

**LAURO BERNARDINO COELHO JUNIOR**

**MODELAGEM HÍBRIDO-NEURAL DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DAS  
PROTEÍNAS DO SORO DE QUEIJO COM SISTEMAS AQUOSOS  
BIFÁSICOS EM EXTRATOR GRAESSER**

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2001

**LAURO BERNARDINO COELHO JUNIOR**

**MODELAGEM HÍBRIDO-NEURAL DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DAS  
PROTEÍNAS DO SORO DE QUEIJO COM SISTEMAS AQUOSOS  
BIFÁSICOS EM EXTRATOR GRAESSER**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2001

**LAURO BERNARDINO COELHO JUNIOR**

**MODELAGEM HÍBRIDO-NEURAL DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DAS  
PROTEÍNAS DO SORO DE QUEIJO COM SISTEMAS AQUOSOS  
BIFÁSICOS EM EXTRATOR GRAESSER**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

APROVADA: 30 de agosto de 2001.

---

Prof<sup>a</sup> . Jane Sélia dos Reis Coimbra  
(Conselheira)

---

Prof. José Antônio M. Pereira  
(Conselheiro)

Prof. Luis Henrique Mendes Silva

Prof. Sandra Regina S. Ferreira

---

Prof. Luís Antônio Minim  
(Orientador)

A Deus, que por Seu amor grandioso me deu forças para completar mais esta etapa em minha vida. À minha querida esposa Nástia, pelo auxílio, incentivo e dedicação. Ao meu pai e minhas irmãs pelo amor e apoio.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade oferecida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES/PEG-PG), FAPEMIG e ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. Dr. Luís Antônio Minim, pela oportunidade, pela orientação, pelo apoio e os ensinamentos durante o período de realização deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Jane Sélia dos Reis Coimbra e José Antônio Pereira, pelas valiosas contribuições como conselheiros, e aos Profs. Drs. Sandra Regina Salvador Ferreira e Luis Henrique Mendes Silva pela participação nas correções deste trabalho.

À minha querida esposa, pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, e por sempre acreditar em mim. À minha família, pelo carinho e incentivo. Aos meus irmãos na fé da IASD - Viçosa que me apoiaram e tornaram nosso período em Viçosa inesquecível.

Aos grandes amigos que contribuíram em muito na execução e término deste trabalho Ms. Abraham Damian Giraldo Zuñiga e Ms. Sérgio Henriques Saraiva. À estudante de Engenharia de Alimentos Mariana, pela colaboração oportuna durante a realização dos experimentos.

E aos amigos Jean, Elias, Renata, Ximena, Eliana, Edgard e Edwin pelo auxílio e companheirismo, e a todos aqueles que, de alguma maneira também contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

LAURO BERNARDINO COELHO JUNIOR, filho de Lauro Bernardino Coelho e Maria Geraldo Coelho, nasceu em Itajaí, Estado de Santa Catarina, em 02 de fevereiro de 1974.

Concluiu o curso de Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina, em setembro de 1998.

Em outubro de 1998, iniciou o curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa, concentrando os estudos na área de Simulação de Processos em Biosseparação.

Em agosto de 2001, submeteu-se ao exame final de defesa de tese.

## ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE SIMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	04
2.1. Soro de Queijo.....	04
2.1.1. Proteínas do Soro.....	06
2.2. Extração Líquido-Líquido.....	08
2.2.1. Tipos de Extratores Líquido-Líquido.....	11
2.2.2. Extrator Graesser.....	13
2.3. Sistemas Aquosos Bifásicos.....	15
2.4. Hidrodinâmica e Transferência de Massa em Extratores.....	16
2.4.1. Coeficiente de Partição.....	16
2.4.2. Fração Retida da Fase (“ <i>hold-up</i> ”).....	17
2.4.3. Distribuição de Tempos de Residência.....	17
2.4.4. Número de Peclet.....	19
2.4.5. Número de Unidades de Transferência.....	19
2.4.6. Modelos de Transferência de Massa.....	20
2.4.6.1. Modelo da Dispersão.....	21
2.5. Redes Neurais Artificiais.....	25
2.5.1. Analogia com o Cérebro Humano.....	27
2.5.2. Componentes de um Nodo.....	29
2.5.3. Topologias de Redes Neurais.....	31
2.5.4. Desenvolvimento de uma Rede Neural.....	32
2.5.5. Redes Neurais como Ferramenta de Modelagem.....	34

2.5.6. Aplicações de Redes Neurais.....	36
2.6. Modelagem Híbrido-Neural.....	38
2.7. Geração de Dados Semi-Empíricos.....	40
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	46
3.1. Seleção e Caracterização do Sistema de Trabalho.....	46
3.1.1. Preparo dos Sistemas de Fases.....	46
3.1.2. Quantificação de $\alpha$ -lactoalbumina e $\beta$ -lactoglobulina nas fases	47
3.1.2.1. Curvas de Calibração.....	48
3.2. Experimentos de Transferência de Massa.....	49
3.2.1. Extrator Graesser.....	49
3.2.2. Condições Operacionais.....	51
3.2.3. Preparação do Sistema.....	51
3.2.3.1. Coleta de Dados no Extrator.....	52
3.3. Simulação da Extração das Proteínas.....	52
3.3.1. Determinação dos Parâmetros Físicos.....	52
3.3.2. Modelagem Utilizando Redes Neurais Artificiais.....	53
3.3.2.1. Geração de Dados Semi-Empíricos.....	53
3.3.2.2. Aplicação das Redes Neurais.....	54
3.3.3. Modelagem Híbrida.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. Transferência de Massa.....	57
4.1.1. Seleção do Sistema de Trabalho.....	58
4.1.2. Caracterização Hidrodinâmica do Extrator Graesser.....	58
4.1.3. Determinação da Concentração de $\alpha$ -lactoalbumina e	
$\beta$ -lactoglobulina.....	59
4.1.4. Experimentos no Extrator.....	59
4.1.4.1. Separação Contínua das Proteínas do Soro de Queijo.....	60
4.1.4.2. Influência da Mistura Axial na Transferência de Massa.....	63
4.1.5. Cálculo do Número de Unidades de Transferência.....	66
4.2. Geração do Dados Semi-Empíricos.....	70
4.3. Modelagem Híbrida.....	79
4.3.1. Desenvolvimento da Rede Neural.....	80

4.3.1.1. Determinação da Topologia da Rede e da Taxa de Aprendizagem.....	81
4.3.1.2. Curva de Aprendizagem.....	84
4.3.1.3. Desempenho da Rede Neural.....	86
4.3.2. Modelagem Híbrido-Neural.....	88
5. CONCLUSÕES.....	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Comparação entre a constituição do leite humano e bovino...	05
Tabela 3.1 -	Dimensões do extrator Graesser utilizado nos experimentos..	50
Tabela 3.2 -	Condições operacionais do extrator para o estudo da transferência de massa.....	51
Tabela 4.1 -	Valores de Peclet e número de unidades de transferência estimados a partir dos dados experimentais de caracterização hidrodinâmica e transferência de massa para o extrator Graesser.....	69
Tabela 4.2 -	Análise de Variância, teste t e $R^2$ para o modelo descrito pela equação 4.8.....	71
Tabela 4.3 -	Análise de Variância, teste t e $R^2$ para o modelo descrito pela equação 4.9.....	73
Tabela 4.4 -	Análise de Variância, teste t e $R^2$ para o modelo descrito pela equação 4.10.....	74
Tabela 4.5 -	Desempenho R1 (equação 4.11) apresentado pelas diferentes técnicas analisadas.....	76
Tabela 4.6 -	Análise de variância (rede com uma camada interna).....	82
Tabela 4.7 -	Análise de variância (rede com duas camadas internas).....	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Composição dos compostos nitrogenados no soro de queijo	06
Figura 2.2 -	Distribuição dos componentes e formação das fases ao longo do tempo após a adição do solvente.....	09
Figura 2.3 -	Diferentes tipos de extratores líquidos.....	12
Figura 2.4 -	Diagrama esquemático das correntes de entrada e saída no Extrator.....	13
Figura 2.5 -	Visão transversal do Extrator Greasser.....	14
Figura 2.6 -	Arquitetura de uma rede neural do tipo <i>feedforward</i> com 3 camadas.....	26
Figura 2.7 -	Componentes do neurônio biológico.....	28
Figura 2.8 -	Anatomia de um nodo, em que: $a_i$ representam as entradas, $W_{ij}$ os fatores pesos, $f(x_j)$ a função transferência sigmoideal, $T_j$ o limiar interno, $b_j$ a saída.....	30
Figura 2.9 -	Construção de um modelo híbrido neural em série.....	39
Figura 2.10 -	Extrapolação a partir de diferentes pontos experimentais.....	42
Figura 2.11 -	Representação de um dado semi-empírico pela técnica MEM.....	45
Figura 3.1 -	Montagem experimental do Extrator Graesser.....	49
Figura 3.2 -	Visualização do corpo interno do Extrator Graesser.....	50

Figura 3.3 -	Etapas do procedimento geral para elaborar uma rede neural.....	55
Figura 4.1 -	Cromatograma do soro de queijo <i>in natura</i> .....	59
Figura 4.2 -	Concentração adimensional de $\beta$ -lg nas saídas das fases. Parâmetro: relação de vazão entre a fase polimérica e salina. 1: $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$ e $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ . 2: $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$ e $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 40\text{ mL/min}$ . 3. $Vazão_{(fase\ salina)} = 60\text{ mL/min}$ e $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ ).....	61
Figura 4.3 -	Concentração adimensional da $\alpha$ -la nas saídas das fases. Parâmetro: relação de vazão entre a fase polimérica e salina. 1: $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ e $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$ . 2 $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ e $Vazão_{(fase\ salina)} = 60\text{ mL/min}$ .....	63
Figura 4.4 -	Influência da velocidade de rotação sobre o valor de Peclet na fase salina ( $Vazão$ da fase polimérica = $60\text{ mL/min}$ ).....	64
Figura 4.5 -	Influência da velocidade de rotação sobre o valor de Peclet na fase polimérica ( $Vazão$ da fase salina = $80\text{ /min}$ ).....	65
Figura 4.6 -	Perfil de concentração adimensional da $\alpha$ -la para a velocidade de rotação = $6,6\text{ rpm}$ . $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$ , $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ .....	68
Figura 4.7 -	Perfil de concentração adimensional da $\alpha$ -la para a velocidade de rotação = $6,6\text{ rpm}$ . $Vazão_{(fase\ salina)} = 60\text{ mL/min}$ , $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ .....	69
Figura 4.8 -	Comparação entre o número de Peclet experimental na fase x e o calculado através do modelo da regressão (equação 4.8).....	72
Figura 4.9 -	Comparação entre o número de Peclet experimental na fase y e o calculado através do modelo da regressão (equação 4.9).....	73

Figura 4.10 -	Comparação entre o $Nox$ experimental e o calculado através do modelo da regressão (equação 4.10).....	75
Figura 4.11 -	Valores de $Pex$ estimados pelas técnicas aplicadas, utilizando os 9 pontos experimentais e a equação 4.8 para uma relação de vazão de 0,75.....	77
Figura 4.12 -	Valores de $Pey$ estimados pelas técnicas aplicadas utilizando os 9 pontos experimentais e a equação 4.9 para uma relação de vazão de 0,50.....	78
Figura 4.13 -	Valores de $Nox$ estimados pelas técnicas aplicadas utilizando os 9 pontos experimentais e a equação 4.10 para uma relação de vazão de 1,00.....	79
Figura 4.14 -	Erro quadrado médio em função do número de nodos na camada interna para redes com uma camada interna e duas camadas internas.....	83
Figura 4.15 -	Topologia da rede neural com duas camadas internas selecionada para a simulação dos parâmetros.....	84
Figura 4.16 -	Erro quadrado médio para as etapas de treinamento e validação em função do número de ciclos utilizados no treinamento.....	85
Figura 4.17 -	Comparação entre os valores preditos pela rede neural e os valores do conjunto de teste para o parâmetro $Nox$ .....	86
Figura 4.18 -	Comparação entre os valores preditos pela rede neural e os valores do conjunto de teste para o parâmetro $Pex$ .....	87
Figura 4.19 -	Comparação entre os valores preditos pela rede neural e os valores do conjunto de teste para o parâmetro $Pey$ .....	88
Figura 4.20 -	Comparação entre as concentrações simuladas pelo modelo da dispersão axial, modelo híbrido e os dados experimentais. Vazão da fase salina = 60 mL/min e Vazão da fase polimérica = 60 mL/min.....	89
Figura 4.21 -	Comparação entre as concentrações simuladas pelo modelo da dispersão axial, modelo híbrido e os dados experimentais. Vazão da fase salina = 80 mL/min e Vazão da fase polimérica = 40 mL/min.....	90

Figura 4.22 - Comparação entre as concentrações simuladas pelo modelo da dispersão axial, modelo híbrido e os dados experimentais. Vazão da fase salina = 80 mL/min e Vazão da fase polimérica = 60 mL/min..... 91

## LISTA DE SÍMBOLOS

### NOMENCLATURA

a, área interfacial .....	m <sup>2</sup>
a <sub>v</sub> , área interfacial por unidade de volume.....	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
C <sub>i</sub> , concentração no instante t <sub>i</sub> .....	g/mL
c <sub>x</sub> , concentração do soluto na fase x.....	kg/m <sup>3</sup>
c <sub>y</sub> , concentração do soluto na fase y.....	kg/m <sup>3</sup>
c <sub>x</sub> <sup>0</sup> , concentração na alimentação da fase x.....	kg/m <sup>3</sup>
D <sub>x</sub> , coeficiente de dispersão axial da fase x.....	m <sup>2</sup> /s
D <sub>y</sub> , coeficiente de dispersão axial da fase y.....	m <sup>2</sup> /s
K <sub>ox</sub> , coeficiente global de transferência de massa.....	m/s
<b>L, comprimento total do extrator.....</b>	<b>m</b>
t <sub>i</sub> , tempo.....	min
U <sub>x</sub> , velocidade linear média na fase x.....	m/s
U <sub>y</sub> , velocidade linear média na fase y.....	m/s
V <sub>o</sub> , volume da fase de interesse no interior do equipamento.....	L
V <sub>ot</sub> , volume total no interior do equipamento.....	L
V <sub>x</sub> , vazão da fase x.....	mL/min
V <sub>y</sub> , vazão da fase y.....	mL/min
z, distancia axial, medida da entrada da fase x na direção do escoamento.....	m
Δt <sub>i</sub> , intervalo de tempo.....	min

### ADIMENSIONAIS

C<sub>x</sub>, concentração adimensionalizada do soluto na fase x  
 C<sub>y</sub>, concentração adimensionalizada do soluto na fase y  
 m, coeficiente de partição

**Nox, número de unidades de transferência para a fase x**

Pex, número de Peclet na fase x

**Pey, número de Peclet na fase y**

**R, relação de velocidade de agitação**

t<sub>r</sub>, tempo de residência

Z, comprimento adimensional ao longo da coluna

φ, fração de volume da fase, “*Hold - Up*”

λ, relação de vazão das fases

### ABREVIATURAS

α-la, α-lactoalbumina

β-lg, β-lactoglobulina

DTR, distribuição de tempos de residência

GDS3, técnica alternativa para geração de dados semi-empíricos baseada em erros de modelagem

GDSE1, técnica desenvolvida por TSEN (1996) através da expansão em série de Taylor de primeira ordem

GDSE2, técnica para geração de dados semi-empíricos descrita por STUART através da expansão em série de Taylor de ordem zero

**HTU, altura da unidade de transferência**

MM, massa molecular

NTU, número de unidades de transferência

Pe, número de Peclet

PEG, polietilenoglicol

QP, regra de aprendizagem Quick Propagation

SAB, sistema aquoso bifásico

## RESUMO

COELHO JUNIOR, Lauro Bernardino, M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2001, **Modelagem Híbrido-Neural da Extração Líquido-Líquido das Proteínas do Soro de Queijo com Sistemas Aquosos Bifásicos em Extrator Graesser**. Orientador: Luis Antônio Minim. Conselheiros: Jane Sélia dos Reis Coimbra e José Antônio Marques Pereira.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos na aplicação da técnica de modelagem híbrido-neural da extração líquido-líquido com sistemas aquosos bifásicos em extrator Graesser. Foi estudada a separação das proteínas  $\alpha$ -lactoalbumina e  $\beta$ -lactoglobulina do soro de queijo em sistemas aquosos bifásicos compostos por 18 % em peso de polietilenoglicol 1500 e 18 % em peso de fosfato de potássio em pH 7. Foi empregada uma rede neural do tipo *feedforward* para prever os parâmetros de transferência de massa Peclet (Pe) e número de unidades de transferência (Nox) em função das variáveis operacionais velocidade de rotação e relação de vazões das fases. Dado a escassez de dados experimentais, dados semi-empíricos foram gerados através de uma técnica alternativa baseada em erros de modelagem (GDS3), para treinamento e validação da rede. A topologia da rede foi determinada utilizando a técnica de superfície de resposta, que forneceu valores ótimos do número de camadas escondidas, do número de nodos nestas camadas e da taxa de aprendizagem. Foi definida uma rede do tipo 2-10-5-3, com uma taxa de aprendizagem de 0,001. Os dados experimentais para estudo de transferência de massa foram obtidos em um extrator do tipo Graesser. As variáveis testadas foram relação de vazão das fases e velocidade de rotação. Tendo sido usados os dados experimentais como parte do conjunto de dados para testar a rede, pode-se notar sua grande performance na predição dos parâmetros Pe e Nox em função das variáveis operacionais do extrator. O modelo da operação de extração foi obtido através do balanço diferencial de massa no extrator Graesser, para ambas as fases, tendo como parâmetros Pe e Nox. A simulação da operação foi realizada após a solução das equações diferenciais pelo método de Gauss-Seidel, sendo os parâmetros de transferência de massa Pe e Nox fornecidos pela rede neural, em função das variáveis operacionais do equipamento. O modelo híbrido-neural correlacionou os dados experimentais com boa acuracidade. Esta abordagem mostrou-se uma alternativa promissora para a modelagem de operações complicadas, como é o caso da extração líquido-líquido em extrator Graesser.

## ABSTRACT

COELHO JUNIOR, Lauro Bernardino, M.S., Universidade Federal de Viçosa, August, 2001, **Hybrid Neural Modeling of The Liquid-Liquid Extraction of the Whey Proteins Using Aqueous Two-Phase Systems in a Graesser Contactor.** Advisor: Luis Antônio Minim. Committee Members: Jane Sélia dos Reis Coimbra and José Antônio Marques Pereira.

This work presents the results acquired by applying the hybrid neural modeling technique of the liquid-liquid extraction in a Graesser Contactor. The operation of separating the  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin whey's proteins was studied in a aqueous two-phase system composed by 18% polyethylene glycol (w/w) and potassium phosphate in pH 7 (w/w). A *feedforward* network was used to predict the Peclet (Pe) mass transfer parameters and the number of transfer unit (NTU) as a function of the operating variables speed agitation and flow ratio. Because of the scarcity of available data, a semi-empirical GDS3 based technique was used to generate the data for training and evaluating the network. Its topology was determined using the response surface technique which provided the optimum value for the number of hidden layers, the number of nodes for these layers and the learning rate. A 2-10-5-3 network was defined with a learning rate of 0,001. Because experimental data was used as part of the data set to test the network, we notice the network great performance in predicting the Pe and NTU parameters as function of the extractor operating variables. The extracting operation model was obtained by the mass differential balance in the Graesser contactor, for both phases, using Pe and NTU as parameters. The simulating was carried out after solving the differential equations using the Gauss-Seidel method with the Pe and NTU mass transfer parameters given by the neural network, and function of the equipment operating variables. The hybrid neural model correlated the experimental data with good accuracy. We can notice that this broaching could be a promising alternative for modeling complex operations like the liquid-liquid extraction in the Graesser contactor.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de novas técnicas de separação e purificação de biocompostos nos últimos anos, a modelagem e simulação destas faz-se necessária, pois permitem o controle e a ampliação de escala nos mais variados seguimentos industriais.

Em alguns ramos da indústria de alimentos uma grande quantidade de subprodutos obtidos durante o processamento ainda não é devidamente reaproveitada de forma eficiente. Como por exemplo o soro de queijo que é um subproduto da indústria de laticínios, rico em proteínas que possuem elevado valor nutricional e funcional. Uma maneira de reutilizar estas proteínas do soro para o consumo humano é através do emprego em formulações alimentares, consideradas como ingredientes alimentícios potenciais em produtos para lactantes e gestantes, panificação e na fortificação de cereais com capacidade para substituir outras mais caras, como por exemplo as proteínas de ovo.

Como o soro de queijo é praticamente o leite bovino de onde foi retirada a fração da caseína, é qualificado para o emprego na formulação de alimentos infantis em substituição ao leite materno. Entretanto, deve-se considerar que o uso direto do soro nos alimentos infantis eleva o conteúdo de  $\beta$ -lactoglobulina ( $\beta$ -lg) quando comparado ao leite materno. Esse último

apresenta somente resíduos de  $\beta$ -lg, considerada o maior componente alergênico do leite bovino (CHEN, 1992). Desta maneira, surgiu a importância do desenvolvimento de processos de separação desta proteína do soro. Adicionalmente, quando o soro é descartado sem tratamento adequado em solos e leitos de rios é considerado um resíduo altamente poluente, devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio.

A extração líquido-líquido com Sistema Aquoso Bifásico (SAB) foi bem sucedida na separação das proteínas do soro e, entre os equipamentos de extração líquido-líquido disponíveis no mercado, o extrator Graesser é um dos mais adequados ao manuseio de SABs (COIMBRA, 1995; ZUNIGA, 2000).

A modelagem e simulação da transferência de massa em extratores possibilita a determinação das melhores condições operacionais do equipamento, as quais resultam em uma eficiência máxima. Alguns modelos que utilizam unicamente os princípios básicos de conservação de massa e determinadas correlações empíricas, podem ser aplicadas para a modelagem e simulação da extração líquido-líquido. O modelo da dispersão axial foi empregado com êxito por COIMBRA (1995), mas a dificuldade encontrada para a aplicação deste modelo reside na determinação dos seus parâmetros, Número de Unidades de Transferência e número de Peclet. Esta determinação demanda bastante tempo e o custo dos experimentos é elevado.

Uma outra técnica de modelagem aplicável à extração líquido-líquido faz uso de uma rede neural cujo modelo matemático é inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência. Redes neurais não necessitam conhecer a natureza dos sistemas nem as correlações entre as variáveis e os parâmetros destes sistemas mas precisam de dados experimentais suficientemente representativos (ALDRICH e SLATER, 1995). Apesar das vantagens apresentadas pelas redes neurais, como características de generalização e baixo tempo computacional, elas também possuem certas desvantagens, como a estimação de parâmetros sem significado físico, um longo período de treinamento e a necessidade de um considerável conjunto de dados experimentais, nem sempre disponíveis.

A modelagem híbrido-neural é uma forma de superar as falhas resultantes da modelagem feita unicamente através de redes neurais. Este processo assegura o significado físico dos parâmetros envolvidos na modelagem incorporando as restrições dos mesmos por meio de informações obtidas a partir de modelos matemáticos baseados nos princípios de conservação. Embora o ajuste desses modelos necessite de um conjunto de dados menor do que as redes neurais, ainda requerem um conjunto de dados grande o suficiente para dificultar o seu uso em algumas situações práticas. Neste caso, a solução pode ser encontrada através da criação de uma certa quantidade de dados semi-empíricos, baseados em uma combinação ponderada de dados experimentais e simulados a partir de modelos (FONSECA, 1999).

Baseado no exposto e na carência de informações sobre a simulação e a modelagem híbrido-neural de uma operação de extração líquido-líquido utilizando SABs em um extrator Graesser, o presente trabalho teve como objetivos:

- Estudar a transferência de massa em um extrator Graesser, determinando o parâmetro número de unidade de transferência na fase x ( $Nox$ ) em função das variáveis operacionais velocidade de rotação e relação de vazões das fases;
- Utilizar técnicas de geração de dados semi-empíricos a fim de aumentar o tamanho do conjunto de dados, tornando possível a implementação de uma rede neural para prever os parâmetros do processo;
- Mapear os valores dos parâmetros número de Peclet na fase x e y ( $Pex$  e  $Pey$ ) e  $Nox$  em função das condições operacionais no extrator, desenvolvendo uma rede neural do tipo *feedforward* através da utilização do *Quick Propagation* como regra de aprendizagem;
- Desenvolver um modelo híbrido-neural baseado no modelo da dispersão axial para predição do perfil de concentração das fases ao longo do extrator.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Soro de Queijo

Na prática industrial, o soro de queijo é um subproduto oriundo tanto do processamento da caseína quanto de queijos. Representa aproximadamente 85% do volume inicial do leite e quando lançado em um curso de água provoca sérios efeitos poluidores. As bactérias e outros microrganismos aquáticos atacam alguns dos componentes do soro (em especial a lactose) e, para isto, consomem o oxigênio dissolvido na água, causando a destruição de animais e plantas aquáticos. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do soro varia entre 30000 e 60000 mg/L. Considerando o coeficiente de Imhoff, que estabelece a carga poluente lançada por um habitante/dia como equivalente a uma DBO de 54000 mg de  $O_2$ , um litro de soro corresponde aproximadamente à poluição diária lançada por um habitante (CHEFTEL et al., 1989).

O soro tem uma composição global semelhante à do leite, privado da caseína. Seu extrato seco é reduzido e representa em média 7% do peso total. No entanto, é bastante rico possibilitando o aproveitamento comercial de seus nutrientes e sua composição média compreende: lactose (70 a 80)%, compostos nitrogenados (10 a 14)% e matérias minerais (1,5 a 4)% (CHEFTEL et al., 1989).

Por se tratar de uma solução muito rica em nutrientes, o soro tratado tem sido utilizado como adubo, na alimentação animal, na fabricação de derivados do soro e bebidas lácteas, e também como ingrediente na formulação de alguns alimentos.

A presença de proteínas compostas por aminoácidos em quantidades equilibradas torna o soro um material adequado para uso na alimentação humana (TOSI et al., 1997). O soro de queijo concentrado pode ser tratado para isolar suas proteínas, a exemplo de  $\beta$ -lactoglobulina ( $\beta$ -lg) e  $\alpha$ -lactoalbumina ( $\alpha$ -la), bem como para separar lactose e gerar hidrolisados compostos por glicose e galactose, aumentando a sua utilização nas indústrias de alimentos.

A aplicação destas proteínas na tecnologia de alimentos tem-se desenvolvido principalmente nas formulações de alimentos para o consumo humano visando regular a relação proteínas/caseína do leite materno, para alimentação de crianças prematuras. Como apresentado na Tabela 2.1, o elevado conteúdo de  $\beta$ -lg no soro bovino quando comparado com o seu teor no leite materno inviabiliza a adição direta do soro “in natura” no alimento infantil, pois esta proteína é considerada como o principal componente alergênico do leite bovino (MÄKINEN-KILJUNEN e PALOUSUO, 1992).

