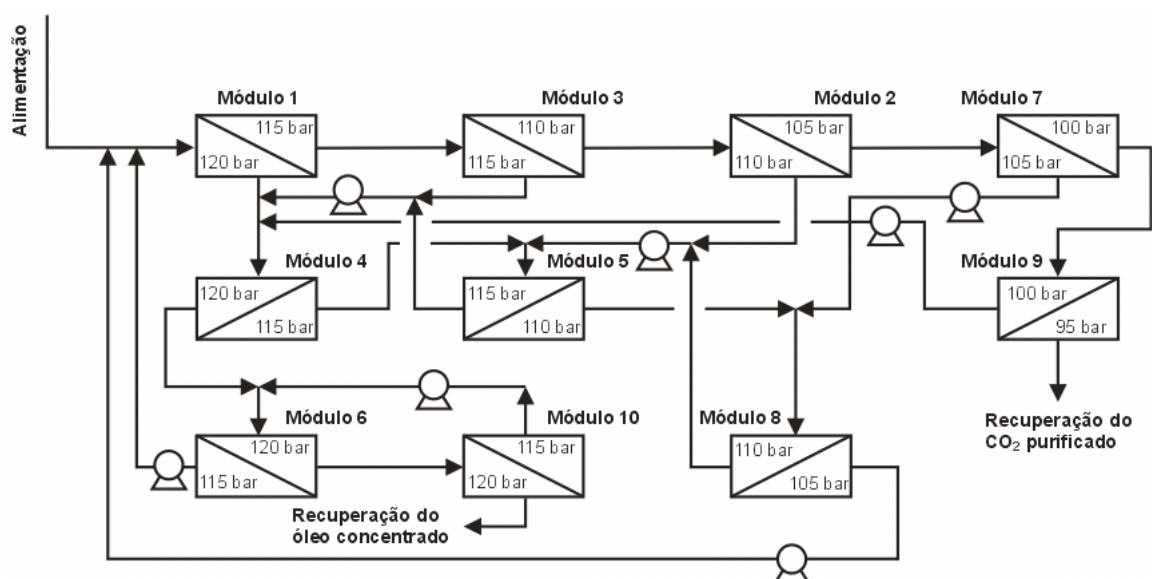


Figura 76: Arquitetura número 8 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 45: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 8 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	3	4
2	7	5
3	2	4
4	5	6
5	8	4
6	1	10
7	9	8
8	1	5
9	0	4
10	6	0

Quadro 46: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 8 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	22,4126	19,4494	28,4184
2	16,2112	12,513	23,6496
3	19,4521	16,2151	25,9866
4	28,0657	25,1192	33,9082
5	25,6047	22,7536	31,264
6	34,6646	30,9998	41,8464
7	12,5155	9,957	17,4304
8	22,0799	19,2064	27,851
9	9,9564	7,3964	15,4078
10	41,8423	37,3179	50,3752
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	27,3642	18,3237	9,0405
2	12,2538	8,1847	4,0692
3	18,3238	12,2538	6,07
4	26,5794	17,6686	8,9108
5	29,1051	19,3545	9,7506
6	11,4364	7,5723	3,8641
7	8,1837	5,3821	2,8017
8	22,1566	14,7918	7,3648
9	5,382	3,6622	1,7198
10	3,8625	2,5241	1,3384

ARQUITETURA 9

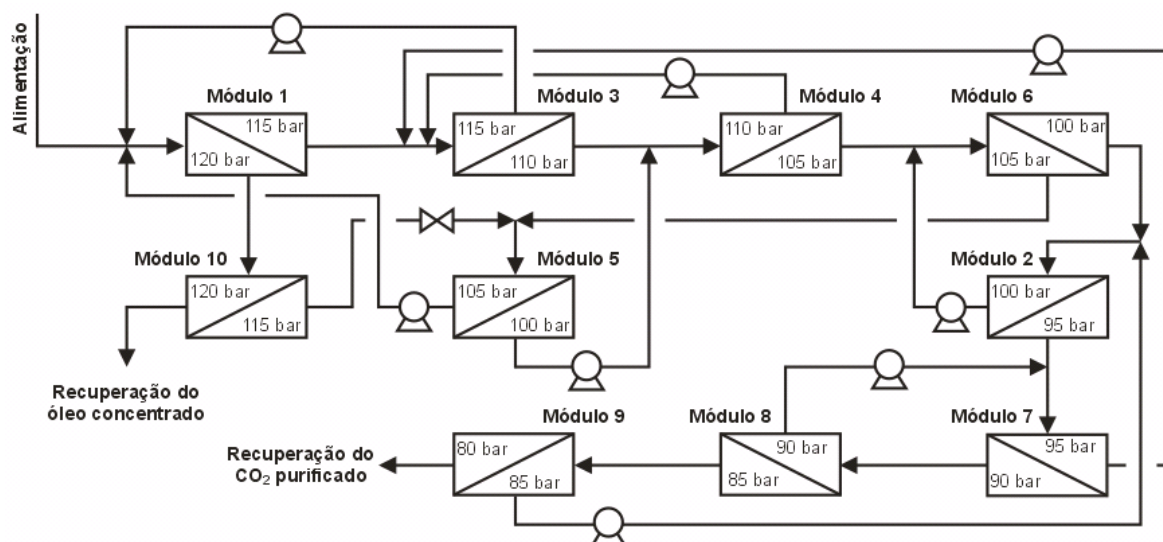


Figura 77: Arquitetura número 9 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 47: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 9 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	3	10
2	7	6
3	4	1
4	6	3
5	4	1
6	2	5
7	8	3
8	9	7
9	0	2
10	5	0

Quadro 48: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 9 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	28,2896	25,2995	34,1516
2	19,0974	15,6906	25,9249
3	26,5351	23,7774	32,0969
4	24,5157	21,5706	30,3208
5	29,2826	26,1495	35,299
6	22,685	19,6689	28,6072
7	16,0094	12,3856	23,4108
8	12,2674	9,7762	17,1301
9	9,7635	7,1197	14,8807
10	34,1458	30,437	41,0866
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	14,7017	9,7358	4,9659
2	13,2863	8,8637	4,4227
3	19,9568	13,3416	6,6152
4	19,2913	12,7982	6,493
5	9,048	5,9496	3,0983
6	17,2243	11,4123	5,8121
7	11,407	7,6577	3,7493
8	7,4901	4,9528	2,5374
9	4,952	3,2651	1,6869
10	4,9794	3,2453	1,7341

