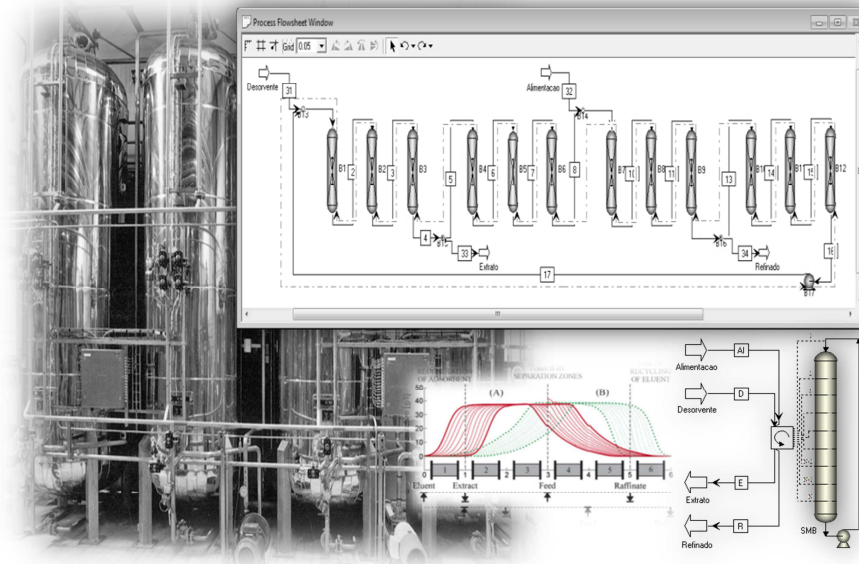




**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Simulação de Processos de Adsorção recorrendo ao Aspen Chromatography**

**CÁTIA SOFIA CORREIA ALVES**  
(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Prof. Doutor João Miguel Alves da Silva  
Prof. Doutora Isabel Maria da Silva João

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Vogais:

Prof. Doutor Henrique Aníbal Santos de Matos  
Prof. Doutora Helena Maria da Nóbrega Teixeira Avelino  
Prof. Doutora Isabel Maria da Silva João

**Dezembro de 2014**



## **Agradecimentos**

Gostaria de deixar algumas palavras de apreço e reconhecimento a todos os que, de uma maneira ou de outra, me acompanharam e apoiaram ao longo da realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Doutor João Silva e Doutora Isabel João, por me acompanharem em todos os momentos deste trabalho, por estarem sempre disponíveis para qualquer esclarecimento e por toda a ajuda prestada.

Aos meus colegas do LNEC, por toda a compreensão, apoio e disponibilidade.

À Catarina Pereira e Samira Furtado, por enfrentarem comigo este mestrado, por terem passado comigo todas as dificuldades mas também todos os momentos de alegria, por sempre me terem dado força mesmo quando a elas também faltava.

À minha família e amigos, por sempre me terem incentivado e acreditado em mim. Em particular, ao Gonçalo, por toda a força e palavras de apoio.

Aos meus pais, por todos os valores que me inculcaram e por estarem sempre presentes e sempre com uma palavra de apoio, por toda a dedicação e amor, não só neste percurso, mas em toda a minha vida. Ao meu irmão e à minha cunhada, e à minha linda sobrinha, por tanta alegria que me trazem.

Em especial, ao Dani, por ser a minha base de apoio, o meu conforto, por ter aguentado todas as minhas crises e desabafos e ter estado sempre incondicionalmente ao meu lado. Por ser a pessoa que é, por todo o carinho, amor e paciência e por tudo o que vivemos ao longo de todos estes anos, o meu muito obrigado. Por muito que tente as palavras nunca serão suficientes para descrever a minha imensa gratidão.

A todos os que me acompanharam, dando-me força para enfrentar todas as dificuldades e momentos menos bons, o meu especial agradecimento.



## Resumo

As operações de separação por adsorção têm vindo a ganhar importância nos últimos anos, especialmente com o desenvolvimento de técnicas de simulação de leitos móveis em colunas, tal como a cromatografia de Leito Móvel Simulado (*Simulated Moving Bed*, SMB). Esta tecnologia foi desenvolvida no início dos anos 60 como método alternativo ao processo de Leito Móvel Verdadeiro (*True Moving Bed*, TMB), de modo a resolver vários dos problemas associados ao movimento da fase sólida, usuais nestes métodos de separação cromatográficos de contracorrente. A tecnologia de SMB tem sido amplamente utilizada em escala industrial principalmente nas indústrias petroquímica e de transformação de açúcares e, mais recentemente, na indústria farmacêutica e de química fina. Nas últimas décadas, o crescente interesse na tecnologia de SMB, fruto do alto rendimento e eficiente consumo de solvente, levou à formulação de diferentes modos de operação, ditos não convencionais, que conseguem unidades mais flexíveis, capazes de aumentar o desempenho de separação e alargar ainda mais a gama de aplicação da tecnologia. Um dos exemplos mais estudados e implementados é o caso do processo Varicol, no qual se procede a um movimento assíncrono de portas.

Neste âmbito, o presente trabalho foca-se na simulação, análise e avaliação da tecnologia de SMB para dois casos de separação distintos: a separação de uma mistura de frutose-glucose e a separação de uma mistura racémica de pindolol. Para ambos os casos foram considerados e comparados dois modos de operação da unidade de SMB: o modo convencional e o modo Varicol. Desta forma, foi realizada a implementação e simulação de ambos os casos de separação no simulador de processos *Aspen Chromatography*, mediante a utilização de duas unidades de SMB distintas (SMB convencional e SMB Varicol).

Para a separação da mistura frutose-glucose, no que diz respeito à modelização da unidade de SMB convencional, foram utilizadas duas abordagens: a de um leito móvel verdadeiro (modelo TMB) e a de um leito móvel simulado real (modelo SMB). Para a separação da mistura racémica de pindolol foi considerada apenas a modelização pelo modelo SMB.

No caso da separação da mistura frutose-glucose, procedeu-se ainda à otimização de ambas as unidades de SMB convencional e Varicol, com o intuito do aumento das suas produtividades. A otimização foi realizada mediante a aplicação de um procedimento de planeamento experimental, onde as experiências foram planeadas, conduzidas e posteriormente analisadas através da análise de variância (ANOVA). A análise estatística permitiu selecionar os níveis dos fatores de controlo de modo a obter melhores resultados para ambas as unidades de SMB.

**Palavras-chave:** Leito Móvel Simulado, Leito Móvel Verdadeiro, Varicol, *Aspen Chromatography*, otimização, planeamento experimental, análise de variância.



## Abstract

The adsorptive separation operations have been gaining importance in recent years, especially with the development of column simulated moving bed techniques, such as Simulated Moving Bed (SMB) chromatography. This technology was developed in the early 60s as an alternative method to the True Moving Bed (TMB) process, in order to solve several problems associated with the solid phase motion, usual in these countercurrent chromatographic separation methods. SMB technology has been widely used at industrial scale mainly in the petrochemical and sugar processing industries and, more recently, in the pharmaceutical and fine chemical industries. In recent decades, the growing interest in SMB technology, due to the high performance and efficient solvent consumption, led to the formulation of different operation modes, known as non-conventional SMB techniques, obtaining more flexible units capable of extending further the technology range of application as well as its separation performance. One of the most studied and implemented processes is the Varicol process, which performs an asynchronous port movement.

In this context, this work focuses on simulation, analysis and evaluation of SMB technology for two distinct separation cases: the separation of a fructose-glucose mixture and the separation of racemic pindolol. For both cases two SMB operation modes were considered and compared: the conventional mode and the Varicol mode. Thus, implementation and simulation of both cases in process simulator Aspen Chromatography was performed by using two different SMB units (conventional SMB and Varicol SMB).

For fructose-glucose separation, in regards to the conventional SMB unit modeling, two approaches were followed: a true moving bed (TMB model) and a simulated moving bed (SMB model). For the racemic pindolol separation the modeling was only performed by SMB model.

In the case of fructose-glucose separation, it was also performed a further optimization of both conventional and Varicol SMB units in order to increase its productivities. The optimization was performed by design of experiments (DOE) where the tests were planned, conducted, and then analyzed through analysis of variance (ANOVA). The statistical analysis allowed to select the levels of the control factors in order to achieve improved results for both SMB units.

**Keywords:** Simulated Moving Bed, True Moving Bed, Varicol, Aspen Chromatography, optimization, design of experiments, analysis of variance.



# Índice

<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>ix</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Relevância e Motivação .....	1
1.2 Objetivo .....	2
1.3 Estrutura .....	2
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
2.1 Conceito de Cromatografia de Leito Móvel Simulado (SMB) .....	5
2.1.1 Perspetiva Histórica .....	6
2.1.2 Princípios da Cromatografia de Eluição .....	7
2.1.3 Princípios da Cromatografia de SMB .....	9
2.2 Modos de Operação do SMB .....	13
2.2.1 SMB de Rotação Assíncrona – Processo Varicol® .....	13
2.2.2 <i>PowerFeed</i> .....	14
2.2.3 <i>Modicon</i> .....	15
2.2.4 <i>Alimentação-Parcial (Partial-Feed), Remoção-Parcial (Partial-Discard)</i> .....	16
2.2.5 SMB de Duas e Três Secções Semi-Contínuo .....	17
2.2.6 Separações Multicomponente .....	17
2.3 Modelização e <i>Design</i> do SMB .....	18
2.3.1 Estratégias de Modelização .....	18
2.3.1.1 Modelo TMB .....	19
2.3.1.2 Modelo SMB .....	22
2.3.2 Parâmetros de Desempenho .....	25
2.3.3 Estratégias de Design .....	26
2.4 Simulação de Processos .....	30
<b>3 Separação de uma Mistura Frutose-Glucose: Implementação e Simulação</b> .....	<b>33</b>
3.1 Introdução .....	33
3.2 SMB Convencional .....	34
3.2.1 Procedimento de Implementação .....	36

3.2.2	Apresentação e Análise de Resultados .....	40
3.2.2.1	Influência do Número Total de Colunas.....	46
3.3	SMB Varicol.....	53
3.3.1	Procedimento de Implementação.....	54
3.3.2	Apresentação e Análise de Resultados .....	55
3.3.2.1	Influência do Número Total de Colunas.....	61
3.4	Comparação entre as Unidades de SMB Convencional e SMB Varicol.....	66
<b>4</b>	<b>Separação de uma Mistura Racémica de Pindolol: Implementação e Simulação .....</b>	<b>71</b>
4.1	Introdução .....	71
4.2	Procedimento de Implementação .....	74
4.3	Apresentação e Análise de Resultados .....	74
<b>5</b>	<b>Otimização .....</b>	<b>79</b>
5.1	Otimização da Unidade de SMB para a Separação Frutose-Glucose .....	82
5.1.1	SMB Convencional.....	83
5.1.1.1	Planeamento Fatorial Fracionado – 1ª Série de Simulações .....	84
5.1.1.2	Planeamento Fatorial Fracionado – 2ª Série de Simulações .....	89
5.1.1.3	Planeamento Fatorial Completo – 3ª Série de Simulações.....	94
5.1.2	SMB Varicol.....	96
5.1.3	Comparação entre as Unidades de SMB Convencional e SMB Varicol.....	98
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>99</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>103</b>
	<b>Anexos.....</b>	<b>111</b>
	Anexo I – Procedimento de Análise para Planeamentos Fatoriais.....	111
	Anexo II – Efeitos Confundidos dos Planeamentos Fatoriais Fracionados .....	115
	Anexo III – Planeamentos Fatoriais da Unidade de SMB Varicol.....	117

# Índice de Figuras

## Capítulo 2

Figura 2.1 – Ilustração das unidades usadas por Tswett para a separação de pigmentos de plantas. (a) Equipamento para o uso simultâneo de até cinco colunas; (b) Equipamento para amostras maiores; (c) Separação cromatográfica dos pigmentos de plantas como apresentado por Tswett. ....	6
Figura 2.2 – Princípio da cromatografia de eluição.....	8
Figura 2.3 – Representação de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro (TMB), com perfil de concentrações para a separação de uma mistura binária (A e B).....	9
Figura 2.4 – Diagrama esquemático de uma unidade de SMB. ....	11
Figura 2.5 – Exemplo de uma estratégia de rotação para o processo Varicol. ....	14
Figura 2.6 – Exemplo da variação dos caudais num processo <i>PowerFeed</i> . ....	15
Figura 2.7 – Comparação entre o processo de SMB convencional e os processos: (a) Varicol; (b) <i>PowerFeed</i> .....	16
Figura 2.8 – Caudais de alimentação e refinado durante a operação <i>Alimentação-Parcial</i> . ....	16
Figura 2.9 – Regiões do plano ( $m_2$ , $m_3$ ) com diferentes regimes de separação em termos de produtividade das correntes de saída, para isotérmicas do tipo Linear (constantes de Henry: $H_A = 3$ e $H_B = 1$ ). ....	28
Figura 2.10 – Regiões do plano ( $m_2$ , $m_3$ ) com diferentes regimes de separação em termos de produtividade das correntes de saída, para isotérmicas do tipo Langmuir.....	29
Figura 2.11 – Região de separação para isotérmicas lineares na presença de resistências à transferência de massa. ....	30

## Capítulo 3

Figura 3.1 – Estrutura da glucose e da frutose. ....	33
Figura 3.2 – Representação da unidade de SMB utilizando o modelo <i>chrom_ccc_separator2</i> do <i>Aspen Chromatography</i> . ....	39
Figura 3.3 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL) para a unidade de SMB convencional usando o modelo TMB: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D. ....	42
Figura 3.4 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), a $t = 597,3 \text{ min}$ , para a unidade de SMB convencional usando o modelo SMB: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D. ....	43
Figura 3.5 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade.....	44
Figura 3.6 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB convencional: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D. ....	45

Figura 3.7 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL) para diferentes momentos de um período de rotação: (a) 25%; (b) 50%; (c) 75% e (d) 100%. Resultados obtidos pela unidade de SMB convencional em modo dinâmico para a simulação D. ....	46
Figura 3.8 – Pureza das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB convencional. ....	49
Figura 3.9 – Produtividade das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB convencional. ....	49
Figura 3.10 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), ao 15º ciclo de rotação, para a unidade de SMB convencional: (a) 4 Colunas; (b) 8 Colunas; (c) 12 Colunas e (d) 16 Colunas. ....	50
Figura 3.11 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB convencional: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas. ....	51
Figura 3.12 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB convencional: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas. ....	52
Figura 3.13 – Evolução do número de colunas por secção para a unidade de SMB Varicol, considerando dois períodos de rotação. ....	54
Figura 3.14 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), a $t = 597,3 \text{ min}$ , para a unidade de SMB Varicol: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D. ....	57
Figura 3.15 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB Varicol: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D. ....	58
Figura 3.16 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB Varicol: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D. ....	59
Figura 3.17 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL) para diferentes momentos de um período de rotação: (a) 25%; (b) 50%; (c) 75% e (d) 100%. Resultados obtidos pela unidade de SMB Varicol para a simulação D. ....	60
Figura 3.18 – Pureza das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB Varicol. ....	62
Figura 3.19 – Produtividade das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB Varicol. ....	63
Figura 3.20 – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), ao 15º ciclo de rotação, para a unidade de SMB Varicol: (a) 4 Colunas; (b) 8 Colunas; (c) 12 Colunas e (d) 16 Colunas. ....	64
Figura 3.21 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB Varicol: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas. ....	65
Figura 3.22 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB Varicol: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas. ....	66

## Capítulo 4

Figura 4.1 – Estrutura do pindolol (Zhang <i>et al.</i> , 2007).....	71
Figura 4.2 – Perfis internos de concentração dos enantiómeros R e S-pindolol, para a unidade de SMB convencional: (a) Simulação 1; (b) Simulação 2; (c) Simulação 3 e (d) Simulação 4. ....	76

Figura 4.3 – Perfis internos de concentração dos enantiómeros R e S-pindolol, para a unidade de SMB Varicol.....	77
--	----

## Capítulo 5

Figura 5.1 – Procedimento de planeamento experimental. ....	80
Figura 5.2 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da primeira série de simulações.....	87
Figura 5.3 – Variação da produtividade com os efeitos principais da primeira série de simulações....	88
Figura 5.4 – Variação da produtividade com as interações principais da primeira série de simulações. ....	88
Figura 5.5 – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da primeira série de simulações. ....	89
Figura 5.6 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da segunda série de simulações.....	92
Figura 5.7 – Variação da produtividade com os efeitos principais da segunda série de simulações... ..	92
Figura 5.8 – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da segunda série de simulações.....	93

## Anexos

Figura A.1 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	119
Figura A.2 – Variação da produtividade com os efeitos principais da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	120
Figura A.3 – Variação da produtividade com as interações principais da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	121
Figura A.4 – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da primeira série de simulações da unidade.....	122
Figura A.5 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	125
Figura A.6 – Variação da produtividade com os efeitos principais da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	125
Figura A.7 – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da segunda série de simulações da unidade.....	126



## Índice de Tabelas

### Capítulo 3

Tabela 3.1 – Parâmetros e características da unidade de SMB para a separação da mistura frutose-glucose .....	35
Tabela 3.2 – Condições operatórias da unidade de SMB para a separação da mistura frutose-glucose .....	36
Tabela 3.3 – Comparação entre os resultados da literatura e os obtidos pelo <i>Aspen Chromatography</i> .....	41
Tabela 3.4 – Parâmetros de configuração da unidade de SMB para um diferente número total de colunas .....	47
Tabela 3.5 – Resultados obtidos para a unidade de SMB convencional com um diferente número total de colunas .....	48
Tabela 3.6 – <i>Port Position &amp; Distribution</i> da unidade de SMB Varicol.....	55
Tabela 3.7 – Comparação entre os resultados da literatura e os obtidos pelo <i>Aspen Chromatography</i> .....	56
Tabela 3.8 – Resultados obtidos para a unidade de SMB Varicol com um diferente número total de colunas .....	61
Tabela 3.9 – Resultados obtidos pelo <i>Aspen Chromatography</i> para as unidades de SMB convencional e Varicol.....	67
Tabela 3.10 – Resultados obtidos pelo <i>Aspen Chromatography</i> para as unidades de SMB convencional e Varicol com um diferente número total de colunas .....	68

### Capítulo 4

Tabela 4.1 – Parâmetros e características das unidades de SMB para a separação da mistura racêmica de pindolol.....	73
Tabela 4.2 – Condições operatórias das unidades de SMB para a separação da mistura racêmica de pindolol .....	73
Tabela 4.3 – <i>Port Position &amp; Distribution</i> da unidade de SMB Varicol utilizada na simulação 5.....	74
Tabela 4.4 – Comparação entre os resultados da literatura e os obtidos pelo <i>Aspen Chromatography</i> para a separação da mistura racêmica de pindolol .....	75

## Capítulo 5

Tabela 5.1 – Variáveis de otimização da unidade de SMB Convencional.....	83
Tabela 5.2 – Matriz de planeamento do fatorial fracionado $2_{IV}^{6-2}$ para a primeira série de simulações .....	84
Tabela 5.3 – Níveis das variáveis de otimização na primeira série de simulações .....	85
Tabela 5.4 – Resultados da primeira série de simulações .....	85
Tabela 5.5 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações .....	86
Tabela 5.6 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações: efeitos e interações principais.....	87
Tabela 5.7 – Matriz de planeamento do fatorial fracionado $2_{III}^{5-2}$ para a segunda série de simulações .....	90
Tabela 5.8 – Níveis das variáveis de otimização na segunda série de simulações .....	90
Tabela 5.9 – Resultados da segunda série de simulações.....	91
Tabela 5.10 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações .....	91
Tabela 5.11 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações: efeitos principais .....	92
Tabela 5.12 – Matriz de planeamento do fatorial completo $2^4$ para a terceira série de simulações ....	94
Tabela 5.13 – Níveis das variáveis de otimização na terceira série de simulações .....	95
Tabela 5.14 – Valores otimizados para os diversos fatores da unidade de SMB Convencional.....	95
Tabela 5.15 – Resultados iniciais e obtidos após otimização da unidade de SMB Convencional .....	96
Tabela 5.16 – Valores otimizados para os diversos fatores da unidade de SMB Varicol .....	97
Tabela 5.17 – Resultados iniciais e obtidos após otimização da unidade de SMB Varicol.....	97
Tabela 5.18 – Melhoria obtida na otimização das unidades de SMB convencional e Varicol.....	98