Tabela 2.1 - Comparação entre a constituição do leite humano e bovino.

Proteínas	Leite humano (g/L)	Leite bovino (g/L)
Fração de caseína	3,6	26
$\beta$ -lactoglobulina	Traços	3,2
$\alpha$ -lactoalbumina	2,8	1,2
Albumina	0,6	0,4
Lisozima	0,4	Traços
Lactoferrina	2	0,1
Imunoglobulinas	1	0,7

(Fonte: DAVIES, D. T. e LAW, A., 1980)

Portanto, no processamento das proteínas do soro para nutrição infantil é importante reduzir o conteúdo de  $\beta$ -lg, mantendo constante a concentração das outras proteínas. KANEKO et al., (1985) alertaram para a necessidade da retenção das propriedades imunológicas do soro nas formulações de alimentos infantis. Este objetivo é atingido mantendo no produto duas outras proteínas do soro, a lactoferrina e as imunoglobulinas.

### 2.1.1. Proteínas do Soro

As proteínas que permanecem no soro (em média 20% das proteínas do leite), após a coagulação do leite pelo coalho, são denominadas “proteínas solúveis”. Não se coagulam com a renina e não formam colóides, mantendo-se em solução à temperatura ambiente. As proteínas que fazem parte dos compostos nitrogenados estão divididas de acordo com a Figura 2.1.

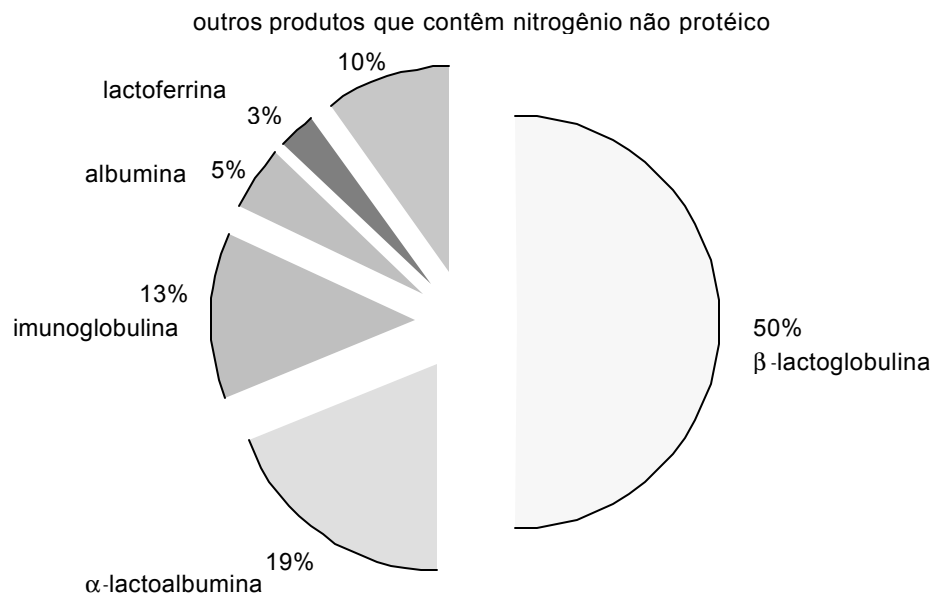


Figura 2.1 - Composição dos compostos nitrogenados no soro de queijo.

(Fonte: DAMODARAN, S. e PARAF, A., 1997).

A  $\alpha$ -la é uma proteína solúvel em água em pH 6,0, devido à predominância de sua forma monomérica, e menos solúvel na faixa de pH entre 4,0 e 4,6, devido à sua polimerização. É constituída por um único polipeptídeo com 123 aminoácidos (MM = 14150 Dalton), 4 ligações dissulfídricas e predominância de triptofano. A presença das ligações dissulfídricas é de importância prática; elas participam da formação de antioxidantes e do sabor de cozido em produtos lácteos tratados termicamente, apesar de se tratar de uma das proteínas mais termoresistentes do soro (SGARBIERI, 1996).

A  $\beta$ -lg é solúvel em água na presença de sais. É constituída por um único polipeptídeo com 162 aminoácidos (MM = 18000 Dalton), 2 ligações dissulfídricas e um grupo sulfidril livre. A sua molécula (monômero) é compactada e tende a formar polímeros em função do pH do meio; o monômero é encontrado em pH inferior a 3,0 e acima de 8,0, enquanto no leite normal (pH 6,7) e no seu ponto isoelétrico (pH 5,4) tende a formar dímeros estáveis em forma de esferas. É desnaturada por tratamentos térmicos acima de 65 °C, permitindo o controle da viscosidade em alimentos. Sua estrutura é modificada expondo grupos nucleofílicos bastante reativos (-SH e -NH<sub>2</sub>) capazes de reagir com outras proteínas. É um excelente agente de gelatinização (SGARBIERI, 1996).

Em 1992, CHEN descreveu a utilização de um Sistema Aquoso Bifásico (SAB), composto de Polietileno Glicol (PEG) - fosfato de potássio, para a separação de  $\beta$ -lg da  $\alpha$ -la. Ele estudou o efeito da massa molecular do PEG e do pH do sistema sobre os coeficientes de partição das proteínas. A  $\beta$ -lg se distribuiu predominantemente na fase rica em sal e a  $\alpha$ -la na fase rica em PEG.

COIMBRA (1995) concluiu que o soro contém quantidades consideráveis de sais, e portanto alguns métodos de separação não podem ser diretamente aplicados. Os SABs são tolerantes a sais adequando-se bem ao tratamento com soro de queijo. Em princípio, todos os tipos de SAB podem ser empregados na separação de biomoléculas em uma operação de extração

líquido-líquido. No entanto, quando se considera o aumento de escala onde critérios como custo, quantidade de reagentes, tempo de separação das fases e reciclagem dos componentes não podem ser negligenciados, o número de sistemas capazes de conjugar os requisitos necessários é bastante reduzido. De acordo com estas limitações os sistemas usados no processamento em larga escala tem-se restrito àqueles constituídos por PEG-dextrana e PEG-sal, por se encontrarem disponíveis no mercado em grandes quantidades, serem atóxicos, passíveis de esterilização e apresentarem uma maior faixa de aplicação e de propriedades físicas adequadas, principalmente com relação à diferença de densidade e viscosidade. A adição de PEG e dextrana em alimentos é permitida em muitos países, enquadrando-se dentro da legislação para o trabalho com produtos alimentícios e farmacêuticos. O mesmo pode ser dito para alguns tipos de sais de citratos, fosfatos e sulfatos.

## **2.2. Extração Líquido-Líquido**

A extração líquido-líquido fundamenta-se na separação de componentes de uma solução que é submetida ao contato direto com um líquido imiscível ou parcialmente miscível (solvente), causando uma distribuição desigual dos componentes nas duas fases (TREYBAL, 1968). Conseqüentemente, ocorre um fluxo de massa dos componentes entre as fases formadas e quando o equilíbrio é atingido, cada uma das fases conterá concentrações diferentes dos componentes (Figura 2.2).

Segundo TREYBAL (1968), a extração líquido-líquido pode ser empregada vantajosamente nos casos em que os componentes a serem purificados possuem baixa volatilidade relativa, sejam termossensíveis na temperatura requerida para separação, estejam presentes em pequena quantidade na solução, formem um azeótropo, tenham pontos de ebulição próximos ou quando a cristalização fracionada é antieconômica. Nos últimos anos, e em particular, desde a segunda guerra mundial, o crescente aumento na variedade de produtos e a necessidade paralela de realizar separações difíceis resultaram na rápida penetração industrial da extração líquido-líquido.

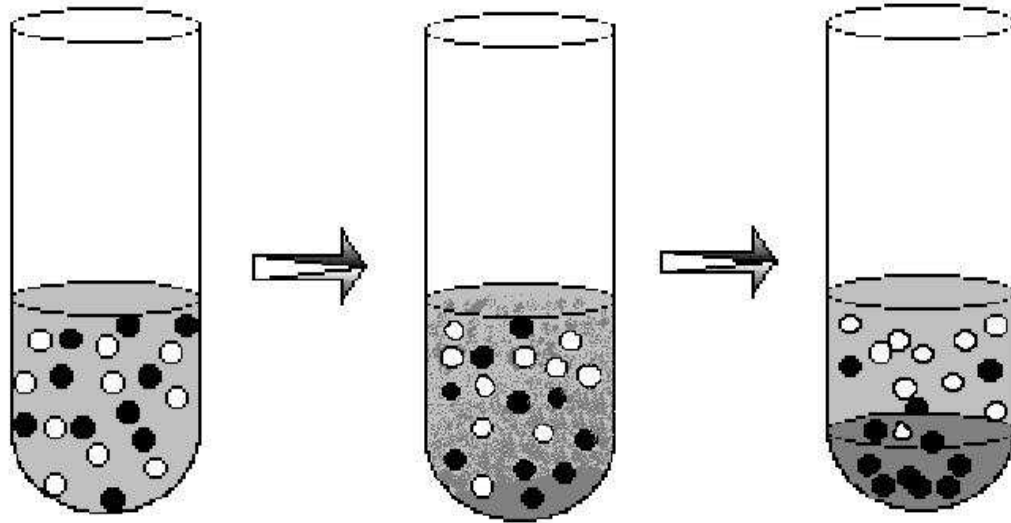


Figura 2.2 - Distribuição dos componentes e formação das fases ao longo do tempo após a adição do solvente.

Razões econômicas constituem-se no principal fator para a competitividade da operação de extração líquido-líquido em relação aos processos convencionais como cristalização e destilação, entre outros.

Em relação aos métodos clássicos de separação, como precipitação, a extração líquido-líquido apresenta vantagens, como baixa perda de atividade do componente, baixo custo de material, boa reprodutibilidade e fácil ampliação de escala, além de ser altamente específica na separação.

Existem substâncias de naturezas química e física diferentes que possuem pontos de ebulição praticamente iguais inviabilizando sua separação por destilação. A extração líquido-líquido participa como uma importante etapa de purificação destes produtos, visando melhorar ao máximo sua qualidade para os diversos usos.

A extração líquido-líquido convencional baseada em uma solução aquosa e solventes orgânicos, não é adequada para separar biocompostos, como proteínas, pois sua estabilidade é baixa em solventes orgânicos (SUBRAMANIAM, 1998). Uma alternativa adequada aos processos tradicionais

de biosseparações é a partição em SABs, a qual vem sendo usada com sucesso no isolamento de proteínas e outros materiais biológicos em grande escala (KULA et al., 1982).

As diferentes matérias-primas empregadas na indústria de alimentos são altamente complexas. A extração líquido-líquido é utilizada vantajosamente, preservando as características biológicas, estruturais, de aroma e estabilidade oxidativa das diferentes classes de alimentos processados. Entre as várias utilizações, pode-se citar a extração de aditivos para a indústria de alimentos como ácidos carboxílicos, aminoácidos, lecitina, óleos essenciais como citral, geranial, eugenol, entre outros, e nos processos de descafeinização de produtos cafeinados (BARUFFALDI, 1998).

ROBBINS (1980) concluiu que o processo de extração líquido-líquido é uma alternativa econômica e tecnologicamente viável para o tratamento de efluentes industriais, através da redução de substâncias tóxicas extraídas pelo solvente.

COIMBRA (1991) usou esta operação para a recuperação de ácido láctico obtido na fermentação do permeado de soro de queijo, com o objetivo de reduzir a carga poluidora ambiental, gerando, paralelamente, um produto de interesse comercial.

COIMBRA (1995) utilizou SABs compostos por 14 % (em peso) PEG 1550 – 18 % (em peso) fosfato de potássio para separar as proteínas do soro de queijo utilizando um extrator Graesser.

ANTONIASSI (1996) utilizou um extrator de discos rotativos para a desacidificação de óleo de milho bruto, empregando etanol como solvente.

SILVA et al., (1997) purificaram três diferentes  $\beta$ -galactosidases microbianas por partição em SABs a partir de variações na composição do sistema.

ALVARENGA (1999) estudou a transferência de massa da operação de extração líquido-líquido de ácido láctico em colunas de discos rotativos.

### **2.2.1. Tipos de Extratores Líquido-Líquido**

LOGSDAIL e LOWES (1971) previram o avanço da tecnologia de extração líquido-líquido e sua tendência moderna de projetos de equipamentos visando uma maior eficiência através da aplicação de energia mecânica. Isto foi devido à necessidade do aumento da capacidade dos equipamentos contínuos, que devem possuir dimensões limitadas, mantendo ao mesmo tempo uma alta eficiência.

Os vários tipos de extratores podem ser divididos em duas categorias distintas: colunas em estágios e colunas diferenciais. As colunas em estágios são constituídas por uma série de estágios, nos quais as fases entram em contato até que o equilíbrio seja atingido. As fases são então separadas e conduzidas para um novo estágio. As colunas diferenciais são construídas de tal maneira que a composição das fases muda continuamente ao longo de seu comprimento (SARAIVA, 1999).

Estes equipamentos são ainda subdivididos em função do método utilizado para a dispersão das fases no regime de escoamento contracorrente. A dispersão das fases pode ser conseguida por ação da força da gravidade, introdução de pulsos, agitação mecânica e força centrífuga. A Figura 2.3 mostra uma classificação dos extratores.

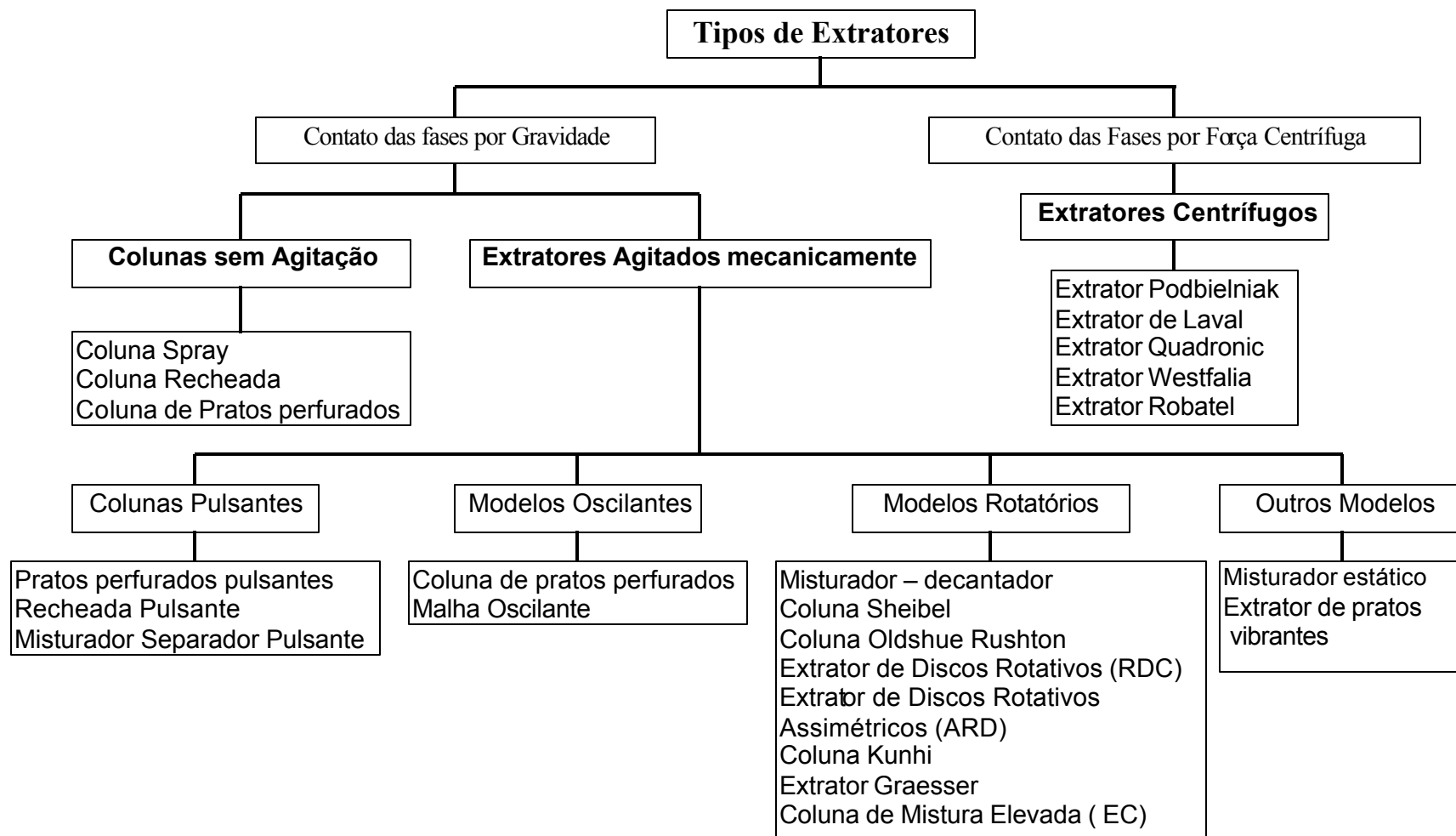


Figura 2.3 - Diferentes tipos de extratores líquidos (Fonte : Abdel - Kader B., 1985, adaptado por ALVARENGA, 1999).

### 2.2.2. Extrator Graesser

O extrator Graesser foi patenteado em 1962 (COLEBY) e desde então tem sido usado industrialmente. Neste equipamento as duas fases são introduzidas, em contracorrente, nas extremidades do extrator (Figura 2.4) que, ao contrário da maioria dos extratores convencionais, é operado horizontalmente. A mistura das fases se dá devido ao movimento de uma série de cestos cilíndricos e parcialmente abertos, presos em placas circulares (Figura 2.5).

Segundo COIMBRA (1995), uma mistura suave é gerada através do movimento dos cestos semicilíndricos que transportam porções de uma fase para o interior da outra. Por exemplo, na parte inferior do extrator (ver Figura 2.5), o cesto se enche da fase que preenche esta região do equipamento. Com a rotação este a carrega para o lado superior, ocupado pela fase do topo.



Figura 2.4 - Diagrama esquemático das correntes de entrada e saída no Extrator.

Acima da interface começa a descarregá-la na forma de gotas dentro da fase superior, a qual também escoar na direção da interface. À medida que descarrega a fase inferior, se enche da do topo que será levada para a fase de fundo.

Portanto, a fase superior é conduzida simultaneamente e da mesma maneira para dentro do líquido inferior, escoando também na forma de gotas em direção à interface. O movimento dos líquidos causado por esta circulação na direção da interface é do tipo cascata. A separação das fases ocorre nas duas zonas de separação, localizadas nas extremidades direita e esquerda do corpo cilíndrico. As placas estão presas, coaxialmente, em um eixo horizontal ligado a um rotor de velocidade variável.

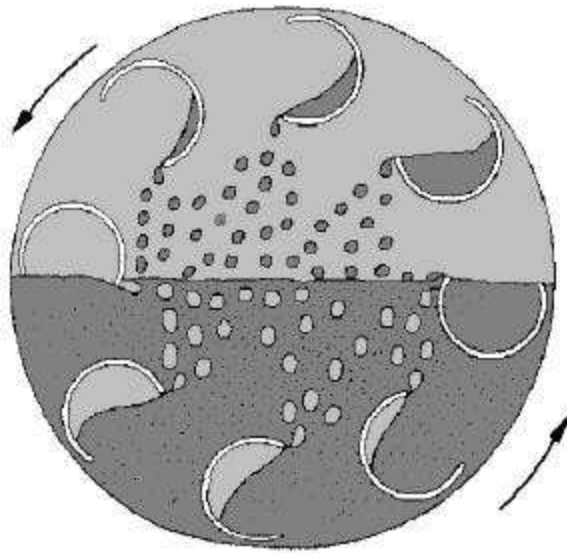


Figura 2.5 – Visão transversal do Extrator Greasser.

Ainda segundo COIMBRA (1995), a particular construção do extrator Graesser leva a determinadas características hidrodinâmicas que o tornam especialmente adequado para o trabalho com SAB:

- 1) A suavidade da mistura evita a emulsificação, pois o tamanho médio da gota é mantido relativamente grande quando comparado com outros extratores operados continuamente;
- 2) As velocidades de ascensão e queda das gotas são altas, levando a boas taxas de transferência de massa;

- 3) A posição do nível da interface no centro equatorial do extrator, mantendo o escoamento individual das fases, auxilia o uso de sistemas com pequena diferença de densidade;
- 4) A compartimentação do vaso reduz a mistura axial, um problema em extratores operados continuamente.

Apesar da baixa intensidade da mistura, são obtidas boas taxas de transferência de massa adequando o extrator Graesser para a purificação contínua de produtos sensíveis, como proteínas. Este comportamento foi observado por HUSTED et al., (1980) em testes preliminares com um extrator Graesser de 100 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro interno usando SABs.

### **2.3. Sistemas Aquosos Bifásicos**

Os SABs são constituídos por duas fases imiscíveis que promovem a separação de produtos biotecnológicos em condições amenas e em um ambiente adequado, de forma a preservar suas principais características (COIMBRA, 1995). A formação das duas fases, em temperatura ambiente, resulta da incompatibilidade de dois polímeros em solução aquosa ou do “salting-out” na fase polimérica, quando o sistema é composto por um polímero e um sal (MACHADO, 1999).

O interesse pelo desenvolvimento de diferentes metodologias e composições das fases para a utilização dos SABs no isolamento e na purificação de biocompostos de importância comercial, tais como células, proteínas, vírus, fragmentos de membranas e organelas celulares, é devido à alta concentração de água (65 a 90)%, que em tais sistemas favorece a estabilidade de biocompostos durante a separação. MACHADO (1999) utilizou o SAB formado por PEG e maltodextrina para separar células de *Lactobacillus acidophilus* de meio fermentado.

Um sistema composto por polipropileno glicol 400 e maltodextrina, foi usado por SILVA (2000) para a separação de  $\alpha$ -la,  $\beta$ -lg e albumina de soro

bovino. O equilíbrio de fases em SABs compostos por polímero/polímero e polímero/sal está detalhado neste trabalho.

COIMBRA (1995) e ZUNIGA (2000) analisaram a influência da massa molecular do PEG sobre o coeficiente de partição e a relação de volume entre as fases em SABs compostos por PEG e fosfato de potássio para separar  $\alpha$ -la e  $\beta$ -lg do soro de queijo. Os experimentos foram realizados em um extrator Graesser, e um estudo sobre a hidrodinâmica e transferência de massa utilizando este equipamento foi feito por estes pesquisadores.

## **2.4. Hidrodinâmica e Transferência de Massa em Extratores**

Para prever a capacidade da coluna e as taxas de transferência de massa associadas à operação de extratores, o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do extrator e das características termodinâmicas e físicas do sistema empregado são condições necessárias para a correta utilização da unidade.

O desempenho do equipamento é função de fatores como tipo de coluna, detalhes da geometria, material de construção, grau de molhabilidade dos líquidos, altura e diâmetro do extrator, efeitos de entrada e saída, ocorrência de mistura axial, propriedades físicas das fases, direção da extração, relação de vazão entre os líquidos, concentração do soluto e natureza do líquido disperso (COIMBRA, 1995).

### **2.4.1. Coeficiente de Partição**

Materiais biológicos adicionados a SABs distribuem-se entre as duas fases sem perda da atividade biológica. A razão entre a concentração de biomoléculas na fase superior e na fase inferior define o coeficiente de partição nos sistemas aquosos, conforme mostra a equação 2.1 (ALBERTSSON, 1986):

$$m = \frac{c_y}{c_x} \quad (2.1)$$

em que:

m = Coeficiente de partição;

$c_y$  = Concentração de biomoléculas na fase superior (mg/mL);

$c_x$  = Concentração de biomoléculas na fase inferior (mg/mL).

#### 2.4.2. Fração Retida da Fase (“*hold-up*”)

É um parâmetro importante no cálculo da transferência de massa e na teoria da inundação, por permitir a previsão do tamanho da gota e do ponto de inundação. O “*hold-up*” ou fração volumétrica de uma das fases, dispersa ou contínua, retida no equipamento e disponível para a extração, pode ser previsto a partir das dimensões do equipamento e, em princípio, de correlações para a velocidade superficial da gota (COIMBRA, 1995).

ZUNIGA (2000) estudou o “*hold-up*” em um extrator Graesser utilizando o sistema 18 % (em peso) PEG e 18 % (em peso) fosfato de potássio, tendo sido para isto empregada a técnica de estancamento rápido, que consiste em bloquear repentinamente o extrator após atingir o estado estacionário, e efetuar a leitura do volume da fase de interesse. A técnica fornece valores médios de “*hold-up*”, que é descrito pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{V_o}{V_o_t} \quad (2.2)$$

em que:

$\phi$  = “*Hold-Up*”

$V_o$  = volume da fase de interesse (L);

$V_o_t$  = Volume total (L).

### 2.4.3. Distribuição de Tempos de Residência

Tempo de residência é aquele durante o qual um elemento de fluido permanece dentro de um equipamento. A diversidade de tempos de residência com que partículas de fluidos, a uma taxa constante, escoam através de equipamentos é caracterizada pela função Distribuição de Tempos de Residência (DTR). Este conceito foi aplicado amplamente nos processos químicos e recentemente tem ganhado interesse significativo em várias aplicações biotecnológicas (ZUNIGA, 2000).

Na indústria de alimentos, a DTR tem uma aplicação extensa no que se refere ao processamento asséptico, comumente aplicado em alimentos líquidos como leite, suco e concentrados de frutas, iogurte, ovos e em suspensões líquidas contendo partículas de tamanho pequeno como queijo, alimentos infantis e concentrado de tomate (TORRES e OLIVEIRA, 1998).

O procedimento geral para a determinação da DTR é através do estudo de respostas a estímulos fornecidos ao sistema. O método de medida mais simples apresentado por LEVENSPIEL (1992) consiste na introdução de um traçador na forma de um pulso, sendo a medida de sua concentração na saída do equipamento feita em intervalos de tempo regulares. Para caracterizar a distribuição de tempos de residência, o parâmetro mais importante é o tempo de residência médio, que é calculado por meio da equação 2.3:

$$t_r \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (2.3)$$

em que:

$t_r$  = tempo de residência médio (adimensional);

$t_i$  = tempo (min);

$C_i$  = concentração no instante  $t_i$  (g/mL);

$\Delta t_i$  = intervalo de tempo (min).

ZUNIGA (2000) utilizou o método da injeção de corante, na forma de um pulso Dirac para determinar a DTR, tanto da fase polimérica como da fase salina. O traçador foi injetado com o extrator operando em cada uma das velocidades de rotação e para as diferentes vazões das fases estudadas neste trabalho de modelagem.

#### 2.4.4. Número de Peclet

LEVENSPIEL (1992) apresentou dois modelos principais para o estudo de tempos de residência em equipamentos operando continuamente: o modelo da dispersão e o de tanques em série. O primeiro modelo considera que o escoamento do fluido é do tipo pistão, ao qual se sobrepõe algum grau de mistura axial e retroativa ("*backmixing*"), implicando na não-existência de bolsas estagnantes ou "*by pass*" do fluido no equipamento. O número de Pe segundo COIMBRA (1995) seria uma medida quantitativa da influência da mistura axial para cada uma das fases no desempenho do extrator. A mistura axial reduz os gradientes de concentração e portanto as taxas de transferência de massa.