ARQUITETURA 10

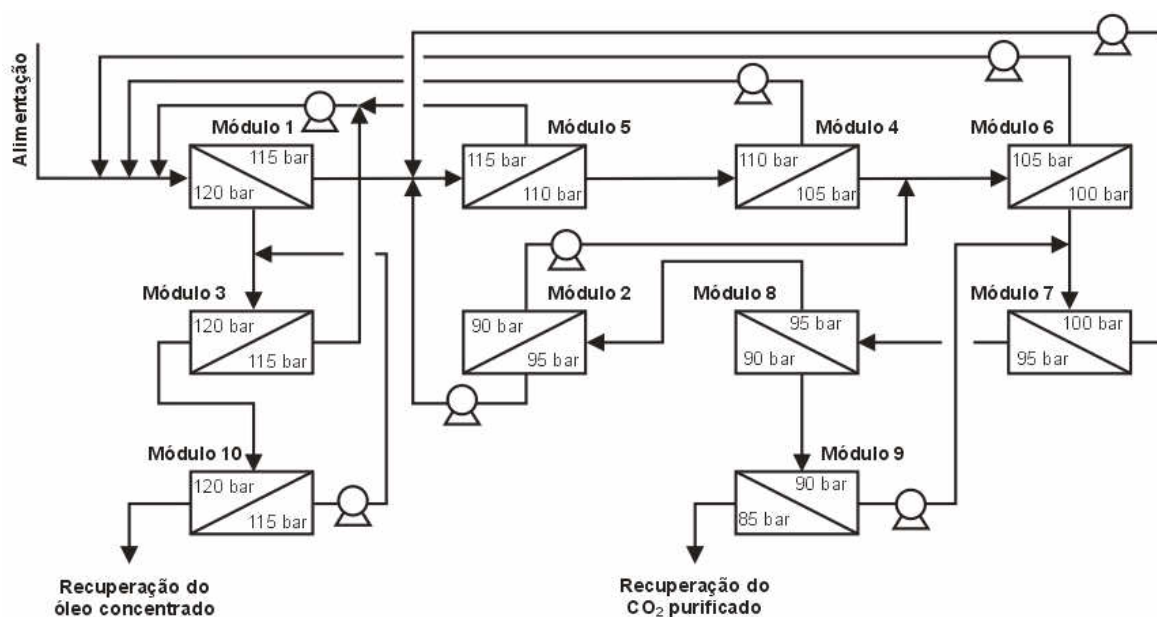


Figura 78: Arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 49: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	5	3
2	6	5
3	1	10
4	6	1
5	4	1
6	7	1
7	8	5
8	9	2
9	0	7
10	3	0

Quadro 50: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	25,3391	22,4643	31,0368
2	13,7213	10,8253	19,0576
3	31,7645	28,4300	38,3774
4	18,8476	15,3481	25,8319
5	21,5854	18,8612	26,9697
6	14,8173	11,3856	21,5306
7	11,1755	8,5852	16,2046
8	8,5730	5,9348	13,7006
9	5,9429	4,1836	9,5823
10	38,3939	34,3384	46,3531
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	35,8510	23,8284	12,0226
2	2,4879	1,6127	0,8752
3	15,4586	10,2767	5,1820
4	18,9635	12,6336	6,3299
5	28,2689	18,7714	9,4975
6	14,0595	9,3037	4,7558
7	11,0657	7,3037	3,7620
8	7,2961	4,8174	2,4787
9	4,8165	3,2469	1,5695
10	5,1710	3,4256	1,7455

ARQUITETURA 11

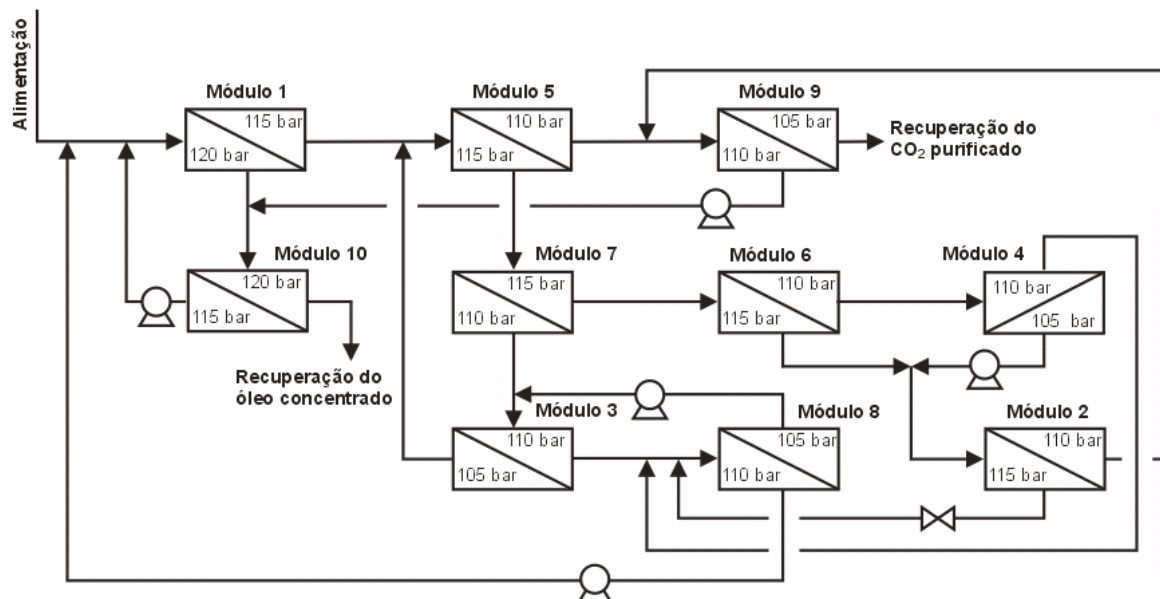


Figura 79: Arquitetura número 11 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 51: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 11 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	5	10
2	9	8
3	5	8
4	2	8
5	9	7
6	4	2
7	3	6
8	3	1
9	0	10
10	1	0

Quadro 52: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 11 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	15,4001	3,9248	39,2476
2	21,3469	4,5737	45,7369
3	2,6642	0,6996	6,9956
4	5,6441	1,5962	15,9622
5	3,1929	0,8028	8,0281
6	20,166	5,6046	56,046
7	8,0643	2,0369	20,3687
8	16,9143	4,0284	40,2844
9	1,0754	0,2635	2,6347
10	24,62	5,999	59,9904
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	8,3663	5,6483	2,718
2	0,6344	0,3759	0,2585
3	2,3598	1,6235	0,7364
4	0,5651	0,4059	0,1592
5	7,2778	4,8704	2,4074
6	0,7945	0,5651	0,2294
7	2,4044	1,6139	0,7906
8	1,1554	0,7447	0,4106
9	5,2462	3,4499	1,7963
10	4,5233	2,9633	1,56