## Anexos

Tabela A.1 – Efeitos confundidos para um fatorial fracionado $2_{IV}^{6-2}$ .....	115
Tabela A.2 – Efeitos confundidos para um fatorial fracionado $2_{III}^{5-2}$ .....	115
Tabela A.3 – Matriz de planeamento do fatorial fracionado $2_{IV}^{6-2}$ para a primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	117
Tabela A.4 – Níveis das variáveis de otimização na primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	118
Tabela A.5 – Resultados da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol .....	118

Tabela A.6 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	119
Tabela A.7 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações: efeitos e interações principais da unidade de SMB Varicol.....	120
Tabela A.8 – Matriz de planeamento do fatorial fracionado $2_{III}^{5-2}$ para a segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	123
Tabela A.9 – Níveis das variáveis de otimização na segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	123
Tabela A.10 – Resultados da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol .....	124
Tabela A.11 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	124
Tabela A.12 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações: efeitos principais da unidade de SMB Varicol.....	125
Tabela A.13 – Matriz de planeamento do fatorial completo $2^4$ para a terceira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	127
Tabela A.14 – Níveis das variáveis de otimização na terceira série de simulações da unidade de SMB Varicol.....	128



## Nomenclatura

$Bi_m$	Número de Biot	
$C$	Concentração na fase líquida	kg/m <sup>3</sup>
$CD$	Consumo de desorvente	m <sup>3</sup> /kg
$D_L$	Coeficiente de dispersão axial	m <sup>2</sup> /s
$D_a$	Coeficiente de dispersão axial aparente	m <sup>2</sup> /s
$D_c$	Diâmetro da coluna	m
$d_p$	Diâmetro da partícula de adsorvente	m
$k_h$	Coeficiente de transferência de massa LDF	s <sup>-1</sup>
$K$	Constante de adsorção da isotérmica de adsorção	
$L_c$	Comprimento da coluna	m
$L_j$	Comprimento da secção	m
$m_j$	Razão entre os caudais de líquido e de sólido	
$n_j$	Número de colunas na secção $j$	
$N_c$	Número total de colunas	
$Pe$	Número de Peclet	
$PR$	Produtividade	kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h
$PU$	Pureza	(%)
$q^*$	Concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a fase líquida	kg/m <sup>3</sup>
$q$	Concentração média da fase adsorvida	kg/m <sup>3</sup>
$Q$	Caudal de líquido	m <sup>3</sup> /s
$Q_s$	Caudal de sólido	m <sup>3</sup> /s
$RE$	Recuperação	(%)
$t$	Tempo	s
$t^*$	Período de rotação	s
$u_j$	Velocidade intersticial de líquido	m/s
$u_s$	Velocidade intersticial de sólido	m/s
$V_c$	Volume da coluna	m <sup>3</sup>
$x$	Coordenada axial adimensional	
$z$	Coordenada axial	m

### Símbolos Gregos

$\alpha$	Número de unidade de transferência de massa
$\gamma$	Razão entre as velocidades intersticiais de líquido e de sólido
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula
$\theta$	Coordenada de tempo adimensional

### Subscritos e Sobrescritos

<i>A</i>	Componente mais retido
<i>Al</i>	Alimentação
<i>B</i>	Componente menos retido
<i>D</i>	Desorvente
<i>E</i>	Extrato
<i>FR</i>	Frutose
<i>GL</i>	Glucose
<i>i</i>	Índice do componente
<i>j</i>	Índice da secção
<i>k</i>	Índice da coluna
<i>R</i>	Refinado
<i>R-p</i>	R-pindolol
<i>S-p</i>	S-pindolol

### Abreviaturas e Acrónimos

Bi-LDF	Força Motriz bi-Linear ( <i>bi-Linear Driving Force</i> )
CCD	Planeamento Composto Central ( <i>Central Composite Design</i> )
CSS	Estado Estacionário Cíclico ( <i>Cyclic Steady State</i> )
DQM	Desvio Quadrático Médio
gl	Graus de Liberdade
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Precisão ( <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
LDF	Força Motriz Linear ( <i>Linear Driving Force</i> )
OCFE	Colocação Ortogonal de Elementos Finitos ( <i>Orthogonal Collocation on Finite Elements</i> )

PDE	Equação Diferencial Parcial ( <i>Partial Differential Equation</i> )
SMB	Leito Móvel Simulado ( <i>Simulated Moving Bed</i> )
SQ	Soma dos Quadrados
TMB	Leito Móvel Verdadeiro ( <i>True Moving Bed</i> )
UOP	<i>Universal Oil Products</i>



# 1 Introdução

## 1.1 Relevância e Motivação

Os processos de separação e purificação têm sido e continuarão a ser extremamente importantes em engenharia química. Estes processos vão desde a remoção de vestígios de impurezas de correntes de alimentação à separação de produtos e regeneração de correntes de reciclo. Como resultado da ampla gama de aplicações, as operações de separação têm um grande impacto nos custos de investimento e operação dos processos químicos (Jin, 2007). Este facto, associado a questões de sustentabilidade, tem impulsionado o desenvolvimento de processos de separação mais eficientes que permitam não só um aumento de escala exequível e económico, mas também a separação e purificação de compostos alvo de uma forma mais sustentável.

Seguindo esta tendência, e mesmo que no passado as aplicações cromatográficas não fossem vistas como competitivas, estas tornaram-se importantes técnicas de separação nas indústrias de processamento químico e petroquímico, bem como em áreas como a biotecnologia, farmacêutica e química fina, entre outras.

Ao longo dos anos os processos cromatográficos passaram por um grande número de melhorias. Entre elas destaca-se a adsorção em Leito Móvel Simulado (*Simulated Moving Bed*, SMB), a qual se tornou uma das técnicas mais promissoras, baseada não só na sua útil e bem-sucedida aplicação a várias grandes separações petroquímicas, tais como a separação de *p*-xileno dos seus isómeros  $C_8$  e *n*-parafinas de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos; e na indústria de transformação de açúcares; mas também, com os últimos desenvolvimentos, na indústria farmacêutica e de química fina, como no caso das separações de compostos quirais (Sá Gomes, 2009).

Nas últimas décadas, o crescente interesse na tecnologia de SMB, particularmente o estudo e pesquisa das suas aplicações na indústria farmacêutica e de química fina, fruto do alto rendimento e eficiente consumo de solvente, levou à formulação de novas teorias, metodologias e conceitos de *design* que resultaram em várias outras aplicações, bem como ao desenvolvimento de diferentes modos de operação, ditos não convencionais, que conseguem unidades mais flexíveis, capazes de aumentar o desempenho de separação e alargar a gama de aplicação da tecnologia (Sá Gomes, 2009; Ribeiro, 2010).

Neste sentido, os *softwares* de simulação, como o *Aspen Chromatography*, assumem especial importância, constituindo ferramentas essenciais nas fases de conceção, desenvolvimento, avaliação e otimização dos processos.

### 1.2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a implementação, simulação e avaliação da tecnologia de SMB recorrendo ao simulador de processos *Aspen Chromatography*.

Numa primeira fase, pretende-se a seleção de casos com reconhecido interesse industrial para estudar a sua implementação em *Aspen Chromatography*, com vista à sua otimização e dimensionamento. Pretende-se ainda avaliar e comparar o desempenho do SMB para diferentes modos de operação, nomeadamente o modo de operação convencional e o modo de operação Varicol, mediante a implementação em *Aspen Chromatography* de duas unidades distintas, para cada caso de separação considerado.

Numa segunda fase, tem-se como objetivo a identificação das variáveis críticas do processo de dimensionamento e operação das unidades de SMB e sua otimização com recurso a um procedimento de planeamento experimental, recorrendo-se, para o efeito, a técnicas de planeamento fatorial e métodos estatísticos para análise dos resultados obtidos.

### 1.3 Estrutura

Este trabalho encontra-se organizado em seis capítulos, incluindo o presente, no qual se apresenta a relevância e motivação do tema a desenvolver, os principais objetivos e qual a organização utilizada para apresentar os estudos desenvolvidos.

No capítulo 2 é apresentada uma introdução geral ao assunto em estudo, contemplando brevemente o conceito de cromatografia de SMB e respetiva história, assim como os princípios subjacentes à cromatografia preparativa clássica e de SMB. Neste capítulo apresentam-se ainda alguns dos diferentes modos de operação do SMB, ditos não convencionais, assim como as estratégias de modelização e *design* das unidades de SMB.

No capítulo 3 procede-se à simulação e avaliação da tecnologia de SMB para a separação de uma mistura de frutose-glucose, através da implementação, no simulador de processos *Aspen Chromatography*, de duas unidades de SMB distintas: uma unidade de SMB convencional e uma unidade de SMB Varicol. Neste capítulo avalia-se ainda a modelização da unidade de SMB convencional por dois modelos: o modelo TMB e o modelo SMB.

No capítulo 4 é abordada a separação de uma mistura racémica de pindolol, mediante a implementação e simulação, em *Aspen Chromatography*, de duas unidades de SMB distintas: uma unidade de SMB convencional e uma unidade de SMB Varicol.

No capítulo 5 são apresentados alguns conceitos gerais associados à otimização, procedendo-se em seguida à otimização das unidades de SMB utilizadas na separação da mistura frutose-glucose. Esta otimização foi realizada mediante a aplicação de um procedimento de planeamento experimental, usando técnicas de planeamento fatorial e recorrendo a métodos estatísticos para análise dos resultados obtidos.

Por fim, no capítulo 6, são apresentadas as principais conclusões do presente estudo, assim como algumas sugestões de trabalho futuro, com as quais se pretende complementar e aprofundar os estudos realizados no presente trabalho.



## 2 Revisão Bibliográfica

No presente capítulo apresenta-se uma introdução geral ao assunto em estudo, contemplando-se brevemente o conceito de cromatografia de SMB e respetiva perspectiva histórica, assim como os princípios subjacentes à cromatografia preparativa clássica e de SMB. Neste capítulo apresentam-se ainda alguns dos diferentes modos de operação do SMB, ditos não convencionais, assim como as estratégias de modelização e *design* das unidades de SMB.

### 2.1 Conceito de Cromatografia de Leito Móvel Simulado (SMB)

Cromatografia é o termo genérico dado ao método físico de separação em que os componentes de uma mistura são separados por diferenças na sua distribuição entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel (Ettre, 1993).

As diferentes formas de cromatografia podem ser classificadas de acordo com diversos critérios, como o tipo de suporte, o estado físico da fase móvel, o mecanismo de separação ou ainda o objetivo da separação.

No que diz respeito ao objetivo da separação a cromatografia pode ser dividida em analítica e preparativa. A cromatografia preparativa procura a separação dos componentes da mistura para utilização posterior, constituindo assim uma forma de purificação. A cromatografia analítica, por sua vez, opera com quantidades menores de material e procura a medição das proporções relativas dos analitos numa mistura. No entanto, os dois tipos não são mutuamente exclusivos (Sá Gomes, 2009).

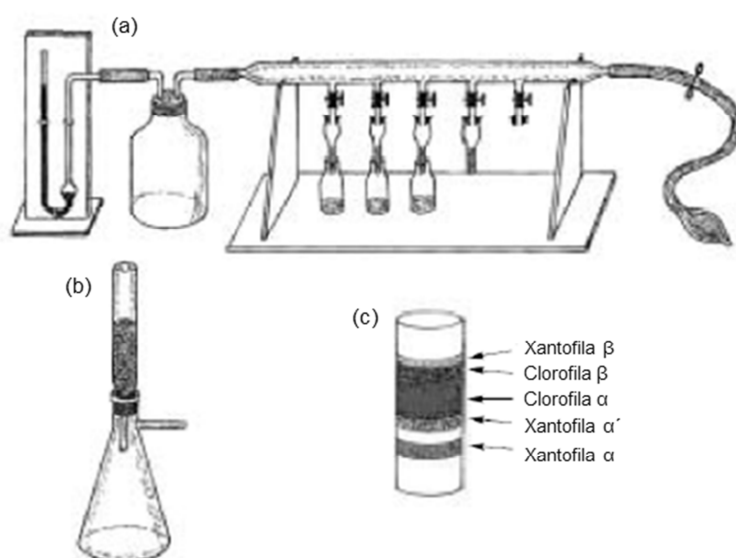
Relativamente ao estado físico de ambas as fases usadas, as técnicas cromatográficas podem ser classificadas como: Cromatografia Gás-Líquido, Cromatografia Gás-Sólido, Cromatografia Líquido-Líquido e Cromatografia Líquido-Sólido. Considerando apenas a fase móvel, a cromatografia pode ser classificada como: Cromatografia Gasosa (GC) ou Cromatografia Líquida (LC), sendo que esta última pode ainda ser dividida em Cromatografia Líquida de Alta Precisão (HPLC) e Cromatografia Líquida Supercrítica (SFC). De acordo com o mecanismo de separação a cromatografia pode ainda ser dividida em: Cromatografia de Adsorção, Cromatografia de Partição, Cromatografia de Permuta Iónica, Cromatografia de Exclusão, Cromatografia de Afinidade e Cromatografia de Interação Hidrofóbica (Ettre, 1993; Sá Gomes, 2009).

A separação cromatográfica à escala preparativa pode ser dividida em duas grandes categorias: operação cíclica em modo descontínuo (cromatografia preparativa clássica), na qual a fase sólida é alternadamente saturada/regenerada; e operação contínua, na qual se promove o contacto em contracorrente entre a fase sólida e a fase líquida.

Desta forma, após a caracterização descrita é efetuada uma breve perspectiva histórica e, são apresentados os princípios subjacentes à cromatografia preparativa clássica e de SMB.

### 2.1.1 Perspetiva Histórica

O botânico Mikhail Semenovitch Tswett, de origem russa, foi o primeiro a usar o termo "Cromatografia", em 1903, para o isolamento de constituintes da clorofila. Este investigador desenvolveu vários trabalhos experimentais no domínio da separação de extratos de plantas por adsorção líquida em colunas, usando carbonato de cálcio como fase estacionária e di-sulfureto de carbono como eluente. Nestas experiências, verificou-se a formação de bandas de cores diferentes nas colunas utilizadas, devido à adsorção diferencial dos pigmentos corados de Xantofila e Clorofila, Figura 2.1. Apesar de Tswett ter sido o primeiro a utilizar a designação "Cromatografia", este processo de separação, com nenhuma metodologia de fundo, pode ser rastreado até à antiga era egípcia (Sá Gomes, 2009; Traub *et al.*, 2012).



**Figura 2.1** – Ilustração das unidades usadas por Tswett para a separação de pigmentos de plantas.  
(a) Equipamento para o uso simultâneo de até cinco colunas; (b) Equipamento para amostras maiores;  
(c) Separação cromatográfica dos pigmentos de plantas como apresentado por Tswett.

(Adaptado de Sá Gomes (2009))

Após mais de uma década de ter sido publicado o trabalho de Tswett, Kuhn e Brockmann, no decorrer das suas pesquisas, reconheceram a necessidade de adsorventes mais seletivos e também mais reprodutíveis, especialmente direcionados para problemas de separação específicos. Esta reconhecida exigência por fases estacionárias reprodutíveis levou ao desenvolvimento dos primeiros materiais padronizados e descreve a primeira tentativa de separações reprodutíveis (Traub *et al.*, 2012). Kuhn recebeu o Prémio Nobel de Química em 1938, mas só o pôde aceitar após o fim da Segunda Guerra Mundial, pelas suas investigações na área das vitaminas e carotenoides, as quais seriam impossíveis sem a cromatografia. Em 1952, A.J.P. Martin e R.L.M. Synge foram agraciados com o Prémio Nobel de Química pela sua invenção da cromatografia de partição. Desde então, o avanço desta tecnologia tem sido notável (Engelhardt, 2004).

No campo da cromatografia preparativa, o *restart* após o período de dormência entre 1930 e 1960 foi induzido pela área da engenharia em busca de tecnologias de purificação mais eficazes. A elevada seletividade da HPLC em combinação com o processo em contracorrente, de modo a melhorar a transferência de massa, aumentou significativamente o desempenho da cromatografia preparativa em termos de produtividade, consumo de eluente, rendimento e concentração (Traub *et al.*, 2012). O primeiro processo deste tipo foi o Leito Móvel Simulado (SMB), implementado pela *Universal Oil Products*, UOP (EUA), através do processo Sorbex<sup>®</sup> em 1964. A tecnologia foi inicialmente utilizada na indústria petroquímica, na separação em larga escala de compostos particularmente difíceis de separar com os processos convencionais como a destilação (Rajendran *et al.*, 2009). Alguns exemplos de sucesso da implementação desta tecnologia na indústria petroquímica são, de entre outros, o processo Parex<sup>®</sup> para a separação do *p*-xileno de uma mistura dos seus isómeros em zeólitos, o processo Molex<sup>®</sup> para a separação de parafinas lineares de uma mistura de hidrocarbonetos ramificados e de cadeia cíclica e o processo Olex<sup>®</sup> para a separação de olefinas das parafinas (Pais, 1999; Sá Gomes *et al.*, 2006).

Desde então, esta tecnologia tem sido progressivamente implementada em novos setores da indústria: na separação de hidratos de carbono, na indústria alimentar, e mais tarde, na indústria farmacêutica e de química fina, na separação de compostos quirais, onde ocupa atualmente uma posição de destaque. O sucesso da tecnologia deveu-se em grande parte ao desenvolvimento significativo de fases estacionárias mais estáveis e mais eficientes. A implementação definitiva da tecnologia de leito móvel simulado na indústria farmacêutica e de química fina, pela companhia *Novasep* (França) no início da década de 90, levou outras companhias a desenvolver e a instalar novas unidades de SMB para a produção de enantiómeros (Ribeiro, 2010).

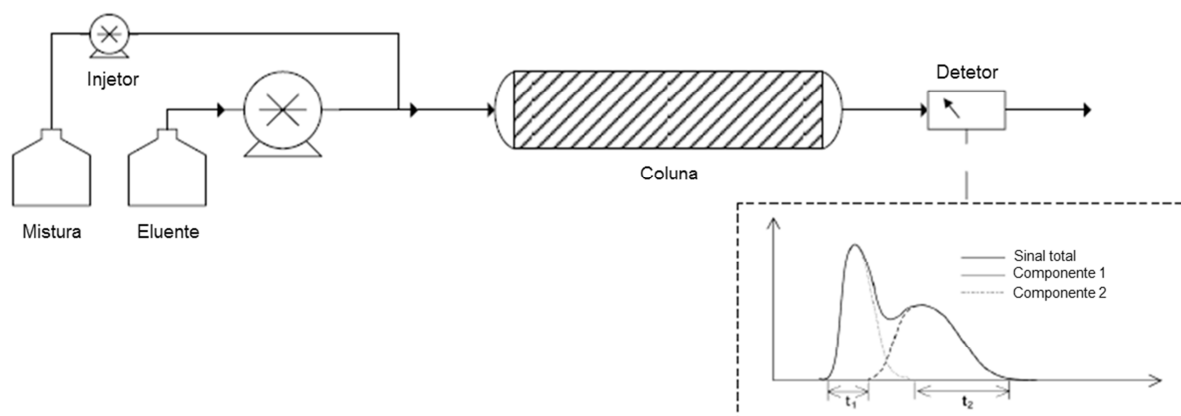
### 2.1.2 Princípios da Cromatografia de Eluição

Na cromatografia clássica de eluição uma pequena quantidade de uma mistura a ser fracionada é injetada numa coluna com enchimento, sendo submetida a um fluxo contínuo de eluente/desorvente (fase móvel). O princípio desta técnica está relacionado com a afinidade de adsorção de cada componente da mistura para o material de enchimento (fase estacionária), o que irá permitir que cada um dos componentes seja separado numa secção diferente da coluna (Azevedo, 2001).