O segundo modelo considera que o escoamento do fluido é através de uma série de tanques iguais. O parâmetro do modelo da dispersão é o coeficiente de dispersão axial e o de tanques em série é o número de tanques.

#### 2.4.5. Número de Unidades de Transferência

Em equipamentos de contato contínuo, o número de estágios, ou a altura da coluna, necessários para atingir o grau de separação desejado podem ser calculados com base nos conceitos de NTU (*Number of Transfer Unit*) ou altura da unidade de transferência (HTU – *Height of Transfer Unit*). Esses parâmetros são calculados a partir dos dados de transferência de massa, conforme as equações.

$$NTU_x = \int_{C_{x1}}^{C_{x0}} \frac{dC_x}{(C_x - C_{xi})} \quad (2.4)$$

$$HTU_x = \frac{U_x}{K_{Ox} a} \int_{C_{x1}}^{C_{x0}} \frac{dC_x}{(C_x - C_{xi})} \quad (2.5)$$

em que  $a$  é a área interfacial por unidade de volume do extrator ( $m^2/m^3$ );  $K_{Ox}$  é o coeficiente de transferência de massa (m/s);  $U_x$  é a velocidade linear da fase (m/s);  $C_x$  é a concentração adimensional do soluto na fase superior; e os subscritos 0, 1 e  $i$  referem-se às posições na entrada, saída do extrator e na interface entre as fases, respectivamente.

#### 2.4.6. Modelos de Transferência de Massa

Os modelos propostos para descrição do processo de transferência são fundamentados em dois tipos de escoamentos idealizados: fluxo pistão e completamente misturado. No primeiro, assume-se que cada fase percorre o equipamento com velocidade constante, uniforme e independente da posição. A transferência de soluto se dá somente na direção perpendicular ao escoamento. No segundo, o conteúdo do extrator é considerado totalmente misturado. As fases são instantaneamente misturadas com todo o líquido no interior da unidade. Formam-se fases com composições de soluto homogêneas em todo o meio. A consideração de fluxo pistão contracorrente gera maior força motriz, sendo portanto preferível ao completamente misturado, no qual ambas as fases são sempre mantidas na mesma concentração de saída (COIMBRA, 1995).

Os modelos ideais consideram que somente o soluto é transferido, que as concentrações de soluto são baixas, que são constantes o coeficiente de partição, a distribuição de tamanhos de gotas, as taxas de escoamento das fases e propriedades físicas, como viscosidade e densidade. Já que estas hipóteses, geralmente, não são obedecidas na sua totalidade em um processo industrial, outros modelos foram desenvolvidos para uma representação mais realista do comportamento do extrator. Entretanto, deve-se recordar que o fluxo no extrator é complexo e uma modelagem precisa é de difícil obtenção. As

novas aproximações partem dos dois tipos de fluxos idealizados, considerando a existência da difusão molecular e de turbilhões na direção do escoamento das fases, variações das velocidades lineares dos líquidos nas direções radial e axial e, também, o arraste de uma fase pela outra (COIMBRA, 1995).

Um modelo dificilmente englobará todas estas variáveis, a menos que seja extremamente complexo. O procedimento mais freqüente é assumir uma representação para o processo em estudo, aplicá-la e compará-la com as observações experimentais. Então, novos parâmetros poderão ser adicionados ou modificados para se obter uma melhor predição da transferência de massa no equipamento em estudo (COIMBRA, 1995).

#### 2.4.6.1. Modelo da Dispersão

MIYAUCHI e VERMEULEN (1963) desenvolveram em seu estudo o modelo da dispersão, também chamado de modelo da difusão, ou fluxo pistão com dispersão axial (que incorpora o coeficiente de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa), para uma coluna empacotada, baseado no balanço de massa do soluto, através de uma altura diferencial da coluna  $dZ$ , conforme a equação 2.6:

$$D_x \frac{d^2 c_x}{dz^2} - V_x \frac{dc_x}{dz} - K_{ox} a [c_x - c_x^*] = 0 \quad (2.6)$$

Expressando o modelo na forma adimensional para as fases x e y respectivamente:

$$\frac{d^2 C_x}{dZ^2} - Pe_x \frac{dC_x}{dZ} - Pe_x N_{ox} [C_x - C_x^*] = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{d^2 C_y}{dZ^2} + Pe_y \frac{dC_y}{dZ} + \lambda Pe_y N_{ox} [C_x - C_x^*] = 0 \quad (2.8)$$

As variáveis e os parâmetros do sistema acima estão representados, respectivamente, pelas equações 2.9 a 2.12 e 2.13 a 2.15.

$$\lambda = \frac{V_x}{V_y} \quad (2.9)$$

$$C_x = \frac{c_x}{c_x^0} \quad (2.10)$$

$$C_y = \frac{c_y}{c_x^0} \quad (2.11)$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad (2.12)$$

$$Pe_x = \frac{U_x L}{D_x} \quad (2.13)$$

$$Pe_y = \frac{U_y L}{D_y} \quad (2.14)$$

$$No_x = \frac{K_{ox} La}{U_x} \quad (2.15)$$

em que:

$\lambda$  = relação de vazões, adimensional;

$c_x^0$  = concentração na alimentação da fase x ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$a$  = área interfacial por unidade de volume do extrator ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ );

$C_x$  = concentração adimensional na fase x;

$c_x$  = concentração do soluto na fase x ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$C_y$  = concentração adimensional na fase y;

$c_y$  = concentração do soluto na fase y ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );

$D_x$  = coeficiente de dispersão axial da fase x ( $\text{m}^2/\text{s}$ );

$D_y$  = coeficiente de dispersão axial da fase y ( $\text{m}^2/\text{s}$ );

$K_{ox}$  = coeficiente global de transferência de massa (m/s);

$L$  = comprimento total do extrator (m);

$Pe$  = número de Peclet, adimensional;

$U_x$  = velocidade superficial da fase x (m/s);

$U_y$  = velocidade superficial da fase y (m/s).

$V_x$  = vazão da fase x (m<sup>3</sup>/s);

$V_y$  = vazão da fase y (m<sup>3</sup>/s);

$Z$  = comprimento adimensional ao longo da coluna;

$z$  = comprimento longitudinal ao longo da coluna (m).

Segundo MIYAUCHI e VERMEULEN (1963), supondo-se que a taxa de dispersão longitudinal para ambas as fases fora da coluna é muito maior que nos fluxos de entrada e saída da coluna, as condições de contorno para as fases refinado e extrato são, respectivamente:

Para  $Z = 0$  (entrada da alimentação):

$$-\frac{dC_x}{dZ} = Pe_x(1 - C_{x0}) \quad (2.16)$$

$$-\frac{dC_y}{dZ} = 0 \quad (2.17)$$

Para  $Z = 1$  (saída do refinado):

$$-\frac{dC_x}{dZ} = 0 \quad (2.18)$$

$$-\frac{dC_y}{dZ} = Pe_y(C_{y1} - C_y^1) \quad (2.19)$$

Os subscritos 0 e 1 representam a posição axial ( $Z$ ) dentro do extrator. Os sobrescritos 0 e 1 representam as concentrações do soluto nas correntes de entrada e saída do equipamento, respectivamente.

Segundo COIMBRA (1995) este modelo é aquele no qual ao escoamento pistão é adicionado um fluxo longitudinal, de difusão molecular e por turbilhões, dentro de cada fase. Considera a dispersão axial do soluto em

cada fase e assume que todos os desvios do escoamento tipo pistão são representados por um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial.

As equações de balanço levam a um sistema de equações diferenciais que após discretização geram um sistema de equações algébricas não lineares. Sua solução permite descrever o perfil de concentração do soluto nas fases ao longo do extrator. As considerações inerentes ao modelo da dispersão para o extrator Graesser, são:

1. O *backmixing* de cada fase pode ser caracterizado por um coeficiente de dispersão axial constante  $D$ ;
2. As condições de contorno descritas por MIYAUCHI e VERMEULEN (1963) são aplicáveis;
3. A velocidade média e a concentração em cada fase é constante em qualquer secção transversal da coluna;
4. O coeficiente de transferência de massa é constante ou pode ser a média de toda coluna;
5. Os gradientes de concentração do soluto em cada fase são contínuos (exceto nas entradas das correntes);
6. As fases do sistema são imiscíveis, ou têm uma miscibilidade constante independente da concentração do soluto;
7. As vazões volumétricas da alimentação e do solvente são constantes ao longo de toda a coluna.

Os valores preditos de eficiência irão variar para um dado  $Nox$  entre aqueles fornecidos pelos escoamentos ideais tipo pistão ( $Pe = \infty$ ), e completamente misturado ( $Pe = 0$ ). Assim, se tem disponível um modelo flexível na predição de desempenho para uma grande variedade de

comportamentos de escoamentos de fases, mesmo que a melhoria alcançada dependa somente da inclusão de um único parâmetro adicional, Pe (COIMBRA, 1995).

Variações deste modelo foram desenvolvidas considerando o tamanho de gotas, área interfacial e coeficiente de transferência de massa através de correlações empíricas envolvendo outros parâmetros e foram resumidas por KORCHINSKY (1992). Segundo esse autor, o modelo de dispersão axial pode prever, adequadamente, os processos de transferência de massa em colunas de extração líquido-líquido, e os coeficientes de transferência de massa e dispersão axial devem ser determinados através de medidas do perfil de concentração. O problema deste modelo reside na estimação dos seus parâmetros ( $P_{ex}$ ,  $P_{ey}$  e  $Nox$ ) para as fases inferior e superior. A determinação dos parâmetros deste modelo é difícil devido ao custo elevado para realizar todos os experimentos necessários, além das considerações feitas para simplificação dos cálculos modificando um pouco o comportamento real do processo.

Redes neurais apresentam-se como uma ótima opção para a estimativa destes parâmetros, já que não é necessário conhecer as relações complexas dos fenômenos que envolvem o processo, e sim, dados de entrada e saída.

## **2.5. Redes Neurais Artificiais**

As denominadas redes neurais artificiais, podem ser definidas como um conjunto de elementos processadores simples, denominados neurônios, organizados em camadas e interligados através de pesos que atuam como controladores da força do sinal a ser transmitido pelo respectivo neurônio (FONSECA, 1999).

Uma rede neural não é seqüencial nem necessariamente determinística. Ela é composta de muitos elementos processadores que

usualmente fazem pouco mais que receber uma soma de valores de entrada multiplicados por pesos. Ao invés de executar uma série de instruções, uma rede neural responde, trabalhando de forma paralela, às entradas fornecidas a ela. O resultado final consiste de um estado global da rede após esta ter alcançado uma condição ideal que correlaciona modelos entre os conjuntos de dados de entrada e os dados correspondentes de saída. A rede final pode ser usada para prever novos valores de saída a partir de novos dados de entrada (CHITRA et al., 1995).

Redes neurais têm sido sugeridas como uma alternativa à geração de modelos de processo. São modelos tipo 'caixa-preta' cuja principal característica é aproximar funções não-lineares em espaços multidimensionais. Apresentam as vantagens de serem eficientes computacionalmente e de fácil construção (FONSECA, 1999).

As redes neurais mais utilizadas na área de modelagem e controle de processos são as do tipo *feedforward* compostas de uma camada de entrada, outra de saída e uma ou mais camadas intermediárias (Figura 2.6). Cada neurônio recebe informações, sob a forma de entradas, de outros neurônios e processa-as através de uma função de ativação. O número de neurônios da camada de entradas está relacionado com o número de variáveis de entrada do sistema que se deseja identificar, assim como o número de neurônios na camada de saídas se relaciona com o número de variáveis de saída.

O número de camadas internas e a quantidade respectiva de neurônios, no entanto, devem ser estimados, de acordo com o menor erro na validação do modelo neural (FONSECA, 1999).

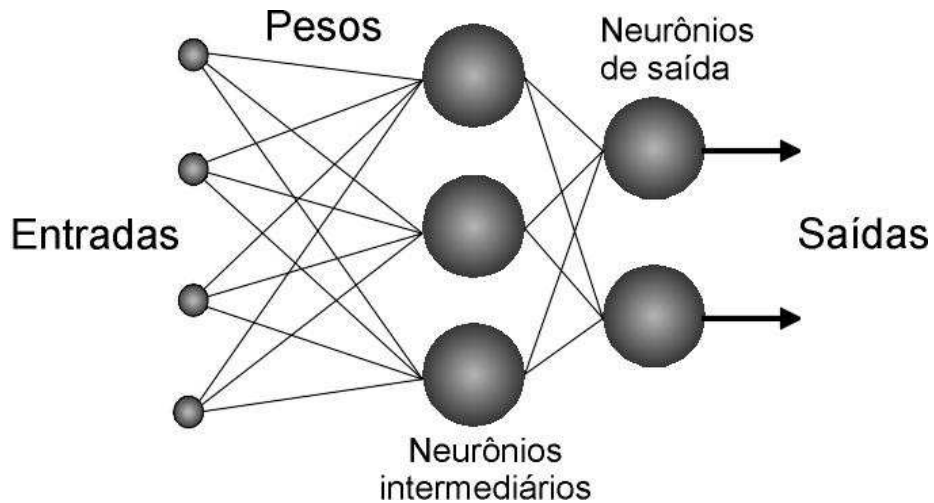


Figura 2.6 – Arquitetura de uma rede neural do tipo *feedforward* com 3 camadas.

A rede neural da Figura 2.6 representa a arquitetura de uma rede neural *feedforward* multicamada. Cada camada é constituída por um ou mais neurônios artificiais, representados na figura por círculos. As linhas unindo os neurônios são as conexões ou pesos que devem ser ajustados no processo de aprendizagem. As setas indicam o sentido do fluxo de informações. A arquitetura da rede mostrada assemelha-se à de algumas redes de neurônios biológicos.

### 2.5.1. Analogia com o Cérebro Humano

O cérebro humano contém em torno de  $10^{11}$  neurônios, sua célula fundamental. Cada um destes neurônios processa e se comunica com milhares de outros, continuamente e em paralelo. A estrutura individual dos nodos, a topologia de suas conexões e o comportamento conjunto destes nodos naturais formam a base para o estudo das redes neurais artificiais (BRAGA et al., 2000).

O cérebro humano é responsável pelo que se chama de emoção, pensamento, percepção e cognição, assim como pela execução de funções sensoriomotoras e autônomas. Além disso, sua rede de nodos tem a

capacidade de reconhecer padrões e relacioná-los, usar e armazenar conhecimento por experiência, além de interpretar observações. Apesar do estudo contínuo, o funcionamento das redes biológicas ainda não foi totalmente desvendado pelo homem. Não se sabe ao certo a forma como as funções cerebrais são realizadas. O que se tem até o momento são modelos, os quais são atualizados a cada nova descoberta. No entanto, a estrutura fisiológica básica destas redes de nodos naturais é conhecida, e é exatamente nesta estrutura fisiológica que se baseiam as redes neurais artificiais (BRAGA et al., 2000).

As redes neurais artificiais tentam reproduzir as funções das redes biológicas, buscando implementar seu comportamento básico e sua dinâmica. No entanto, do ponto de vista físico, as redes artificiais se diferem bastante das redes biológicas. É importante, contudo, observar as similaridades entre estes dois tipos de sistemas, tanto para que se possa entender melhor o sistema nervoso quanto para buscar idéias e inspirações para a pesquisa em neurocomputação. Como características comuns, pode-se citar que os dois sistemas são baseados em unidades de computação paralela e distribuída que se comunicam por meio de conexões sinápticas, possuem detetores de características, redundância e modularização das conexões. Apesar da pouca similaridade entre os dois sistemas do ponto de vista biológico, estas características comuns permitem às redes neurais artificiais reproduzir com fidelidade várias funções somente encontradas nos seres humanos. Acredita-se, portanto, que o futuro da neurocomputação possa se beneficiar ainda mais do desenvolvimento de modelos que tenham apelo biológico. Estruturas encontradas nos sistemas biológicos podem inspirar o desenvolvimento de novas arquiteturas para modelos de redes neurais artificiais (BRAGA et al., 2000).

Como pode ser observado na Figura 2.7 a sinapse é a região onde dois neurônios entram em contato e através da qual os impulsos nervosos são transmitidos entre eles. Os impulsos recebidos por um neurônio A, em um determinado momento, são processados, e atingindo um dado limiar de ação, o

neurônio A dispara, produzindo uma substância neurotransmissora que flui do corpo celular para o axônio, que pode estar conectado a um dendrito de um outro neurônio B. O neurotransmissor pode diminuir ou aumentar a polaridade da membrana pós-sináptica, inibindo ou excitando a geração dos pulsos no neurônio B (BRAGA et al., 2000).

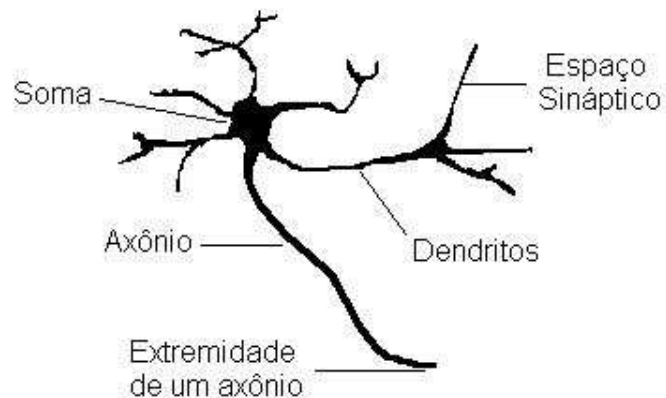


Figura 2.7 – Componentes do neurônio biológico.

O processamento da informação dentro do neurônio biológico envolve duas operações diferentes: a primeira operação, sináptica, proporciona um peso nas entradas dos neurônios, ou seja, proporciona um peso relativo para cada informação de acordo com experiências passadas armazenadas na sinapse; A segunda operação, somática, que providencia uma agregação de ativação não linear da entrada do dendrito, com a qual os pesos da entrada fornecem sinais de saídas (THYAGARAJAN et al., 1998).

Redes neurais são adaptáveis para diferentes tipos de problemas e aplicações, porque elas podem ser implementadas por ambas formas básicas de aprendizagem: supervisionada e não supervisionada. Aprendizagem supervisionada significa que, durante a aprendizagem, a rede dispõe de algumas informações sobre qual deve ser a resposta correta. Aprendizagem não supervisionada é aquela em que a rede não dispõe de tais informações. O exemplo de uma criança que aprende a reconhecer figuras e cores ilustra uma forma de aprendizagem supervisionada. Um exemplo de aprendizagem não supervisionada pode ser como um bebê aprende a focalizar seus olhos. Esta habilidade não é conhecida pelos recém-nascidos, mas eles adquirem-na pouco depois do nascimento. Em poucos dias, o bebê aprende a associar conjuntos de estímulos visuais com objetos e formas com pouca ou nenhuma ajuda externa. Redes neurais não supervisionadas operam de forma semelhante por meio da aprendizagem com pouca ou nenhuma informação sobre a resposta correta para um modelo de entrada. Embora os diferentes tipos de aprendizagem sejam importantes para diferentes aplicações, para

quase todos os problemas de engenharia, aprendizagem supervisionada é adequada (CHITRA et al., 1995).

## 2.5.2. Componentes de um Nodo

O elemento fundamental de uma rede neural é o neurônio artificial ou nodo ilustrado na Figura 2.8. Este modelo proposto inicialmente por McCulloch e Pitts em 1943 é uma simplificação do que se sabia então a respeito do neurônio biológico. Os nodos conduzem à maioria dos cálculos na rede neural e os seus principais componentes são:

### 1. Entradas e saídas

As entradas (que representam os dendritos) são constituídas do vetor de entrada,  $a$ , com componentes  $a_i$  ( $i=1$  até  $n$ ). O nodo manipula estas entradas para calcular a saída,  $b_j$  (representando o axônio), que pode ser um componente do vetor de entrada para outros nodos (BAUGHMAN e LIU, 1995).

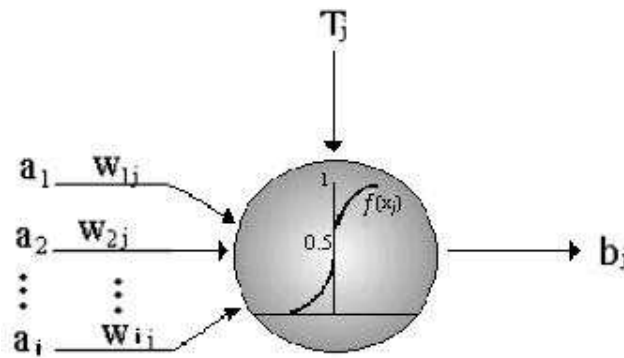


Figura 2.8 – Anatomia de um nodo, em que:  $a$  representam as entradas,  $W_{ij}$  os fatores pesos,  $f(x_j)$  a função transferência sigmoide,  $T_j$  o limiar interno,  $b_j$  a saída.

### 2. Fatores peso

Para emular o comportamento das sinapses, os terminais de entrada do neurônio têm pesos acoplados  $w_{1,1}, w_{2,1}, \dots, w_{n,1}$  cujos valores podem ser positivos ou negativos, dependendo de as sinapses correspondentes serem inibitórias ou excitatórias. Cada entrada  $a_i$  para o  $j$ -ésimo nodo é multiplicada

pelo seu fator peso correspondente,  $w_{i,j}$ , e o nodo usa esta entrada ponderada para conduzir seus cálculos.

### 3. Limiares internos

Um neurônio dispara quando a soma dos impulsos que ele recebe ultrapassa o seu limiar de excitação (*threshold*). O corpo do neurônio, por sua vez, é emulado por um mecanismo simples que faz a soma dos valores  $a_i \cdot w_{i,j}$  recebidos pelo neurônio (soma ponderada) e decide se o neurônio deve ou não disparar comparando a soma obtida ao limiar ou *threshold* do neurônio (BRAGA et al., 2000). É um importante fator no cálculo da saída de um nodo. O limiar interno para o  $j$ -ésimo nodo, denotado  $T_j$ , controla a ativação deste nodo, denominada  $x_j$ , de acordo com a equação 2.20:

$$x_j = \left( \sum_{i=1}^n (w_{ij} a_i) \right) - T_j \quad (2.20)$$

### 4. Funções Transferência

O fator final determinando a saída de um nodo é a função transferência. Após o nodo calcular a sua ativação  $x_j$ , de acordo com a equação 2.20, ele passa este resultado para uma função transferência,  $f(x)$ . A saída  $b_j$  para o  $j$ -ésimo nodo é então calculada de acordo com a equação 2.21 (BAUGHMAN e LIU, 1995):

$$b_j = f(x_j) \quad (2.21)$$

Segundo Baughman e Liu (1995), as funções de transferência mais comumente utilizadas são:

Função sigmoideal:  $f(x_i) = (1 + e^{-x})^{-1}$  (2.22)

Função tangente hiperbólica:  $f(x_i) = \tanh(x_i)$  (2.23)

Função Gaussiana:  $f(x_i) = \exp(-x^2/2)$  (2.24)

### 2.5.3. Topologias de Redes Neurais

A topologia ou arquitetura de uma rede neural refere-se a como seus nodos são interconectados. A Figura 2.6 mostra uma topologia típica de redes neurais denominada *perceptron* em multicamadas, definida como uma rede que possui somente conexões no sentido da primeira camada para as camadas subsequentes, ou seja, sem conexões intracamada ou recorrentes.

O número de nodos na camada de entrada deve ser igual ao número de variáveis independentes, das quais se deseja estudar seu efeito sobre as variáveis de resposta do processo. O número de nodos na camada de saída deve ser igual ao número de variáveis dependentes, que são as variáveis de resposta do processo. O número de camadas escondidas, bem como o número de nodos nestas, são fatores importantes que devem ser determinados para que se tenha uma topologia que torne acurado e eficiente o processo de aprendizagem da rede (ZHANG et al., 1994).

### 2.5.4. Desenvolvimento de uma Rede Neural

Os dois primeiros passos do processo de desenvolvimento de redes neurais artificiais são a coleta de dados relativos ao problema e a sua separação em um conjunto de treinamento, validação e um conjunto de testes. Esta tarefa requer uma análise cuidadosa sobre o problema para minimizar ambigüidades e erros nos dados. Além disso, os dados coletados devem ser significativos e cobrir amplamente o domínio do problema; não devem cobrir apenas as operações normais ou rotineiras, mas também as exceções e as condições nos limites do domínio do problema.

O terceiro passo é a definição da configuração da rede, que pode ser dividida em três etapas:

- 1) Seleção da arquitetura que determinará como serão interconectados os pesos na rede e quais regras de aprendizagem (algoritmos de treinamento) podem ser utilizadas;

- 2) Determinação da topologia da rede a ser utilizada - o número de camadas, o número de unidades em cada camada, entre outras;
- 3) Determinação de parâmetros do algoritmo de treinamento e funções de ativação. Este passo tem um grande impacto na performance do sistema resultante.

Existem metodologias desenvolvidas na condução destas tarefas. Normalmente estas escolhas são feitas de forma empírica. A definição da configuração de redes neurais é ainda considerada uma arte, que requer grande experiência dos projetistas.

O quarto passo é a fase de treinamento ou aprendizagem. Segundo BRAGA et al., (2000) aprendizagem é o processo pelo qual os parâmetros de uma rede neural são ajustados através de uma forma continuada de estímulo pelo ambiente no qual a rede está operando, sendo o tipo específico de aprendizagem realizada definido pela maneira particular como ocorrem os ajustes nos parâmetros.

Apresenta-se repetidamente para a rede, um conjunto de variáveis de entrada-saída para ensiná-la. Os fatores pesos são então ajustados de forma que a entrada especificada produza a saída desejada. Por meio destes ajustes a rede neural aprende o modelo do comportamento entre entrada-saída. Esta fase é tipicamente a mais longa no desenvolvimento da rede e ela é crítica para o sucesso da mesma (SARAIVA, 1999). Nesta fase, pode-se utilizar um outro conjunto de dados para validação, que não contenha dados utilizados no treinamento, para testar o desempenho da rede durante esta etapa.

O quinto passo é o teste da rede. Durante esta fase o conjunto de dados para teste é utilizado para determinar a performance da rede com dados que não foram previamente utilizados. A performance da rede, medida nesta fase, é uma boa indicação de sua performance real.

Devem ser considerados ainda outros testes como análise do comportamento da rede utilizando entradas especiais e análise dos pesos atuais da rede, pois se existirem valores muito pequenos, as conexões associadas podem ser consideradas insignificantes e assim serem eliminadas (*prunning*). De modo inverso, valores substantivamente maiores que os outros poderiam indicar que houve super treinamento da rede (*over-training*).