ARQUITETURA 12

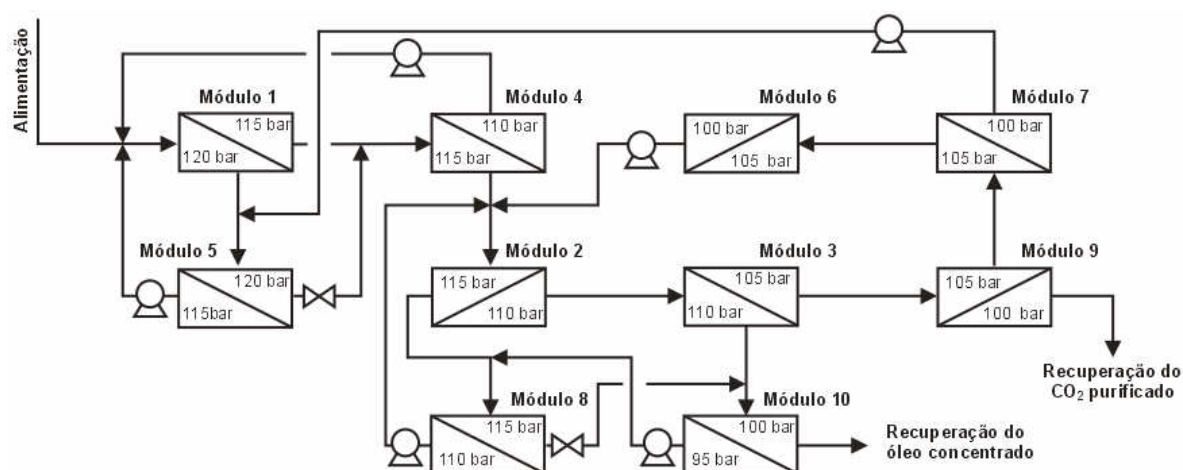


Figura 80: Arquitetura número 12 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 53: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 12 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	4	5
2	3	8
3	9	10
4	1	2
5	1	4
6	2	9
7	5	6
8	2	10
9	0	7
10	8	0

Quadro 54: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 12 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_p ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_r ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)
1	5,6933	1,4201	14,2014
2	10,4111	2,6509	26,5089
3	2,6348	0,6763	6,7629
4	6,2108	1,5365	15,3647
5	12,3889	3,109	31,0899
6	8,4776	3,1355	31,3548
7	4,1881	0,9477	9,4769
8	16,825	4,1125	41,1252
9	1,2954	0,323	3,2299
10	23,6974	5,9906	59,9056
Nº Módulo	F_a ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_p ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_r ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)
1	23,1689	15,4229	7,746
2	11,0773	7,4742	3,6031
3	7,4802	5,0733	2,4069
4	18,3936	12,176	6,2176
5	8,9678	5,9936	2,9742
6	0,4957	0,4018	0,0938
7	1,6364	1,0147	0,6217
8	6,8019	4,4657	2,3362
9	5,184	3,4499	1,7341
10	4,7461	3,1874	1,5587

ARQUITETURA 13

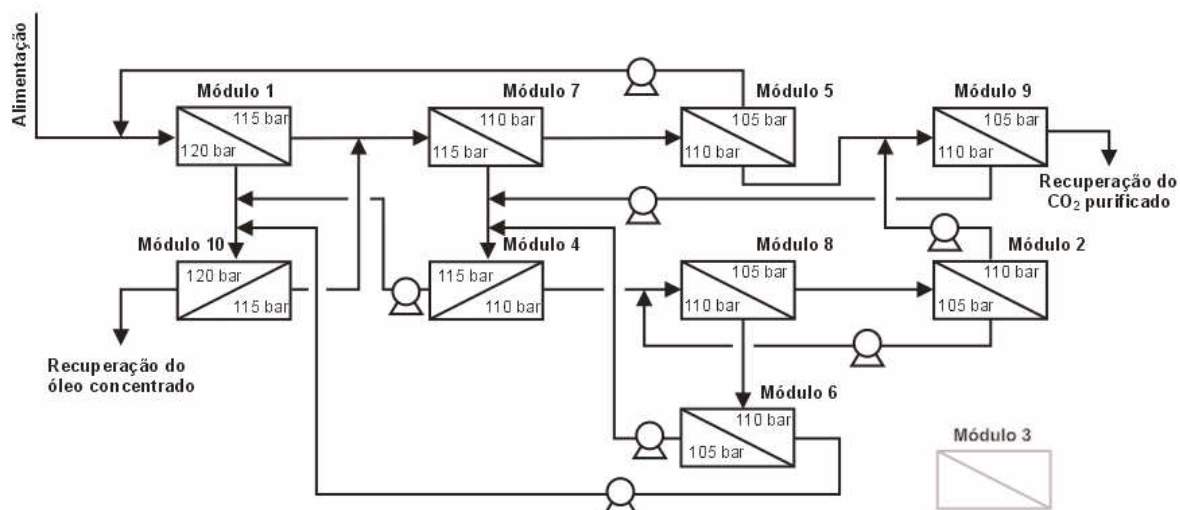


Figura 81: Arquitetura número 13 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 55: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 13 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	7	10
2	9	8
3	1	10
4	8	1
5	1	9
6	4	10
7	5	4
8	2	6
9	0	4
10	7	0

Quadro 56: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 10 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_p ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_r ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)
1	10,661	2,7031	27,0314
2	0,3563	0,0927	0,9273
3	0	0	0
4	5,9255	1,5326	15,3262
5	0,891	0,2227	2,2274
6	3,5629	0,8907	8,9073
7	3,5901	0,8909	8,9085
8	1,3986	0,3593	3,5927
9	1,1155	0,2875	2,875
10	24,5996	5,9959	59,959
Nº Módulo	F_a ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_p ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_r ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)
1	11,9607	8,0483	3,9124
2	3,8557	2,6381	1,2176
3	0	0	0
4	6,5508	4,4645	2,0863
5	7,3056	4,8704	2,4352
6	1,8264	1,2176	0,6088
7	11,0134	7,3056	3,7079
8	5,6821	3,8557	1,8264
9	5,0733	3,4499	1,6235
10	4,5237	2,9641	1,5595

ARQUITETURA 14

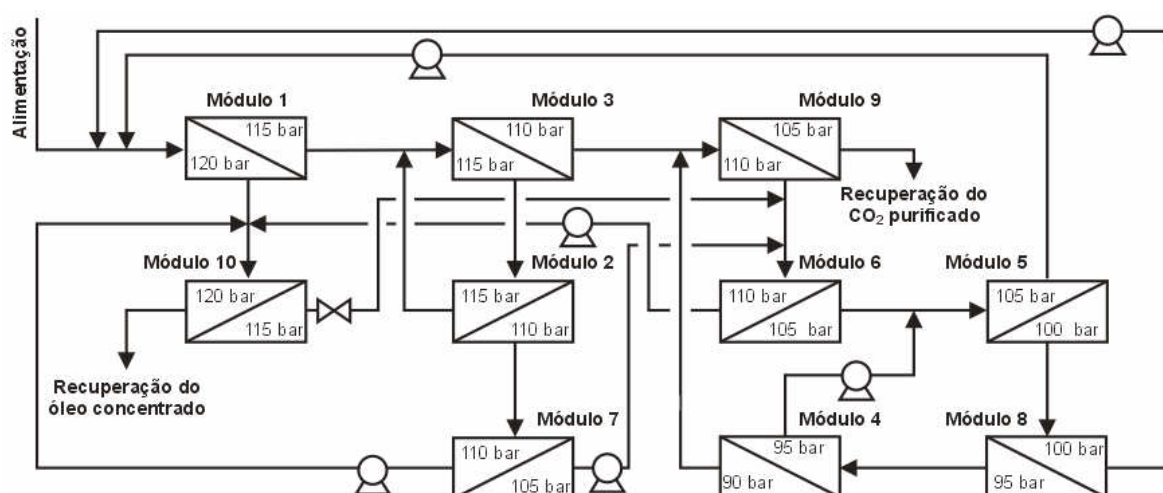


Figura 82: Arquitetura número 14 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 57: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 14 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	3	10
2	7	3
3	9	2
4	9	5
5	8	1
6	5	10
7	6	10
8	4	1
9	0	6
10	6	0