Para executar a cromatografia em coluna, a mistura é inserida numa coluna uniformemente preenchida com a quantidade adequada de adsorvente. Cada composto é então adsorvido no leito de adsorvente em diferentes zonas, dependendo da afinidade de adsorção individual do componente. No entanto, e nesta fase, as secções onde cada componente é retido não podem ainda ser completamente separadas. Para alcançar uma separação adequada, um desorvente apropriado é inserido na coluna, levando à dissolução dos componentes retidos no adsorvente e à sua migração subsequente no sentido descendente da coluna. Novamente, as velocidades de migração serão diferentes de acordo com a afinidade de adsorção de cada componente.

Os componentes nas camadas inferiores movem-se mais rapidamente e, no final, cada componente pode ser claramente separado, num processo chamado de "desenvolvimento". No caso da separação de uma mistura de pigmentos irão surgir zonas coloridas, a diferentes alturas, na coluna cheia com adsorvente. Quando a fase de desenvolvimento termina, o adsorvente é retirado da coluna, dividido por zonas coloridas e os adsorbatos são extraídos separadamente, num processo chamado de "eluição".

Alternativamente, sem a remoção do adsorvente da coluna, um desorvente pode ser sucessivamente inserido na parte superior da coluna, levando a que cada zona preferencialmente eluída pelo desorvente se dissolva no mesmo e se desloque no sentido inferior da coluna, uma de cada vez. A fase móvel pode, então, ser recolhida a partir da base da coluna à medida que vai saindo. Este é o princípio da Cromatografia de Eluição, o qual foi descrito em detalhe por Steiger e Reichstein. O princípio básico da cromatografia de eluição é ilustrado na Figura 2.2 (Sá Gomes, 2009).



**Figura 2.2** – Princípio da cromatografia de eluição.

(Adaptado de Sá Gomes (2009))

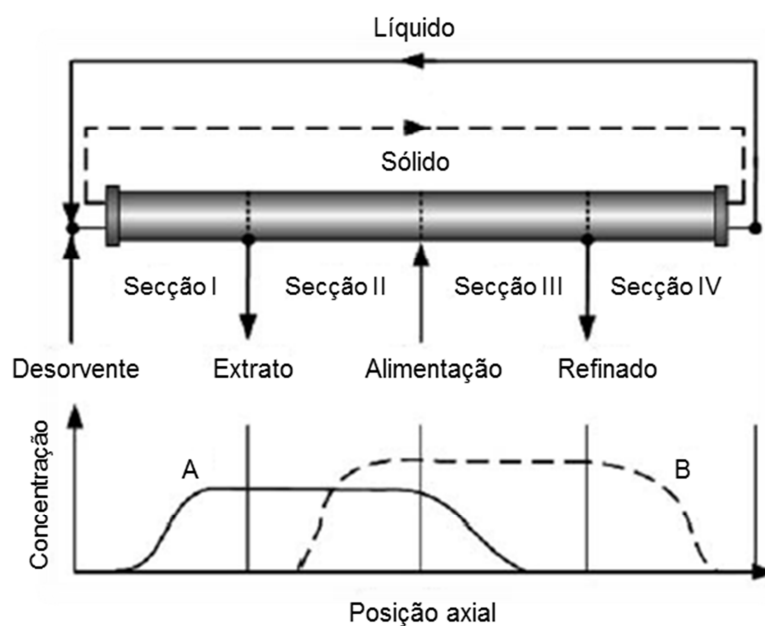
O processo descrito é inerentemente descontínuo, sendo geralmente designado de cromatografia *batch*. A utilização deste modo descontínuo, apesar da sua simplicidade de construção/operação e controlo, representa uma escolha pouco atrativa já que significa baixos valores de produtividade e elevados consumos de solvente (Ribeiro, 2010). Além disso, a fim de se obter uma melhor resolução dos picos obtidos no final da cromatografia, são necessárias colunas com um elevado número de pratos teóricos, o que implica colunas demasiado longas ou quedas de pressão demasiado elevadas (Azevedo, 2001).

Desta forma, à escala industrial, são preferíveis processos contínuos em contracorrente que, por sua vez, maximizam a força motriz requerida para a transferência de massa entre a fase sólida e a fase líquida, otimizando a utilização da mesma quantidade de sólido/líquido relativamente à mesma separação mas utilizando o modo descontínuo (Ribeiro, 2010).

### 2.1.3 Princípios da Cromatografia de SMB

O conceito básico de um sistema de SMB baseia-se em promover um contacto em contracorrente entre uma fase sólida e uma fase líquida, maximizando a força motriz para a transferência de massa. Comparativamente à cromatografia clássica de eluição, a tecnologia de SMB permite ganhos significativos, nomeadamente, valores de produtividade elevados e menor consumo de solvente. Por outro lado, permite também a recuperação do produto com elevado grau de pureza, mesmo em situações em que a seletividade ou a eficiência da fase estacionária é baixa (Ribeiro, 2010).

O princípio de operação do SMB pode ser mais facilmente compreendido através da equivalência com a operação em Leito Móvel Verdadeiro (*True Moving Bed, TMB*). Na operação ideal em TMB, as fases líquida e sólida movimentam-se em direções opostas (Figura 2.3). Na unidade de TMB existem quatro linhas externas de líquido: duas linhas de entrada (alimentação e desorvente) e duas linhas de saída (extrato e refinado). Desta forma, a unidade encontra-se dividida em quatro secções distintas. O líquido que sai da secção IV é reciclado para o início da secção I, enquanto o sólido que sai da secção I é reciclado de volta para a secção IV (Pais, 1999; Ribeiro, 2010).



**Figura 2.3** – Representação de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro (TMB), com perfil de concentrações para a separação de uma mistura binária (A e B).

(Adaptado de Traub *et al.* (2012))

Na operação em TMB o caudal da fase sólida é constante em toda a unidade. Por sua vez, devido aos pontos de injeção e remoção das quatro correntes, o caudal de líquido difere de secção para secção. Este facto dota as quatro secções da unidade de funções diferentes.

De modo a simplificar a descrição da função de cada secção, considere-se uma alimentação constituída por uma mistura binária de A e B, em que A corresponde ao componente mais retido no adsorvente, recuperado preferencialmente na corrente de extrato, e B ao componente menos retido, recuperado na corrente de refinado. Assim, descrevem-se em seguida as diferentes secções e respetivas funções (Pais, 1999).

*Secção I* – Localizada entre a entrada de desorvente e a saída de extrato. Tem como função a regeneração do adsorvente. Nesta secção o componente A deve ser completamente desorvido, de forma a assegurar que o sólido, no início desta secção, seja um adsorvente isento dos dois componentes;

*Secção II* – Localizada entre a saída de extrato e a entrada da alimentação. Esta secção tem como função a desorção do componente B, de modo a garantir que o extrato não seja contaminado pelo componente menos retido;

*Secção III* – Localizada entre a entrada da alimentação e a saída de refinado. Esta secção tem como função a adsorção do componente A, de modo a garantir que o refinado não seja contaminado;

*Secção IV* – Localizada entre a saída de refinado e a entrada de desorvente. Tem como função a regeneração do desorvente. Nesta secção o componente B deve ser completamente adsorvido, de modo a permitir que o líquido que chega ao fim desta secção esteja limpo dos dois componentes e possa ser reciclado para a secção I, como desorvente puro.

Na prática, a operação de um leito móvel verdadeiro introduz problemas técnicos relacionados com a circulação da fase sólida, nomeadamente: abrasão do equipamento, erosão mecânica do adsorvente e dificuldade em manter um escoamento do tipo pistão para o sólido (especialmente em leitos com grandes diâmetros). De um ponto de vista técnico, estes factos limitam claramente a implementação desta tecnologia (Sá Gomes, 2009).

Em virtude destas dificuldades, foi desenvolvida a tecnologia de Leito Móvel Simulado (SMB), patenteada pela UOP (Broughton e Gerhold, 1961), a qual permite reter as vantagens do processo contínuo em contracorrente mas sem introduzir os problemas associados com o movimento real da fase sólida (Pais, 1999). Esta tecnologia consiste numa sequência de colunas de leito fixo em que a fase sólida se encontra em repouso relativamente a um referencial fixo, mas onde um movimento relativo entre ambas as fases é conseguido pela movimentação periódica das posições de entrada e de saída das correntes, no mesmo sentido do movimento da fase líquida. No modo de operação mais simples, o período em que prevalece uma certa configuração operacional é designado de tempo/período de rotação,  $t^*$  (Sá Gomes, 2009).

Na Figura 2.4 apresenta-se um diagrama esquemático de uma unidade de SMB, onde as setas de cor preta representam a posição das correntes de entrada e saída ao tempo  $t$ . Após um período de tempo igual ao período de rotação,  $t + t^*$ , a posição das correntes move-se uma coluna na direção da fase líquida, sendo representada pelas setas vermelhas. Quando a posição inicial das correntes é reencontrada, verifica-se que se completou um ciclo de rotação. Para uma unidade de SMB com um número total de colunas igual a  $N_c$ , um ciclo de rotação demora  $N_c t^*$  a ser completado.

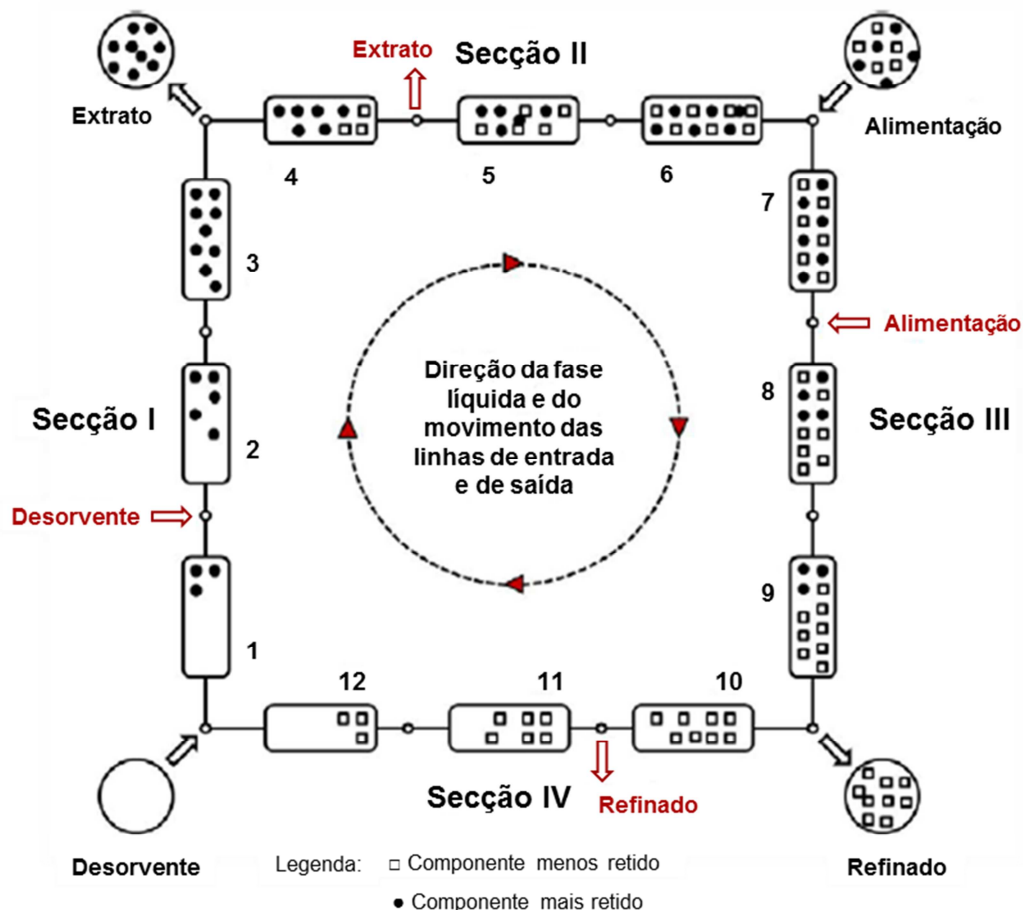


Figura 2.4 – Diagrama esquemático de uma unidade de SMB.

(Adaptado de Ribeiro (2010))

Como pode ser visto na Figura 2.4, devido à rotação da posição das correntes de entrada e saída durante um ciclo de rotação, a mesma coluna encontra-se presente em diferentes seções, assumindo, desta forma, diferentes funções no processo de separação. Como consequência, o processo de SMB nunca atinge um estado estacionário. Alternativamente, após uma fase de arranque inicial, é atingido o chamado estado estacionário cíclico (*Cyclic Steady State*, CSS), onde as variáveis do processo exibem o mesmo comportamento dependente do tempo, mas que é periódico a cada ciclo de rotação (Li, 2012).

Salienta-se que o número total de colunas e sua distribuição nas diferentes secções não é fixo a doze colunas com três colunas por secção (configuração 3/3/3/3), tal como apresentado na Figura 2.4. Outras configurações são possíveis, assim como unidades de SMB com um número diferente de secções.

O movimento contínuo das linhas de entrada e de saída da unidade de SMB é quase impraticável, sendo necessário aplicar um movimento discreto e periódico das posições de entrada e saída. Vários são os sistemas de válvulas usados para minimizar as descontinuidades associadas a este movimento, tais como a utilização de uma válvula rotativa ou de um sistema de válvulas *on-off* (Sá Gomes, 2009).

A analogia entre o SMB e o TMB é então possível pela introdução do conceito de velocidade relativa, dada por:

$$u_j^* = u_j + u_s \quad (1)$$

Onde  $u_j$  corresponde à velocidade intersticial do líquido em cada secção  $j$  na unidade de TMB,  $u_j^*$  à velocidade intersticial na unidade de SMB e  $u_s$  à velocidade intersticial do sólido no TMB.

A velocidade do sólido no processo TMB, por sua vez, é avaliada a partir do valor do período de rotação do SMB:

$$u_s = L_c/t^* \quad (2)$$

Em que  $L_c$  corresponde ao comprimento da coluna.

Como consequência, os caudais internos de ambas as unidades não são iguais, mas relacionados por:

$$Q_j^* = Q_j + \frac{\varepsilon V_c}{t^*} \quad (3)$$

Onde  $Q_j^*$  e  $Q_j$  correspondem aos caudais internos de líquido nas unidades de SMB e TMB, respetivamente,  $\varepsilon$  à porosidade do leito e  $V_c$  ao volume da coluna (Sá Gomes, 2009).

## 2.2 Modos de Operação do SMB

O modo de operação apresentado anteriormente para a unidade de SMB corresponde ao modo dito convencional, ou clássico, e caracteriza-se pela utilização de um número fixo de colunas em cada uma das quatro secções. Neste modo de operação não existe variação dos caudais das correntes de entrada e de saída, nem do período de rotação.

Contudo, nos últimos anos surgiram diversos estudos que utilizando outros modos de operação, ditos não convencionais, conseguem unidades mais flexíveis, capazes de aumentar o desempenho de separação e alargar a gama de aplicação da tecnologia (Ribeiro, 2010). Alguns destes modos de operação, mais usuais e relevantes, são apresentados nas secções seguintes.

### 2.2.1 SMB de Rotação Assíncrona – Processo Varicol®

O processo de SMB de rotação assíncrona de portas ou processo Varicol® (Adam *et al.*, 2000; Bailly *et al.*, 2000; Ludemann-Hombourger *et al.*, 2000; Ludemann-Hombourger *et al.*, 2002), comercializado pela Novasep (França), tornou-se um dos mais estudados e utilizados modos de operação dos processos de SMB ditos não convencionais. Em vez de uma configuração fixa com secções de comprimento constante, o modo de operação Varicol é realizado pela implementação de um movimento assíncrono das portas de entrada/saída, proporcionando uma utilização flexível do comprimento de cada secção (Sá Gomes, 2009). Desta forma, num ciclo de rotação, o número de colunas por secção é geralmente um número não inteiro. Como o número mínimo de colunas por secção num sistema de SMB convencional é 1, é possível nos sistemas Varicol reduzir o número médio de colunas para, virtualmente, qualquer valor inferior a 1. Devido ao movimento assíncrono da posição das correntes de entrada e de saída, num processo Varicol pode ainda acontecer que, durante um determinado intervalo de tempo, não existam colunas numa determinada secção. Neste caso, as linhas de entrada e de saída desta secção coincidem num bloco de válvulas (Traub *et al.*, 2012).

No modo de operação Varicol o período de rotação é subdividido em pequenos sub-intervalos, geralmente dois a cinco, podendo a configuração da unidade ser alterada em cada sub-intervalo. Considerando o caso apresentado na Figura 2.5, verifica-se que a configuração inicial da unidade é 1/2/1/2, passando a ser 1/2/2/1, depois 2/1/2/1 e finalmente 2/2/1/1, voltando à configuração inicial de 1/2/1/2 após exatamente um período de rotação. Desta forma, a configuração média da unidade é 1,5/1,7/1,6/1,2 (Rajendran *et al.*, 2009).