Finalmente, com a rede treinada e avaliada, ela pode ser integrada em um sistema do ambiente operacional de aplicação. Para maior eficiência da solução, este sistema deverá conter facilidades de utilização como interface conveniente e facilidades de aquisição de dados através de planilhas eletrônicas, interfaces com unidades de processamento de sinais, ou arquivos padronizados.

Segundo SARAIVA (1999) há muitos parâmetros de rede neural que controlam o seu desempenho e a sua capacidade de predição. No desenvolvimento de uma rede neural eficiente, tais parâmetros devem ser estudados cuidadosamente.

### **2.5.5. Redes Neurais como Ferramenta de Modelagem**

Comumente, os modelos dos processos são obtidos a partir dos princípios básicos de conservação por meio da aplicação dos balanços de massa, momento e energia, incorporando correlações termodinâmicas e cinéticas. Modelos deste tipo são chamados determinísticos, e podem ser estruturados ou não estruturados dependendo de sua complexidade e das considerações nele contidas. Modelos não estruturados usualmente fazem considerações a respeito do processo e têm poucos parâmetros se comparados com os modelos estruturados. O modelo estruturado tenta incorporar todos os mecanismos do processo, por isso ele também é conhecido como modelo mecanístico, e normalmente tem muitos parâmetros. Contudo, alguns processos são difíceis de ser modelados a partir dos princípios básicos de conservação. Os modelos não estruturados podem falhar devido às considerações nele contidas, e os modelos estruturados ou podem ser difíceis de obter, isto é, o mecanismo do processo não é bem compreendido, ou ainda,

quando se conhece o modelo estruturado, mas este contém parâmetros que são difíceis de determinar (Karim et al., 1997, citado por SARAIVA, 1999).

A técnica de modelagem por redes neurais é bastante recomendada para o estudo de processos complexos e pouco compreendidos. Uma das características mais atrativas de redes neurais é a habilidade de aprender relações complexas sem requerer o conhecimento da estrutura do modelo (THIBAUT et al., 1990). Seu desempenho depende da qualidade e quantidade dos dados de entrada-saída utilizados no desenvolvimento da rede (ALDRICH e SLATER, 1995).

Segundo BAUGHMAN e LIU (1995), rede neural artificial é uma ferramenta de modelagem empírica, contudo, algumas diferenças notáveis existem entre redes neurais e modelos empíricos típicos:

1. Redes neurais possuem uma melhor capacidade de filtragem que modelos empíricos tradicionais. Rede neural é massivamente paralela, de forma que cada nodo opera independentemente dos outros. Cada nodo pode ser visto como um processador, e todos estes processadores operam em paralelo. Como resultado, a rede não depende tão fortemente de um único nodo quanto, por exemplo, um modelo empírico tradicional que é função de uma variável independente. Devido a este paralelismo, redes neurais tem uma melhor capacidade de filtragem e geralmente trabalham melhor que modelos empíricos tradicionais com dados incompletos ou com ruídos.
2. Redes neurais são mais adaptativas que modelos empíricos. Redes neurais possuem algoritmos de treinamento específicos, onde ajustam-se fatores pesos entre nodos até que se alcance o modelo desejado que relaciona a entrada-saída. Se as condições mudam de tal forma que o desempenho da rede é inadequado, pode-se retreinar a rede neural sob estas novas condições para corrigir seu desempenho. Além disso, pode-se desenvolver uma rede para periodicamente avaliar e corrigir seu desempenho, resultando em um modelo contínuo, on-line, de auto-correção. Modelos empíricos típicos não possuem esta habilidade.

3. Redes neurais são verdadeiramente sistemas de múltipla entrada e múltipla saída. A maioria das ferramentas de modelagem empírica mapeam uma, ou no máximo duas ou três variáveis dependentes. Redes neurais podem mapear tantas variáveis independentes com quantas variáveis dependentes necessitar. Consequentemente, redes neurais trabalham melhor em modelos de reconhecimento que sistemas de modelagem empírica tradicionais.

### 2.5.6. Aplicações de Redes Neurais

Segundo BAUGHMAN e LIU (1995), o primeiro relato da aplicação de redes neurais em engenharia e bioprocessos é o artigo publicado por Hoskins e Himmelblau de 1988, onde foi usada uma rede neural para diagnosticar falhas de operação de um reator químico. Desde então, o número de aplicações desta técnica em bioprocessos e engenharia tem crescido rapidamente.

THIBAUT et al., (1990) utilizaram uma rede neural *feedforward* para predição “on-line” das variáveis de um processo fermentativo em um tanque continuamente agitado, comparando os resultados com os obtidos usando filtro Kalman. A comparação mostrou os ótimos resultados obtidos através da modelagem neural, que foi capaz de prever com muita precisão o comportamento dinâmico do processo demonstrando que as redes neurais podem competir com outras técnicas de predição.

GHEORGHITA e LAVRIC (1995) estudaram a topologia e os valores dos parâmetros do algoritmo *back-propagation* para a modelagem de processos de secagem através de redes neurais e a performance encontrada foi satisfatória nos casos estudados.

BALASUBRAMANIAN et al., (1996) modelaram um secador de leito fluidizado através de uma rede neural *feedforward* com três entradas na primeira camada (temperatura, vazão de ar na entrada e o tempo de residência), uma camada intermediária com 10 elementos e duas saídas na

última camada (temperatura e umidade do ar na saída). Os dados para o treinamento da rede foram obtidos através da simulação de um modelo mecanístico.

De semelhante forma, PEÑA (1999) obteve uma quantidade de dados suficiente para a aplicação da técnica de redes neurais recorrentes para o desenvolvimento de um modelo matemático preditivo do processamento térmico de alimentos, que possibilita estimar a temperatura do ponto frio de um alimento acondicionado em um recipiente, a partir da temperatura ou pressão da autoclave e o tempo de processo. As redes neurais usadas mostraram grande eficiência para estimar as variáveis de controle.

SARAIVA (1999) avaliou a aplicação das redes neurais na modelagem da eficiência de um extrator líquido-líquido. Sua conclusão foi que redes neurais mostram-se uma excelente alternativa na modelagem de processos pouco compreendidos, como extração líquido-líquido, uma vez que ela necessita apenas de um conjunto de dados representativos do fenômeno.

KAN e LEE (1996) utilizaram uma rede neural do tipo *feedforward* para prever o diagrama de equilíbrio para o SAB (PEG-fosfato de potássio-água), onde diferentes sistemas foram preparados em pH 7 variando a massa molecular do PEG (600, 1500, 3400, 8000, e 20000). As simulações extrapoladas e interpoladas pelo modelo neural demonstraram excelente precisão quando comparados com os dados experimentais. Concluíram os autores que os resultados indicaram a aplicabilidade do modelo de rede neural como uma técnica adequada para o projeto de otimização das condições de extração.

Psichogios e Ungar (1992) citados por FONSECA (1999) propuseram uma abordagem diferente na utilização de redes neurais, a modelagem híbrido-neural. O modelo híbrido é composto de duas partes incluindo um modelo baseado em princípios fenomenológicos, que reflete o conhecimento *a priori* do processo, e a rede neural, que serve como estimador de parâmetros de difícil modelagem.

## 2.6. Modelagem Híbrido-Neural

A modelagem híbrido-neural, ou seja, as redes neurais trabalhando como estimadores dos parâmetros empíricos do processo, acopladas ao modelo fenomenológico apresenta melhores propriedades do que as redes neurais 'caixa-preta', pois interpola e extrapola com maior acurácia, é mais fácil de analisar e interpretar, além de requerer menos dados para a etapa de treinamento. Esta técnica foi aplicada inicialmente a um processo fermentativo hipotético operando em batelada alimentada. Foram utilizadas as equações de balanço de massa de células e substrato, sendo a taxa específica de crescimento celular descrita por uma rede neural. A saída da rede serviu como entrada para o modelo, que produziu como saída os valores das variáveis de processo (concentração de substrato e de biomassa) ao final de cada tempo de amostragem (Psichogios e Ungar, 1992; citados por FONSECA, 1999).

Segundo BRAGA et al., (2000) a principal idéia por trás do desenvolvimento de sistemas híbridos é a de que uma única técnica, devido às suas limitações e/ou deficiências, pode não ser capaz, por si só, de resolver um dado problema. Neste caso, a combinação de duas ou mais técnicas pode levar a uma solução mais robusta e eficiente.

O modelo híbrido apresentado por Psichogios e Ungar (1992), citados por FONSECA (1999) caracterizou-se por uma construção em série, já que a rede neural era responsável pela estimação dos parâmetros do modelo, no caso, a taxa específica de crescimento celular. A construção de uma rede em série é demonstrada através da Figura 2.9.

A modelagem híbrido-neural proposta por Psichogios e Ungar (1992), citado por FONSECA (1999), também foi aplicada por SCHUBERT et al., (1994), a um processo de produção de biomassa. Uma desvantagem apresentada pelas redes neurais e observada pelos autores é que as mesmas não são confiáveis em áreas onde os dados experimentais não estão disponíveis. Os autores propuseram utilizar um modelo matemático como

forma de gerar dados artificiais em regiões não cobertas pelos dados experimentais. As redes foram treinadas, tanto com os dados artificiais como com os dados experimentais. Com o intuito de confirmar as vantagens em se utilizar a modelagem híbrida, a técnica foi comparada à modelagem matemática clássica e à modelagem neural convencional. Os resultados mostraram a superioridade do modelo híbrido, tanto na estimativa dos parâmetros como na predição das variáveis de estado do sistema.

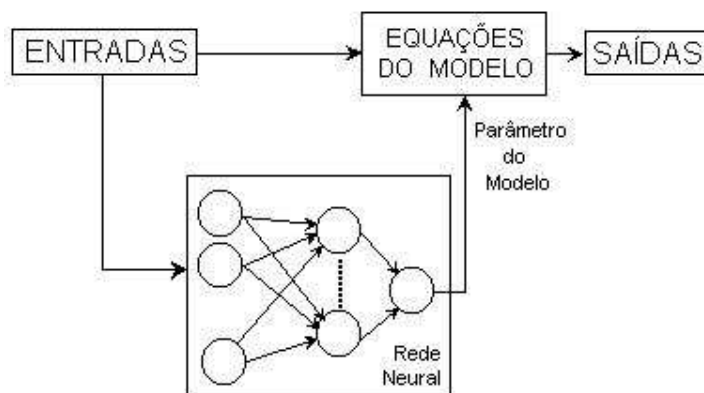


Figura 2.9 - Construção de um modelo híbrido neural em série.

CUBILLOS et al., (1996) empregaram a modelagem híbrido-neural para simular os processos de secagem de partículas sólidas, onde a rede neural foi utilizada para estimar os parâmetros de transferência de massa de um modelo baseado nas equações de equilíbrio. Os resultados da modelagem mostraram uma adaptação e predição melhor quando comparados com a modelagem somente fenomenológica ou puramente neural. A principal razão para este comportamento segundo os autores, é que redes neurais dentro do modelo híbrido são menos redundantes e mais completas para informações pobres que as clássicas rede neurais tipo caixa preta.

STUART et al., (1997) simularam a extração supercrítica do óleo essencial de alfavaca e alecrim através da modelagem híbrido-neural na configuração em série para estimar os parâmetros do modelo fenomenológico (modelo de Sovová), onde um pequeno conjunto de dados experimentais, para cada matriz vegetal, foi utilizado para gerar um conjunto estendido de dados, suficiente para a etapa de treinamento da rede. A validação da rede foi feita através da comparação entre os resultados preditos e aqueles obtidos experimentalmente que não constaram no processo de treinamento da rede.

Mostrou-se neste trabalho que a rede híbrido-neural correlaciona e prediz satisfatoriamente os dados experimentais, mostrando-se portanto promissora no campo da modelagem de processos de extração supercrítica.

FONSECA (1999) também aplicou a modelagem híbrido-neural para processos de extração supercrítica de óleos essenciais de pimenta-do-reino e alecrim. A rede neural desenvolvida a partir de um conjunto de dados estendidos estimou os parâmetros empíricos do modelo fenomenológico. O modelo final correlacionou os dados experimentais com boa acurácia.

Muitos outros trabalhos envolvendo aplicações da modelagem híbrido-neural são encontradas na literatura como: AZEVEDO et al., (1997), para modelagem de processos bioquímicos envolvendo a produção comercial de leveduras; TEISSIER et al., (1997) que desenvolveram um modelo híbrido-neural recorrente para monitorar o crescimento das leveduras e controlar a produção de vinho; e ZBICINSKI et al., (1997) que utilizaram a técnica para prever o comportamento dinâmico de um secador de leite fluidizado.

A conclusão que se pode obter é a superioridade da modelagem híbrido-neural no que diz respeito à modelagem de sistemas complexos e não-lineares. Entretanto, tem-se que uma das principais desvantagens apresentadas por tal modelagem é a necessidade de um extenso conjunto de dados para serem usados na etapa de treinamento da rede a fim de que a representatividade do sistema seja precisa (FONSECA, 1999). A geração de dados semi-empíricos se apresenta como uma alternativa para resolver este problema.

## **2.7. Geração de Dados Semi-Empíricos**

ALBERT e HORWITZ (1995) descreveram algumas técnicas para se lidar com dados ruins, dados não confiáveis e, também, com a ausência de dados, dentre elas a criação de interpoladores e subterfúgios estatísticos. A conclusão apresentada é que se os dados apresentarem erros, corrija-os. Se

são em pequeno número, gere alguns outros. Se são dados ruidosos, retifique-os.

A necessidade de dados é uma condição estabelecida não só pelas modelagens neurais, mas sim por qualquer tipo de representação. Portanto, o uso de um número elevado de dados durante a caracterização de um sistema qualquer é uma condição que deve ser obedecida a fim de que não se perca a capacidade de representação e que assim seja permitida a análise do processo (BRAGA et al., 2000).

O primeiro indício da geração de dados semi-empíricos foi apresentado por Schubert et al., (1994) citado por FONSECA (1999), que utilizaram este artifício para cobrir regiões sem dados experimentais. Entretanto, a primeira metodologia para a geração de dados semi-empíricos com um embasamento teórico foi apresentada por TSEN et al., (1996), utilizando a expansão em série de Taylor.

TSEN et al., (1996) propuseram uma metodologia para superar o problema da falta de dados para a aplicação das redes neurais na simulação e controle do processo de polimerização, através da geração de um conjunto de dados semi-empíricos, permitindo um treinamento apropriado da rede neural que foi integrada a um modelo híbrido-neural. Basicamente, os dados semi-empíricos são gerados a partir da interpolação e extrapolação de dados experimentais, como ilustrado através da Figura 2.10, utilizando a expansão em série de Taylor até o termo de primeira ordem e informações de um modelo fenomenológico.

Matematicamente, a metodologia utilizada por TSEN et al., (1996) pode ser representada da seguinte forma: sejam  $(x_1, x_2, \dots, x_M)$  as M variáveis independentes de uma certa função não-linear,  $f(x_1, x_2, \dots, x_M)$ , e  $f_1^e(x_{11}^e, x_{21}^e, \dots, x_{M1}^e)$ ,  $f_2^e(x_{12}^e, x_{22}^e, \dots, x_{M2}^e)$ ,  $f_N^e(x_{1N}^e, x_{2N}^e, \dots, x_{MN}^e)$  um conjunto de N valores experimentais da mesma. Dado um novo conjunto de M variáveis independentes  $(x_1^{se}, x_2^{se}, \dots, x_M^{se})$ , para o qual desejamos determinar o valor correspondente da função,  $f^{se}(x_1^{se}, x_2^{se}, \dots, x_M^{se})$ , este será obtido através de uma

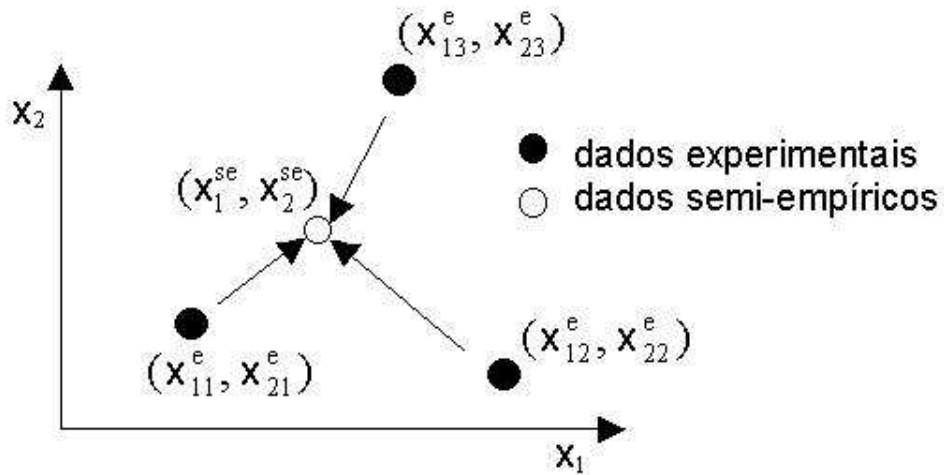


Figura 2.10 - Extrapolação a partir de diferentes pontos experimentais.

combinação linear de valores extrapolados (usando a expansão em série de Taylor de primeira ordem) a partir dos pontos experimentais disponíveis:

$$f^{se} = \sum_{k=1}^N w_k^{se} \left[ f_k^e(x_{1k}^e, x_{2k}^e, \dots, x_{MN}^e) + \sum_{j=1}^M \frac{\partial f_k^m}{\partial x_{jk}} \Big|_{x_{i,k}^e, i \neq j} (x_j^{se} - x_{jk}^e) \right] \quad (2.25)$$

onde  $f_k^m$  é o valor da função não-linear, correspondente ao ponto experimental  $k$ , fornecido por um modelo fenomenológico e  $w_k^{se}$  um fator de ponderação, que é inversamente proporcional à distância entre o ponto semi-empírico a gerar e o ponto experimental, dado por:

$$w_k^{se} = \frac{\left( \sqrt{\sum_{j=1}^M (x_j^{se} - x_{jk}^e)^2} \right)^{-1}}{\sum_{i=1}^N \left( \sqrt{\sum_{j=1}^M (x_j^{se} - x_{ji}^e)^2} \right)^{-1}} \quad (2.26)$$

O conjunto de dados semi-empíricos combina a informação do conjunto de dados experimentais com a tendência prevista por um modelo aproximado,

construído a partir dos fenômenos físico-químicos que ocorrem no sistema (TSEN et al., 1996). Embora as precisões do modelo não sejam quantitativamente acuradas, o modelo captura o gradiente em relação às variáveis do processo, pelo menos, qualitativamente (FONSECA, 1999).

Segundo TSEN et al.(1996), quando os pontos experimentais utilizados na geração de um novo dado estão espalhados, provavelmente é mais apropriado usar apenas os pontos experimentais mais próximos para a interpolação (vizinho mais próximo), mas quando os dados foram todos espaçados em uma região densa, estreita, é importante garantir que todos os pontos experimentais sejam empregados na geração de cada ponto semi-empírico.

MILANIC et al., (1997) apresentaram uma rede neural treinada com dados semi-empíricos com a função de prever a taxa de precipitação das partículas de  $TiO_2$  que ocorre durante o processo industrial de hidrólise. De posse de um modelo semi-empírico foi possível implementar um modelo do tipo híbrido-neural aplicando a metodologia proposta por TSEN et al., (1996) e fazendo uso de um conjunto de dados semi-empíricos.

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

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

Uma simplificação da metodologia apresentada por TSEN et al., (1996) foi proposta por STUART et al., (1997). Nesta nova abordagem, apenas o termo zero da expansão foi levado em consideração, como forma de se evitar o cálculo da derivada na expansão usando a série de Taylor. Um conjunto de 600 dados semi-empíricos, obtidos a partir da metodologia simplificada e do conjunto de dados experimentais, foi gerado para a etapa de treinamento da rede neural híbrida cujo objetivo principal era prever os parâmetros do processo de extração de óleo essencial de matrizes vegetais.

Quando o modelo fenomenológico não é simples o suficiente, esta técnica pode resultar em algumas dificuldades computacionais associadas ao cálculo numérico das derivadas envolvidas. Assim, para certos casos, a geração de dados semi-empíricos pode se dar através da simplificação da equação (2.25), representada pela equação (2.27) (FONSECA, 1999):

$$f^{se} = \sum_{k=1}^N w_k^{se} \left[ f_k^e(x_{1k}^e, x_{2k}^e, \dots, x_{MN}^e) \right] \quad (2.27)$$

Baseada nos modelos propostos por TSEN et al., (1996) e STUART et al., (1997), FONSECA (1999) propôs uma nova abordagem para a geração de dados semi-empíricos. Esta constituiu-se de uma técnica alternativa baseada em erros de modelagem, a qual foi denominada MEM. Esta técnica surgiu com o objetivo de inserir as informações fenomenológicas, sem que fosse necessária a diferenciação numérica.

A utilização do modelo teórico para fornecer parte da informação na geração de dados semi-empíricos através da técnica MEM é feita calculando-se, em cada ponto experimental, a diferença,  $\delta$ , existente entre o valor experimental e aquele fornecido pelo modelo. Esta diferença é multiplicada pelo fator de ponderação  $w_k^{se}$  para levar em conta a distância entre o ponto semi-empírico a gerar e o ponto experimental. A geração de um dado semi-empírico será feita acrescentando-se ao valor teórico, fornecido pelo modelo,

uma determinada correção,  $\delta^{se}$ , que consiste na soma dessas diferenças ponderadas. Matematicamente, a geração de um novo ponto semi-empírico pode ser representada pelas seguintes equações:

$$\delta_k = f_k^m(x_{1k}^e, x_{2k}^e, \dots, x_{Mk}^e) - f_k^e(x_{1k}^e, x_{2k}^e, \dots, x_{Mk}^e) \quad k = 1, \dots, N \quad (2.28)$$

$$\delta^{se} = \sum_{k=1}^N w_k^{se} \cdot \delta_k \quad (2.29)$$

$$f^{se} = f^m(x_1^{se}, x_2^{se}, \dots, x_M^{se}) + \delta^{se} \quad (2.30)$$

A Figura 2.11 apresenta os elementos envolvidos nesta nova abordagem para o caso de uma função de duas variáveis, considerando dois pontos experimentais ( $f_1^e$  e  $f_2^e$ ). Esta técnica de geração de dados semi-empíricos foi aplicada com sucesso por FONSECA (1999) na modelagem híbrido-neural de processos de extração supercrítica, onde foi possível modelar as curvas de extração de óleos essenciais de pimenta-do-reino e alecrim.

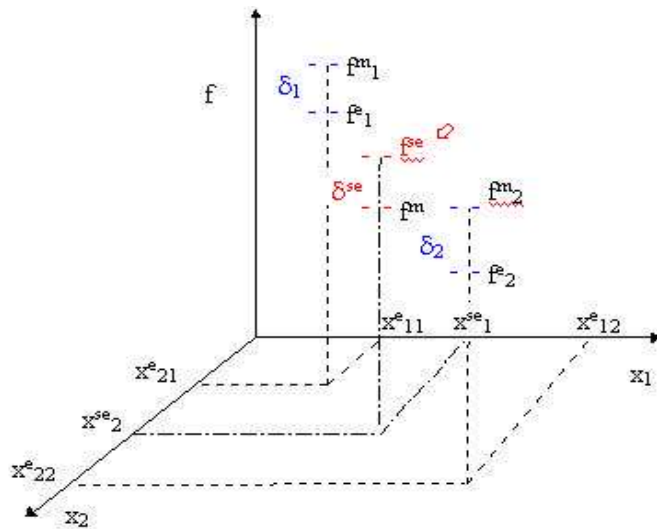


Figura 2.11 - Representação de um dado semi-empírico pela técnica MEM.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos de Separação (LPS) do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa - MG.

#### 3.1. Seleção e Caracterização do Sistema de Trabalho

##### 3.1.1. Preparo dos Sistemas de Fases

Para os experimentos de transferência de massa, foi selecionado o mais adequado SAB para separar as proteínas do soro de queijo de acordo com o trabalho de ZUNIGA (2000). A relação de volumes entre fases próxima da unidade e o maior coeficiente de partição foram os critérios empregados para a escolha da composição do SAB formado por PEG 1500 e fosfato de potássio.

Foram analisados sistemas contendo SAB 18% em peso de PEG 1500, 18% em peso de fosfato de potássio na proporção 1 (monobásico):1,82 (dibásico) e 60% de água, acrescidos de 4% de uma solução composta de soro de queijo *in natura* e concentrado de proteínas do soro (em pó).

Inicialmente, o PEG e o fosfato de potássio foram dissolvidos completamente em água seguida de agitação por 2 horas. Foram então separados em um funil de separação em duas fases: a fase superior rica em PEG (fase polimérica) e a fase inferior rica em sal (fase salina). A fase salina foi acrescida da solução composta de soro de queijo *in natura* e concentrado

protéico em pó. Assim, partindo de um total de 100 g do SAB, foram elaborados 4 sistemas de composição variável em peso na fase salina:

- Sistema 1: foram adicionados 4 g de solução composta de 96,8 % de soro de queijo e 3,2 % de concentrado de soro de queijo (WPC-80%, AMP-8000).
- Sistema 2: foram adicionados 4 g de solução composta de 97,2 % de soro de queijo e 2,8 % de concentrado de soro de queijo com grau de pureza de 90 % (Davisco Foods cedido pelo LASEFI/FEA/UNICAMP - Brasil).
- Sistema 3: foram adicionados 4 g de solução composta de 100 % de soro de queijo *in natura*.
- Sistema 4: foram adicionados 4 g de solução composta de 0,5 % de  $\alpha$ -la, 1,2 % de  $\beta$ -lg, ambas puras (Sigma) e 98,3% de água.

Estes sistemas foram preparados com o objetivo de identificar aquele que apresentasse maior solubilidade das proteínas na fase salina e possibilitasse não só a identificação como também a quantificação das mesmas.

### **3.1.2. Quantificação de $\alpha$ -lactoalbumina e $\beta$ -lactoglobulina nas fases**

As proteínas  $\alpha$ -la e  $\beta$ -lg foram quantificadas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC-Shimadzu, modelo LC-10VP), de acordo com ZUNIGA (2000) e FERREIRA (2001). As condições operacionais do cromatógrafo foram: coluna de fase reversa: CLC ODS-C18 (Shimadzu) de 250 mm por 4,6 mm, coluna de guarda: CLC ODS-C18 (Shimadzu) de 10 mm por 4 mm, fase móvel: (A) acetonitrila, (B) NaCl 0,15 M, pH 2,5, vazão da fase móvel: 1 mL/min, temperatura: 40 °C, detector: feixe de diodos (SPD-M10AVP-Shimadzu), volume de injeção: 20  $\mu$ L e comprimento de onda: 210 nm.

Os reagentes empregados foram de grau analítico, a água foi deionizada e a acetonitrila, de grau cromatográfico. Todas as soluções

utilizadas no equipamento foram preparadas com água deionizada e desgaseificada, tendo sido submetidas à filtração em kitasato com membrana de acetato de celulose com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  (Durapor).