Quadro 58: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 14 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_p ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_r ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)
1	13,3377	3,2735	32,7349
2	22,3903	5,7664	57,6638
3	9,4697	2,4115	24,1154
4	0,069	0,0187	0,1865
5	1,0991	0,2661	2,6609
6	4,8634	1,2567	12,5672
7	6,2548	1,4121	14,1211
8	0,2794	0,0698	0,6984
9	1,6343	0,4036	4,0363
10	22,9891	5,9798	59,7976
Nº Módulo	F_a ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_p ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_r ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)
1	7,4352	4,8953	2,5399
2	1,9256	1,3088	0,6168
3	5,4685	3,6901	1,7784
4	2,0293	1,4205	0,6088
5	4,6675	3,044	1,6235
6	5,6608	3,8557	1,8051
7	1,3115	0,8117	0,4997
8	3,044	2,0293	1,0147
9	5,2174	3,4499	1,7676
10	4,9269	3,3698	1,5572

ARQUITETURA 15

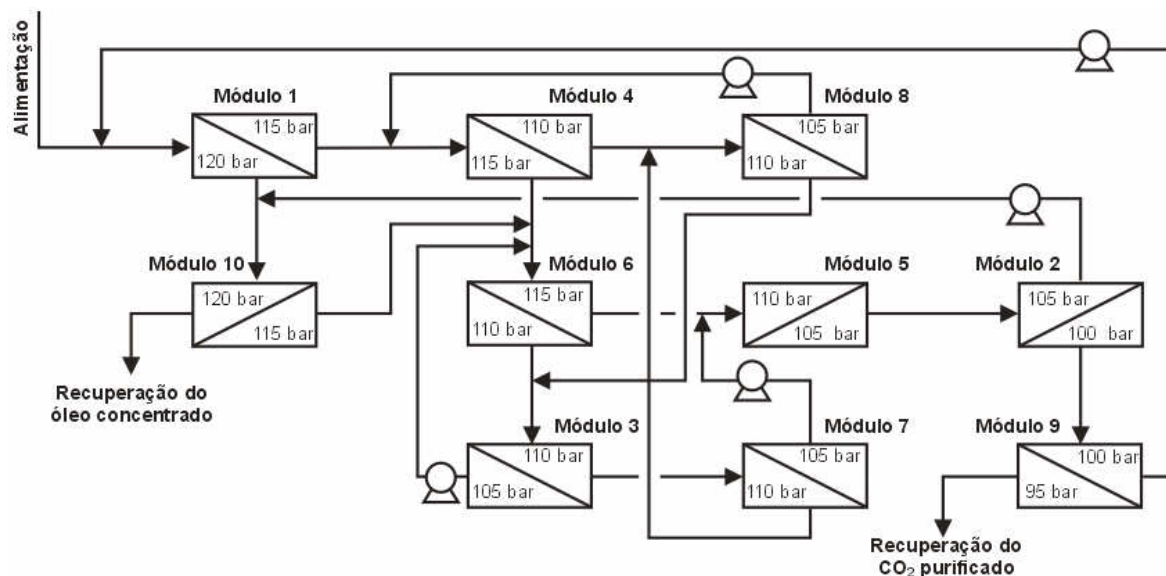


Figura 83: Arquitetura número 15 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Quadro 59: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 15 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	4	10
2	9	10
3	6	7
4	8	6
5	2	6
6	3	5
7	5	8
8	4	3
9	0	1
10	6	0

Quadro 60: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 15 obtida com a maximização da eficiência global do sistema.

Nº Módulo	C_a (g_{óleo}.kg⁻¹CO₂)	C_p (g_{óleo}.kg⁻¹CO₂)	C_r (g_{óleo}.kg⁻¹CO₂)
1	15,019	3,6495	36,4946
2	4,5925	1,1681	11,6814
3	5,7479	1,4378	14,3784
4	2,7932	0,7095	7,0949
5	18,3715	4,6278	46,2783
6	10,5789	2,619	26,1898
7	14,3356	3,6261	36,2614
8	8,5758	2,189	21,8897
9	1,1379	0,2933	2,9328
10	23,0723	5,9998	59,998
Nº Módulo	F_a (kgCO₂.h⁻¹)	F_p (kgCO₂.h⁻¹)	F_r (kgCO₂.h⁻¹)
1	6,6235	4,3307	2,2927
2	7,524	5,0733	2,4507
3	17,6482	11,7701	5,8781
4	9,9407	6,6968	3,2439
5	11,5026	7,707	3,7956
6	22,2065	14,7073	7,4992
7	5,9421	3,9921	1,9499
8	8,6132	5,8208	2,7923
9	5,0733	3,4499	1,6235
10	4,9286	3,3704	1,5583

APÊNDICE D - QUADROS DE RESULTADOS DOS TESTES DE MINIMIZAÇÃO DO CUSTO DE SSM EM CASCATA

ARQUITETURA 16

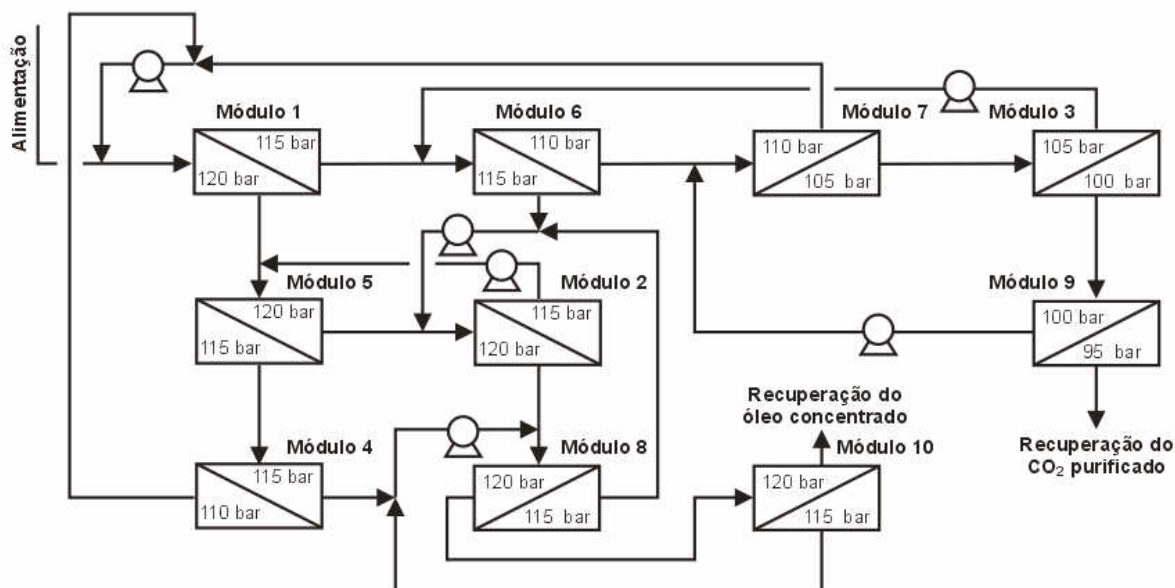


Figura 84: Arquitetura número 16 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 61: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 16 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	6	5
2	5	8
3	9	6
4	1	8
5	4	2
6	7	2
7	3	1
8	2	10
9	0	7
10	8	0