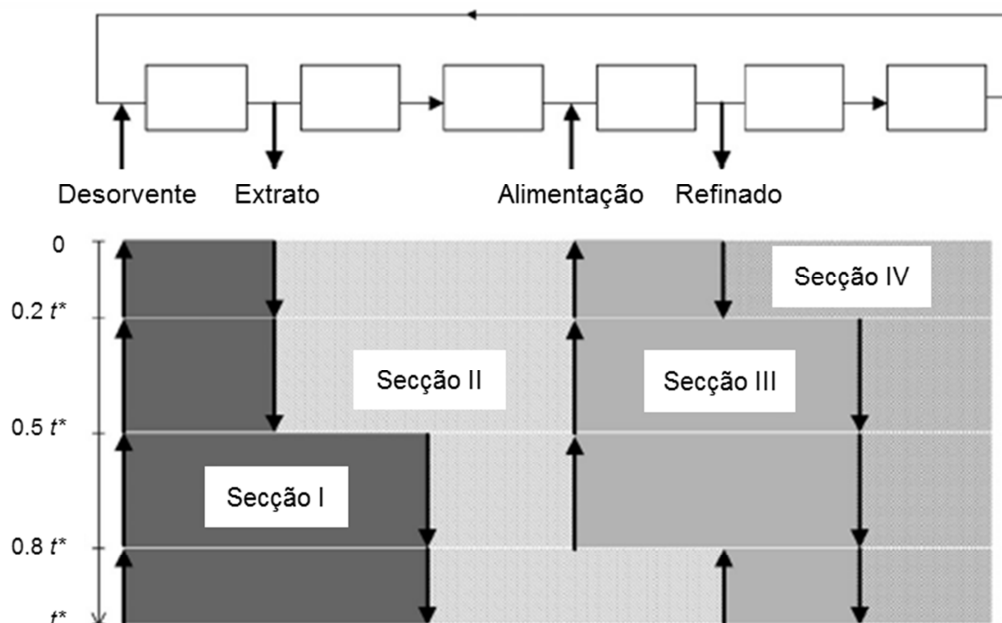
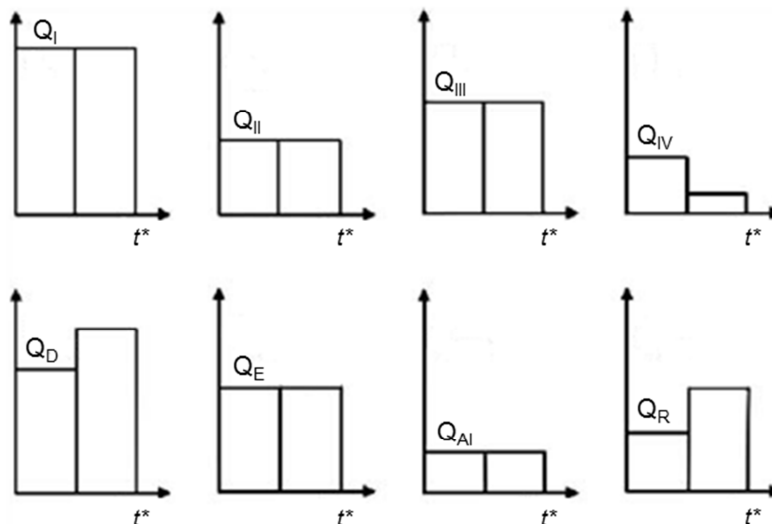


Figura 2.5 – Exemplo de uma estratégia de rotação para o processo Varicol.  
(Adaptado de Rajendran *et al.* (2009))

O potencial deste processo para melhorar alguns dos critérios de desempenho do SMB convencional foi convincentemente provado em diversas aplicações. Em vários casos, este conceito permitiu a redução no número de colunas e, assim, da quantidade de fase estacionária necessária para resolver um determinado problema de separação. No entanto, devido à rotação assíncrona, a identificação das condições ideais de operação do processo Varicol não é simples e requer o uso de um modelo de processo confiável (Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008).

### 2.2.2 PowerFeed

O processo *PowerFeed*, proposto inicialmente por Kearney e Hieb (1992) e estudado mais tarde em detalhe por outros autores como Kloppenburg e Gilles (1999) e Zhang *et al.* (2003), pressupõe a variação de alguns dos caudais da unidade de SMB, ou mesmo todos, durante um período de rotação (Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008). No exemplo ilustrado na Figura 2.6, o caudal da secção IV,  $Q_{IV}$ , é reduzido durante a segunda parte do período de rotação, de modo a permitir uma melhor adsorção do componente menos retido. No entanto, como consequência, também outros caudais podem sofrer alterações e podem ter de ser manipulados com vista a manter, por exemplo, um caudal constante na secção I (Traub *et al.*, 2012).



**Figura 2.6** – Exemplo da variação dos caudais num processo *PowerFeed*.  
(Adaptado de Traub *et al.* (2012))

O processo *PowerFeed* permite reduções significativas no consumo de solvente e maior produtividade, quando comparado com o processo de SMB convencional (Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008), no entanto, apresenta também um aumento de complexidade de *design* e operação (Traub *et al.*, 2012).

### 2.2.3 *Modicon*

Outra modificação ao processo de SMB convencional, designada de *ModiCon*, foi proposta por Schramm *et al.* (2003). Neste processo, a concentração de alimentação é alterada em cada período de rotação, o que pode ser conseguido, por exemplo, pela utilização de um dispositivo de mistura na porta de alimentação em conjunto com dois reservatórios, um deles contendo uma mistura de alimentação de maior concentração e o outro uma de menor concentração (Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008). A Figura 2.7 ilustra esta variação de concentração relativamente ao processo de SMB convencional, assim como as variações dos processos *Varicol* e *PowerFeed*.

A combinação cruzada dos modos de operação *ModiCon*, *PowerFeed* e *Varicol* é também uma questão de pesquisa recorrente, principalmente em estudos de otimização (Zhang *et al.*, 2004; Araújo *et al.*, 2006a; Rodrigues *et al.*, 2007), revelando que, devido aos adicionais graus de liberdade, todos os três modos de operação permitem melhores valores de desempenho que o sistema de SMB convencional (Sá Gomes, 2009; Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008).

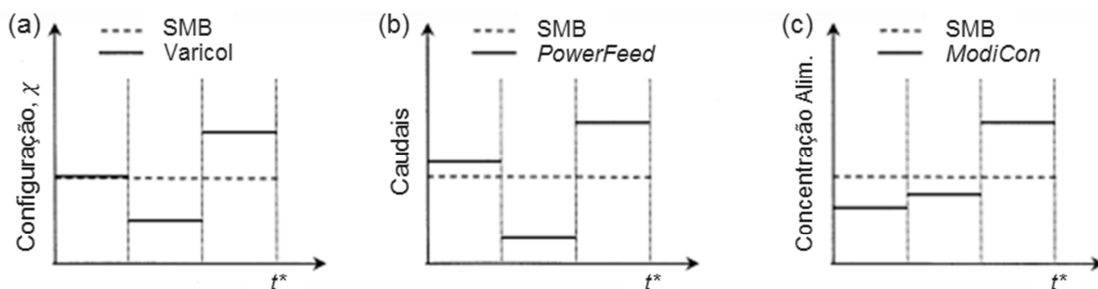


Figura 2.7 – Comparação entre o processo de SMB convencional e os processos: (a) Varicol; (b) PowerFeed e (c) ModiCon.

(Adaptado de Zhang *et al.* (2004))

### 2.2.4 Alimentação-Parcial (Partial-Feed), Remoção-Parcial (Partial-Discard)

Com o modo de operação *Alimentação-Parcial (Partial-Feed)* dois graus de liberdade adicionais são introduzidos: o comprimento de alimentação e o tempo de alimentação (Zang e Wankat, 2002a; Zang e Wankat, 2002b). A unidade de SMB é alimentada apenas durante um dado período do comprimento de alimentação, o que conseqüentemente influencia os caudais de extrato e refinado ao longo do tempo (Sá Gomes, 2009). Na Figura 2.8 são comparados os caudais de alimentação e de refinado de um processo de SMB convencional e de um processo de *Alimentação-Parcial*. No processo de *Alimentação-Parcial* verifica-se que, comparativamente ao processo convencional, o intervalo de alimentação é mais pequeno, no entanto, os caudais de alimentação e de refinado são superiores. A aplicação deste procedimento permite uma melhoria de desempenho do processo, para o mesmo rendimento (Traub *et al.*, 2012).

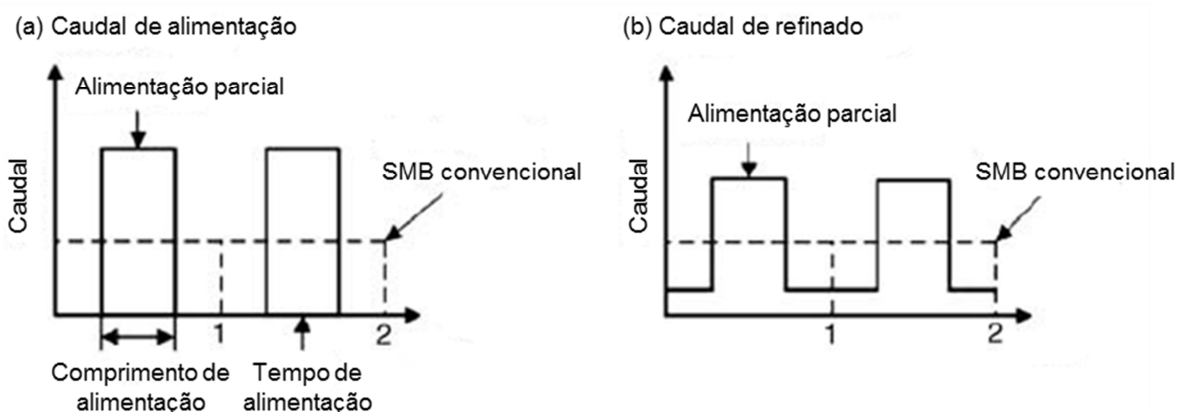


Figura 2.8 – Caudais de alimentação e refinado durante a operação *Alimentação-Parcial*.

(Adaptado de Traub *et al.* (2012))

Também referido na literatura, encontra-se o modo de operação *Remoção-Parcial* (*Partial-Discard* ou *Partial Withdraw*), em que apenas uma parte dos produtos de saída é usada, de modo a melhorar a pureza global (Zang e Wankat, 2002b; Bae e Lee, 2006), ou com a recirculação parcial dos produtos de saída de volta à alimentação (Kessler e Seidel-Morgenstern, 2008; Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008), (Sá Gomes, 2009).

### 2.2.5 SMB de Duas e Três Secções Semi-Contínuo

Existem várias unidades de SMB semi-contínuas que operam com duas secções, com uma ou duas colunas cromatográficas, com/sem reciclo, analogamente a uma unidade de SMB de quatro secções (Abunasser *et al.*, 2003; Abunasser e Wankat, 2004; Araújo *et al.*, 2005a; Araújo *et al.*, 2005b; Jin e Wankat, 2005; Mota e Araújo, 2005; Araújo *et al.*, 2006b; Araújo *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2008). Estas unidades permitem uma separação razoável, algumas permitindo um corte central para separações ternárias ou quaternárias (Hur e Wankat, 2005a, 2005b, 2006a, 2006b; Hur *et al.*, 2007), sob reduzida utilização dos equipamentos.

A injeção descontínua num sistema com duas ou mais colunas, baseada no conceito de movimento simulado do adsorvente, foi também aplicada pela *Novasep* sob a designação de *Cyclojet*<sup>®</sup>, *Hipersep*<sup>®</sup>, *Supersep*<sup>™</sup> e *Hipersep*<sup>®</sup> (Grill, 1998; Valery e Ludemann-Hombourger, 2007), (Sá Gomes, 2009).

### 2.2.6 Separações Multicomponente

A aplicação da tecnologia de SMB a separações multicomponente tem sido também um importante tema de pesquisa nos últimos anos. O procedimento comum para este processo multicomponente é a simples aplicação de cascatas de SMB (Nicolao *et al.*, 2001a, 2001b; Wankat, 2001; Kim *et al.*, 2003; Kim e Wankat, 2004). No entanto, existem alguns modos de operação não convencionais que provaram ter um desempenho interessante, como o apresentado pela *Japan Organo Co.*, designado de processo *JO* (ou *Pseudo-SMB*). O processo é caracterizado por uma operação de dois passos: (a) no primeiro passo, a alimentação é introduzida enquanto o produto intermediário é recuperado com a unidade completa a funcionar como um leito fixo; (b) durante a segunda etapa, a alimentação é interrompida, passando a unidade a funcionar como um SMB convencional, sendo recolhidos os produtos menos e mais retidos. A utilização de dois adsorventes diferentes (Hashimoto *et al.*, 1993), de dois solventes diferentes (Ballanec e Hotier, 1992), ou uma variação dos caudais de trabalho, durante o período de rotação (Kearney e Hieb, 1992), foram também propostos (Sá Gomes, 2009).

### 2.3 Modelização e *Design* do SMB

A modelização e simulação dos processos é um aspeto extremamente importante na maioria dos processos de engenharia química e o processo de SMB não é exceção. Uma descrição eficaz do sistema de SMB é crítica para o *design* do processo, a fim de encontrar um ponto de funcionamento adequado de entre o infinito universo de escolhas possíveis.

Nos últimos 50 anos, a modelização, *design* e otimização de processos de separação cromatográficos tem sido tema de pesquisa frequente. Como consequência, vários métodos de modelização, estratégias e abordagens foram desenvolvidas e podem agora ser aplicadas para resolver o mesmo problema de muitas maneiras diferentes (Sá Gomes, 2009).

#### 2.3.1 Estratégias de Modelização

Diversos autores desenvolveram modelos para prever o desempenho de um processo de separação em SMB, com boa concordância com os resultados experimentais. Estes modelos podem ser classificados de acordo com a descrição do fluxo de fluido, como modelos de fluxo contínuo (pistão ou pistão disperso axialmente), ou como modelos de células mistas (Pais, 1999). Cada uma destas abordagens pode incluir resistências à transferência de massa, e/ou efeitos de queda de pressão. No entanto, a maior parte da literatura recente sobre os processos de SMB faz apenas uso da abordagem contínua, detalhando a difusão de partículas e/ou a transferência de massa do filme, ou utilizando aproximações à resistência à transferência de massa intraparticular de uma forma semelhante ao modelo de força motriz linear (*Linear Driving Force*, LDF), apresentado por Glueckauf (1955).

Pode-se argumentar que uma unidade de SMB não é mais que a aplicação prática do processo contínuo em contracorrente TMB. Por conseguinte, a equivalência entre o TMB e um SMB hipotético com um infinito número de colunas pode ser utilizado na modelização e *design* de unidades de SMB reais. Desta forma, duas abordagens principais são possíveis para modelizar as unidades de SMB: a estratégia de modelização TMB e a estratégia SMB (Sá Gomes, 2009).

A primeira estratégia consiste em considerar a equivalência com o leito móvel verdadeiro (modelo TMB), no qual se considera que o líquido e o sólido se movimentam em sentidos opostos. A segunda estratégia, que representa a operação real (modelo SMB), é feita através da simulação direta do sistema, considerando a sua dinâmica periódica e discreta. Este modelo tem em conta o movimento periódico das correntes de entrada e de saída da unidade de separação (Ribeiro, 2010).

Ambos os modelos matemáticos, TMB e SMB, apresentados em seguida se baseiam nos seguintes pressupostos: o movimento da fase líquida é descrito por um modelo de fluxo pistão com dispersão axial; o movimento da fase sólida no modelo TMB é descrito por um modelo de fluxo pistão; as partículas de adsorvente são assumidas como material homogéneo e a transferência de massa entre as fases líquida e sólida é descrita por um modelo de força motriz linear. Em ambos os modelos, as isotérmicas de adsorção podem ser descritas por qualquer tipo de modelo. Para cada modelo são apresentadas as equações que caracterizam o estado transiente, as quais incluem um balanço de massa a um elemento de volume de leito fixo, uma lei cinética para a velocidade de adsorção na partícula sólida, condições iniciais e de fronteira, balanços globais em cada nodo entre as colunas e isotérmicas de equilíbrio de adsorção (Pais, 1999; Ribeiro, 2010).

### 2.3.1.1 Modelo TMB

O conceito de leito móvel verdadeiro pode ser usado como uma estratégia alternativa para prever a operação do processo de SMB. As seguintes equações diferenciais parciais são propostas para representar o balanço de massa adimensional das espécies  $i$  ( $i = A, B$ ) num elemento de volume infinitesimal da secção  $j$  ( $j = I, II, III, IV$ ) de um leito móvel verdadeiro (Pais, 1999; Sá Gomes, 2009; Ribeiro, 2010).

*Balanço de massa a um elemento de volume da secção  $j$ :*

$$\frac{\partial C_{i,j}}{\partial t} = D_{L,j} \frac{\partial^2 C_{i,j}}{\partial z^2} - u_j \frac{\partial C_{i,j}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} k_h (q_{i,j}^* - q_{i,j}) \quad (4)$$

Onde  $C_{i,j}$  corresponde à concentração na fase líquida,  $q_{i,j}$  corresponde à concentração adsorvida na fase sólida,  $q_{i,j}^*$  à concentração da fase adsorvida em equilíbrio com  $C_{i,j}$ ,  $z$  à coordenada axial,  $t$  à variável tempo,  $\varepsilon$  à porosidade do leito,  $u_j$  à velocidade intersticial do fluido na secção  $j$  do TMB,  $D_{L,j}$  ao coeficiente de dispersão axial e  $k_h$  ao coeficiente de transferência de massa.

*Balanço de massa na partícula:*

$$\frac{\partial q_{i,j}}{\partial t} = u_s \frac{\partial q_{i,j}}{\partial z} + k_h (q_{i,j}^* - q_{i,j}) \quad (5)$$

*Condições iniciais:*

$$t = 0: \quad C_{i,j} = q_{i,j} = 0 \quad (6)$$

Condições fronteira para a secção  $j$ :

$$z = 0: \quad C_{i,j} - \frac{D_{L,j}}{u_j} \frac{\partial C_{i,j}}{\partial z} = C_{i,j}^0 \quad (7)$$

Onde  $C_{i,j}^0$  é a concentração inicial da espécie  $i$  na secção  $j$ .

Balanços aos nodos entre secções

Nodo do desorvente:

$$C_{i,IV} = \frac{u_I}{u_{IV}} C_{i,I}^0 \quad (8)$$

Nodo do extrato:

$$C_{i,I} = C_{i,II}^0 \quad (9)$$

Nodo da alimentação:

$$C_{i,II} = \frac{u_{III}}{u_{II}} C_{i,III}^0 - \frac{u_{Al}}{u_{II}} C_i^{Al} \quad (10)$$

Nodo do refinado:

$$C_{i,III} = C_{i,IV}^0 \quad (11)$$

e

$$q_{i,IV} = q_{i,I}^0, \quad q_{i,I} = q_{i,II}^0, \quad q_{i,II} = q_{i,III}^0, \quad q_{i,III} = q_{i,IV}^0 \quad (12)$$

Balanços globais

Nodo do desorvente:

$$u_I = u_{IV} + u_E \quad (13)$$

Nodo do extrato:

$$u_{II} = u_I - u_E \quad (14)$$

Nodo da alimentação:

$$u_{III} = u_{II} + u_{AI} \quad (15)$$

Nodo do refinado:

$$u_{IV} = u_{III} - u_R \quad (16)$$

Isotérmica de equilíbrio de adsorção:

$$q_{i,j}^* = f(C_{i,j}) \quad (17)$$

Introduzindo as variáveis adimensionais  $x = z/L_j$  e  $\theta = t/\tau_s$ , com  $\tau_s = L_j/u_s = n_j t^*$ , onde  $\tau_s$  é o espaço de tempo do sólido numa unidade TMB,  $u_s$  é a velocidade intersticial do sólido no modelo equivalente TMB,  $L_j$  é o comprimento da secção,  $n_j$  é o número de colunas por secção e  $t^*$  é o período de rotação, as equações 4 e 5 passam a ser dadas por:

$$\frac{\partial C_{i,j}}{\partial \theta} = \gamma_j \left\{ \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial^2 C_{i,j}}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{i,j}}{\partial x} \right\} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \alpha_j (q_{i,j}^* - q_{i,j}) \quad (18)$$

e

$$\frac{\partial q_{i,j}}{\partial \theta} = \frac{\partial q_{i,j}}{\partial x} + \alpha_j (q_{i,j}^* - q_{i,j}) \quad (19)$$

As condições iniciais e de fronteira são as mesmas apresentadas anteriormente (equações 6 a 12) e, para  $x = 0$  ( $z = 0$ ), a equação 7 é dada por:

$$C_{i,j} - \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial C_{i,j}}{\partial x} = C_{i,j}^0 \quad (20)$$

Os parâmetros do modelo TMB são:

Razão entre os volumes de sólido e fluido:

$$\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (21)$$

Razão entre as velocidades intersticiais de líquido e de sólido:

$$\gamma_j = \frac{u_j}{u_s} \quad (22)$$

Número de Peclet:

$$Pe_j = \frac{u_j L_j}{D_{L,j}} \quad (23)$$

Número de unidades de transferência de massa:

$$\alpha_j = \frac{k_h L_j}{u_s} \quad (24)$$

### 2.3.1.2 Modelo SMB

Pode ser estabelecida uma equivalência entre os modelos TMB e SMB, mantendo constante a velocidade do líquido relativamente à velocidade do sólido, tal como apresentado no final do ponto 2.1.3, nas equações 1 a 3. As equações diferenciais parciais seguintes são propostas para representar o balanço de massa adimensional das espécies  $i$  num elemento de volume infinitesimal da coluna  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, N_c$ ) de um leito móvel simulado (Pais, 1999; Sá Gomes, 2009; Ribeiro, 2010).