Alíquotas das fases polimérica e salina foram injetadas de forma automática (SIL-10ADVP) e todas as análises foram feitas em duplicata. As amostras da fase salina foram dessalinizadas por meio de uma coluna Sephadex<sup>®</sup> (PD-10) pré-empacotada (Pharmacia Biotech). Para tanto, a coluna foi montada em um suporte adequado e equilibrada com aproximadamente 25 mL de solução tampão (fosfato de potássio 0,01 M e pH 7). Foi adicionado um volume de 2,5 mL da amostra, sendo o eluente descartado. Um volume de 3,5 mL de solução tampão foi adicionado e uma amostra dessalinizada e diluída foi coletada.

#### **3.1.2.1. Curvas de Calibração**

As curvas de calibração para as proteínas  $\alpha$ -la e  $\beta$ -lg foram determinadas usando soluções das proteínas puras em concentrações na faixa de 0,02 mg/mL a 3,0 mg/mL. As soluções de proteínas foram preparadas empregando a fase móvel A (NaCl 0,15M, pH 2,5). O pH da fase móvel foi ajustado utilizando uma solução concentrada de HCl e o coeficiente de determinação para cada curva de calibração foi calculado por meio de análise de regressão linear.

### **3.2. Experimentos de Transferência de Massa**

#### **3.2.1. Extrator Graesser**

O extrator Graesser (QVF – Glastechnik Copm., Alemanha) (Figura 3.1), utilizado nos experimentos, diferente da maioria das colunas de extração

usuais, é operado horizontalmente. É constituído por um corpo cilíndrico de vidro e equipado com um motor de 0,25 kW e 35 compartimentos formados por 37 placas circulares de aço inoxidável. Em cada placa estão fixados seis cestos semicilíndricos de aço inoxidável, parcialmente abertos na direção da mistura (Figura 3.2).



Figura 3.1 - Montagem experimental do Extrator Graesser.

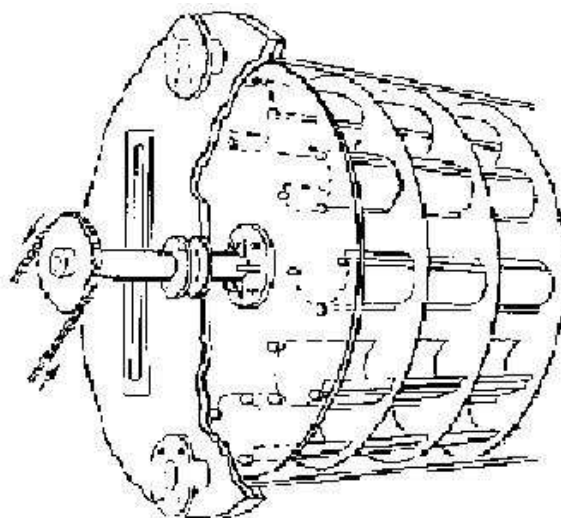


Figura 3.2 – Visualização do corpo interno do Extrator Graesser.

As dimensões do extrator estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dimensões do extrator Graesser utilizado nos experimentos.

<b>Diâmetro</b>	<b>Cm</b>
Interno	10,00
Placa cilíndrica	9,40
Cestos semicilíndricos	2,54
Tubos de entrada e saída	1,30
Eixo do rotor	1,30
<b>Comprimento</b>	<b>Cm</b>
Total	100,00
Região de mistura	92,00
Região de separação	8,00
Espaçamento entre as placas cilíndricas	2,54

As fases, escoando em modo contracorrente, como pode ser visto na Figura 2.4, foram alimentadas pelas extremidades do corpo cilíndrico. A fase rica em sal foi introduzida e retirada na parte inferior pelos lados esquerdo e direito, respectivamente. A fase rica em PEG 1500 foi introduzida e retirada na parte superior pelos lados direito e esquerdo, respectivamente.

O extrator trabalha continuamente descarregando a fase inferior, e se enchendo da fase superior que será levada para a fase de fundo e, ao mesmo tempo descarrega na fase inferior. Portanto, a fase superior é conduzida simultaneamente e da mesma maneira para dentro do líquido inferior, escoando em forma de gotas na direção da interface. O movimento dos líquidos causado por esta circulação na direção da interface é do tipo cascata. A separação das fases ocorre nas duas zonas de separação, localizadas nas extremidades direita e esquerda do corpo cilíndrico (Figura 2.4).

### 3.2.2. Condições Operacionais

Os experimentos de transferência de massa foram realizados partindo dos resultados de ZUNIGA (2000), que investigou a influência de diferentes velocidades de rotação e relações de vazões entre as fases polimérica e salina sobre a distribuição de tempos de residência e o “hold-up” para o sistema formado por 18% em peso PEG 1500 - 18% em peso fosfato de potássio. A Tabela 3.2 mostra as diferentes condições operacionais para os referidos experimentos.

Tabela 3.2 – Condições operacionais do extrator para o estudo da transferência de massa.

Velocidade de Rotação (rpm)	Relação de Vazões $\left( \frac{V_{\text{fase polimérica}}}{V_{\text{fase salina}}} \right)$		
6,6	0,50	0,75	1,00
10,0	0,50	0,75	1,00
12,5	0,50	0,75	1,00

### 3.2.3. Preparação do Sistema

Para os experimentos em processo contínuo no extrator Graesser, foram pesados diretamente 9 kg de PEG 1500, 5,8 kg de fosfato de potássio dibásico, 3,2 kg de monobásico e 30 kg de água, levando a um sistema com pH 7. Os componentes foram agitados durante 2 horas em recipiente de 50 litros. Após a agitação, o sistema permaneceu em repouso durante 12 horas

para decantar e atingir o estado de equilíbrio. Após este intervalo de tempo, as fases foram separadas em dois recipientes de 26 litros. Uma mistura preparada com 1,97 kg de soro de queijo *in natura* (planta piloto da Usina de Beneficiamento Arthur Bernardes) e 30 g de soro de queijo concentrado, foi agitada por 2 horas até completa solubilização do concentrado. Esta solução foi misturada com a fase salina, agitada por 1 hora e alimentada no extrator; a fase polimérica foi introduzida como solvente extrator. A soma dos sistemas totalizou 50 kg. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

### **3.2.3.1. Coleta de Dados no Extrator**

No extrator operado continuamente a interface entre as fases era visível. Os experimentos foram conduzidos até que o estado estacionário fosse atingido, nas condições preestabelecidas de velocidade de rotação e relação de vazões, como observado na Tabela 3.2. As amostras foram coletadas, primeiro da fase salina na entrada do extrator e depois em intervalos de 2 tempos de residência da fase salina, nas saídas das fases polimérica e salina.

As concentrações de  $\alpha$ -la e  $\beta$ -lg nas amostras foram quantificadas através de cromatografia líquida conforme descrito anteriormente.

## **3.3. Simulação da Extração das Proteínas**

### **3.3.1. Determinação dos Parâmetros Físicos**

Nesta etapa foram calculados os parâmetros necessários ao estudo da transferência de massa,  $Nox$  e o número de Peclet para as duas fases ( $Pex$  e  $Pey$ ). Os valores de  $Pex$  e  $Pey$  foram determinados através do modelo da dispersão, que utiliza a distribuição do tempo de residência, tanto para a fase polimérica quanto para fase salina. Os dados usados no cálculo dos tempos de residência foram determinados por ZUNIGA (2000) no mesmo equipamento e nas mesmas condições de operação. A partir dos diferentes valores de  $Pex$  e  $Pey$  estimados por ZUNIGA (2000) e dos dados de transferência de massa, os

valores de Nox foram estimados através de um programa computacional a partir da solução do modelo de MIYAUCHI e VERMEULEN (1963). O referido programa também simulou o perfil de concentração ao longo do extrator da  $\alpha$ -la, que foi selecionada como componente-chave.

Para solucionar as equações diferenciais do modelo da dispersão axial, foi utilizado o método de discretização por diferenças centrais que gera um sistema de equações algébricas não lineares. Este sistema foi resolvido pelo método Gauss-Seidel (GERALD e WHEATLEY, 1984) implementado em um programa computacional em linguagem FORTRAN.

### **3.3.2. Modelagem Utilizando Redes Neurais Artificiais**

#### **3.3.2.1. Geração de Dados Semi-Empíricos**

O conjunto de dados obtidos nos experimentos foi insuficiente para o treinamento, validação e teste de uma rede neural. Assim, houve a necessidade de aumentar o conjunto de dados através da interpolação e extrapolação de dados. Diferentes metodologias para interpolação e extrapolação desses dados foram encontradas na literatura (TSEN et al., 1996, MILANIC et al., 1997, FONSECA, 1999). Os resultados indicaram que estas técnicas, quando utilizadas apropriadamente, podem ser eficientes para a modelagem por redes neurais.

Para utilizar as técnicas de geração de dados semi-empíricos, é necessário estabelecer funções que correlacionem as variáveis independentes com uma variável dependente. Como no presente estudo dispõe-se de 2 variáveis independentes (velocidade de rotação e relação de vazões) e 3 variáveis dependentes (Pex, Pey e Nox), foram ajustados 3 modelos através do software estatístico SAEG (Sistemas para Análises Estatísticas) versão 7.1 (1997).

### 3.3.2.2. Aplicação das Redes Neurais

Um conjunto de 671 dados foi gerado utilizando-se os 9 dados obtidos experimentalmente. Este conjunto gerado foi subdividido em 3 outros, sendo 462 dados para treinamento, 132 dados para validação e 77 dados para teste, no qual estão contidos os 9 dados experimentais. Todos os dados foram normalizados dividindo os valores de cada variável pelo seu maior valor no conjunto de dados.

Redes neurais do tipo *feedforward* utilizando a regra de aprendizagem Quick Propagation (QP) e a função sigmoideal como ativação, foram construídas através de um software simulador de redes neurais. Para redes com uma e duas camadas internas, foram testados o número de nodos em cada camada e diferentes valores para a taxa de aprendizagem, na etapa de treinamento. O erro de validação foi computado após 1000 iterações da rede. Os outros parâmetros da regra de aprendizagem seguiram os valores padrões recomendados pelo programa e a literatura.

O número de camadas internas e o número de nodos em cada camada interna são fatores importantes para que o processo de treinamento da rede seja acurado e eficiente. Não existe uma técnica padrão para determinar a topologia ótima de uma rede. Alguns autores têm empregado a técnica de tentativa e erro, na qual várias arquiteturas distintas de rede são testadas e a que apresenta o menor erro é selecionada. No presente estudo, foi usada a metodologia de superfície de resposta. Para cada rede, dois modelos de superfície de resposta foram ajustados, um para redes com apenas uma camada interna e outro para redes com duas camadas internas. Em ambos os casos, a variável resposta foi o erro quadrado médio obtido na etapa de validação. O modelo quadrático completo foi testado pelo programa computacional para análises estatísticas SAEG.

No caso das redes com duas camadas, a segunda camada interna teve a metade dos nodos da primeira camada interna.

A rede neural com dois nodos na camada de entrada (variáveis independentes), 10 e 5 nodos, respectivamente, na primeira e segunda

camadas intermediárias e três nodos na camada de saída (variáveis dependentes) foi treinada até o erro de validação atingir o seu menor valor.

Após ser treinada e validada, a rede foi analisada através do conjunto de teste, que produziu saídas que foram comparadas com as saídas desejadas. Finalmente, a rede neural foi integralizada e os valores dos pesos foram tomados. Uma forma simples de visualizar as etapas do desenvolvimento de uma rede neural é através da figura abaixo.

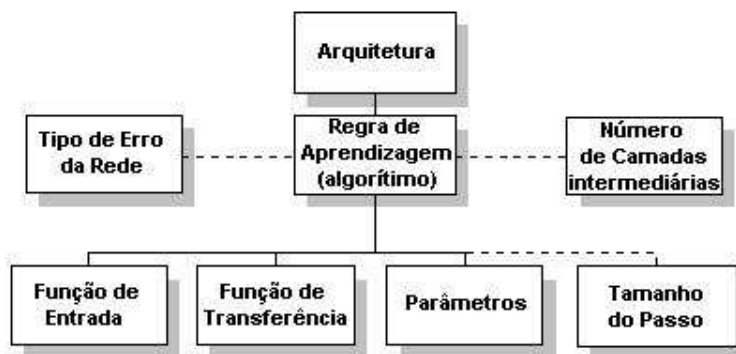


Figura 3.3 - Etapas do procedimento geral para elaborar uma rede neural.

### 3.3.3. Modelagem Híbrida

Um novo programa de computador em linguagem FORTRAN foi desenvolvido para simular o perfil de concentração ao longo da coluna. Foram utilizadas as redes neurais (para estimar os parâmetros a partir dos dados de entrada) e as equações 2.7 e 2.8, sujeitas às condições de contorno descritas pelas equações 2.16 a 2.19.

Por meio dos valores dos pesos da rede, dos limiares internos e da função de transferência sigmoidal, foi possível representar matematicamente a rede e calcular as saídas da mesma a partir dos dados de entrada. Os parâmetros estimados pela rede neural foram implementados no modelo da dispersão de MIYAUCHI e VERMEULEN (1963) que, pelo algoritmo de iteração de Gauss-Seidel, simulou o perfil de concentração ao longo do extrator.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo se destina à apresentação e discussão dos resultados experimentais e da modelagem híbrido-neural do processo de extração das proteínas do soro de queijo utilizando SABs.

Será mostrado como a modelagem híbrido-neural pode ser considerada uma ferramenta útil na representação e predição do comportamento de processos complexos como a extração líquido-líquido.

### 4.1. Transferência de Massa

A primeira parte deste trabalho consistiu em obter os dados experimentais de transferência de massa, da composição do SAB que possibilitasse a maior separação entre as proteínas e das condições de operação do extrator Graesser (velocidade de rotação e as vazões das fases). Os resultados experimentais de um determinado fenômeno são importantes para o estudo e a avaliação de uma nova técnica de modelagem que procura simular o mesmo fenômeno. Para a modelagem do processo de extração também foram utilizados os coeficientes de partição das proteínas entre as fases e os valores de  $P_{ex}$  e  $P_{ey}$  obtidos por ZUNIGA (2000) nos testes de caracterização hidrodinâmica no extrator Graesser.

#### 4.1.1. Seleção do Sistema de Trabalho

A partir dos resultados experimentais obtidos por ZUNIGA (2000), nos quais foi observada a influência de diferentes massas moleculares de PEG e o teor de fosfato de potássio sobre a relação de volumes entre as fases e sobre o valor do coeficiente de partição das proteínas, foi adotado para os experimentos de transferência de massa o sistema de trabalho (18% em peso de PEG - 18% em peso de fosfato de potássio). A seleção deste sistema foi feita com base no maior valor do coeficiente de partição da  $\alpha$ -la, pois levou a uma separação da  $\alpha$ -la e  $\beta$ -lg em maior proporção.

#### 4.1.2. Caracterização Hidrodinâmica do Extrator Graesser

Os dados experimentais para caracterizar a hidrodinâmica do extrator Graesser foram determinados por ZUNIGA (2000), baseando-se nas avaliações da distribuição dos tempos de residência e medidas de “*hold up*” sob as condições de operação apresentadas na Tabela 3.2. O autor concluiu que o modelo de dispersão aberto (equação 4.1) descrito por LEVENSPIEL (1992) foi o que representou melhor a distribuição de tempo de residência para o sistema sob estudo.

$$E_{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta\left(\frac{1}{Pe}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta\left(\frac{1}{Pe}\right)}\right] \quad (4.1)$$

em que:  $E_{\theta}$  é a função resposta;  $\theta$  é o tempo adimensional; e  $Pe$  é o número de Peclet.

Uma discussão detalhada sobre a influência da velocidade de rotação e a relação de vazões sobre o coeficiente de dispersão axial pode ser encontrada em ZUNIGA (2000).

### 4.1.3. Determinação da Concentração de $\alpha$ -lactoalbumina e $\beta$ -lactoglobulina

Para os estudos de transferência de massa foi necessário definir um método analítico adequado para quantificar as concentrações das proteínas nas fases. O método utilizado foi desenvolvido por ZUNIGA (2000) e FERREIRA (2001).

A Figura 4.1 mostra um cromatograma para uma amostra de soro de queijo, evidenciando a boa resolução da técnica.

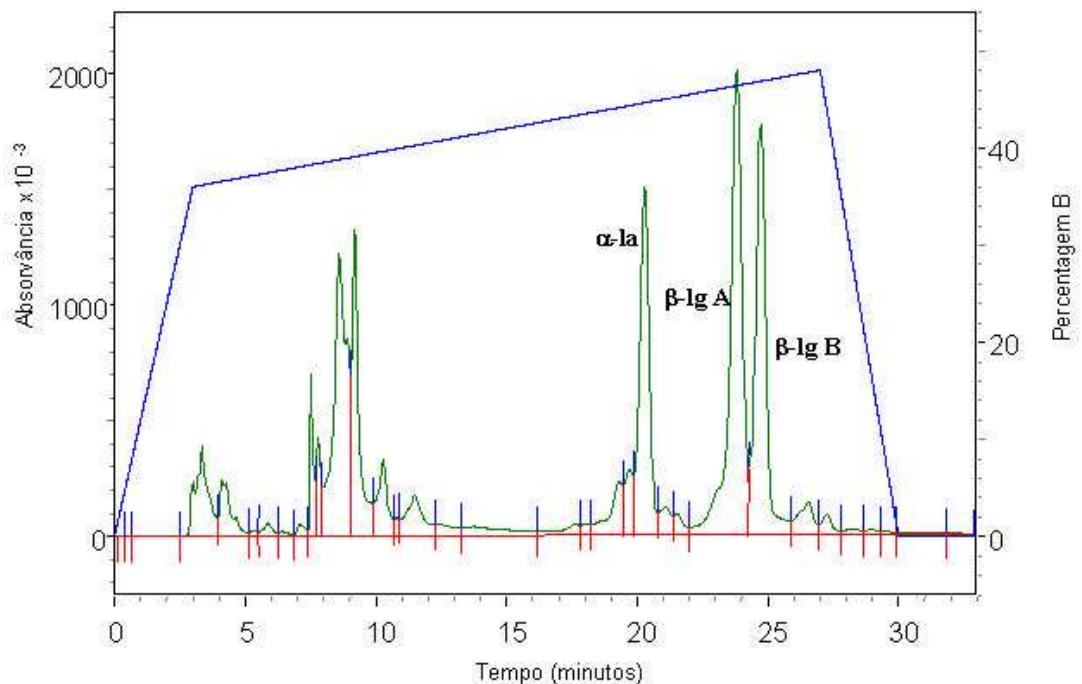


Figura 4.1 - Cromatograma do soro de queijo *in natura*.

### 4.1.4. Experimentos no Extrator

Foram realizados testes experimentais para determinar as condições de extração favoráveis à quantificação das proteínas em ambas as fases. Os sistemas pré-selecionados foram aqueles contendo 18% em peso de PEG 1500, 18% em peso de fosfato de potássio e solução aquosa composta por diferentes proporções de soro *in natura* e concentrado protéico. Notou-se que a

gordura contida no soro *in natura* e as partículas do concentrado em pó que permaneceram insolúveis na fase salina, levaram a formação de uma camada sólida entre as duas fases no processo de extração, dificultando a transferência de massa.

Testes realizados no laboratório da usina de beneficiamento de leite da Fundação Arthur Bernardes mostraram um percentual médio de gordura de 3,3% no soro *in natura*. Os testes em bancada revelaram que o sistema composto de PEG 18% (em peso), fosfato de potássio 18% (em peso), água 60% (em peso), soro *in natura* 3,94% (em peso) e concentrado protéico 0,06% (em peso) foi o mais adequado para a operação em estudo.

#### **4.1.4.1. Separação Contínua das Proteínas do Soro de Queijo**

Os experimentos foram realizados em duplicata para cada uma das condições diferentes (Tabela 3.2) em que o equipamento foi operado. Como os experimentos foram conduzidos em dias diferentes e dessa forma o soro *in natura* utilizado também foi coletado em dias diferentes, os experimentos não partiram da mesma concentração inicial de proteínas.

COIMBRA (1995) trabalhou com um sistema muito semelhante (14% em peso PEG 1550 e 18% em peso de fosfato de potássio) e testou as duas direções de transferência, tanto a da fase polimérica para a fase salina (topo para fundo) quanto a da fase salina para a fase polimérica (fundo para topo). A autora utilizou um filtro-prensa para filtrar os sistemas e verificou a impossibilidade da transferência para o fundo, pelo fato da maior parte da  $\alpha$ -la, presente na solução formada por soro e fase rica em PEG, ficar retida na torta da filtração. Também verificou a ocorrência de separação de fases no permeado. Por esse motivo todos os experimentos foram feitos com a direção de transferência de solutos da fase salina para a fase polimérica.

A Figura 4.2 mostra a permanência da  $\beta$ -lg na fase salina para as 3 velocidades de rotação e as 3 relações de vazão analisadas. Para as relações de vazão 0,75 e 0,5 nota-se uma independência entre a velocidade de rotação

no intervalo de 6,6 a 10 rpm na extração da  $\beta$ -lg. COIMBRA (1995) verificou a mesma independência da velocidade de rotação na extração da  $\beta$ -lg em um intervalo de 3 a 9 rpm, onde seus experimentos partiram de concentrações iguais na entrada da fase salina. Observa-se, ainda, que acima de 10 rpm um comportamento diferente pode ser observado, onde para a relação de vazão de 0,75 ocorre uma diminuição na extração da proteína, e para a relação de vazão de 0,5 se verifica um leve aumento. Para a relação de vazão 1 nota-se uma leve tendência de aumento da extração na faixa de velocidade de rotação estudada.

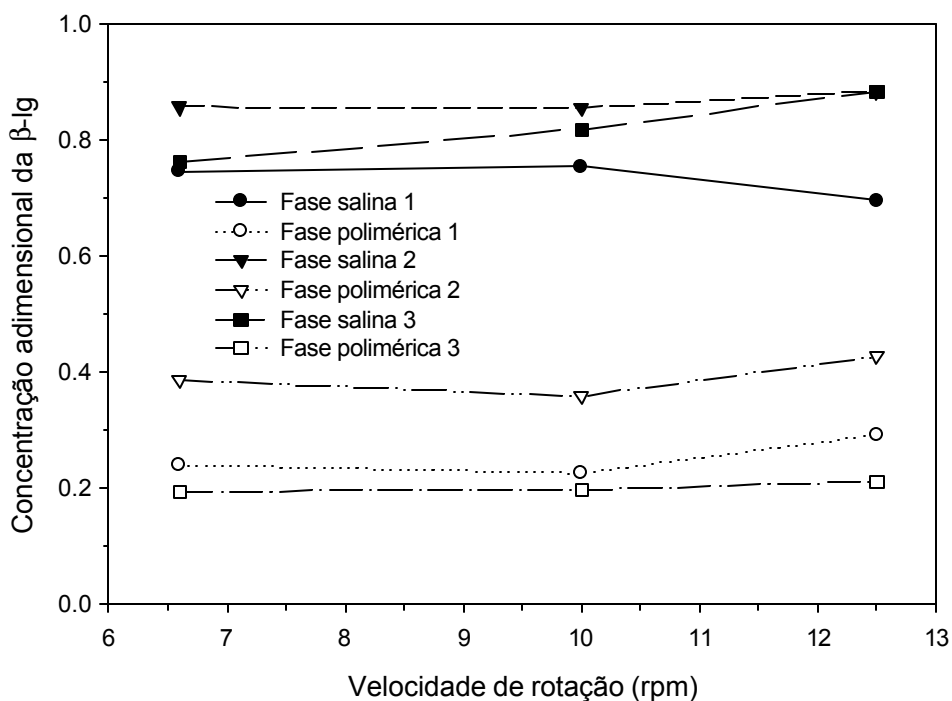


Figura 4.2 - Concentração adimensional de  $\beta$ -lg nas saídas das fases. Parâmetro: relação de vazão entre a fase polimérica e salina.  
 1:  $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$  e  $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ .  
 2:  $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$   $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 40\text{ mL/min}$ .  
 3:  $Vazão_{(fase\ salina)} = 60\text{ mL/min}$   $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$ .

Durante os experimentos de transferência de massa houve um certo grau de dificuldade para se manter a interface entre as duas fases na região de separação. Foi constatado que quanto maior a velocidade de rotação, maior

era a dificuldade para controlar a interface. Através da quantificação das proteínas na saída das fases do extrator e dos experimentos em bancada, permitiu o tratamento da  $\alpha$ -la como o componente que se transfere da fase salina para a polimérica, e a  $\beta$ -lg que permanece em grande quantidade na fase salina.

Através do conjunto de dados experimentais, duas relações de fases foram empregadas para mostrar o efeito do aumento da relação entre PEG e fosfato de potássio sobre a transferência da  $\alpha$ -la. Como pode ser observado na Figura 4.3, com a razão de vazões entre PEG e fosfato de potássio menor que 1, tem-se um maior enriquecimento da  $\alpha$ -la na fase polimérica.

O aumento da velocidade de rotação leva a um pequeno aumento da concentração da  $\alpha$ -la na fase salina, o que não é desejado para o processo. Adicionalmente, segundo COIMBRA (1995), altas rotações podem levar à desnaturação da proteína. É importante notar a existência de uma significativa extração de  $\alpha$ -la na fase superior, fazendo desta técnica uma ferramenta adequada para a separação das proteínas do soro.

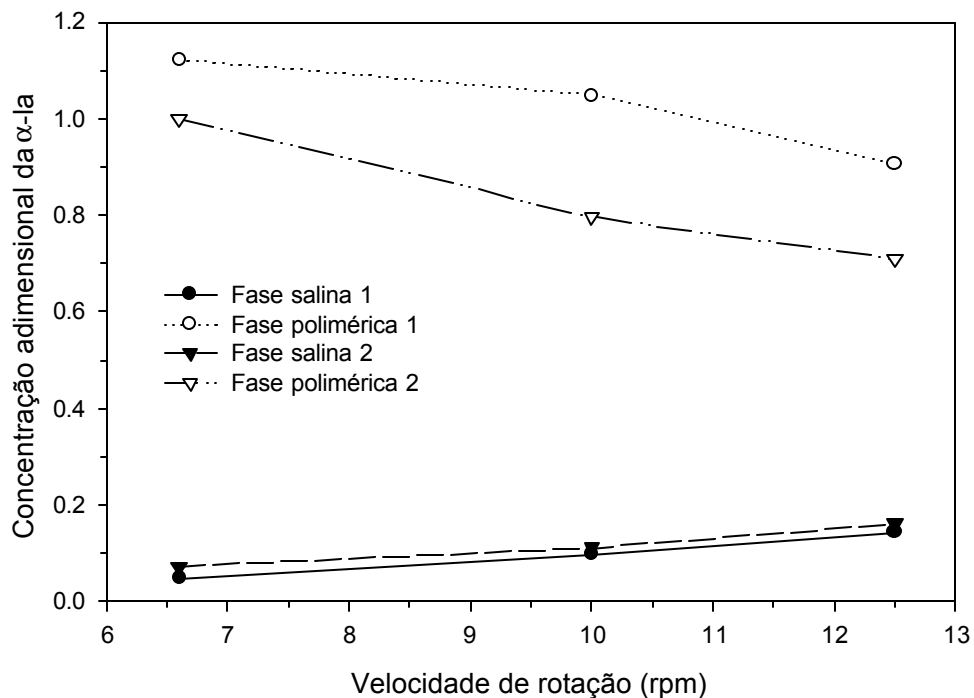


Figura 4.3 - Concentração adimensional da  $\alpha$ -la nas saídas das fases.  
 Parâmetro: relação de vazão entre a fase polimérica e salina.  
 1:  $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$  e  $Vazão_{(fase\ salina)} = 80\text{ mL/min}$ .  
 2:  $Vazão_{(fase\ polimérica)} = 60\text{ mL/min}$  e  $Vazão_{(fase\ salina)} = 60\text{ mL/min}$ .