Quadro 62: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 16 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	18,4564	14,9449	25,3589
2	27,7081	24,7945	33,4699
3	8,5375	5,9102	13,6405
4	22,1086	19,1917	27,8524
5	25,0013	22,089	30,734
6	14,7367	11,4282	21,5607
7	11,1521	8,5372	16,1838
8	31,9996	28,6049	38,6135
9	5,9302	4,0725	9,3277
10	38,5799	34,364	46,3877
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	17,5932	11,661	5,9322
2	20,9024	13,8825	7,0199
3	7,3002	4,8191	2,4811
4	13,2672	8,7989	4,4683
5	19,9992	13,2618	6,7374
6	14,1344	9,5192	4,6152
7	11,0938	7,3001	3,7937
8	14,7328	9,7358	4,997
9	5,0224	3,2469	1,7754
10	4,9976	3,2453	1,7523

ARQUITETURA 17

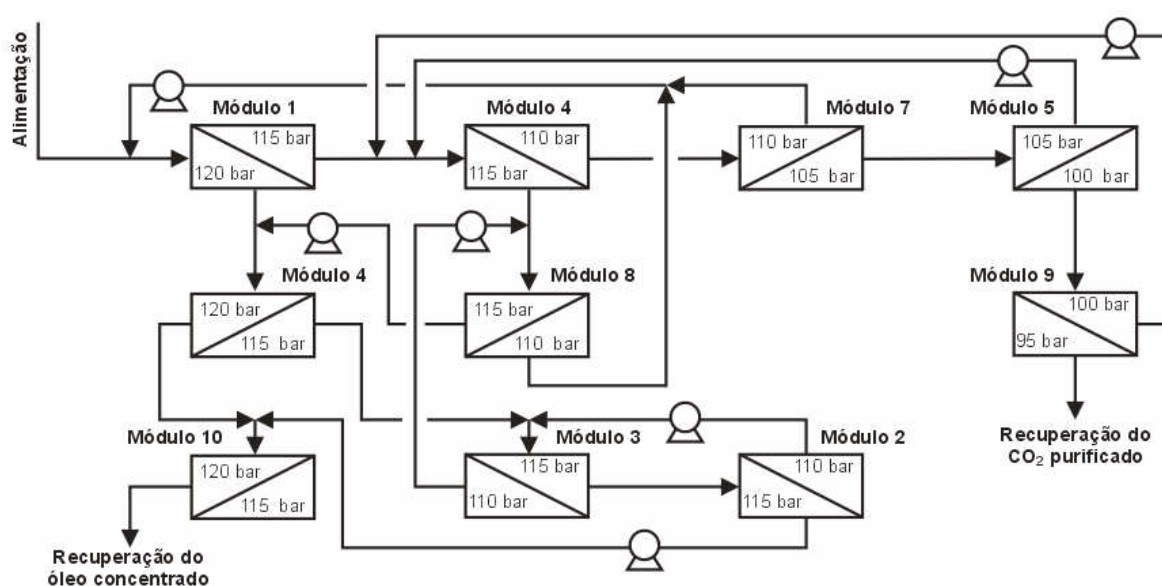


Figura 85: Arquitetura número 17 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 63: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 17 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	4	6
2	3	10
3	8	2
4	7	8
5	9	4
6	3	10
7	5	1
8	1	6
9	0	4
10	2	0

Quadro 64: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 17 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_p ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)	C_r ($g_{\text{óleo}} \cdot kg^{-1} CO_2$)
1	18,3916	14,8869	25,2948
2	30,821	27,6769	37,3609
3	25,2479	22,3814	30,981
4	14,229	11,1649	20,3355
5	8,711	6,0119	13,8923
6	26,2044	23,4177	31,7827
7	11,1717	8,5602	16,1688
8	21,609	18,9061	27,0518
9	5,9489	4,2471	9,7277
10	34,2469	30,7861	41,5579
Nº Módulo	F_a ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_p ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)	F_r ($kg_{CO_2} \cdot h^{-1}$)
1	17,2902	11,468	5,8222
2	8,0091	5,4088	2,6003
3	12,1135	8,0756	4,0378
4	15,3142	10,1974	5,1168
5	6,7071	4,4099	2,2972
6	10,0424	6,6969	3,3455
7	10,1932	6,6946	3,4987
8	13,2023	8,8215	4,3808
9	4,4149	3,044	1,3709
10	6,1097	4,1467	1,963

ARQUITETURA 18

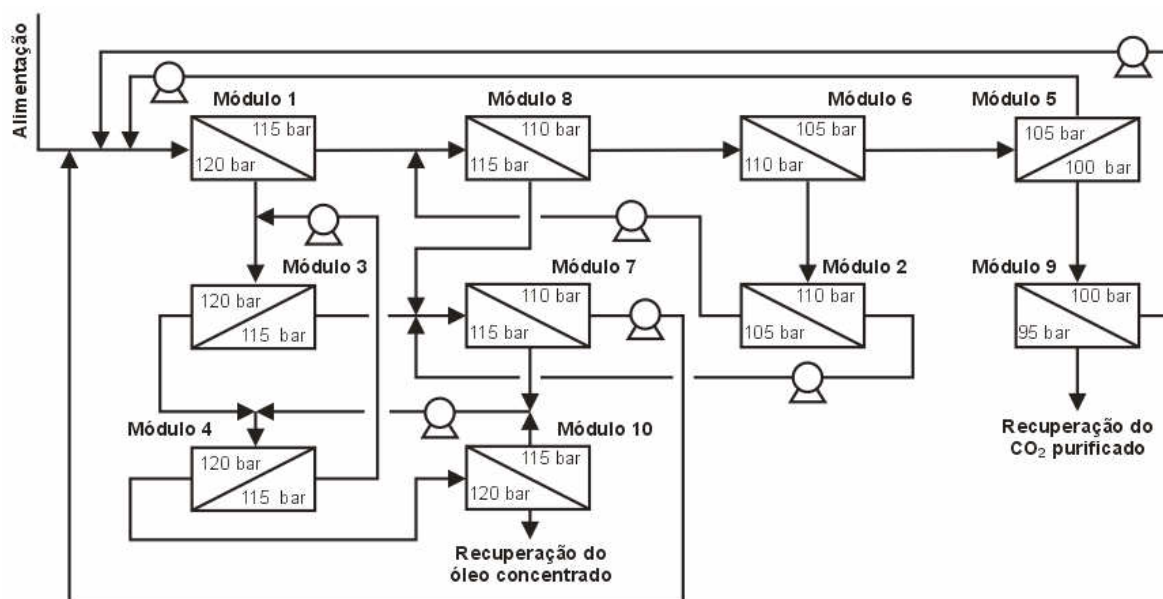


Figura 86: Arquitetura número 18 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 65: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 18 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	8	3
2	8	7
3	7	4
4	3	10
5	9	1
6	5	2
7	1	4
8	6	7
9	0	1
10	4	0