*Balanço de massa a um elemento de volume da coluna  $k$ :*

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = D_{L,k} \frac{\partial^2 C_{i,k}}{\partial z^2} - u_k^* \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k_h (q_{i,k}^* - q_{i,k}) \quad (25)$$

Onde  $u_k^*$  corresponde à velocidade intersticial do fluido na coluna  $k$  do SMB.

*Balanço de massa na partícula:*

$$\frac{\partial q_{i,k}}{\partial t} = k_h (q_{i,k}^* - q_{i,k}) \quad (26)$$

*Condições iniciais:*

$$t = 0: \quad C_{i,k} = q_{i,k} = 0 \quad (27)$$

*Condições fronteira para a coluna  $k$ :*

$$z = 0: \quad C_{i,k} - \frac{D_{L,k}}{u_k^*} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} = C_{i,k}^0 \quad (28)$$

Onde  $C_{i,k}^0$  é a concentração inicial da espécie  $i$  na coluna  $k$ .

*Balanços aos nodos entre colunas*

Nodo do extrato e do refinado:

$$C_{i,k} = C_{i,k+1}^0 \quad (29)$$

Nodo do desorvente:

$$C_{i,k} = \frac{u_I^*}{u_{IV}^*} C_{i,k+1}^0 \quad (30)$$

Nodo da alimentação:

$$C_{i,k} = \frac{u_{III}^*}{u_{II}^*} C_{i,k+1}^0 - \frac{u_{Al}}{u_{II}^*} C_i^{Al} \quad (31)$$

*Balanços globais*

Nodo do desorvente:

$$u_I^* = u_{IV}^* + u_D \quad (32)$$

Nodo do extrato:

$$u_{II}^* = u_I^* + u_E \quad (33)$$

Nodo da alimentação:

$$u_{III}^* = u_{II}^* + u_{Al} \quad (34)$$

Nodo do refinado:

$$u_{IV}^* = u_{III}^* + u_R \quad (35)$$

*Isotérmicas de equilíbrio de adsorção:*

$$q_{i,k}^* = f(C_{i,k}) \quad (36)$$

Introduzindo as variáveis adimensionais  $x = z/L_c$  e  $\theta = t/t^*$ , onde  $L_c$  é o comprimento da coluna, as equações 25 e 26 passam a ser dadas por:

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial \theta} = \gamma_k^* \left\{ \frac{1}{Pe_k} \frac{\partial^2 C_{i,k}}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{i,k}}{\partial x} \right\} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \alpha_k (q_{i,k}^* - q_{i,k}) \quad (37)$$

e

$$\frac{\partial q_{i,k}}{\partial \theta} = \alpha_k (q_{i,k}^* - q_{i,k}) \quad (38)$$

As condições iniciais e de fronteira são as mesmas apresentadas anteriormente (equações 27 a 31) e, para  $x = 0$  ( $z = 0$ ), a equação 28 é dada por:

$$C_{i,k} - \frac{1}{Pe_k} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial x} = C_{i,k}^0 \quad (39)$$

Os parâmetros do modelo SMB são similares aos do modelo TMB, no entanto, são expressos em termos do comprimento da coluna de SMB:

Razão entre os volumes de sólido e fluido:

$$\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \quad (40)$$

Razão entre as velocidades intersticiais de líquido e de sólido:

$$\gamma_k^* = \frac{u_k^*}{u_s} = \frac{u_k^*}{L_c/t^*} \quad (41)$$

Número de Peclet:

$$Pe_k = \frac{u_k^* L_c}{D_{L,k}} \quad (42)$$

Número de unidades de transferência de massa:

$$\alpha_k = \frac{k_h L_c}{u_s} = k_h t^* \quad (43)$$

### 2.3.2 Parâmetros de Desempenho

A caracterização do desempenho de uma unidade de SMB para uma dada separação é efetuada frequentemente através da determinação de quatro parâmetros: pureza, recuperação, produtividade por quantidade de volume de adsorvente e consumo de desorvente por massa de produto. Estes parâmetros são determinados, para o caso de uma mistura binária, pelas equações apresentadas em seguida (Sá Gomes, 2009; Rajendran *et al.*, 2009).

#### Pureza

A pureza da corrente de extrato é dada relativamente ao componente mais retido (A), enquanto a pureza de refinado é dada relativamente ao componente menos retido (B). Para um ciclo completo (de  $\theta$  a  $\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j$ ) as purezas das correntes de extrato e de refinado são dadas por:

$$PU_E(\%) = \frac{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_A^E d\theta}{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_A^E d\theta + \int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_B^E d\theta} \times 100 \quad (44)$$

$$PU_R(\%) = \frac{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_B^R d\theta}{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_A^R d\theta + \int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_B^R d\theta} \times 100 \quad (45)$$

#### Recuperação

A recuperação da corrente de extrato é dada relativamente ao componente mais retido (A), enquanto a recuperação de refinado é dada relativamente ao componente menos retido (B). Considerando um ciclo completo, as recuperações das correntes de extrato e refinado são dadas por:

$$RE_E(\%) = \frac{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_A^E d\theta \cdot Q_E}{\sum_{j=1}^{IV} n_j Q_{Al} C_A^{Al}} \times 100 \quad (46)$$

$$RE_R(\%) = \frac{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_B^R d\theta \cdot Q_R}{\sum_{j=1}^{IV} n_j Q_{Al} C_B^{Al}} \times 100 \quad (47)$$

*Produtividade*

A produtividade é dada por volume total de adsorvente ( $\text{kg/m}^3_{\text{adsorvente}} \cdot \text{h}$ ), para as correntes de extrato e refinado, por:

$$PR_E = \frac{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_A^E d\theta \cdot Q_E}{(\sum_{j=1}^{IV} n_j)^2 V_c (1 - \varepsilon)} = \frac{RE_E Q_{Al} C_A^{Al}}{V_c (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{IV} n_j} \quad (48)$$

$$PR_R = \frac{\int_{\theta}^{\theta + \sum_{j=1}^{IV} n_j} C_B^R d\theta \cdot Q_R}{(\sum_{j=1}^{IV} n_j)^2 V_c (1 - \varepsilon)} = \frac{RE_R Q_{Al} C_B^{Al}}{V_c (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{IV} n_j} \quad (49)$$

*Consumo de desorvente*

O consumo de desorvente é definido como a quantidade de desorvente necessária para separar uma unidade de massa de alimentação ( $\text{m}^3_{\text{desorvente}}/\text{kg}_{\text{produto puro}}$ ), sendo dado por:

$$CD = \frac{Q_D + Q_{Al}}{Q_{Al} (C_A^{Al} + C_B^{Al})} \quad (50)$$

As equações apresentadas são válidas para ambas as abordagens de modelização vistas anteriormente. No entanto, pode-se simplificar: na estratégia do modelo SMB as mesmas equações podem ser estabelecidas para um período de rotação (de  $\theta$  a  $\theta + 1$ ) se a unidade for simétrica, ou seja, se não existirem diferenças entre cada período de rotação; na abordagem do modelo TMB não há necessidade de efetuar o cálculo integral, uma vez que as soluções deste modelo são contínuas e, portanto, os parâmetros de desempenho são constantes ao longo do tempo (no estado estacionário), (Sá Gomes, 2009).

**2.3.3 Estratégias de Design**

O *design* de uma separação em SMB envolve a tomada de decisões a vários níveis, desde a configuração da unidade, como o número de colunas por secção e tamanho das colunas, às condições operatórias, como a concentração da alimentação, período de rotação, caudais internos, entre outros. Embora possa ser feito um trabalho exaustivo de simulação até que seja encontrada a combinação certa de parâmetros para o desempenho esperado, é deveras útil possuir um método de *design* que forneça uma estimativa preliminar do ponto ideal de funcionamento, seguido de simulação e/ou otimização (Sá Gomes, 2009).

Considerando a equivalência entre o TMB e o SMB, relativamente ao papel de cada secção, podem ser definidas restrições que limitem a região viável e permitam uma separação completa (recuperação da espécie mais retida (A) na corrente de extrato e da menos retida (B) no refinado, Figura 2.3). Consequentemente, podem ser definidos caudais em cada uma das quatro secções de modo a que: na secção I a espécie mais retida se mova para a direita; nas secções II e III a espécie mais retida se mova para a esquerda e a menos retida para a direita; e na secção IV a espécie menos retida se mova para a esquerda (Ribeiro, 2010). Estas condições levam a um conjunto de restrições que irão identificar a região de separação (secção II e III), assim como a região de regeneração (secção I e IV), (Sá Gomes, 2009).

$$\frac{Q_I}{Q_S} > \frac{q_{A,I}}{C_{A,I}} \quad (51)$$

$$\frac{q_{A,II}}{C_{A,II}} > \frac{Q_{II}}{Q_S} > \frac{q_{B,II}}{C_{B,II}} \quad (52)$$

$$\frac{q_{A,III}}{C_{A,III}} > \frac{Q_{III}}{Q_S} > \frac{q_{B,III}}{C_{B,III}} \quad (53)$$

$$\frac{Q_{IV}}{Q_S} < \frac{q_{B,IV}}{C_{B,IV}} \quad (54)$$

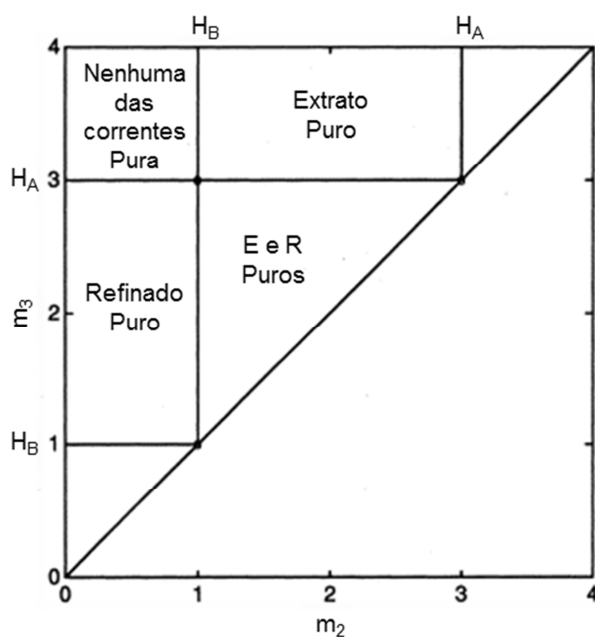
Onde  $Q_j$  corresponde ao caudal volumétrico da secção  $j$ ,  $Q_S$  ao caudal da fase sólida,  $q_{i,j}$  à concentração média das espécie  $i$  na fase sólida, na secção  $j$ , e  $C_{i,j}$  à concentração das espécies  $i$  na fase líquida, na secção  $j$ .

Os caudais de líquido e de sólido em cada secção são geralmente combinados num único parâmetro, como o  $m_j = \frac{Q_j}{Q_S}$  de Morbidelli e seus colaboradores, ou o  $\gamma_j = \frac{(1-\varepsilon) Q_j}{\varepsilon Q_S}$ , como usado por Ruthven (1989).

A identificação das restrições, dadas pelas equações 51 a 54, levou ao aparecimento de vários métodos de *design*, geralmente aproximados e/ou gráficos, proporcionando uma melhor visão sobre as possíveis regiões de operação. Estes métodos vão desde a teoria e diagramas de McCabe-Thiele (Ruthven e Ching, 1989), a soluções analíticas para um sistema de isotérmicas de adsorção lineares na presença de resistências à transferência de massa (Silva *et al.*, 2004), e à determinação da velocidade das ondas como na metodologia das ondas estacionárias (*Standing Wave Design*, SWD), (Ma e Wang, 1997; Mallmann *et al.*, 1998; Xie *et al.*, 2000; Xie *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2005), (Sá Gomes, 2009).

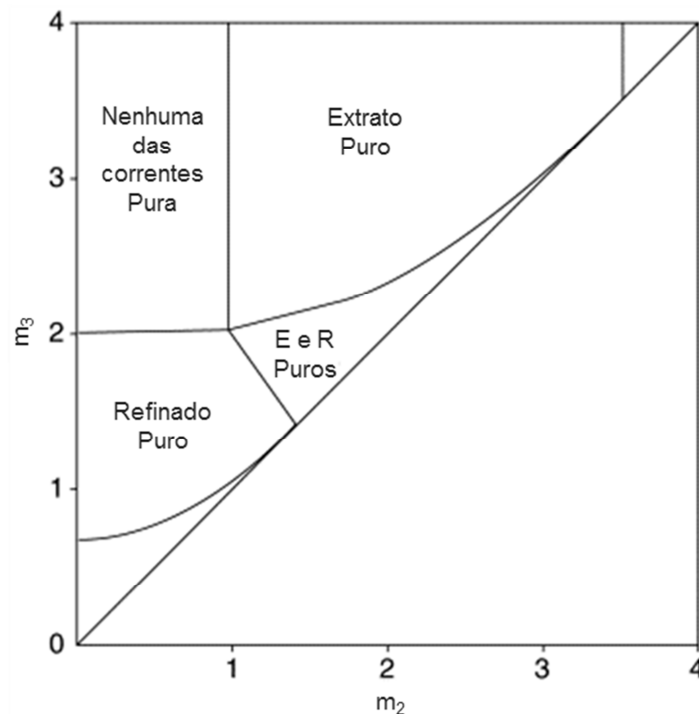
Um destaque particular deve ser dado à estratégia desenvolvida para separações binárias e multicomponente modelizadas por isotérmicas lineares e não lineares (Storti *et al.*, 1989; Storti *et al.*, 1993; Mazzotti *et al.*, 1994; Storti *et al.*, 1995; Mazzotti *et al.*, 1996; Mazzotti *et al.*, 1997b; Chiang, 1998; Migliorini *et al.*, 2000; Mazzotti, 2006), designada por “Teoria do Triângulo”. Nesta estratégia, o termo  $\frac{q_{i,j}}{C_{i,j}}$  é tratado considerando a Teoria de Equilíbrio, onde a dispersão axial e a resistência à transferência de massa são desprezadas e o equilíbrio de adsorção é considerado com sendo estabelecido em toda a parte e em todos os momentos (Sá Gomes, 2009). Obtém-se, desta forma, uma região viável de separação formada pelas restrições das equações 52 e 53, que no caso de isotérmicas lineares toma a forma de um triângulo no plano  $(m_2, m_3)$ , Figura 2.9, e uma forma triangular com linhas arredondadas no caso de isotérmicas não lineares, Figura 2.10.

Dependendo dos valores de  $m_2$  e  $m_3$ , podem ser identificadas quatro regiões nas Figuras 2.9 e 2.10: uma, onde nenhuma das correntes de produto, extrato e refinado, é pura; duas regiões onde apenas uma das correntes é pura; e uma região onde ambos os produtos são puros. Como é óbvio, as condições de operação da unidade de SMB devem encontrar-se no interior desta última região, denominada de região de separação, uma vez que o objetivo natural é obter simultaneamente extrato puro e refinado puro. O vértice desta região de separação (ponto na fronteira da região de separação mais distante da diagonal  $m_2 = m_3$ ) representa as condições ótimas de operação, em termos de produtividade do sistema e de consumo de solvente, para uma dada concentração de alimentação (Ribeiro, 2010). Desta forma, as condições de operação devem ser escolhidas de modo a se estar o mais perto possível do vértice desta região, mas afastado o suficiente para que a separação seja robusta.



**Figura 2.9** – Regiões do plano  $(m_2, m_3)$  com diferentes regimes de separação em termos de produtividade das correntes de saída, para isotérmicas do tipo Linear (constantes de Henry:  $H_A = 3$  e  $H_B = 1$ ).

(Adaptado de Mazzotti *et al.* (1997a))

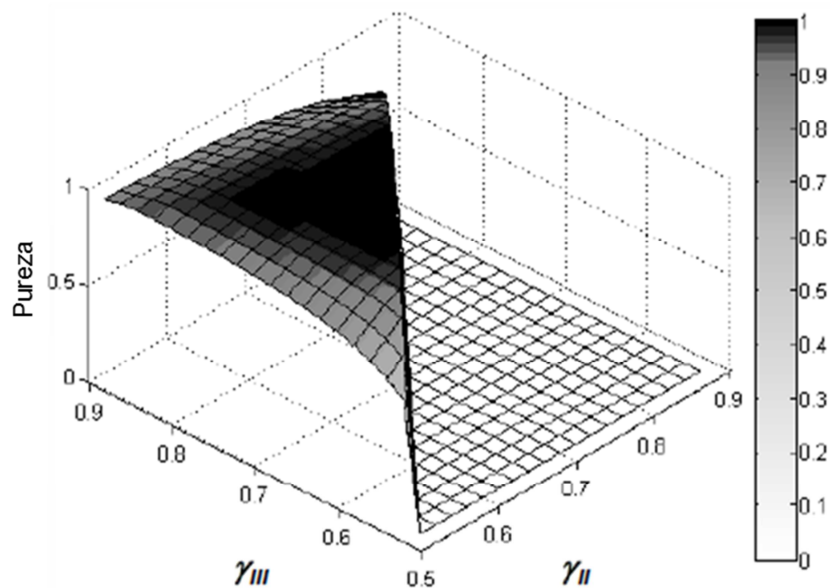


**Figura 2.10** – Regiões do plano ( $m_2$ ,  $m_3$ ) com diferentes regimes de separação em termos de produtividade das correntes de saída, para isotérmicas do tipo Langmuir.

(Adaptado de Juza *et al.* (2000))

Salienta-se, no entanto, que apesar da Teoria de Equilíbrio consistir numa ferramenta útil e bastante utilizada, a inclusão de resistências à transferência de massa e equilíbrio não-linear pode afetar profundamente o resultado do *design* da unidade de SMB, reduzindo o tamanho da região de separação e modificando as condições ótimas de operação (Sá Gomes, 2009). Ao ter em conta todas as resistências à transferência de massa e executando simulações sucessivas, é possível obter regiões de separação/regeneração mais detalhadas, bem como o estudo de separação realizado para três secções diferentes (II, III e I) ou (II, III e IV), permitindo a análise do consumo de solvente ou do reciclo do sólido, conforme proposto na metodologia dos "Volumes de Separação" (Azevedo e Rodrigues, 1999; Rodrigues e Pais, 2004).

O mesmo procedimento (simulação metódica de várias condições de operação contabilizando as resistências à transferência de massa) pode também ser utilizado para obter uma região de separação para diferentes requisitos de pureza, contabilizando também as resistências à transferência de massa, como apresentado na Figura 2.11. Pela análise da figura é possível verificar a existência de regiões de separação mais abrangentes para menores requisitos de pureza (Sá Gomes, 2009).



**Figura 2.11** – Região de separação para isotérmicas lineares na presença de resistências à transferência de massa.

(Adaptado de Sá Gomes (2009))

## 2.4 Simulação de Processos

A simulação de processos é hoje em dia uma parte integrante e indispensável do processo de *design* e avaliação económica em diversas áreas de engenharia.

A utilização de computadores cada vez mais potentes veio tornar obsoleta a utilização de correlações empíricas simples, as quais foram progressivamente substituídas por modelos numéricos mais rigorosos (e complexos). Atualmente a simulação assistida por computador é uma das mais importantes ferramentas tecnológicas de processo, a qual é amplamente utilizada não só na fase de projeto mas também (e principalmente) durante a fase de operação das unidades (Trindade *et al.*, 2005).