#### 4.1.4.2. Influência da Mistura Axial na Transferência de Massa

A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos por ZUNIGA (2000) relativos à dependência do valor de Peclet na fase salina com o aumento da velocidade de rotação do extrator. Observa-se que maiores velocidades de rotação levaram a um aumento do grau de mistura axial, expresso por menores valores de Peclet, para vazões constantes. A mesma tendência foi verificada para a fase rica em PEG. Assim, maiores velocidades de rotação levaram a um maior grau de turbulência do sistema, aumentando os valores do coeficiente de dispersão axial.

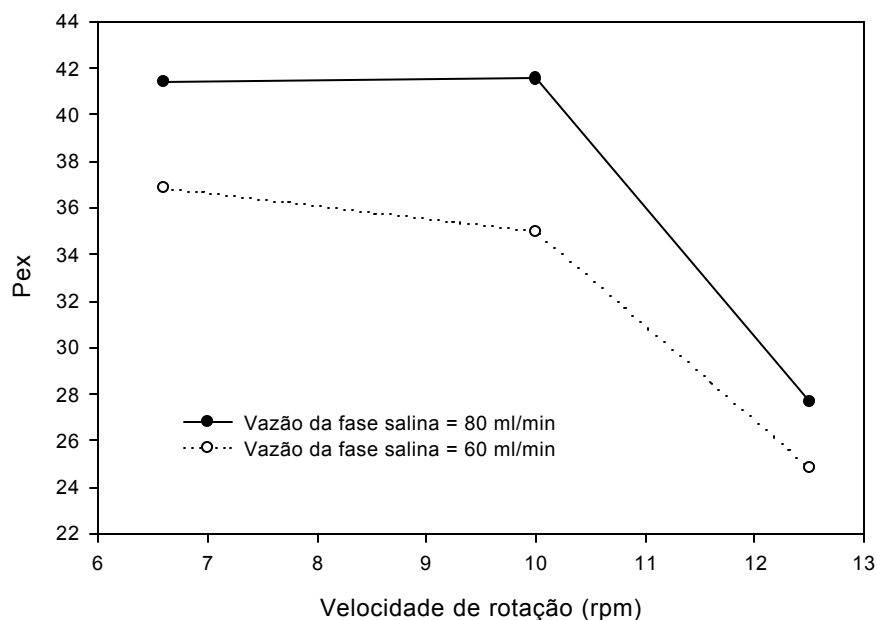


Figura 4.4 - Influência da velocidade de rotação sobre o valor de Peclet na fase

salina (Vazão da fase polimérica = 60 mL/min) (Fonte: ZUNIGA, 2000).

A Figura 4.5 mostra o mesmo comportamento para a fase polimérica, ou seja, a vazão da fase polimérica influencia o número de Peclet. Quanto maior a velocidade de rotação menor o valor de Peclet e maior o efeito da mistura axial na fase polimérica.

Foi constatado também que os valores de Peclet para a fase rica em sal são levemente maiores do que para a fase polimérica. O número de Peclet variou, para a fase salina, de 24,82 a 56,59 e, para a fase polimérica, de 26,03 a 35,93. ZUNIGA (2000) encontrou resultados semelhantes aos obtidos por COIMBRA (1995).

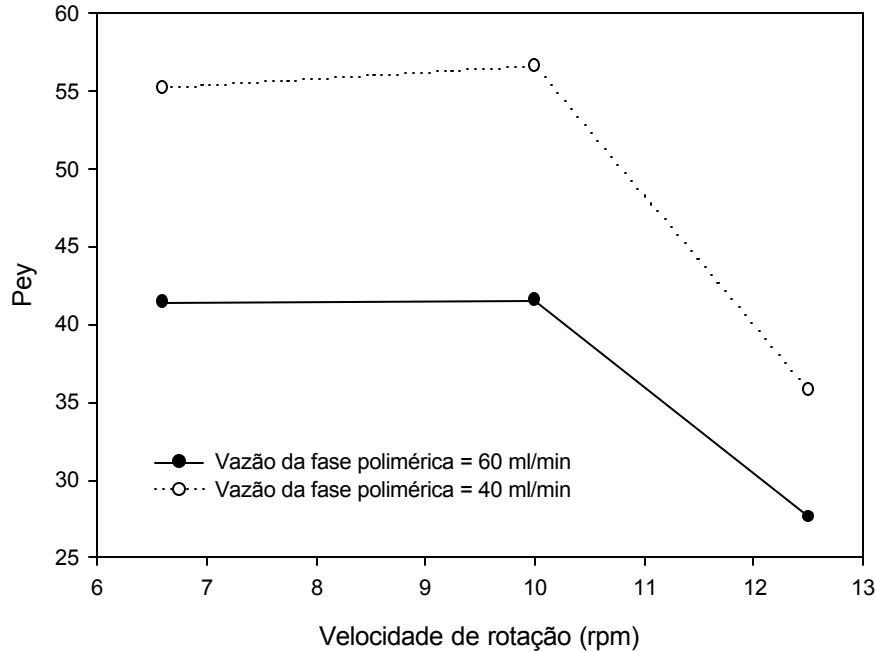


Figura 4.5 - Influência da velocidade de rotação sobre o valor de Peclet na fase polimérica (Vazão da fase salina = 80 mL/min). (Fonte: ZUNIGA, 2000).

Durante os experimentos de transferência de massa, foi observado que as fases se dispersam uma na outra provocando a queda e ascensão das gotas em direções opostas. Portanto, pode-se supor que sejam duas fases contínuas se dispersando mutuamente. Segundo COIMBRA (1995), a suavidade da mistura evita a formação de emulsões, comuns em sistemas com baixa tensão interfacial e pequena diferença de densidade, que retardariam e dificultariam a separação das fases.

Com base nos resultados obtidos através dos experimentos de transferência de massa e por ZUNIGA (2000), é recomendável a operação do extrator em baixas velocidades de rotação e com baixas relações entre PEG e fosfato de potássio, o que garantirá a boa separação das proteínas. É importante enfatizar que das condições estudadas, a extração de  $\alpha$ -la foi satisfatória em 6,6 rpm e na relação PEG e fosfato de potássio de 0,75.

#### 4.1.5. Cálculo do Número de Unidades de Transferência

Para o cálculo do NTU foi utilizado o modelo da dispersão axial de MIYAUCHI e VERMEULEN (1963), os dados com os valores de Peclet e as concentrações das proteínas determinadas para ambas as fases, nas saídas e entradas do extrator, para as condições estudadas.

A solução numérica do modelo da dispersão axial (equações 2.7 e 2.8), juntamente com as condições de contorno (equações 2.16 a 2.19), foi obtida através da discretização das equações diferenciais empregando-se o método de diferenças centrais. O sistema de equações algébricas resultantes é dado pelas equações 4.2 a 4.7.

Para  $j = 1$

$$X(1) = \frac{(X(2) \cdot (AX + CX) + AX \cdot 2 \cdot Z \cdot Pex + DX \cdot Y(1))}{(AX \cdot 2 \cdot Z \cdot Pex + BX)} \quad (4.2)$$

$$Y(1) = \frac{((AY + CY) \cdot Y(2) + DY \cdot X(1))}{BY} \quad (4.3)$$

Para  $1 < j < M$

$$X(j) = \frac{(AX \cdot X(j-1) + CX \cdot X(j+1) + DX \cdot Y(j))}{BX} \quad (4.4)$$

$$Y(j) = \frac{(AY \cdot Y(j+1) + CY \cdot Y(j-1) + DY \cdot X(j))}{BY} \quad (4.5)$$

Para  $j = M$

$$X(M) = \frac{((AX + CX) \cdot X(M-1) + DX \cdot Y(M))}{BX} \quad (4.6)$$

$$Y(M) = \frac{((AY + CY) \cdot Y(M-1) + 2 \cdot Z \cdot Pey \cdot AY \cdot CY1/CX0 + DY \cdot X(M))}{(BY + AY \cdot 2 \cdot Z \cdot Pey)} \quad (4.7)$$

em que, para a fase salina (x):

$$AX = 2.0 + Z \cdot Pex$$

$$BX = 4.0 + 2.0 \cdot (Z^2) \cdot Nox \cdot Pex$$

$$CX = 2.0 - Z \cdot Pex$$

$$DX = 2.0 \cdot (Z^2) \cdot Nox \cdot Pex \cdot k$$

e para a fase polimérica (y):

$$AY = 2.0 + Z \cdot Pey$$

$$BY = 4.0 + 2.0 \cdot (Z^2) \cdot Noy \cdot Pey \cdot k$$

$$CY = 2.0 - Z \cdot Pey$$

$$DY = 2.0 \cdot (Z^2) \cdot Noy \cdot Pey$$

Foi utilizado o método de Gauss-Seidel para solução do sistema de equações, enquanto que para a determinação do valor de Nox foi usado o método de programação quadrática sucessiva. A partir de 400 nodos na malha e estabelecendo-se um valor máximo de  $1 \times 10^{-6}$  para a soma do erro total, o valor de Nox foi determinado com sucesso.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram o perfil de concentração da  $\alpha$ -la, escolhida como componente chave nas fases salina e polimérica em relação ao comprimento adimensional da coluna (Z). Estas figuras representam apenas 2 das 9 diferentes combinações testadas através do modelo. Nota-se que a concentração adimensional na saída da fase polimérica é maior que 1, e na Figura 4.7 não acontece o mesmo efeito. Isto deve-se ao fato da vazão da fase salina ser maior que a da fase polimérica para o primeiro caso. Como a  $\alpha$ -la é transferida da fase salina para a fase polimérica e esta por sua vez está em menor volume no equipamento, ao final desta fase sua concentração de proteína será superior a da entrada da fase salina. Na Figura 4.7, como o volume das fases são iguais, a concentração protéica final da fase polimérica é

um pouco menor que 1, onde pode-se confirmar que a maior parte foi transferida para a fase polimérica. Através das Figuras 4.6 e 4.7 pode-se observar ainda um salto da concentração de entrada na fase salina, isto acontece devido às condições de contorno assumidas para solução do modelo.

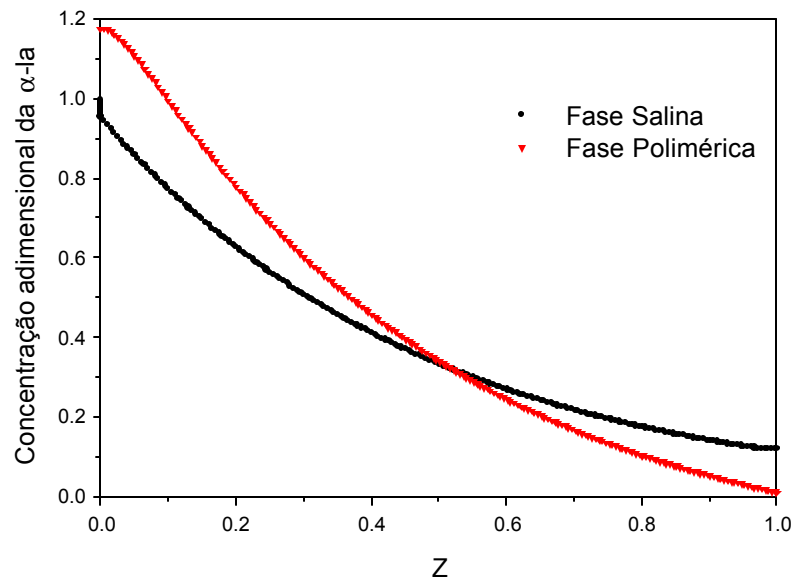


Figura 4.6 - Perfil de concentração adimensional da  $\alpha$ -la para a velocidade de rotação = 6,6 rpm. Vazão<sub>(fase salina)</sub> = 80 mL/min, Vazão<sub>(fase polimérica)</sub> = 60 mL/min.

Os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais, utilizados na simulação, estão representados na Tabela 4.1, e também foram empregados para testar o desempenho da rede neural. As técnicas de geração de dados semi-empíricos também utilizaram os dados experimentais para aumentar o conjunto de dados, possibilitando o treinamento e validação da rede neural.

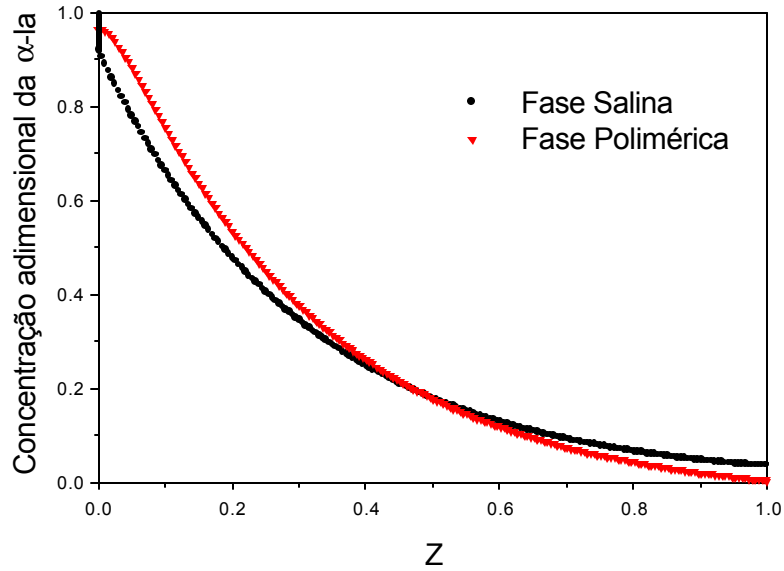


Figura 4.7 - Perfil de concentração adimensional da  $\alpha$ -la para a velocidade de rotação = 6,6 rpm.  $Vaz\tilde{a}o_{(fase\ salina)} = 60\text{ mL/min}$ ,  $Vaz\tilde{a}o_{(fase\ polim\acute{e}rica)} = 60\text{ mL/min}$ .

Tabela 4.1 - Valores de Peclet e número de unidades de transferência estimados a partir dos dados experimentais de caracterização hidrodinâmica e transferência de massa para o extrator Graesser.

Velocidade de rotação (rpm)	Vazão (mL/min)		Pex	Pey	Nox	Noy
	Fase Salina	Fase Polimérica				
6,6	80	40	55,19	26,03	1,78	3,56
	80	60	41,43	32,18	2,34	3,12
	60	60	36,84	35,93	3,76	3,76
10	80	40	56,59	32,14	1,28	2,57
	80	60	41,54	32,27	1,91	2,55
	60	60	34,97	34,45	2,01	2,01
12,5	80	40	35,74	33,95	0,74	1,47
	80	60	27,64	27,63	1,18	1,58
	60	60	24,82	30,11	1,62	1,62

## 4.2. Geração do Dados Semi-Empíricos

Uma desvantagem apresentada pelas redes neurais refere-se a enorme quantidade de informações requerida para um ajuste eficiente dos parâmetros. Embora este problema seja reduzido no caso da modelagem híbrido-neural, algumas dificuldades práticas ainda podem surgir.

Três técnicas distintas, baseadas em diferentes princípios, foram descritas anteriormente, e podem ser empregadas para solucionar o problema do número reduzido de dados experimentais disponíveis. A escolha entre uma ou outra depende da qualidade e informações disponíveis, e os melhores resultados foram analisados junto com os dados experimentais. Assim, foram empregadas funções relacionando as duas variáveis independentes, velocidade de rotação ( $V$ ) e relação de vazão entre as fases ( $R$ ), com cada uma das variáveis dependentes ( $P_{ex}$ ,  $P_{ey}$ ,  $Nox$ ). O objetivo foi avaliar cada uma das técnicas no sentido de se gerar “conhecimento” que facilitasse a escolha da mais apropriada.

Através dos dados da Tabela 4.1, procurou-se estabelecer modelos para cada uma das variáveis  $P_{ex}$ ,  $P_{ey}$  e  $Nox$ . Através de análises estatísticas foram verificados 8 diferentes modelos de regressão para três variáveis, sendo uma dependente e duas independentes. Os critérios utilizados na escolha destes modelos foram: a) verificar se o modelo é significativo pelo teste  $F$  em um nível menor que 5%; b) aplicar o teste  $t$  de *student* (análise dos parâmetros associados aos termos de maior grau) com uma probabilidade menor que 5%; c) calcular o coeficiente de determinação  $R^2$  e escolher o modelo com o maior coeficiente.

A equação 4.8 apresenta o modelo para Peclet na fase salina. A Tabela 4.2 apresenta as análises estatísticas efetuadas pelo teste de  $t$  de *student*. Verificou-se que todos os parâmetros foram significativos ( $p < 0,05$ ). Nota-se na Figura 4.8 que os erros não foram tendenciosos, sendo os resíduos distribuídos aleatoriamente.

$$P_{ex} = 26,2079 - 128,7075 \cdot V^3 + 102,0328 \cdot V^4 + 7,2290 \cdot R - 0,0347 \cdot R^3 \quad (4.8)$$

Tabela 4.2 – Análise de Variância, teste de  $t$  e  $R^2$  para o modelo descrito pela equação 4.8.

<b>Análise de variância</b>					
<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regressão	4	912,4684	228,1171	28,9667	0,0033
Resíduo	4	31,5006	7,8752		
Total	8	943,9691	117,9961		
<b>Teste t</b>					
	<b>Coefficiente</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>T</b>	<b>P</b>	
A	26,2079				
B	-128,7075	34,2700	-3,7557	0,0198	
C	102,0328	31,4490	3,2444	0,0315	
D	7,2290	2,2727	3,1809	0,0335	
E	-0,0347	0,0081	-4,3043	0,0126	
$R^2 = 0,96$					

É importante que estes modelos utilizados nas técnicas para a geração de novos dados representem bem o comportamento dos dados experimentais, e não ajustem os dados simplesmente sem demonstrar sua tendência real.

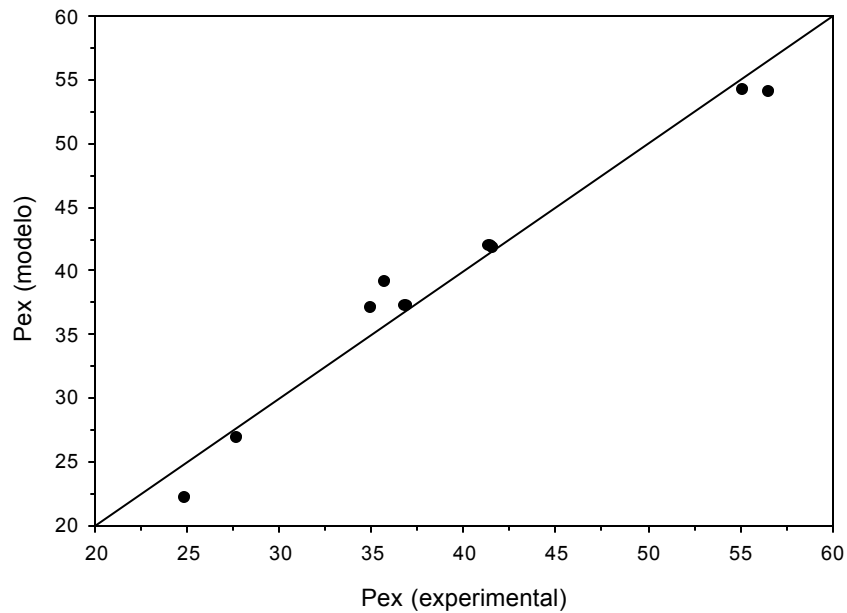


Figura 4.8 – Comparação entre o número de Peclet experimental na fase x e o calculado através do modelo da regressão (equação 4.8).

A equação 4.9 apresenta o modelo para o valor de Peclet na fase polimérica, e as análises estatísticas relacionadas estão descritas na Tabela 4.3. Na Figura 4.9 são comparados os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo (equação 4.9). Os erros também não foram tendenciosos, e os resíduos estão distribuídos aleatoriamente.

$$P_{ex} = 5,2075 + 18,1382 \cdot V^{2,2} + 3,3973 \cdot R - 0,1422 \cdot V \cdot R^{2,2} \quad (4.9)$$

Tabela 4.3 - Análise de Variância, teste t e  $R^2$  para o modelo descrito pela equação 4.9.

Análise de variância					
FV	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	3	71,5405	23,8468	10,9017	0,0124
Resíduo	5	10,9372	2,1874		
Total	8	82,4777	10,3097		
Teste t					
	Coefficiente	Erro Padrão	T	P	
A	5,2075				
B	18,1382	3,1894	5,6870	0,0023	
C	3,3973	0,7105	4,7812	0,0050	
D	-0,1422	0,0277	-5,1430	0,0036	
$R^2 = 0,87$					

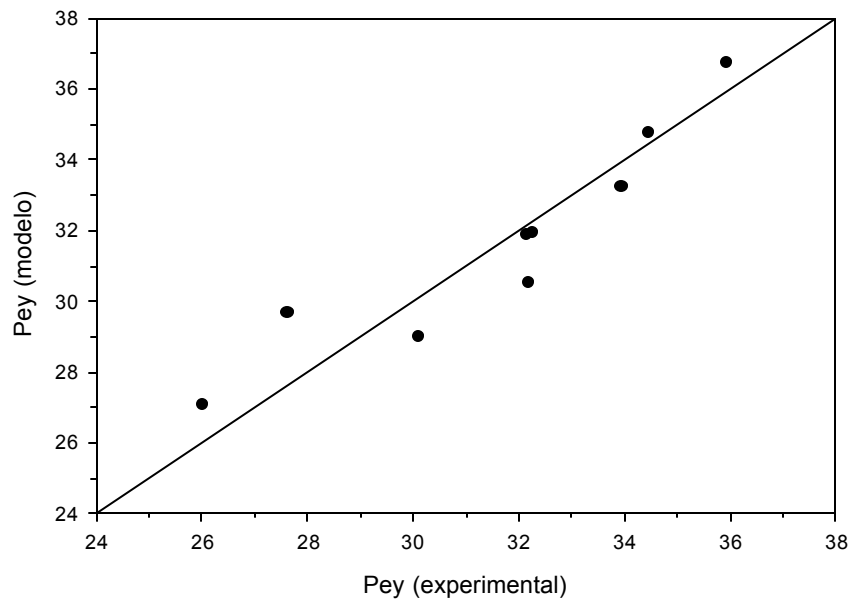


Figura 4.9 - Comparação entre o número de Peclet experimental na fase y e o calculado através do modelo da regressão (equação 4.9).

A equação 4.10 representa o modelo para o valor do número de unidades de transferência na fase salina ( $N_{ox}$ ). A Tabela 4.4 apresenta as análises estatísticas para a regressão da equação 4.10. Por meio da

Figura 4.10, é feita a comparação dos valores de Nox obtidos através dos experimentos de transferência de massa e o modelo da dispersão axial, com os valores obtidos pelo modelo da regressão. Os erros também não foram tendenciosos, sendo os resíduos distribuídos aleatoriamente.

$$Nox = 1,2473 + 9,0067 \cdot V^{1,2} - 3,1605 \cdot V \cdot R^{0,4} \quad (4.10)$$

Tabela 4.4 – Análise de Variância, teste t e R<sup>2</sup> para o modelo descrito pela equação 4.10.

Análise de variância					
FV	GL	SQ	QM	F	P
Regressão	2	5,6987	2,8493	60,3818	0,0001
Residual	6	0,2831	0,0472		
Total	8	5,9818	0,7477		
Teste t					
	Coeficiente	Erro Padrão	T	P	
A	1,2473				
B	9,0067	0,8541	10,5452	<0,0001	
D	-3,1605	0,3645	-8,6698	0,0001	
R <sup>2</sup> = 0,95					

A partir dos modelos ajustados para cada uma das variáveis independentes e com o uso dos dados experimentais (Tabela 4.1) foram testadas as várias técnicas para geração dos dados semi-empíricos. A velocidade de rotação variou em uma faixa de 6,1 a 13 rpm para cada uma das 3 relações de vazões utilizadas nos experimentos de transferência de massa.

Como forma de comparar os resultados apresentados pelas diferentes técnicas, estabeleceu-se um índice de desempenho (R1) como definido por FONSECA (1999):

$$R1 = \frac{1}{ndse} \sum_{i=1}^{ndse} (Y^m - Y^{se})^2 \quad (4.11)$$

em que  $n_{dse}$  é o número de dados semi-empíricos,  $Y^m$  é o valor obtido pelo modelo e  $Y^{se}$  o valor semi-empírico gerado.

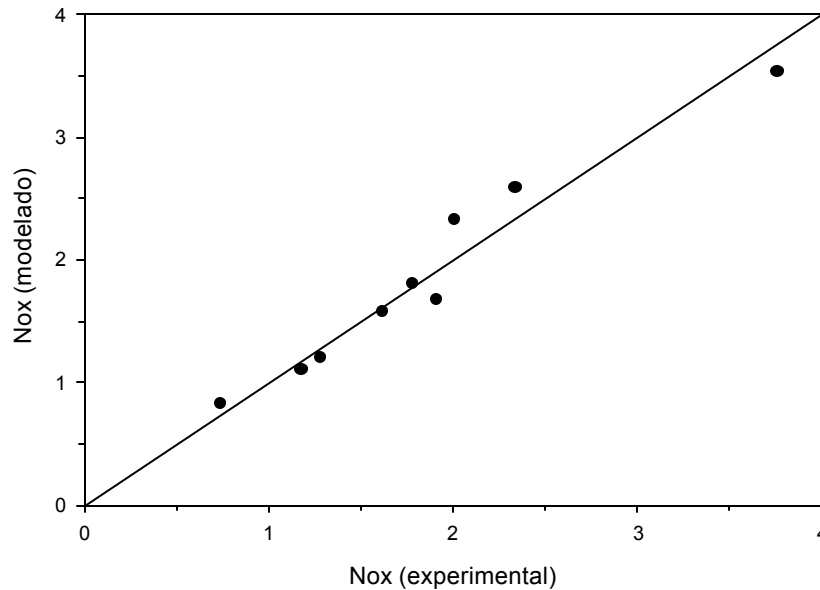


Figura 4.10 - Comparação entre o Nox experimental e o calculado através do modelo da regressão (equação 4.10).