Quadro 66: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 18 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	18,4455	14,9662	25,4008
2	16,1719	12,3296	23,3034
3	27,0914	24,2254	32,7017
4	31,6294	28,3088	38,2138
5	8,7538	6,0365	13,9534
6	11,3341	8,8163	16,1695
7	23,2216	20,2291	29,158
8	14,5258	11,3339	21,0692
9	6,0743	4,282	9,8077
10	38,2316	34,1924	46,1561
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	21,4431	14,2931	7,15
2	3,8119	2,4772	1,3347
3	17,4333	11,5387	5,8946
4	15,4592	10,2767	5,1826
5	7,3218	4,8088	2,513
6	11,1437	7,328	3,8157
7	18,3118	12,1746	6,1372
8	16,5798	11,1437	5,436
9	4,8057	3,2469	1,5588
10	5,1716	3,4256	1,746

ARQUITETURA 19

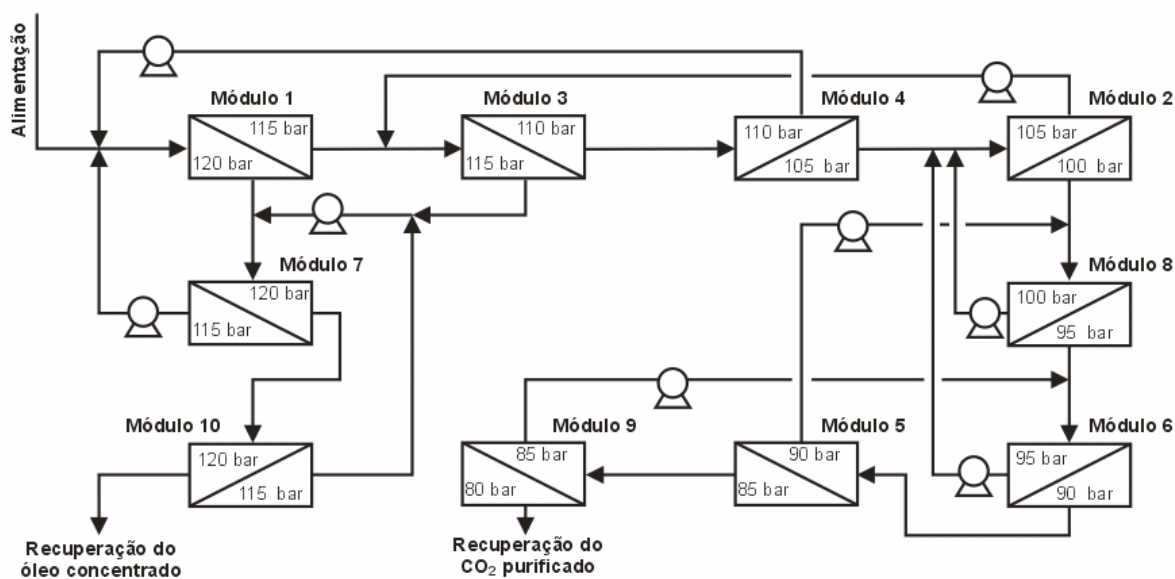


Figura 87: Arquitetura número 19 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 67: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 19 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	3	7
2	8	3
3	4	7
4	2	1
5	9	8
6	5	2
7	1	10
8	6	2
9	0	6
10	7	0

Quadro 68: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 19 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	24,6068	21,6808	30,4172
2	15,6306	12,0442	22,7689
3	21,9928	19,1322	27,6746
4	19,1298	15,7296	25,9159
5	6,2238	4,393	10,0619
6	9,0274	6,223	14,4124
7	29,7651	26,6357	35,9553
8	11,7199	9,3458	16,4103
9	4,392	3,1136	7,1315
10	35,9462	32,1121	43,3479
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	20,6105	13,7078	6,9027
2	16,281	10,8366	5,4444
3	19,151	12,7379	6,4131
4	12,7382	8,4862	4,252
5	6,5941	4,4645	2,1295
6	10,0283	6,5942	3,4341
7	17,1006	11,3584	5,7422
8	12,9656	8,6083	4,3573
9	4,4645	3,044	1,4205
10	5,7473	3,7861	1,9612

ARQUITETURA 20

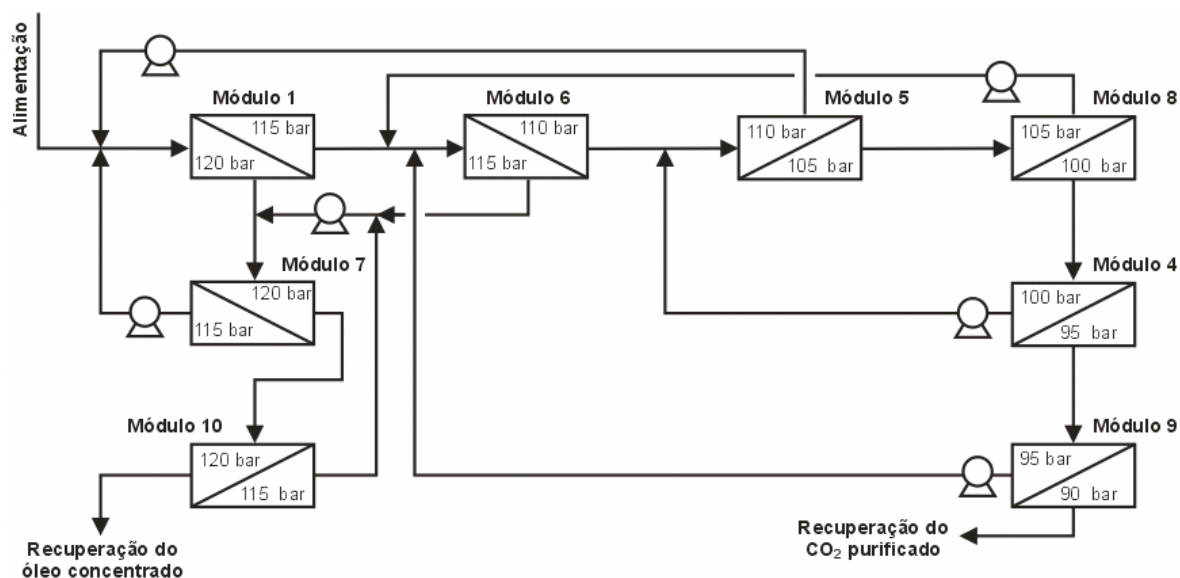


Figura 88: Arquitetura número 20 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 69: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 20 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	6	7
2	4	6
3	8	2
4	9	5
5	8	1
6	5	7
7	1	10
8	4	6
9	0	6
10	7	0