A simulação de processos pode ser efetuada em modo dinâmico ou em estado estacionário. As simulações em estado estacionário são particularmente úteis para estabelecer composições e balanços de massa e energia, assim como para investigar o desempenho dos equipamentos, fornecendo, desta forma, uma estimativa razoavelmente boa para o equipamento do processo, as necessidades de matérias-primas e os requisitos de utilidades. As simulações em estado estacionário são também, geralmente, mais fáceis de configurar e resolver que as simulações dinâmicas. No entanto, devido à sua desconsideração pelo tempo, os simuladores de estado estacionário não têm em conta as variações de desempenho do processo ao longo do tempo, permitindo apenas simular processos contínuos. Além disso, as simulações em estado estacionário podem não descrever o comportamento não linear com exatidão suficiente e, portanto, podem não ser capazes de cumprir os requisitos de simulação de alguns processos.

Os simuladores dinâmicos, por sua vez, avaliam e modelam o comportamento dinâmico, dependente do tempo, de um determinado processo, permitindo a simulação de processos sensíveis ao tempo, cenários de *start-up* e *shutdown*, sistemas não lineares e processos descontínuos.

As simulações dinâmicas permitem prever se o processo implementado permite obter o produto desejado de forma segura e se é de fácil operação, contribuindo, desta forma, para uma melhor otimização do seu *design* e operação. Refletindo a possibilidade de cumprir as especificações do processo e também a sua controlabilidade, as simulações dinâmicas constituem uma importante ferramenta no *design* e teste de diferentes estratégias de controlo. O aumento de capacidade das simulações dinâmicas relativamente às simulações em estado estacionário, no entanto, vem à custa de uma capacidade computacional de resolução muito superior. Um bom compromisso consiste, portanto, em criar simulações em estado estacionário e apenas simular em modo dinâmico as partes especialmente sensíveis e não lineares do *design* (Peters *et al.*, 2004).

Relativamente à simulação do processo em estudo no presente trabalho, verifica-se que os programas comerciais de simulação mais destacados na literatura são o *Aspen Chromatography* e o *gPROMS*, existindo uma incidência bastante superior do *software gPROMS*.

Os dois *softwares* de simulação apresentam diferentes abordagens aos processos em estudo. O *gPROMS* é orientado para a modelização dos processos, apresentando uma abordagem mais matemática e, portanto, é mais utilizado do ponto de vista académico. Por sua vez, o *Aspen Chromatography* é mais *userfriendly*, permitindo a representação de todo o processo de separação, sendo mais utilizado na indústria.

No presente trabalho estudou-se a implementação e simulação de unidades de SMB em *Aspen Chromatography*.





### 3.2 SMB Convencional

O *design* de uma separação em SMB envolve a tomada de decisões a vários níveis, desde a configuração da unidade, como o número de colunas por secção e tamanho das colunas, às condições operatórias, como a concentração da alimentação, período de rotação, caudais internos, entre outros. A implementação de uma unidade de SMB em *Aspen Chromatography* pressupõe o conhecimento das variáveis de *design* referidas, sem o qual se verifica a necessidade de realizar um trabalho exaustivo de simulação até que seja encontrada a combinação certa de parâmetros para o desempenho esperado.

Neste âmbito, o presente trabalho foi desenvolvido tendo como referência o estudo realizado por Azevedo e Rodrigues (2001), relativamente à separação de uma mistura de frutose-glucose numa unidade piloto de SMB com colunas de baixa eficiência, usando como adsorvente uma resina catiónica ( $d_p = 320 \mu\text{m}$ ).

A modelização da unidade de SMB por Azevedo e Rodrigues (2001) foi realizada considerando duas abordagens alternativas: a de um leito móvel verdadeiro e a de um leito móvel simulado real. Na primeira abordagem foi proposta uma descrição mais sofisticada da transferência de massa no interior das partículas adsorventes, designada por força motriz bi-linear (bi-LDF, *bi-Linear Driving Force*). Na segunda abordagem foi utilizada a clássica aproximação LDF.

Ambas as aproximações são igualmente exatas em termos de previsão do desempenho da unidade de SMB (Azevedo e Rodrigues, 1999). Desta forma, na implementação dos modelos TMB e SMB em *Aspen Chromatography*, assumiu-se, em ambos os casos, uma transferência de massa intraparticular pela aproximação LDF, com o balanço de massa na partícula de adsorvente (equações 19 e 38) a ser dado pelas equações 55 e 56, respetivamente para os modelos TMB e SMB.

$$\frac{\partial q_{i,j}}{\partial \theta} = \frac{\partial q_{i,j}}{\partial x} + \alpha_j \frac{Bi_m}{5 + Bi_m} (q_{i,j}^* - q_{i,j}) \quad (55)$$

$$\frac{\partial q_{i,k}}{\partial \theta} = \alpha_k \frac{Bi_m}{5 + Bi_m} (q_{i,k}^* - q_{i,k}) \quad (56)$$

Em que  $\alpha_j$  e  $\alpha_k$  correspondem ao número de unidades de transferência de massa,  $Bi_m$  corresponde ao número de Biot e  $q_{i,j}^*$  e  $q_{i,k}^*$  correspondem à concentração adsorvida na fase sólida em equilíbrio.

Ambos os modelos apresentados pelo artigo consideram uma operação isotérmica, escoamento do fluido com dispersão axial, volumes mortos negligenciáveis e isotérmicas do tipo Linear, dadas genericamente por:

$$q_i^* = K_i C_i \quad (57)$$

Em que  $K_i$  corresponde à constante de adsorção e  $C_i$  à concentração na fase líquida.

O desempenho da unidade de SMB foi avaliado por Azevedo e Rodrigues (2001) mediante a realização de quatro experiências. Nestas experiências foi alterado o parâmetro  $\gamma_1$ , correspondente à razão entre as velocidades intersticiais de líquido e de sólido na secção de separação I, o que na prática se traduz na variação dos caudais das correntes de desorvente e de extrato. As condições operatórias das quatro experiências realizadas foram determinadas pelos autores segundo a metodologia dos “Volumes de Separação”, considerando uma restrição de, pelo menos, 90% de pureza para ambas as correntes de extrato e refinado.

Considerando o mencionado, foi implementada no simulador *Aspen Chromatography* uma unidade de SMB convencional, considerando os dados do artigo de referência, sendo os respetivos parâmetros de equilíbrio e simulação apresentados na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 apresentam-se as condições operatórias para as quatro experiências realizadas por Azevedo e Rodrigues (2001), identificadas como simulação A, B, C e D.

**Tabela 3.1** – Parâmetros e características da unidade de SMB para a separação da mistura frutose-glucose

Parâmetros de simulação		Parâmetros dos modelos TMB e SMB	Geometria da unidade
Método de discretização PDE	OCFE4	$Pe = 500$	$L_c = 30$ cm
Número de elementos	40	$Bi_m = 300$	$D_c = 2,6$ cm
Balanço de massa	Convecção com Dispersão baseada no número de Peclet (Hb)	$\varepsilon = 0,4$ $\varepsilon_p = 0,1$	$V_c = 159,3$ cm <sup>3</sup> $N_c = 12$
Modelo cinético	Resistência Linear	$k_{hFR} = 0,02217$ s <sup>-1</sup>	Configuração: 3/3/3/3
Modelo de Filme	Sólido	$k_{hGL} = 0,0315$ s <sup>-1</sup>	
Coeficiente de Transferência de Massa	Constante	$K_{FR} = 0,53$	TMB
Isotérmica de Adsorção	Linear	$K_{GL} = 0,27$	
Balanço Energético	Operação isotérmica	$K_{FR} = 0,43$	SMB
Temperatura	50 °C	$K_{GL} = 0,17$	

Adaptado de Azevedo e Rodrigues (2001)

Tabela 3.2 – Condições operatórias da unidade de SMB para a separação da mistura frutose-glucose

Parâmetros	Simulação			
	A	B	C	D
Caudais ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )				
$Q_{AI}$	0,56	0,56	0,56	0,56
$Q_D$	1,67	1,91	2,21	2,38
$Q_E$	1,02	1,26	1,56	1,73
$Q_R$	1,21	1,21	1,21	1,21
$Q_{IV}$	4,00	4,00	4,00	4,00
Concentração de alimentação ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )				
$C_{FR}$	40	40	40	40
$C_{GL}$	40	40	40	40
Período de rotação, $t^*$ (s)	198	198	198	198

Adaptado de Azevedo e Rodrigues (2001)

### 3.2.1 Procedimento de Implementação

A implementação da unidade de SMB convencional em *Aspen Chromatography*, Figura 3.2, foi realizada de acordo com o procedimento descrito em seguida. Neste procedimento são apresentados, de uma forma sucinta, os passos e aspetos considerados mais relevantes:

#### 1. Iniciar o *Aspen Chromatography*:

Abrir a pasta *Programas, AspenTech, Process Modeling* e selecionar *Aspen Chromatography*;

#### 2. Adicionar os componentes intervenientes na separação:

Na janela *Exploring – Simulation* selecionar *Component Lists*; Na janela inferior, *Contents of Component Lists*, abrir *Configure Properties*; Selecionar *Use Aspen Property system – Edit using Aspen Properties*;

Uma vez no *Aspen Properties*, adicionar os componentes a usar – frutose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{-N1}$ ) e glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) – através da função *Find*;

No menu *Home – Run* clicar em *Next Input*; Selecionar *Peng Robinson* como pacote de propriedades em *Base Method*; Clicar novamente em *Next Input* e selecionar *Run Property Analysis / Setup* na janela *Required Properties Input complete*; Guardar as alterações e fechar o *Aspen Properties*;

Na janela *Contents of Component Lists* abrir *Default*; Selecionar todos os componentes da coluna *Available Components* e transferi-los para a coluna *Components*; Clicar em OK;

**3. Adicionar a unidade de SMB:**

Na janela *Exploring – Simulation* selecionar *Libraries, Chromatography, Chrom\_NonReversible*; Clicar e Arrastar *chrom\_ccc\_separator2* para a *Process Flowsheet Window*; Com o botão direito do rato clicar no modelo *chrom\_ccc\_separator2* e selecionar *Exchange Icon*; Repetir até que surja o ícone pretendido; No mesmo menu escolher *Rename Block* e renomear o modelo *chrom\_ccc\_separator2* conforme o pretendido;

**4. Adicionar as correntes de alimentação:**

Na janela *Exploring – Simulation* selecionar *Libraries, Chromatography, Chrom\_NonReversible*; Clicar e Arrastar *chrom\_feed* para a *Process Flowsheet Window*; Com o botão direito do rato clicar na corrente adicionada, selecionar *Rename Block* e renomear a corrente de *Alimentacao*;

Repetir o procedimento anterior e renomear a corrente adicionada de *Desorvente*;

**5. Adicionar as correntes de produto:**

Na janela *Exploring – Simulation* selecionar *Libraries, Chromatography, Chrom\_NonReversible*; Clicar e Arrastar *chrom\_product* para a *Process Flowsheet Window*; Com o botão direito do rato clicar na corrente adicionada, selecionar *Rename Block* e renomear a corrente de *Extrato*;

Repetir o procedimento anterior e renomear a corrente adicionada de *Refinado*;

**6. Ligar as correntes de alimentação à unidade de SMB:**

Na janela *Exploring – Simulation* selecionar *Libraries, Chromatography, Stream types*; Clicar e arrastar *chrom\_Material\_Connection* para a *Process Flowsheet Window*, ligando a entrada *Process\_In* do modelo *chrom\_ccc\_separator2* à corrente *Alimentacao*;

Repetir o procedimento anterior ligando a entrada *Process\_In* à corrente *Desorvente*;

**7. Ligar as correntes de produto à unidade de SMB:**

Repetir o procedimento 6, ligando a saída *Process\_Out* do modelo *chrom\_ccc\_separator2* à corrente *Extrato* e, posteriormente, à corrente *Refinado*;

**8. Definir os parâmetros da unidade de SMB:**

Clicar duplamente no modelo *chrom\_ccc\_separator2* e OK na mensagem de erro subsequente; Uma vez na janela *Configure Block/Stream* definir os campos *Internal Columns, Port Position & Distribution* e *Recycle* de acordo com a informação presente nas Tabelas 3.1 e 3.2;

No campo *Adsorbent assumption* definir o tipo de modelo pretendido – TMB ou SMB.

No canto superior esquerdo clicar em *Forms* e seleccionar *Column*; Preencher a informação dos diversos separadores (*General*, *Material Balance*, *Kinetic Model*, *Isotherm* e *Energy Balance*) de acordo com os parâmetros presentes na Tabela 3.1;

Na margem direita clicar em *Specify*; Na tabela subsequente, *Specify table*, especificar os parâmetros de acordo com o presente na Tabela 3.1;

**Nota:** O caudal de reciclo especificado em *Recycle Flowrate* corresponde ao caudal de líquido da zona inferior da unidade de SMB, ou seja, corresponde ao caudal da secção IV. O valor especificado para este caudal deve ser **sempre** o do modelo SMB, mesmo que se esteja a utilizar o modelo TMB, uma vez que o *Aspen Chromatography* efetua automaticamente os cálculos de conversão para o modelo TMB, tendo como base o seguinte pressuposto (Aspen Chromatography 2004.1 – Reference Manual, 2005):

$$v_{intersticial,SMB} = v_{intersticial,TMB} + v_{sólido}$$

### 9. Definir as correntes do processo:

Clicar duas vezes na corrente pretendida e definir o campo *Feed material specification* de acordo com a especificação mais adequada; Na margem direita clicar em *Specify*; Na *Specify Table* correspondente definir os diversos parâmetros de acordo com o presente na Tabela 3.2; Na coluna *Spec* definir o caudal como *Fixed* e a pressão como *Free*, exceto para uma das correntes de produto, onde o caudal deve ser definido como *Free*;

**Nota:** A pressão das correntes do processo não constitui um parâmetro de relevância maior na operação da unidade de SMB, uma vez que apresenta pouca influência sobre os resultados obtidos (Wankat, 2012). Desta forma, considerou-se como valor de pressão das diversas correntes o valor definido por defeito pelo *Aspen Chromatography*.

### 10. Inicializar a simulação:

No centro da barra de ferramentas definir o *Run Mode* como *Initialization*; Clicar na função *Run* adjacente (seta azul);

Clicar em OK após a inicialização estar completa;

**Nota:** Este passo não é estritamente necessário, no entanto, consiste numa boa prática uma vez que permite a utilização, numa fase posterior, da função *Rewind* (Aspen Chromatography 2004.1 – Reference Manual, 2005).

### 11. Executar a simulação:

Modelo TMB – No caso do modelo TMB a simulação é executada em estado estacionário. Desta forma, definir o *Run Mode* como *Steady State* e clicar em *Run*;

Modelo SMB – No caso do modelo SMB a simulação é executada em modo dinâmico. Desta forma, definir o *Run Mode* como *Dynamic* e clicar em *Run*;

**Nota:** No caso do modelo SMB deve ser definido o tempo total de simulação. Para tal: No menu *Run*, clicar em *Run Options*; No campo *Run mode* escolher *Dynamic* e em *simulation control* definir o tempo de simulação. No presente caso, o tempo de simulação foi definido como 600 minutos, de modo a permitir que o sistema atingisse um estado estacionário cíclico.

### 12. Observar os resultados:

Para a observação dos resultados clicar com o botão direito nas correntes de produto e selecionar *Forms* e *Results* para visualização dos resultados instantâneos e/ou *Accumulation* para visualização dos resultados médios do último ciclo.

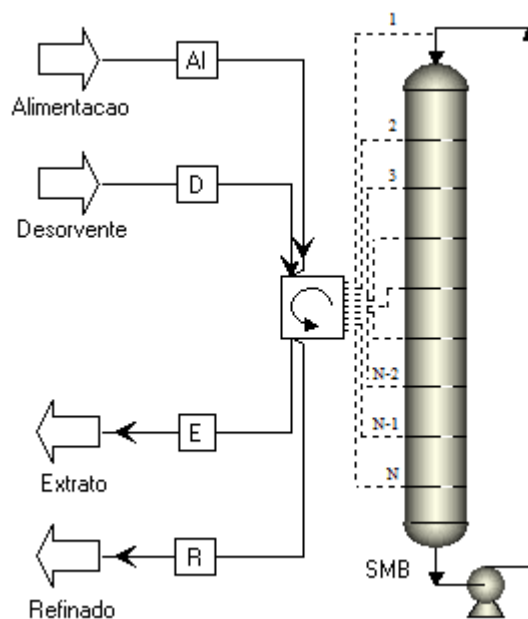


Figura 3.2 – Representação da unidade de SMB utilizando o modelo *chrom\_ccc\_separator2* do *Aspen Chromatography*.

### 3.2.2 Apresentação e Análise de Resultados

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados experimentais e de simulação obtidos pelo artigo de referência para as quatro simulações realizadas, assim como os resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* para a operação da unidade de SMB em estado estacionário (modelo TMB) e em modo dinâmico (modelo SMB). Todos os resultados de simulação do artigo são referentes à utilização do modelo TMB, exceto para a simulação D, onde se apresentam também os resultados obtidos para o modelo SMB.

Pela análise da Tabela 3.3 verifica-se que, de um modo geral, o aumento dos caudais de desorvente e de extrato leva ao aumento da pureza da corrente de refinado e da produtividade da corrente de extrato. No caso da simulação A, constata-se que a pureza de refinado não cumpre a restrição de 90% imposta pelos autores, concluindo-se assim que o ponto de operação considerado, em termos da Teoria de Equilíbrio, se encontra na zona de apenas “extrato puro”. Considerando os resultados de simulação, verifica-se que para a simulação B, com o aumento do caudal de desorvente, já se consegue atingir a pureza pretendida. No entanto, os resultados experimentais demonstram que ainda não se atingiu o valor pretendido, apesar de os resultados obtidos estarem mais próximos. A razão para esta diferença, em termos de resultados experimentais e de simulação, prende-se com o facto de a área de separação dada pelo artigo ter sido definida com recurso ao modelo de estado estacionário TMB, o qual geralmente resulta em previsões mais otimistas das obtidas pelo modelo de estado transiente SMB (Azevedo e Rodrigues, 2001).

Pela análise dos resultados obtidos nas diferentes simulações, verifica-se que os resultados de simulação, quer do artigo ou do *Aspen Chromatography*, são em regra superiores aos obtidos experimentalmente. Um dos motivos apresentados por Azevedo e Rodrigues (2001) para esta diferença prende-se com o facto de haver uma subestimação da contaminação em ambas as correntes de extrato e refinado. Contaminação essa que pode ser devida a uma tubagem comum às duas correntes de produto e onde poderá haver alguma mistura, ainda que em baixa concentração.

Constata-se ainda que os resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* para o modelo TMB, no que concerne à pureza da corrente de extrato, são superiores aos obtidos para o modelo SMB. Estes resultados são concordantes com o apresentado pelo artigo para a simulação D, caso em que são comparados ambos os modelos.