Os dados gerados a partir da técnica desenvolvida por TSEN (1996) (expansão em série de Taylor de primeira ordem) serão aqui denominados GDSE1 e, pela técnica descrita por STUART et al. (1997) (expansão em série de Taylor de ordem zero), GDSE2. Para a técnica proposta por FONSECA (1999) (baseada em erros de modelagem), os dados serão denominados por GDSE3. Os resultados obtidos com o uso das diferentes técnicas encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Desempenho R1 (equação 4.11) apresentado pelas diferentes técnicas analisadas.

$\left(\frac{V_{\text{fase polimérica}}}{V_{\text{fase salina}}}\right)$	Parâmetros	GDSE1	GDSE2	GDSE3
0,50	Pex	5,75	117,97	0,159
	Pey	2,61	4,13	0,0079
	Nox	0,135	0,250	0,00051
0,75	Pex	1,98	7,65	0,00687
	Pey	0,104	0,512	0,0333
	Nox	0,0695	0,0235	0,0042
1,00	Pex	59,52	28,66	0,145
	Pey	1,80	10,83	0,0048
	Nox	0,0792	0,424	0,00078

Analisando os índices acima, nota-se a superioridade da técnica GDSE3. A influência da função multivariável na geração dos dados semi-empíricos contribui para a qualidade dos dados gerados segundo a técnica GDSE3. FOSECA (1999) analisou as três técnicas utilizando dados de duas regiões distintas, uma linear e outra não linear e concluiu que, as técnicas GDSE1 e GDSE2 não são indicadas em regiões não-lineares com poucos dados representativos. Ao se fazer uso destas duas técnicas, todos os pontos experimentais poderão ser utilizados na geração de um dado semi-empírico, desde que a região a ser estendida seja aproximadamente linear.

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam os valores de Pex, Pey e Nox em função da velocidade de rotação, a partir dos dados semi-empíricos gerados pelas três técnicas utilizadas. Pode-se comprovar a superioridade da técnica GDSE3 e visualizar onde as outras metodologias apresentam falhas, levando a aumentos no índice R1. A forma de visualização dos resultados foi estabelecida por meio de gráficos feitos no plano velocidade de rotação e valor de cada parâmetro com cortes na relação de vazões.

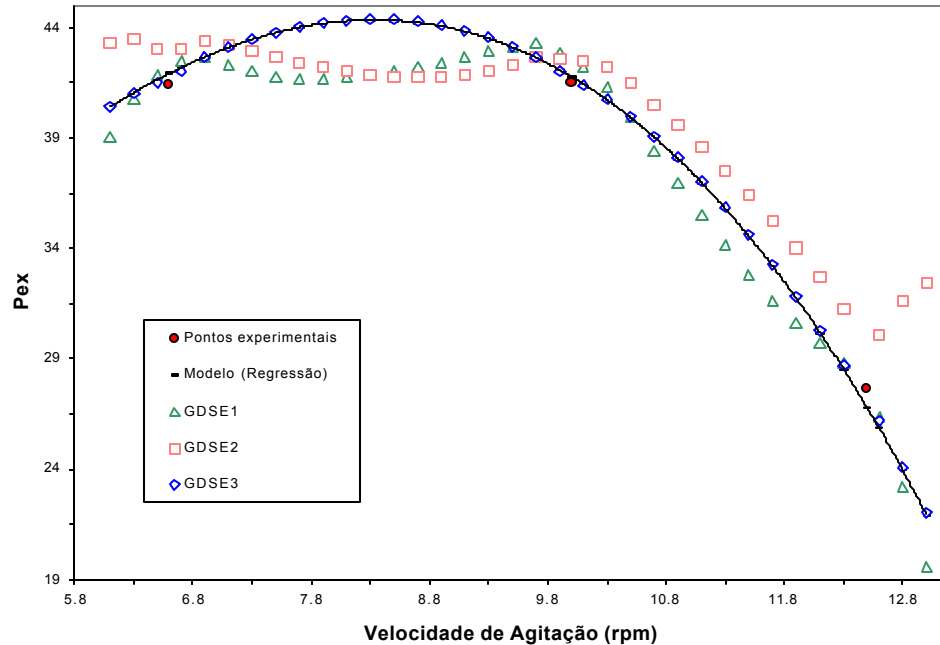


Figura 4.11 - Valores de Pex estimados pelas técnicas aplicadas, utilizando os 9 pontos experimentais e a equação 4.8 para uma relação de vazão de 0,75.

Verifica-se na Figura 4.11 a superioridade da técnica GDSE3 observando que as outras duas técnicas apresentam erros maiores. A técnica GDSE1, entretanto, também é adequada no acompanhamento dos pontos experimentais, mas não descreve bem a função, que mostra a tendência dos três pontos experimentais.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 pode-se notar que, para os valores de  $P_{ey}$  e  $Nox$ , as técnicas GDSE1 e GDSE2 se aproximam dos dados experimentais nas regiões próximas a eles, mas em regiões mais afastadas dos dados experimentais a diferença em relação ao modelo ajustado é muito grande. Para a técnica GDSE3 ocorre a mesma aproximação nas regiões próximas aos dados experimentais e uma grande uniformidade com o modelo ajustado nas regiões mais afastadas. Portanto, o comportamento da técnica GDSE3 foi satisfatório para gerar o conjunto de dados expandidos necessários para o

desenvolvido da rede neural na modelagem híbrido-neural para o processo de extração líquido-líquido.

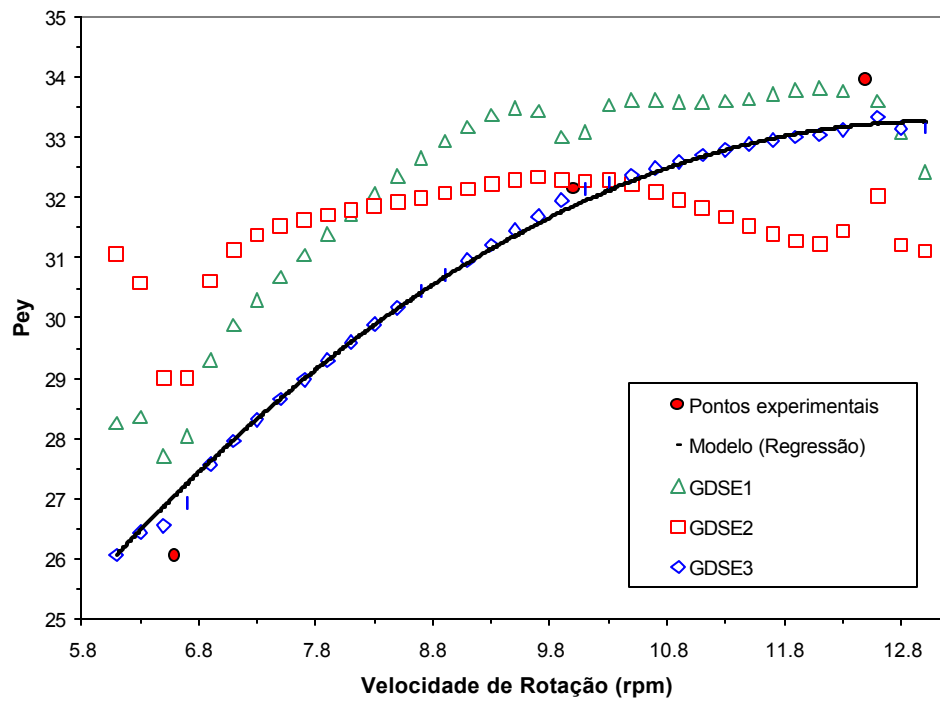


Figura 4.12 - Valores de  $P_{ey}$  estimados pelas técnicas aplicadas, utilizando os 9 pontos experimentais e a equação 4.9 para uma relação de vazão de 0,50.

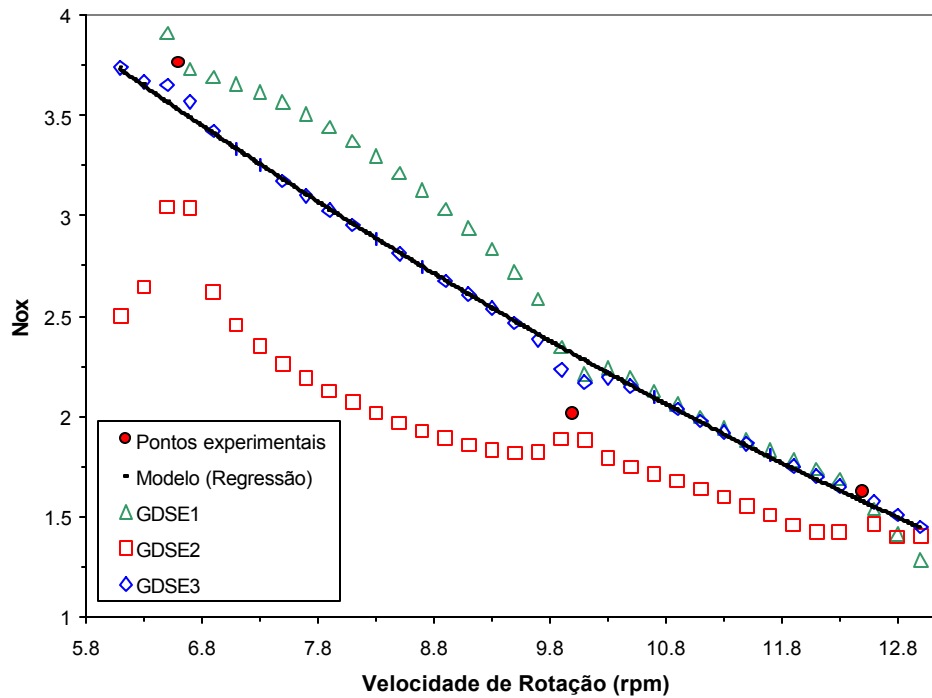


Figura 4.13 - Valores de Nox estimados pelas técnicas aplicadas, utilizando os 9 pontos experimentais e a equação 4.10 para uma relação de vazão de 1,00.

### 4.3. Modelagem Híbrida

Usando a técnica GDSE3, foram gerados 662 dados semi-empíricos, a partir dos 9 dados experimentais, sendo estes divididos em 3 conjuntos distintos: a) 68,8% dados de treinamento; b) 19,7% dados para validação; c) 11,5% para teste.

A divisão dos dados nestas porcentagens para a formação dos conjuntos seguiu a recomendação do software utilizado para a simulação da rede neural, onde uma estimativa do número de exemplos de treinamento necessários para um determinado tamanho de rede é restrita pelas seguintes equações:

$$Ls = \frac{W}{E} \cdot \log\left(\frac{N}{E}\right) \quad (4.12)$$

$$Li = \frac{W}{E} \quad (4.13)$$

em que:

Ls = limite superior da quantidade de dados necessários;

Li = limite inferior da quantidade de dados necessários;

W = número de pesos na rede;

N = número de elementos de processamento (nodos);

E = fração de erro da resposta aceitável.

O último conjunto incluiu os 9 dados experimentais. A relação de vazão variou de 0,05 em um intervalo de (0,50 a 1,00) mL/min e a velocidade de rotação de 0,10 em um intervalo de (6,50 a 12,50) rpm. Estes intervalos foram escolhidos por estarem dentro dos limites tratados experimentalmente. Observou-se que para os dados semiempíricos interpolados, o erro contido era menor do que para dados extrapolados.

Em geral, quanto menor a rede neural, menor número de dados são necessários para alcançar um bom desempenho da rede. Os dados gerados foram normalizados e dispostos em ordem aleatória em cada um dos conjuntos. A normalização dos dados foi feita através da divisão de todos os valores do parâmetro pelo maior valor deste.

#### **4.3.1. Desenvolvimento da Rede Neural**

Dado as características do problema a ser modelado, foi selecionada uma arquitetura de rede em multicamadas do tipo *feedforward*. Cada camada interna da rede para este tipo de arquitetura recebe um vetor de entrada, que é o vetor de saída da camada anterior. As camadas são colocadas em uma ordem linear, de forma que a entrada da primeira camada recebe os valores das variáveis independentes (relação de vazões e velocidade de rotação), enquanto que a saída da última camada fornece os valores das variáveis dependentes, neste caso correspondendo ao valor dos parâmetros do modelo (Pex, Pey e Nox).

Outro importante passo desenvolvido foi a escolha do tipo de erro da rede para a avaliação e ajuste dos pesos da mesma através do algoritmo de aprendizagem. O tipo de erro utilizado foi o erro quadrado médio.

A regra de aprendizagem *Quick Propagation* (QP) foi utilizada nas camadas intermediárias e na camada de saída. A rede neural foi treinada e avaliada simultaneamente variando o valor da taxa de aprendizagem do algoritmo QP e sua topologia.

#### 4.3.1.1. Determinação da Topologia da Rede e da Taxa de Aprendizagem

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para determinar a topologia que gera uma rede com melhor desempenho, além de quantificar o parâmetro taxa de aprendizagem, que faz com que o processo de aprendizagem seja mais eficiente. SARAIVA (1999) utilizou com sucesso esta metodologia para determinar a topologia de uma rede neural para predição da eficiência do processo de extração em uma coluna de discos rotativos perfurados. O número de ciclos (iterações durante o treinamento) foi fixado em 1000 para todos os testes e a etapa de validação foi realizada simultaneamente. Um modelo quadrático completo foi ajustado para redes com uma camada interna e com duas camadas internas. Os resultados foram obtidos através do programa SAEG e estão resumidos a seguir.

O modelo ajustado para a rede com uma camada interna foi:

$$Y = 0,10 - 9,92 x_1 - 0,019 x_2 + 1329,31 x_1^2 + 0,0013 x_2^2 + 0,89 x_1 x_2 \quad (4.14)$$

em que:

Y = erro quadrado médio;

$x_1$  = taxa de aprendizagem;

$x_2$  = número de nodos na primeira camada.

Tabela 4.6 - Análise de variância (rede com uma camada interna).

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regressão	5	0,000257	0,0000515	2,78	0,0327
Independente da regressão	34	0,000629	0,0000185		

A análise de variância mostra que o modelo ajustado é adequado ( $p < 0,005$ ) para descrever a relação funcional de Y com as variáveis  $x_1$  e  $x_2$ .

Os valores críticos determinados foram:  $x_1 = 0,001$  e  $x_2 = 6,81$

Valor predito:  $Y = 0,0280$  \*\*

\*\* O ponto crítico é um mínimo.

O modelo ajustado para a rede com duas camadas internas foi:

$$Y = 0,12 - 4,76 x_1 - 0,022 x_2 + 1503,61 x_1^2 + 0,0011 x_2^2 + 0,0078 x_1 x_2 \quad (4.15)$$

Tabela 4.7 - Análise de variância (rede com duas camadas internas).

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Regressão	5	0,000307	0,0000615	2,78	0,0329
Independente da regressão	34	0,000752	0,0000221		

A análise de variância mostra também que o modelo ajustado é adequado ( $p < 0,05$ ) para descrever a relação funcional de Y com as variáveis  $x_1$  e  $x_2$ .

Os valores críticos determinados foram:  $x_1 = 0,001$  e  $x_2 = 9,99$

Valor predito:  $Y = 0,0063$  \*\*

\*\* O ponto crítico é um mínimo.

A Figura 4.14 mostra um comportamento típico do erro quadrado médio, diminuindo com o aumento do número de nodos, até atingir um valor mínimo. Em seguida o erro aumenta porque o número de exemplos passa a ser

insuficiente para as redes com muitos nodos. Quanto maior a rede maior o número de exemplos necessários para estabelecer as relações entre os parâmetros preditos. Essas curvas foram geradas a partir do modelo ajustado pela metodologia de superfície de resposta, mantendo-se uma taxa de aprendizagem igual a 0,001 (valor padrão do simulador). Pode-se notar que as redes com duas camadas internas apresentam um melhor desempenho que a rede com uma camada interna. Deve-se levar em conta que as redes com duas camadas internas apresentam um maior esforço computacional, fazendo com que o processo de aprendizagem da rede consuma maior tempo. No entanto, as redes com duas camadas apresentaram um erro menor quando comparadas com as de uma camada.

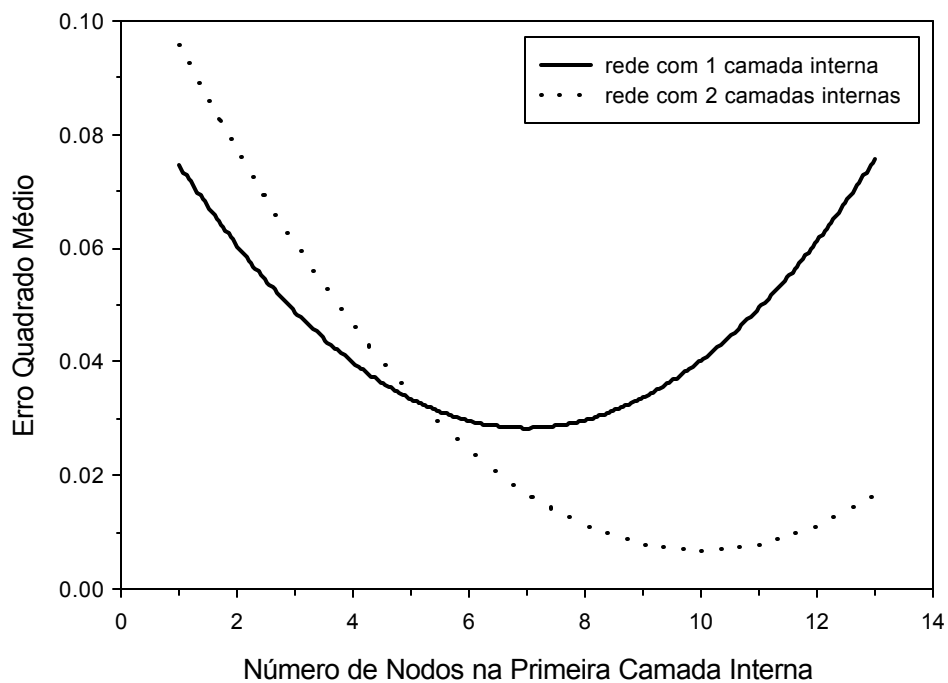


Figura 4.14 - Erro quadrado médio em função do número de nodos na camada interna para redes com uma camada interna e duas camadas internas.

Observou-se ainda que para as redes com duas camadas internas, o erro quadrado médio é mínimo quando o número de nodos na primeira camada interna é 10. Portanto, a rede neural que apresenta melhor desempenho é a

rede que contém duas camadas internas com 10 e 5 nodos na primeira e segunda camadas, respectivamente. A topologia desta rede pode ser visualizada pela Figura 4.15.

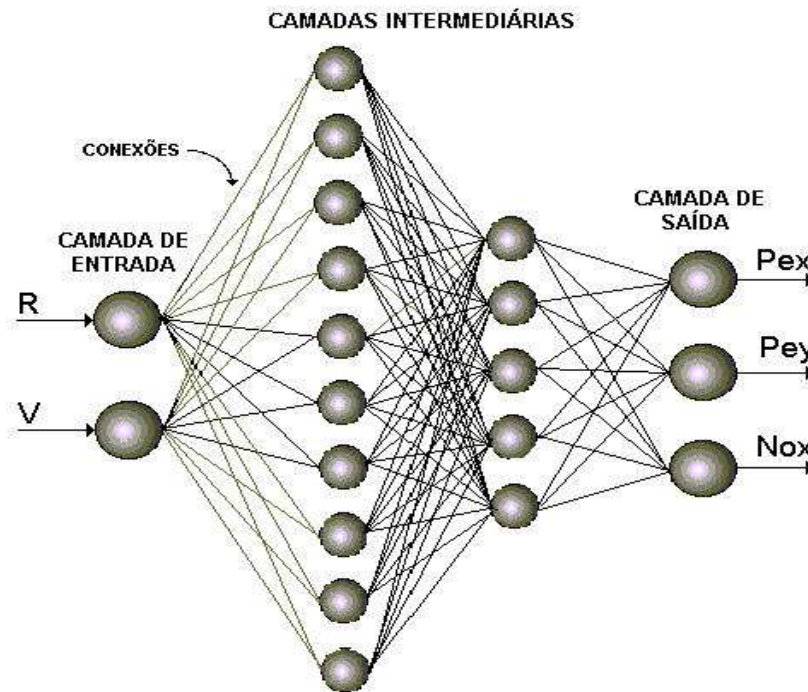


Figura 4.15 – Topologia da rede neural com duas camadas internas selecionada para simulação dos parâmetros.

#### 4.3.1.2. Curva de Aprendizagem

Após a determinação da topologia da rede com uma taxa de aprendizagem igual a 0,001 e utilizando a função sigmoideal como função transferência, a rede foi treinada durante 10000 ciclos e o conjunto de validação foi estimado para cada ciclo do conjunto de treinamento. O erro quadrado médio foi calculado para os dados de treinamento e validação. A Figura 4.16 mostra o erro quadrado médio ao longo do treinamento para cada uma destas etapas como função do número de ciclos. Pode-se notar que inicialmente os erros das etapas de treinamento e validação diminuem bruscamente até atingirem um valor a partir do qual ficam praticamente constantes. Tais valores, correspondem a aproximadamente 0,0078 e 0,0079 para os conjuntos de treinamento e validação, respectivamente, após 10000

ciclos. O erro quadrado médio para o conjunto de validação foi maior do que o conjunto de treinamento durante cada ciclo de treinamento. Verificou-se pela curva de aprendizagem que não ocorreu *overfitting* (ajuste excessivo dos pesos da rede). Segundo BRAGA et al. (2000) o *overfitting* ocorre quando, após um certo ciclo do treinamento, a rede, ao invés de melhorar, começa a piorar a sua taxa de acertos para padrões diferentes daqueles utilizados (conjunto de validação) para o ajuste dos pesos. Diz-se então que a rede memorizou os padrões de treinamento, gravando suas peculiaridades e ruídos.

Visto que os parâmetros da rede e sua topologia estão adequados de acordo com a curva de aprendizagem durante o treinamento, a rede foi integrada e avaliada através do conjunto de teste.

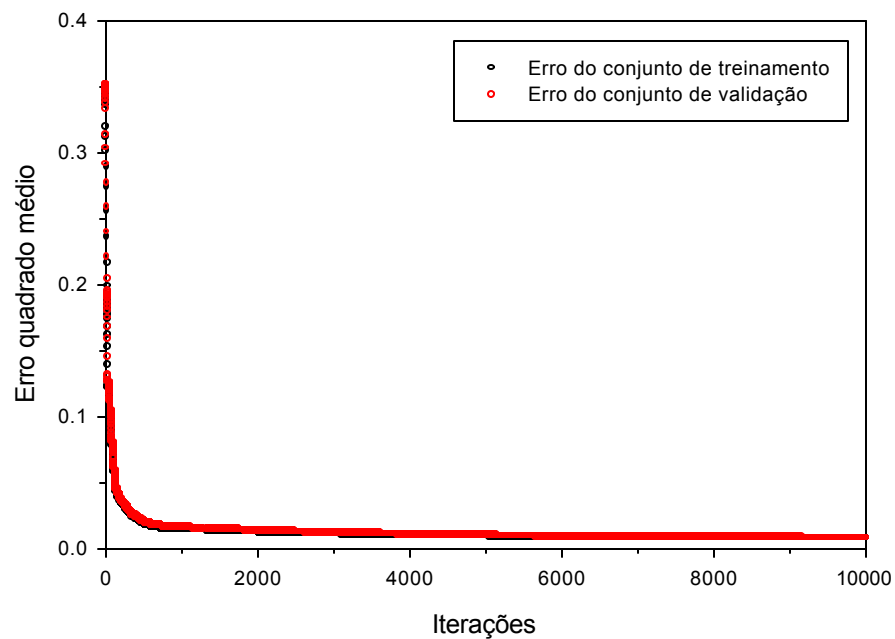


Figura 4.16 - Erro quadrado médio para as etapas de treinamento e validação em função do número de ciclos utilizados no treinamento.

#### 4.3.1.3. Desempenho da Rede Neural

A rede neural desenvolvida apresentou um baixo erro na fase de validação o que indica que a rede possui boa capacidade de generalização, ou

seja, consegue prever bem situações que não foram apresentadas a ela na etapa de treinamento.

As Figuras 4.17 a 4.19 mostram a comparação dos valores dos parâmetros do conjunto de teste (onde estão incluídos os dados experimentais) com os preditos pela rede durante a etapa de teste. A proximidade destes pontos com a reta  $Y=X$  indica que os valores preditos pela rede neural estão muito próximos dos valores exatos.

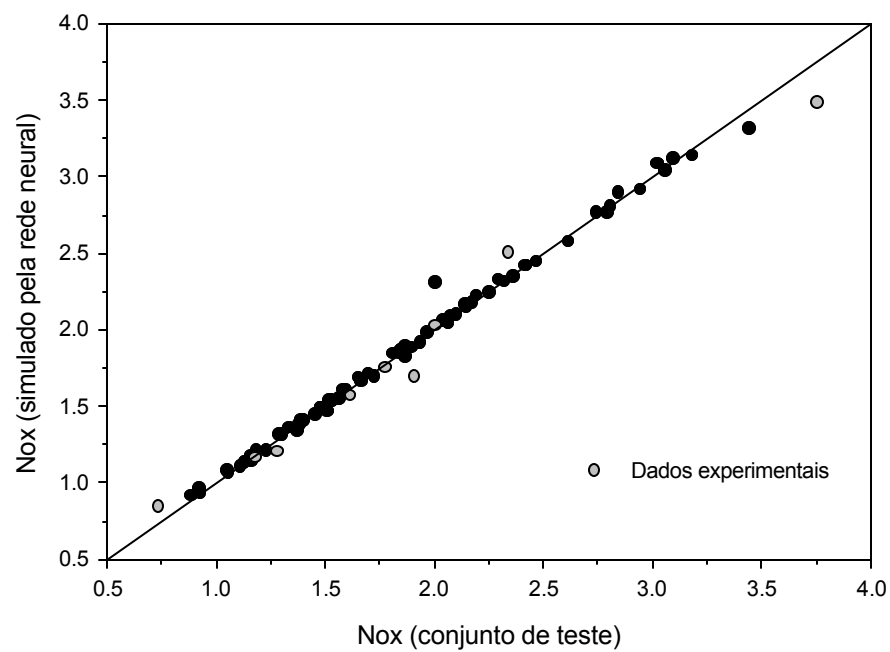


Figura 4.17 – Comparação entre os valores preditos pela rede neural e os valores do conjunto de teste para o parâmetro Nox.