Quadro 70: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 20 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	23,0227	20,0327	28,9712
2	0	0	0
3	0	0	0
4	9,269	6,5077	15,0979
5	15,1364	11,654	22,0353
6	18,6204	15,1301	25,5856
7	28,0509	25,1579	33,9604
8	11,6476	9,2767	16,2935
9	6,5172	4,5456	10,4113
10	33,9562	30,4303	41,0777
Nº Módulo	F_a (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_p (kgCO ₂ ·h ⁻¹)	F_r (kgCO ₂ ·h ⁻¹)
1	22,225	14,7906	7,4345
2	0	0	0
3	0	0	0
4	6,7569	4,5849	2,172
5	15,3531	10,2029	5,1502
6	19,784	13,1797	6,6043
7	17,9934	12,0796	5,9138
8	10,206	6,7575	3,4485
9	4,5852	3,044	1,5412
10	5,9302	3,9664	1,9638

ARQUITETURA 21

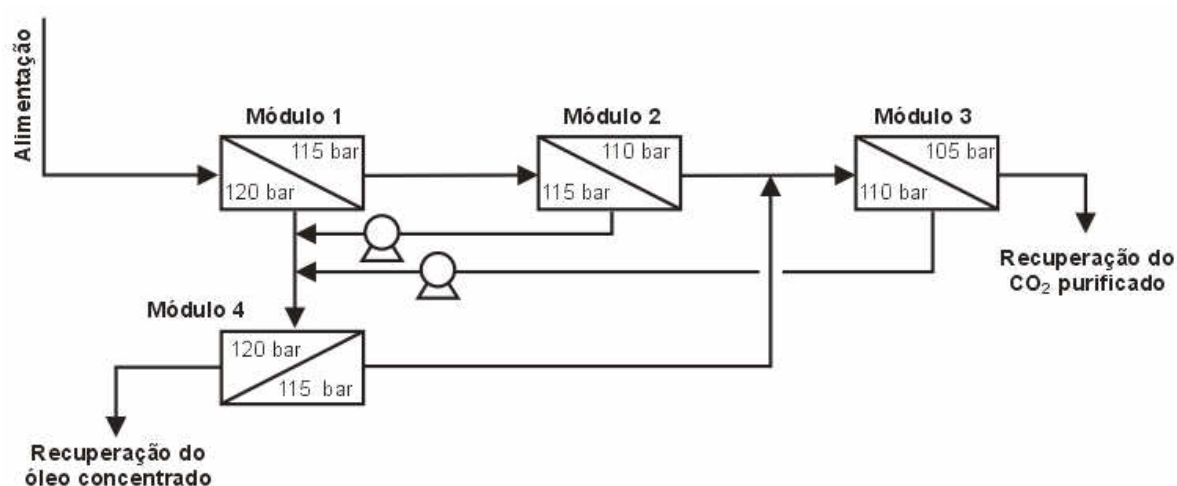


Figura 89: Arquitetura número 21 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 71: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 21 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	2	4
2	3	4
3	0	4
4	3	0

Quadro 72: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 21 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	18,9	4,8605	48,6047
2	4,8605	1,1905	11,9046
3	3,8827	0,9575	9,5752
4	23,9606	5,8848	58,848
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	5	3,3953	1,6047
2	3,3953	2,2323	1,163
3	5,2226	3,4499	1,7728
4	4,5411	2,9913	1,5498

ARQUITETURA 22

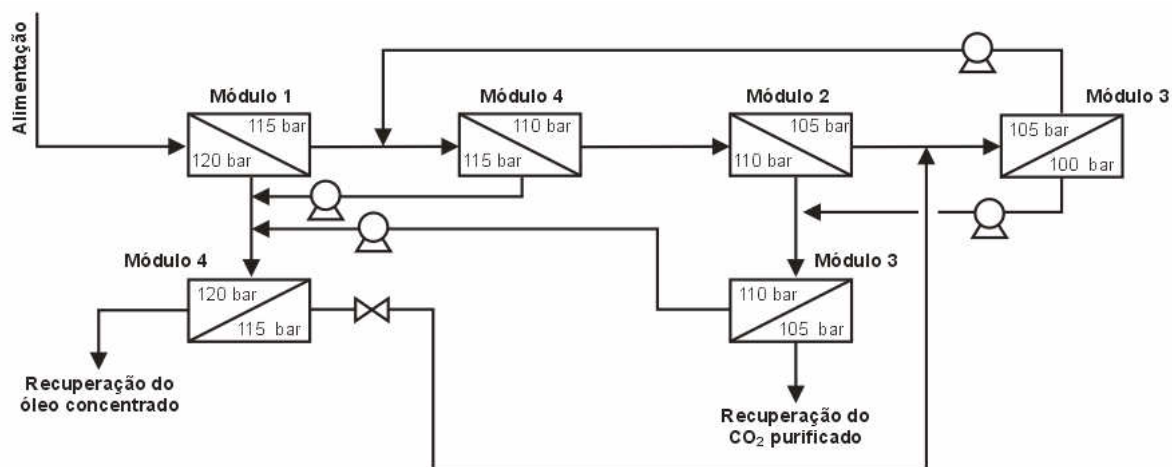


Figura 90: Arquitetura número 22 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 73: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 22 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	4	6
2	3	5
3	5	4
4	2	6
5	0	6
6	3	0

Quadro 74: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 22 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} .kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} .kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} .kg ⁻¹ CO ₂)
1	18,9	4,8605	48,6047
2	1,6635	0,4159	4,1588
3	3,6567	0,9091	9,0913
4	6,4034	1,6637	16,6369
5	1,6889	0,4353	4,3527
6	23,0096	5,9991	59,9908
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} .h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} .h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} .h ⁻¹)
1	5	3,3953	1,6047
2	3,6528	2,4352	1,2176
3	5,8051	3,8557	1,9494
4	5,3446	3,6528	1,6918
5	5,0733	3,4499	1,6235
6	4,92	3,3699	1,5501