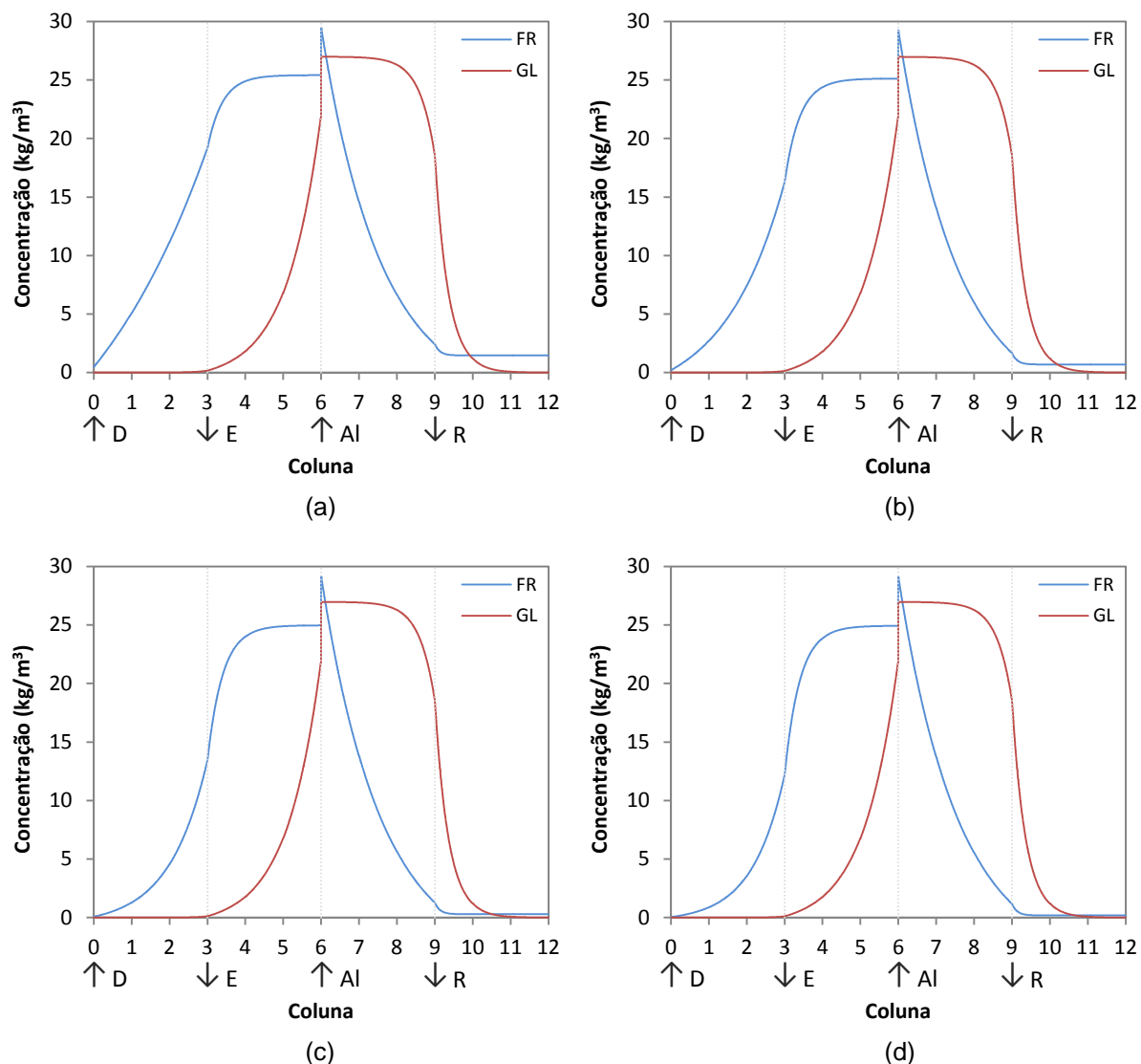
No que concerne ao tempo computacional de resolução, verifica-se que o modelo TMB requer um tempo bastante inferior ao do modelo SMB. No entanto, o modelo SMB é um modelo mais rigoroso, permitindo ainda avaliar o movimento axial dos perfis de concentração e as variações das concentrações de extrato e de refinado ao longo de um período de rotação (*Aspen Chromatography 2004.1 – Reference Manual, 2005*).

**Tabela 3.3** – Comparação entre os resultados da literatura e os obtidos pelo *Aspen Chromatography* para os modelos TMB e SMB

Simulação	Parâmetros de desempenho	Azevedo e Rodrigues (2001)		<i>Aspen Chromatography</i>	
		Experimental	Simulação	Modelo TMB	Modelo SMB
A	$PU_E$ (%)	95,7	97,9	99,13	98,20
	$PU_R$ (%)	85,5	86,1	88,42	88,72
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	5,74	5,76	6,13	6,15
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	6,68	6,82	7,09	6,92
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,43	17,41	19,16	19,19
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	16,99	17,28	18,66	18,22
B	$PU_E$ (%)	96,9	97,9	99,13	98,21
	$PU_R$ (%)	87,8	90,2	91,69	92,62
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	6,14	6,27	6,42	6,48
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	7,00	7,06	7,09	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	14,88	15,27	16,22	16,38
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,78	17,28	18,66	18,20
C	$PU_E$ (%)	94,9	98,0	99,12	98,17
	$PU_R$ (%)	92,7	92,1	93,49	94,78
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	6,66	6,58	6,56	6,65
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	6,54	6,68	7,08	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	13,00	12,99	13,39	13,58
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	16,19	16,93	18,65	18,19
D	$PU_E$ (%)	96,5	97,9 (96,2)*	99,11	98,15
	$PU_R$ (%)	91,2	93,2 (91,5)*	93,97	95,34
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	6,47	6,74 (6,80)*	6,59	6,69
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> .h)	7,10	7,12 (7,23)*	7,08	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	11,44	11,99 (11,76)*	12,14	12,33
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,71	18,05 (17,82)*	18,65	18,18

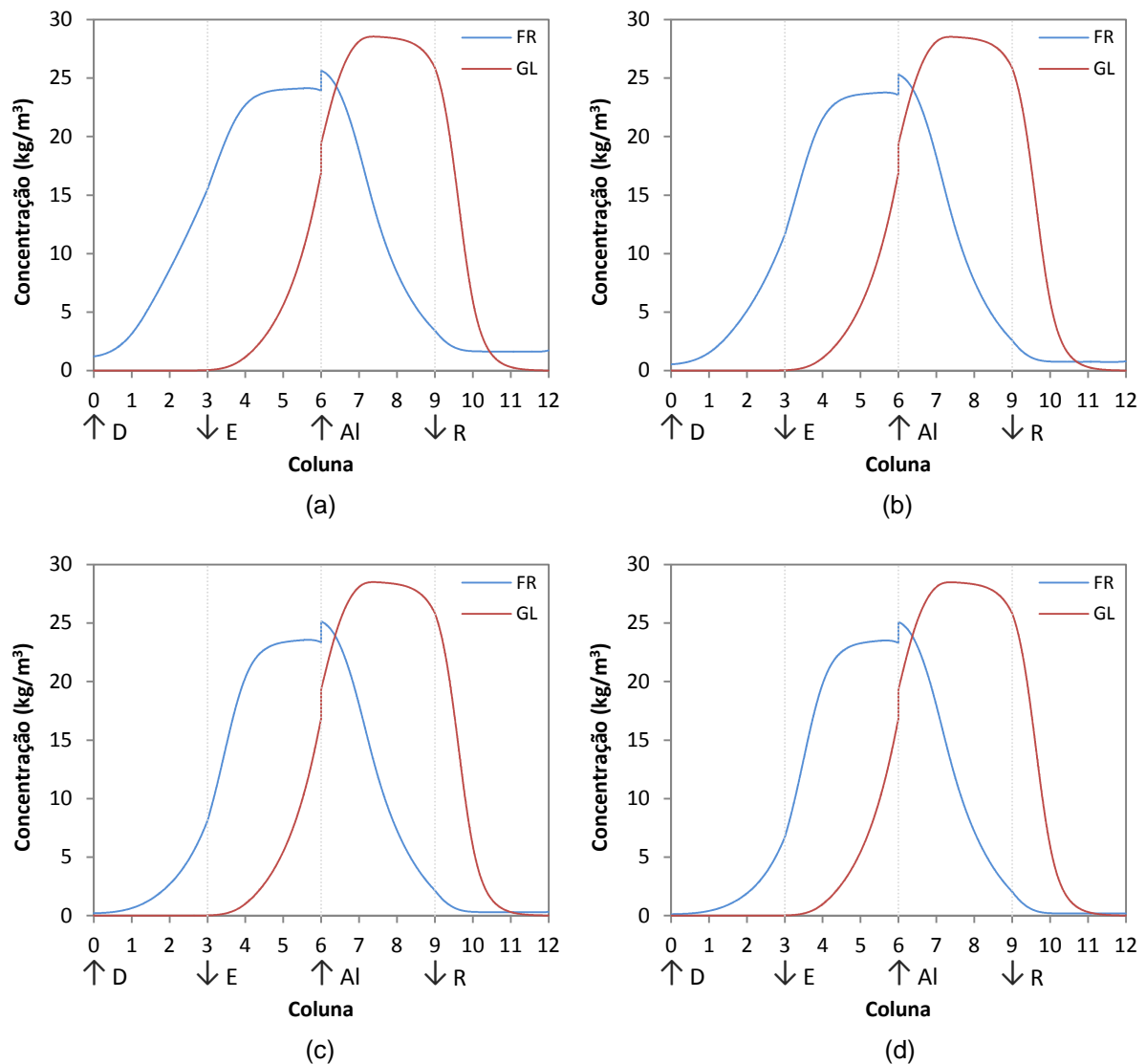
\*Os valores entre parêntesis foram obtidos usando o modelo SMB

Nas Figuras 3.3 e 3.4 são apresentados os perfis internos de concentração obtidos para a unidade de SMB convencional usando os modelos TMB e SMB, respetivamente.



**Figura 3.3** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL) para a unidade de SMB convencional usando o modelo TMB: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

Pela análise das Figuras 3.3 e 3.4 é possível verificar que os perfis internos de concentração obtidos pelos modelos TMB e SMB, apesar de semelhantes, apresentam diferenças nos valores de concentração de cada um dos componentes nas diversas secções. Consequentemente, os valores obtidos pelos dois modelos para os diversos parâmetros de desempenho irão também ser diferentes, tal como apresentado na Tabela 3.3.

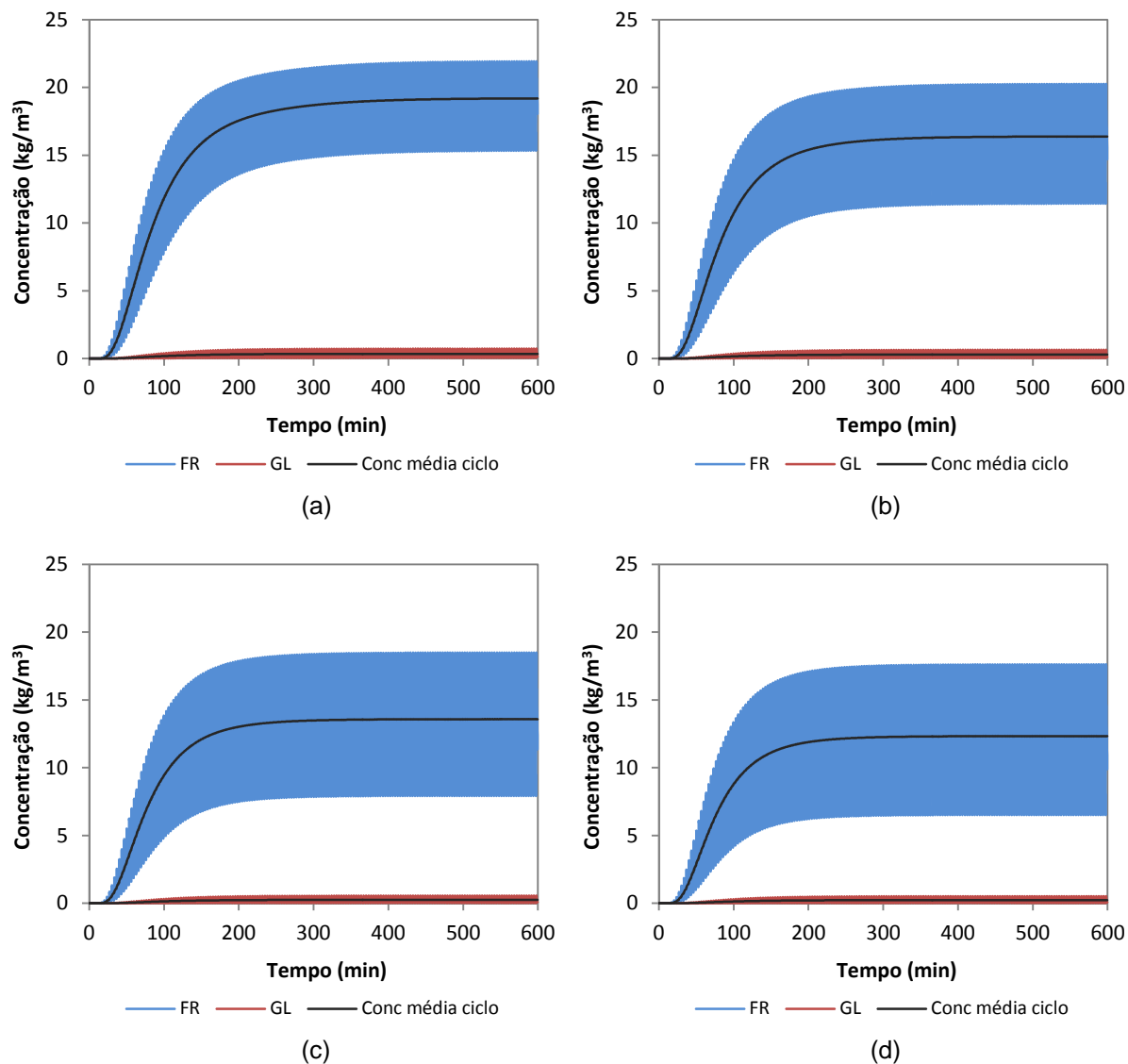


**Figura 3.4** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), a  $t = 597,3 \text{ min}$ , para a unidade de SMB convencional usando o modelo SMB: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

Pela análise dos perfis internos de concentração, constata-se que à medida que os caudais de desorvente e de extrato vão aumentando, a concentração de frutose nas secções I e IV vai diminuindo. Desta forma, é conseguida uma melhor regeneração do adsorvente e do desorvente, diminuindo assim a contaminação cruzada.

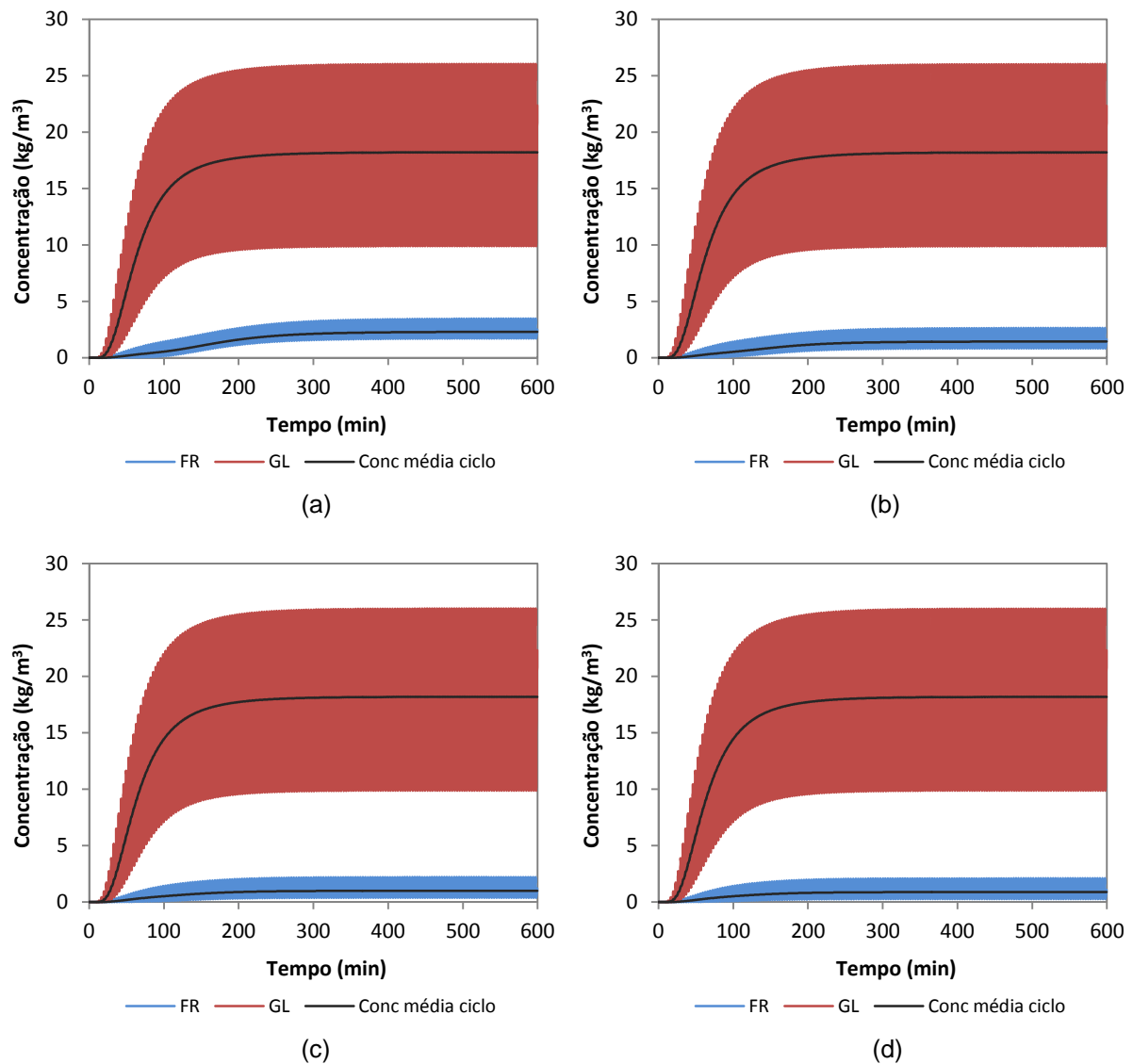
Nas Figuras 3.5 e 3.6 apresentam-se as evoluções das concentrações de frutose e glucose para as correntes de extrato e de refinado, respetivamente, obtidas pela operação da unidade de SMB em modo dinâmico.

Como pode ser observado nas Figuras 3.5 e 3.6, o estado estacionário cíclico foi atingido no 10º ciclo de rotação, ou seja, após cerca de 396 minutos de operação, tal como reportado por Azevedo e Rodrigues (2001).