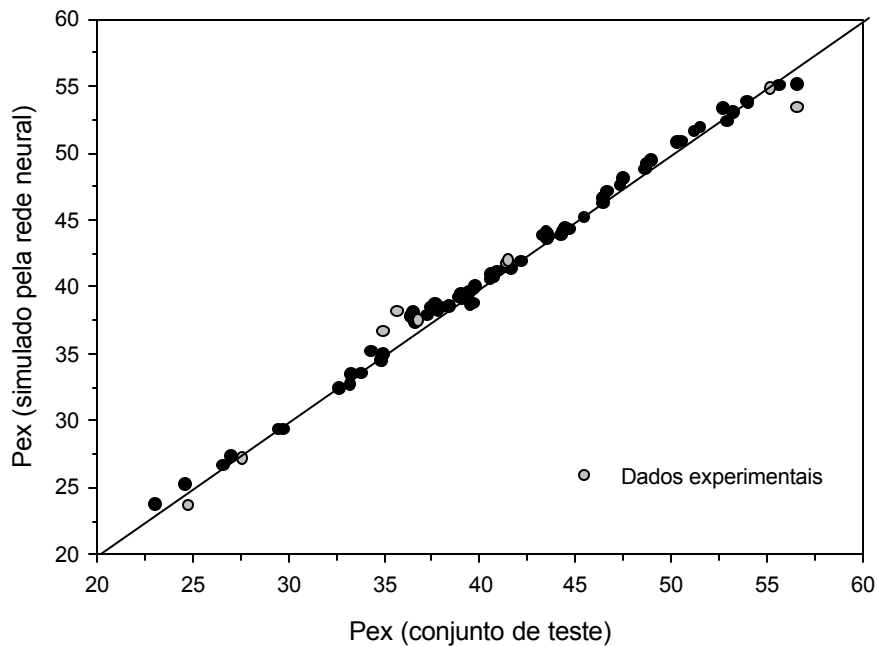


Figura 4.18 – Comparação entre os valores preditos pela rede neural e os valores do conjunto de teste para o parâmetro Pex.

Pode-se notar que a distribuição dos resíduos ocorre aleatoriamente para os três parâmetros, não havendo nenhuma variação tendenciosa nas respostas do modelo. A partir dos valores da velocidade de rotação e relação de vazão entre as fases, a rede neural simulou os parâmetros com boa precisão descrevendo bem os seus comportamentos.

Com o programa desenvolvido para simular o gradiente de concentração ao longo do extrator, a rede neural foi incorporada para estimar os parâmetros do modelo (Pex, Pey e Nox). Este modelo híbrido representou muito bem o experimento estudado, conforme apresentado a seguir.

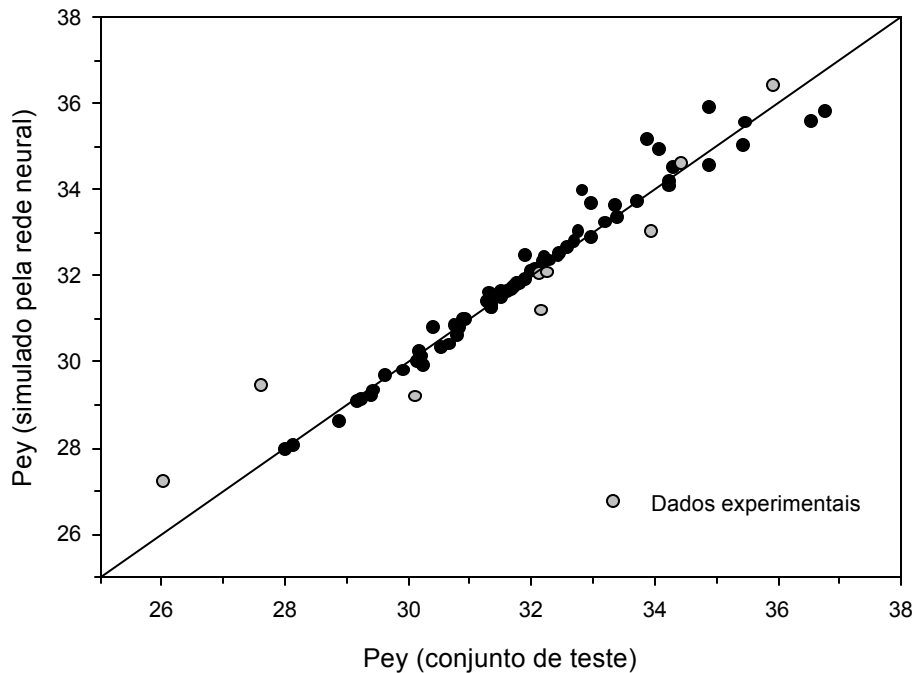


Figura 4.19 – Comparação entre os valores preditos pela rede neural e os valores do conjunto de teste para o parâmetro  $Pey$ .

#### 4.3.2. Modelagem Híbrido-Neural

Através dos valores dos pesos nas conexões, dos limiares internos da rede selecionada e da função de transferência sigmoidal, foi possível reconstruir a rede neural dentro do programa desenvolvido para estimar o gradiente de concentração da proteína escolhida como componente chave.

O programa calcula o perfil de concentração a partir da velocidade de rotação (rpm) e as vazões da fase polimérica e salina. Através das Figuras 4.20 a 4.22 os resultados da simulação híbrido-neural foram comparados com os nove pontos experimentais e o modelo desenvolvido inicialmente para estimar o  $Nox$  a partir dos dados de transferência de massa.

**Os valores das concentrações simuladas a partir da modelagem híbrido-neural apresentaram precisão semelhante ao modelo de dispersão axial desenvolvido por MIYAUCHI e VERMEULEN (1963). Pode-se notar pelas**

Figuras 4.20 a 4.22 que quanto maior a velocidade de rotação pior a precisão nos resultados simulados. Esse prejuízo deve-se, provavelmente, à dificuldade de realização dos experimentos nesta região de velocidade elevada.

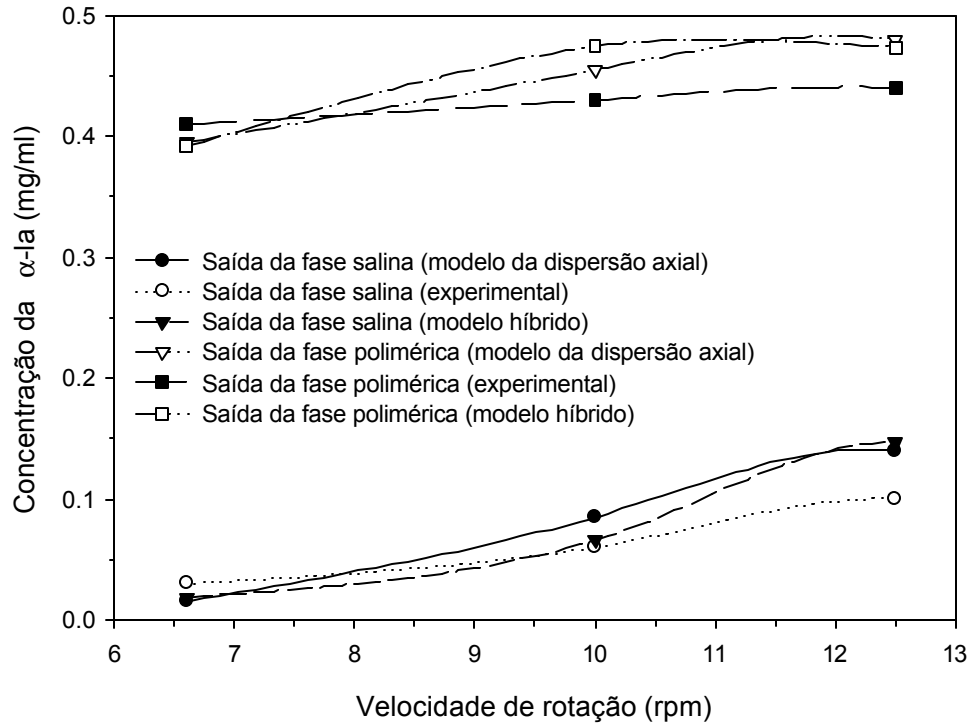


Figura 4.20 – Comparação entre as concentrações simuladas pelo modelo da dispersão axial, modelo híbrido e os dados experimentais: vazão da fase salina = 60 mL/min e vazão da fase polimérica = 60 mL/min.

Os dados obtidos através da modelagem híbrido-neural provam que esta técnica pode ser utilizada adequadamente para a simulação do processo de extração de proteínas empregando um extrator líquido-líquido, uma vez que a determinação dos parâmetros ( $P_{ex}$ ,  $P_{ey}$  e  $N_{ox}$ ) é muito mais simplificada e rápida que a técnica tradicional.

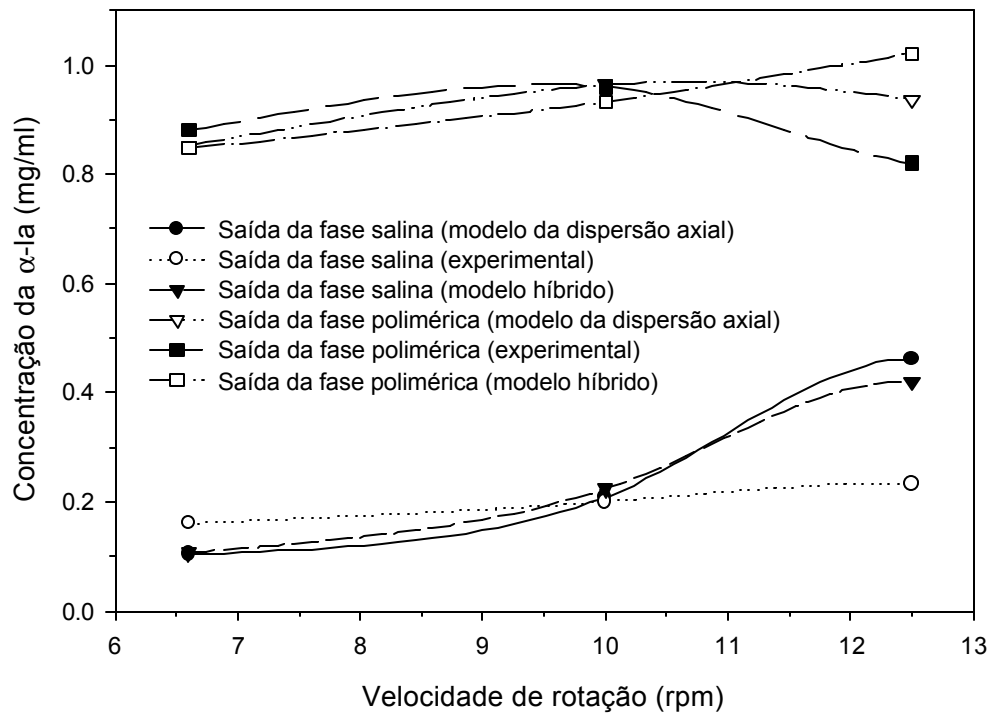


Figura 4.21 – Comparação entre as concentrações simuladas pelo modelo de dispersão axial, modelo híbrido e os dados experimentais: vazão da fase salina = 80 mL/min e vazão da fase polimérica = 40 mL/min.

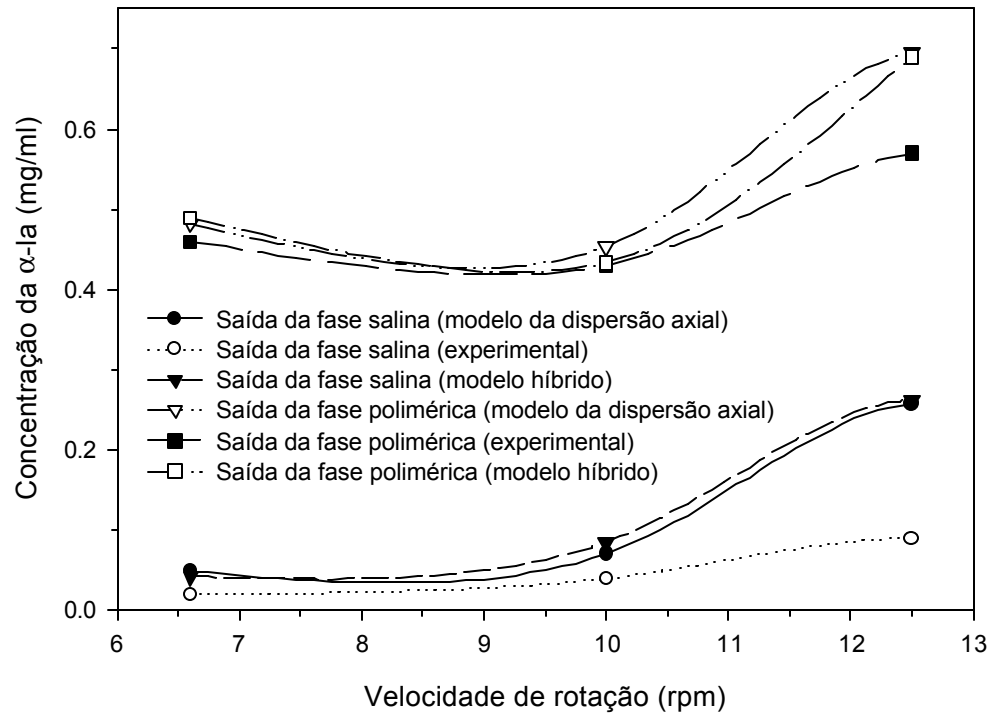


Figura 4.22 – Comparação entre as concentrações simuladas pelo modelo de dispersão axial, modelo híbrido e os dados experimentais: vazão da fase salina = 80 mL/min e vazão da fase polimérica = 60 mL/min.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o comportamento do processo de recuperação das proteínas do soro de queijo empregando SABs em um extrator líquido-líquido diferencial, operando continuamente em modo contracorrente, bem como foi simulada esta operação usando a técnica de modelagem híbrido-neural. Esta modelagem consistiu em utilizar uma rede neural para prever os valores dos parâmetros necessários para o modelo da dispersão axial, selecionado como o modelo mecanístico mais adequado para calcular o perfil de concentração ao longo do extrator.

Três etapas distintas podem ser identificadas na realização deste trabalho de dissertação:

- A primeira consistiu em obter os dados experimentais de transferência de massa para os sistemas estudados, uma vez que bons resultados foram encontrados por outros pesquisadores (COIMBRA, 1995, e ZUNIGA, 2000) na caracterização hidrodinâmica do extrator para o mesmo sistema com as mesmas condições estudadas.
- A segunda procurou simular o processo de extração através do modelo da dispersão axial e determinar seus parâmetros para as condições estudadas.

- Durante a última etapa foi construída uma rede neural híbrida para prever o perfil de concentração. Para isto foram testadas metodologias com o intuito de gerar conjuntos estendidos de dados (parâmetros do modelo em função das variáveis operacionais velocidade de rotação e relação de vazão solvente/alimentação), compreendendo os dados semi-empíricos e os dados experimentais, cuja principal função foi aprimorar a etapa de treinamento da rede neural. Como discutido por FONSECA (1999), isto faz com que a acurácia na predição dos parâmetros do modelo seja aumentada visando um melhor desenvolvimento da modelagem híbrido-neural.

Durante os experimentos de transferência de massa o extrator demonstrou que é uma unidade de extração apropriada para o trabalho com SABs. Foram estabelecidas 9 condições operacionais diferentes as quais levaram a boas taxas de extração durante o processamento. A  $\alpha$ -la e a  $\beta$ -lg foram separadas satisfatoriamente do soro de queijo. A  $\alpha$ -la foi concentrada na fase superior ou fase rica em PEG e a  $\beta$ -lg na fase inferior ou fase salina.

Para a construção da rede neural *feedforward* foram determinados parâmetros ótimos como a taxa de aprendizagem para o algoritmo de treinamento *Quick Propagation* (0.001), topologia da rede (2x10x5x3) e o número de exemplos (entrada-saída) para cada conjunto de dados necessários para um bom treinamento da rede. O bom treinamento da rede desenvolvida levou a uma boa capacidade de generalização, e tornou-a capaz de gerar resultados próximos àqueles obtidos pelo modelo da dispersão axial utilizando os dados experimentais.

Um software foi desenvolvido para a modelagem híbrida, na qual o modelo da dispersão axial foi utilizado para estimar o perfil de concentração sendo que os parâmetros deste modelo ( $P_{ex}$ ,  $P_{ey}$  e  $Nox$ ) foram estimados utilizando uma rede neural a partir dos dados operacionais. Esta arquitetura criou um ambiente de simulação eficiente e flexível para pesquisa deste processo de extração, sendo capaz de prever, com razoável precisão, a concentração da  $\alpha$ -la nas duas fases ao longo de toda a coluna.

A tecnologia de redes neurais mostrou-se uma excelente alternativa na modelagem de processos pouco compreendidos, como a extração líquido-líquido, cujos fenômenos físicos não são completamente esclarecidos, uma vez que ela necessita apenas de um conjunto representativo de dados de entrada – saída para aprender as relações implícitas nestes dados.

Com relação ao problema do número reduzido de dados experimentais, a geração dos dados semi-empíricos mostrou-se uma solução alternativa eficiente para aprimorar a etapa de treinamento da rede neural.

A modelagem híbrida constitui-se como uma poderosa ferramenta na representação e predição do comportamento de processos complexos. Essa nova técnica proporcionou uma forma particularmente conveniente para aumentar o conhecimento anterior na estimação, predição e controle do sistema estudado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERT, R. H., HORWITZ, W. Incomplete data sets: coping with inadequate databases. **Journal of AOAC International**, v. 78, n. 6, p. 1513-1515, 1995.
- ALBERTSSON, P. A. **Partition of cell and macromolecules**. John Wiley, New York, 1986, 346 p.
- ALDRICH, C., SLATER, M. J. Neural separation - how neural networks will lead to better control and simulation of extraction columns. **The Chemical Engineer**, p. 11, 6 april 1995.
- ALVARENGA, A. L. B. **Separação de ácido láctico por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados**. 1999. 87 p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- ANTONIASI, Rosemar. **Desacidificação de óleo de milho com etanol em colunas de discos rotativos (RDC)**. 1996. 185 p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- AZEVEDO, S. F., DAHM, B., OLIVEIRA, F. R. Hybrid modelling of biochemical processes: a comparison with the conventional approach. **Computers Chem. Eng.**, v. 21, p. S751-S756, 1997.
- BALASUBRAMANIAN, A., PANDA, R. C., RAO, V. S. R. Modeling of a fluidized bed drier using artificial neural network. **Drying Technology**, v. 14, n. 7-8, p. 1881-1889, 1996.
- BARUFFALDI, R., OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1998. V. 3, 316 p.

- BAUGHMAN, D. R., LIU, Y. A. An expert network for predictive modeling and optimal design of extractive bioseparations in aqueous two-phase systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 2688-2687, 1994.
- BAUGHMAN, D. R., LIU, Y. A. **Neural networks in bioprocessing and chemical engineering**. San Diego, California: Academic Press, Inc., 1995, 488 p.
- BRAGA, A. P., LUDIMIR, T. B., CARVALHO, A. C. P. L. F. **Redes neurais artificiais: teoria e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000, 262 p.
- CHEFTEL, J. C., CUQ, J. L., LORIENT, D. **Proteínas alimentarias**. Zaragoza, Espanha: Editorial Acribia, 1989, 346 p.
- CHEN, J. P. Partitioning and separation of  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin in peg/potassium phosphate aqueous two-phase systems, **Journal of Fermentation Bioengineering**, v. 73, n. 2, p. 140-147, 1992.
- CHITRA, S. P., BULSON III, R. J., MORRELL, D. G. Computer programs that learn from experience. **Chemtech**, p. 18-26, february 1995.
- COIMBRA, J.S.R. **Análise da eficiência de extração em colunas de discos rotativos na purificação de ácido láctico**. 1991. 115 p. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- COIMBRA, J.S.R. **Desempenho de um extrator tipo Graesser na separação de proteínas do soro de queijo usando sistemas aquosos bifásicos**. 1995. 129 p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- CUBILLOS, F. A., ALVAREZ, P. I., PINTO, J. C., LIMA, E. L. Hybrid-neural modeling for particulate solid drying processes. **Powder Technology**, v. 87, p. 153-160, 1996.
- DAMODARAN, S., PARAF, A. **Food proteins and their applications**, New York: Marcel Dekker, Inc., 1997, 681 p.
- DAVIES, D. T., LAW, A. Composición proteica comparativa de leche de mujer y vaca. **J. Dairy Res.**, v. 47, p. 82-83, 1980.
- FERREIRA, R. C. **Separação de  $\alpha$ -lactoalbumina e  $\beta$ -lactoglobulina de proteínas de soro de queijo por adsorção em colunas de leito fixo**. 2001. 81 p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- FONSECA, A. P. **Modelagem híbrido-neuronal do processo de extração supercrítica**. 1999. 139 p. Dissertação (Mestrado), COPPE - Engenharia Química, UFRJ.

- GERALD e WHEATLEY, **Applied numerical analysis** 3. ed. California: Addison-Wesley Publishing Company, 1984, 579 p.
- GHEORGHITA, J., LAVRIC, V. The artificial neural networks and the drying process modeling. **Drying Technology**, v. 13, n. 5-7, p. 1579-1586, 1995.
- HENRIQUES, A. W. S. **Controle ótimo da produção de etanol por *zymomonas mobilis***. 1998. 119 p. Dissertação (Mestrado), COPPE - Engenharia Química, UFRJ.
- HUSTED, H., KRONER, K. H., MENGE, U., KULA, M. R. Enzyme purification by liquid-liquid extraction. **Enzyme Eng.**, v. 5, p. 45-47, 1980.
- KAN, P., LEE, C. J. A neural network model for prediction of phase equilibria in aqueous two-phase extraction. **Ind. Eng. Chem.**, v. 35, p. 2015-2023, 1996.
- KANEKO, T., WU, B. T., NAKAI, S. Selective concentration of bovine immunoglobulins and  $\alpha$ -lactalbumins from acid whey using  $\text{FeCl}_3$ . **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1531-1536, 1985.
- KORCHINSKY, W.J. Liquid-liquid extraction column modeling: Is the forward mixing influence necessary? **Trans. IChem. E**, v. 70, p. 333-345, 1992.
- KULA, M. R., KRONER, K. H., HUSTED, H. Purification of enzymes by liquid-liquid extraction. **Adv. Biochem. Eng.**, Springer Verlag, Berlin: Fiechter A., v. 24, p. 73-118, 1982.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**, 3. ed. New York: Wiley, 1992, 668 p.
- LOGSDAIL, D. H., LOWES, L. **Industrial contacting equipment**. In: HANSON, C. (ed.) **Recent advances in liquid-liquid extraction**. Braunschweig, Hungary, 1971, p. 237-291.
- MACHADO, F. L. C. **Equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por polietilenoglicol - maltodextrina - água**. 1999. 170 p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- MÄKINEN-KILJUNEN, S., PALOUSUO, T. A. A sensitive enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of bovine  $\beta$ -lactoglobulin in infant feeding formulas and in human milk. **Clinical and Experimental Allergy**, v. 47, p. 347-352, 1992.
- MILANIC, S., SEL, D., HVALA, N., STRMCNIK, S., KARBA, R. Applying artificial neural network models to control a time variant chemical plant. **Computers Chem. Eng.**, v. 21, p. S637-S642, 1997.
- MIYAUCHI, T. and VERMEULEN, T. Longitudinal dispersion in two-phase continuous-flow operations, **Ind. Eng. Chem. Fundamentals**, v. 2, n. 2, p. 113-127, 1963.

- PEÑA, Wilmer E. L. **Aplicação de redes neurais na modelagem do tratamento térmico de alimentos.** 1999. 79 p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- ROBBINS, L. A. Liquid-liquid extraction: A pretreatment process for wastewater. **Chem. Eng. Prog.**, p. 58-61, October, 1980.
- SARAIVA, S. H. **Aplicação de redes neurais na predição da eficiência de uma coluna de discos rotativos perfurados em função de variáveis operacionais e geométricas.** 1999. 102 p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- SCHUBERT, J., SIMUTIS, R., DORS, M., HAVLIK, I., LUBBERT, A. Bioprocess optimization and control: Application of hybrid modeling, **Journal of Biotechnology**, v. 35, p. 51-68, 1994.
- SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações, modificações.** São Paulo, SP: Livraria Varela, 1996, 292 p.
- SILVA, L. H. M. **Equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos: polímero/polímero e polímero/sal.** Campinas, SP: UNICAMP, 1995. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2000, 132 p.
- SILVA, M. E., PELLOGIA, C., FRANCO, F. A. T., TEIXEIRA, T. Purification of three different microbial  $\beta$ -galactosidases by partitioning in aqueous two-phase systems. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17(3), p. 219-223, 1997.
- STUART, G., MACHADO, R. A. F., ULLER, A. M. C., LIMA, E. L., OLIVEIRA, J. V. Hybrid artificial neural network applied modeling SCFE of basil and rosemary oils. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17(4), p. 501-505, 1997.
- SUBRAMANIAM, G. **Bioseparation and bioprocessing. Vol II: Processing quality and characterization economics, safety and hygiene.** Edited by Subramaniam - NY, 1998, 474 p.
- TEISSIER, P., PERRET, B., LATRILLE, E., BARILLERE, J. M., CORRIEU, G. A hybrid recurrent neural network model for yeast production monitoring and control in a wine base medium. **Journal of Biotechnology**, v. 55, p. 157-169, 1997.
- THIBAUT, J., BREUSEGEM, V. V., CHÉRU, A. On-line prediction of fermentation variables using neural networks. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 36, p. 1041-1048, 1990.
- THYAGARAJAN, T., SHANMUGAN, J., R. C., PONNAVAIKKO, M., RAO, P. G. Artificial neural networks: principle and application to model based control of drying systems - a review. **Drying Technology**, v. 16, n. 6, p. 931-966, 1998.

- TORRES, A. P & OLIVEIRA, F. A. R. Residence time distribution studies in continuous thermal processing of liquid foods: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 36, p. 1-30, 1998.
- TOSI, E., CAZOOLY., CATALANO, O. Uso de la harina de triticale y suero de leche ultrafiltrado em polvo para la fabricación de pastas frescal. **Alimentaria**, v. 39, p. 39-41, 1997.
- TREYBAL, R. E. **Extracción en fase líquida**. Toral, M.T. (trad.). Mexico: Uteha, 1968, 729 p.
- TSEN, A. Y. D., JANG, S. S., WONG, D. S. H., JOSEPH, B. Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models. **AIChE Journal**, v. 42, n. 2, p. 455-465, 1996.
- ZBICINSKI, I., KAMINSKI, W., STRUMILLO, P. Dynamic and hybrid neural model of thermal drying in a fluidized bed. **Drying Technology**, v. 15, n. 6-8, p. 1743-1752, 1997.
- ZHANG, Q., REID, J. F., LITCHFIELD, J. B., REN, J., CHANG, S.-W. A prototype neural network supervised control system for bacillus thuringiensis fermentations. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 43, p. 483-489, 1994.
- ZUNIGA, A. D. G. **Sistemas aquosos polietilenoglicol - Sal: separação de  $\alpha$ -lactoalbumina e  $\beta$ -lactoglobulina do soro de queijo e hidrodinâmica em um extrator graesser**. 2000. 78 p. Dissertação (Mestrado), Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.