ARQUITETURA 23

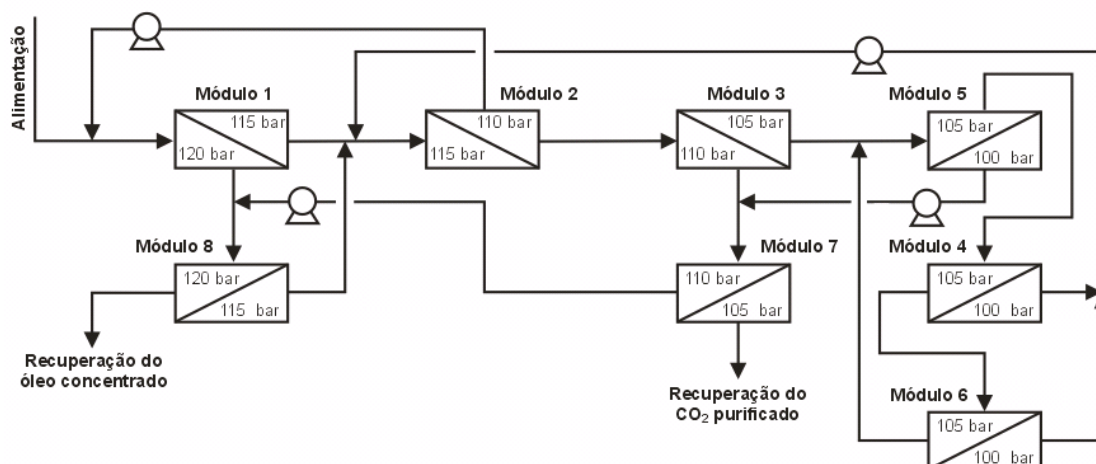


Figura 91: Arquitetura número 23 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 75: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 23 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	2	8
2	3	1
3	5	7
4	2	6
5	7	4
6	2	5
7	0	8
8	2	0

Quadro 76: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 23 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_p (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)	C_r (g _{óleo} ·kg ⁻¹ CO ₂)
1	15,448	3,9637	39,6366
2	4,1252	1,0182	10,1818
3	1,0247	0,2503	2,5032
4	1,572	0,4402	4,4017
5	0,6016	0,1557	1,5571
6	3,2529	0,8132	8,1322
7	1,1384	0,2766	2,7662
8	24,612	5,9981	59,9807
Nº Módulo	F_a (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_p (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)	F_r (kg _{CO₂} ·h ⁻¹)
1	8,3189	5,6407	2,6781
2	9,8252	6,4939	3,3314
3	6,4939	4,2616	2,2323
4	1,4205	1,0147	0,4059
5	4,4645	3,044	1,4205
6	0,6088	0,4059	0,2029
7	5,2763	3,4499	1,8264
8	4,5233	2,9636	1,5597

ARQUITETURA 24

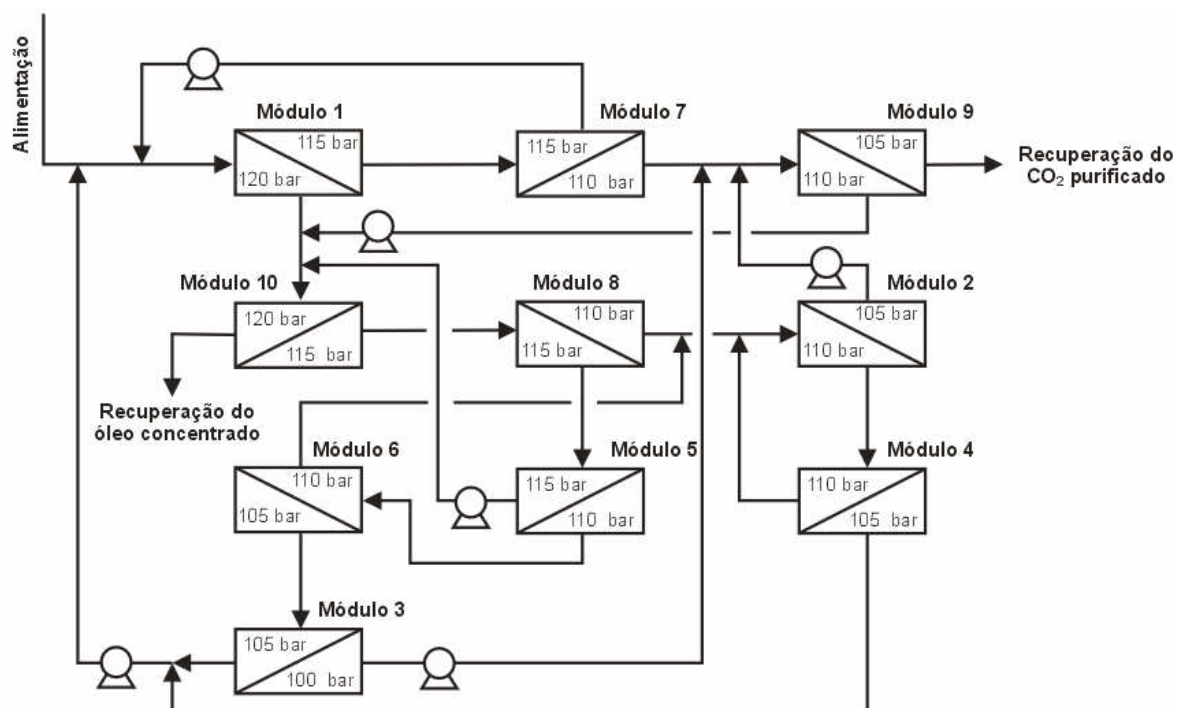


Figura 92: Arquitetura número 24 obtida com a minimização do custo do sistema.

Quadro 77: Nº da USM de origem e destino das correntes da arquitetura número 24 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº da USM de origem das correntes	Nº da USM de destino das correntes de permeado	Nº da USM de destino das correntes de retentado
1	7	10
2	9	4
3	9	1
4	1	2
5	6	10
6	3	2
7	9	1
8	2	5
9	0	10
10	8	0

Quadro 78: Concentração e vazão mássica das correntes da arquitetura número 24 obtida com a minimização do custo do sistema.

Nº Módulo	C_a (g_{óleo}·kg⁻¹CO₂)	C_p (g_{óleo}·kg⁻¹CO₂)	C_r (g_{óleo}·kg⁻¹CO₂)
1	15,1127	3,7141	37,1408
2	6,1907	1,5354	15,354
3	0,9788	0,178	1,7797
4	15,2986	4,1228	41,228
5	15,6767	3,5584	35,5844
6	3,5476	0,9573	9,573
7	3,7015	0,9132	9,1316
8	6,0375	1,5771	15,7711
9	1,0854	0,2797	2,7974
10	24,6089	5,9978	59,9785
Nº Módulo	F_a (kgCO₂·h⁻¹)	F_p (kgCO₂·h⁻¹)	F_r (kgCO₂·h⁻¹)
1	7,4484	4,9085	2,5399
2	2,4483	1,6235	0,8248
3	0,4059	0,2029	0,2029
4	0,8385	0,586	0,2526
5	0,9327	0,5798	0,3529
6	0,5804	0,4059	0,1745
7	4,9142	3,2469	1,6673
8	2,9593	2,0293	0,9299
9	5,0733	3,4499	1,6235
10	4,5232	2,9637	1,5595