**Figura 3.5** – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB convencional: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

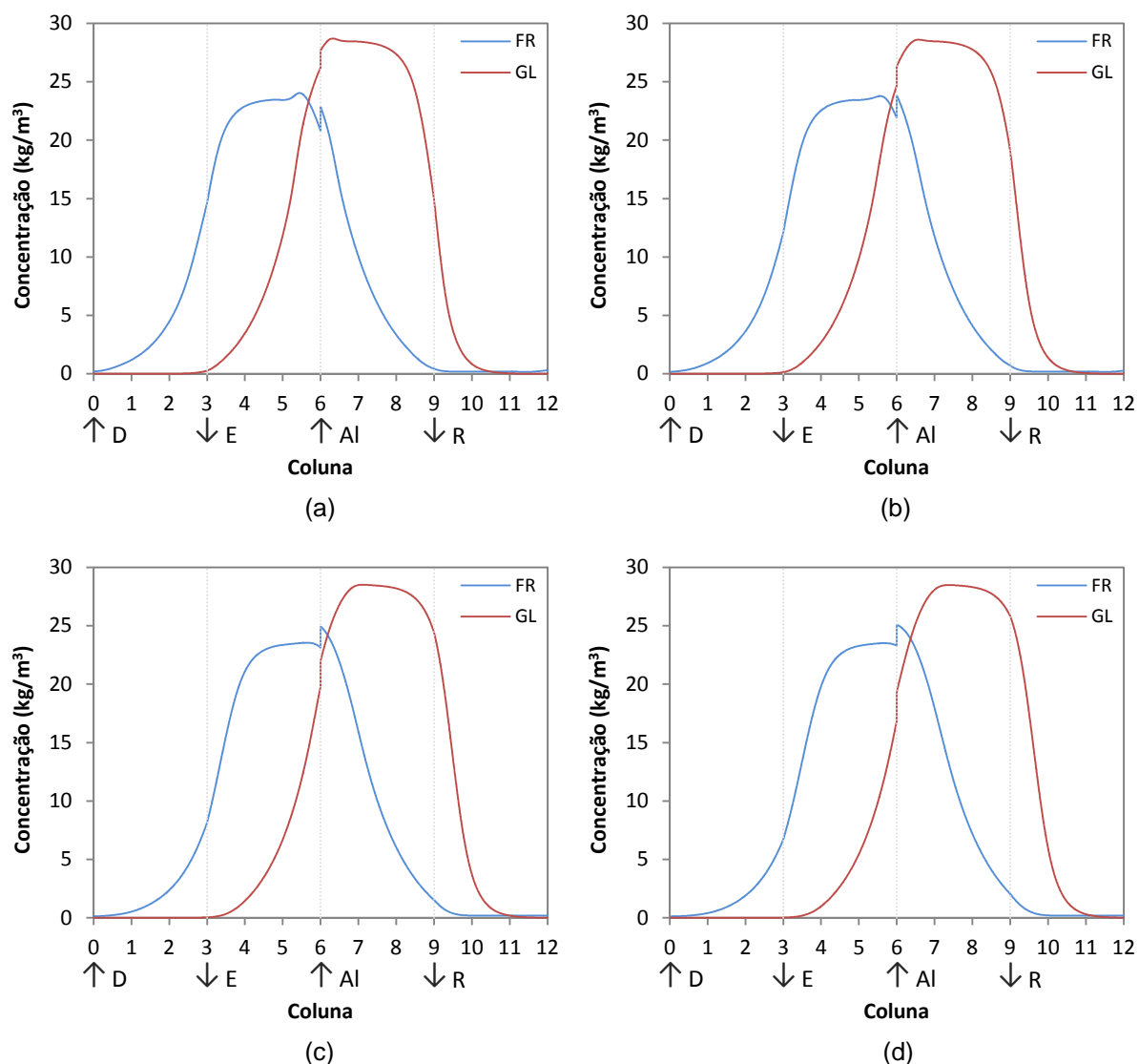
Pela análise da Figura 3.5, verifica-se que o aumento dos caudais de desorvente e de extrato para as diferentes simulações resulta numa diminuição da concentração de frutose e num aumento da amplitude do perfil de concentração. No entanto, como pode ser visto na Tabela 3.3, o efeito da diminuição da concentração de frutose é suplantado pelo maior caudal de extrato utilizado, obtendo-se valores de produtividade superiores.



**Figura 3.6** – Evolução da concentração de frutose (FR) e glicose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB convencional: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

Pela análise da Figura 3.6, verifica-se que o perfil de concentração da glicose permanece inalterado ao longo das diversas simulações, uma vez que o caudal de refinado foi mantido constante. Relativamente à frutose, verifica-se a diminuição da sua concentração com o aumento do caudal de desorvente para as diferentes simulações. Desta forma, é possível concluir que a contaminação cruzada diminui com o aumento do caudal de desorvente, tal como constatado anteriormente na análise da Figura 3.4.

Na Figura 3.7 são apresentados os perfis internos de concentração obtidos para 25, 50, 75 e 100% de um período de rotação do 15º ciclo de rotação, considerando as condições de operação da simulação D. Nesta figura é possível observar o movimento axial das frentes de concentração.



**Figura 3.7** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL) para diferentes momentos de um período de rotação: (a) 25%; (b) 50%; (c) 75% e (d) 100%. Resultados obtidos pela unidade de SMB convencional em modo dinâmico para a simulação D.

### 3.2.2.1 Influência do Número Total de Colunas

O estudo da influência do número total de colunas não foi realizado no artigo de referência adotado (Azevedo e Rodrigues, 2001). No entanto, tendo em conta que se pretende avaliar a separação da mistura frutose-glucose por duas unidades distintas, sendo este parâmetro um aspeto importante na comparação das duas, procedeu-se à realização deste estudo mediante os pressupostos enumerados nos parágrafos seguintes.

A avaliação da influência do número total de colunas na operação da unidade de SMB foi efetuada considerando uma unidade composta por 4, 8, 12 e 16 colunas, tendo sido adotados como referência os parâmetros definidos no artigo de base para a simulação D.

Na avaliação do parâmetro em estudo foram mantidos constantes o comprimento e volume de leito totais. Desta forma, o comprimento das colunas em cada um dos casos é diferente, sendo dependente do número total de colunas considerado. Por sua vez, o período de rotação é dependente do comprimento das colunas, uma vez que se pretende que a velocidade de sólido no modelo equivalente,  $u_s$ , seja igual para todas as unidades estudadas.

Considerando um comprimento de leito total de 360 cm (valor de referência), apresentam-se na Tabela 3.4 os parâmetros de configuração da unidade de SMB para um número total de colunas de 4, 8, 12 e 16.

**Tabela 3.4** – Parâmetros de configuração da unidade de SMB para um diferente número total de colunas

Número de colunas	Configuração	Comprimento da coluna, $L_c$ (cm)	Período de rotação, $t^*$ (s)	$u_s = L_c/t^*$ (cm/s)
4	1/1/1/1	90	594	0,15
8	2/2/2/2	45	297	0,15
12*	3/3/3/3	30	198	0,15
16	4/4/4/4	22,5	148,5	0,15

\*Referência

Na Tabela 3.5 são apresentados os resultados obtidos para as diferentes simulações, considerando a operação da unidade de SMB em modo dinâmico.

Através da análise da Tabela 3.5 é possível concluir que o aumento do número total de colunas leva a um aumento dos valores dos parâmetros de desempenho considerados. No entanto, este aumento é menos significativo à medida que o número total de colunas aumenta, tal como pode ser visto nas Figuras 3.8 e 3.9.

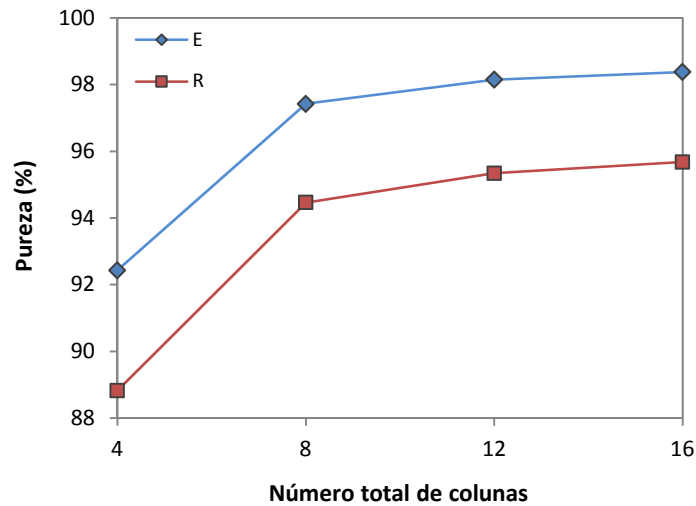
Relativamente à pureza da corrente de extrato, verifica-se um aumento de 4,99% quando se passa de 4 para 8 colunas, passando a ser de apenas 0,72% quando se passa de 8 para 12 colunas e de apenas 0,23% quando se considera uma alteração de 12 para 16 colunas. No caso da produtividade de extrato, tem-se um aumento de 7,44% quando se passa de 4 para 8 colunas e de apenas 0,32% quando se passa de 8 para 12 colunas. Quando se considera um aumento do número de colunas de 12 para 16, verifica-se um aumento de produtividade de 0,67%, valor ligeiramente superior ao obtido quando se passa de 8 para 12 colunas.

Relativamente à corrente de refinado, verifica-se um aumento de pureza de 5,64% quando se altera o número total de colunas de 4 para 8, sendo de 0,88% quando se passa de 8 para 12 colunas e de apenas 0,34% quando se passa de 12 para 16 colunas. No caso da produtividade de refinado, tem-se um aumento de 4,44% quando se passa de 4 para 8 colunas e de apenas 1,35% quando se passa de 8 para 12 colunas. Quando se considera um aumento do número de colunas de 12 para 16 obtêm-se valores iguais de produtividade de refinado.

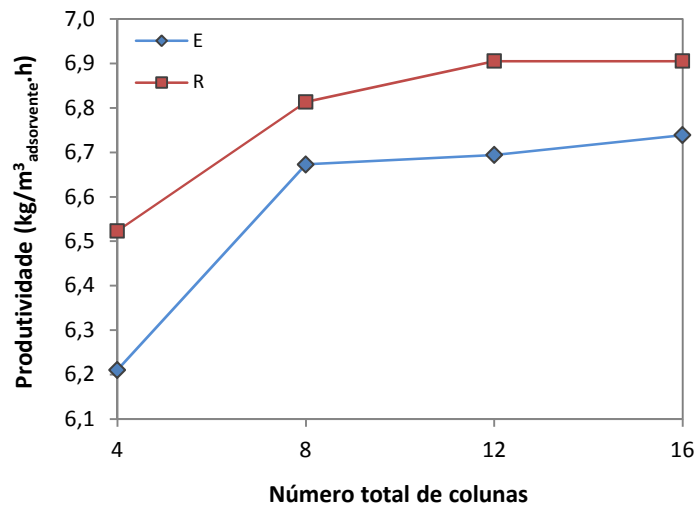
Tabela 3.5 – Resultados obtidos para a unidade de SMB convencional com um diferente número total de colunas

Número de colunas	Parâmetros de desempenho	Valor
4	$PU_E$ (%)	92,43
	$PU_R$ (%)	88,83
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,21
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,52
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	11,44
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,17
8	$PU_E$ (%)	97,42
	$PU_R$ (%)	94,46
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,67
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,81
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,29
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,94
12*	$PU_E$ (%)	98,15
	$PU_R$ (%)	95,34
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,69
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,33
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,18
16	$PU_E$ (%)	98,38
	$PU_R$ (%)	95,68
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,74
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,41
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,16

\*Referência

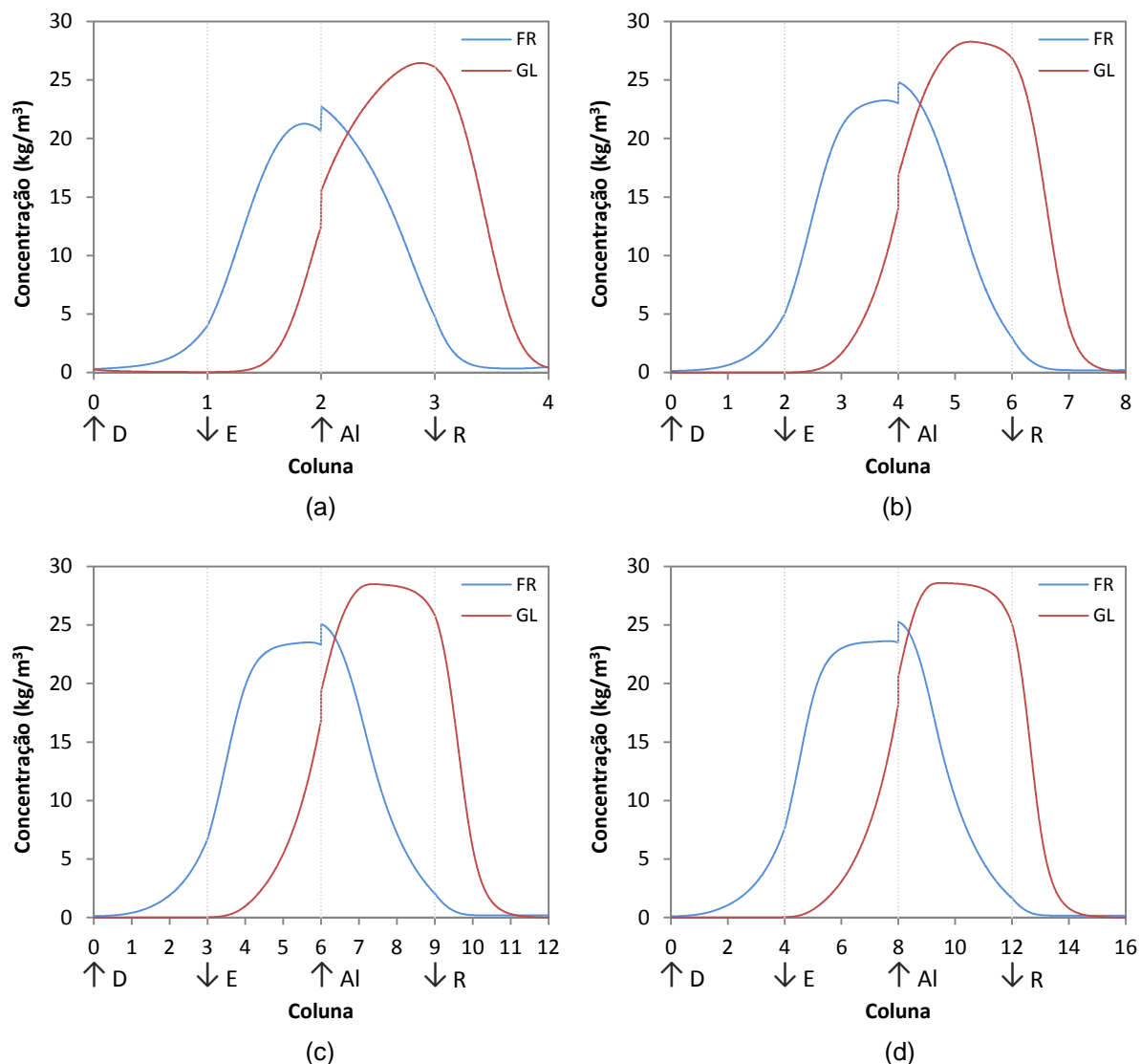


**Figura 3.8** – Pureza das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB convencional.



**Figura 3.9** – Produtividade das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB convencional.

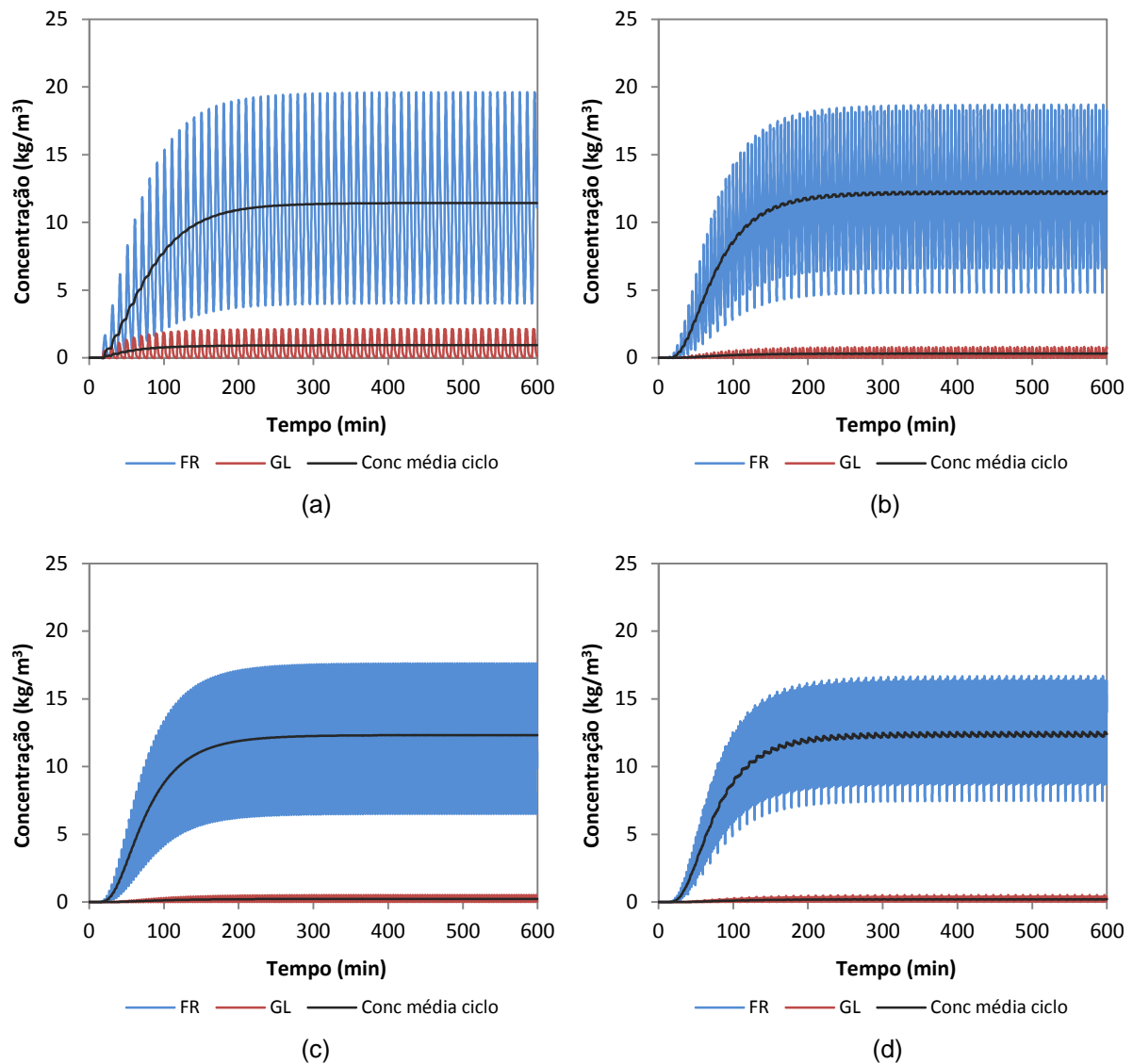
Na Figura 3.10 são apresentados os perfis internos de concentração, obtidos ao 15º ciclo de rotação, para a unidade de SMB convencional considerando um diferente número total de colunas.



**Figura 3.10** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glicose (GL), ao 15º ciclo de rotação, para a unidade de SMB convencional: (a) 4 Colunas; (b) 8 Colunas; (c) 12 Colunas e (d) 16 Colunas.

Pela análise dos perfis internos de concentração presentes na Figura 3.10, constata-se que o aumento do número total de colunas permite a obtenção de zonas de separação mais eficientes. Tal facto pode ser facilmente verificado para as secções I e IV, onde se constata que a concentração dos componentes é menor quanto maior for o número de colunas. Desta forma, é conseguida uma melhor regeneração do adsorvente e do desorvente, diminuindo assim a contaminação cruzada.

Nas Figuras 3.11 e 3.12 podem ser observadas as evoluções das concentrações dos componentes a separar para as correntes de extrato e de refinado, respetivamente.



**Figura 3.11** – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB convencional: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas.

Pela análise das Figuras 3.11 e 3.12, verifica-se que o aumento do número total de colunas leva a uma menor contaminação das correntes de extrato e de refinado pelo componente não maioritário. Desta forma, constata-se que a separação dos componentes é mais eficiente quanto maior for o número total de colunas, tal como verificado na análise da Figura 3.10.

Salienta-se ainda a redução da amplitude do perfil transiente de concentração, para ambas as correntes, com o aumento do número total de colunas. No caso limite, em que o número de colunas tende para infinito, é expectável que o perfil de concentração se aproxime de uma linha. Nesse caso, obter-se-ia um perfil de concentração idêntico ao de uma unidade de leito móvel verdadeiro no seu estado estacionário característico.

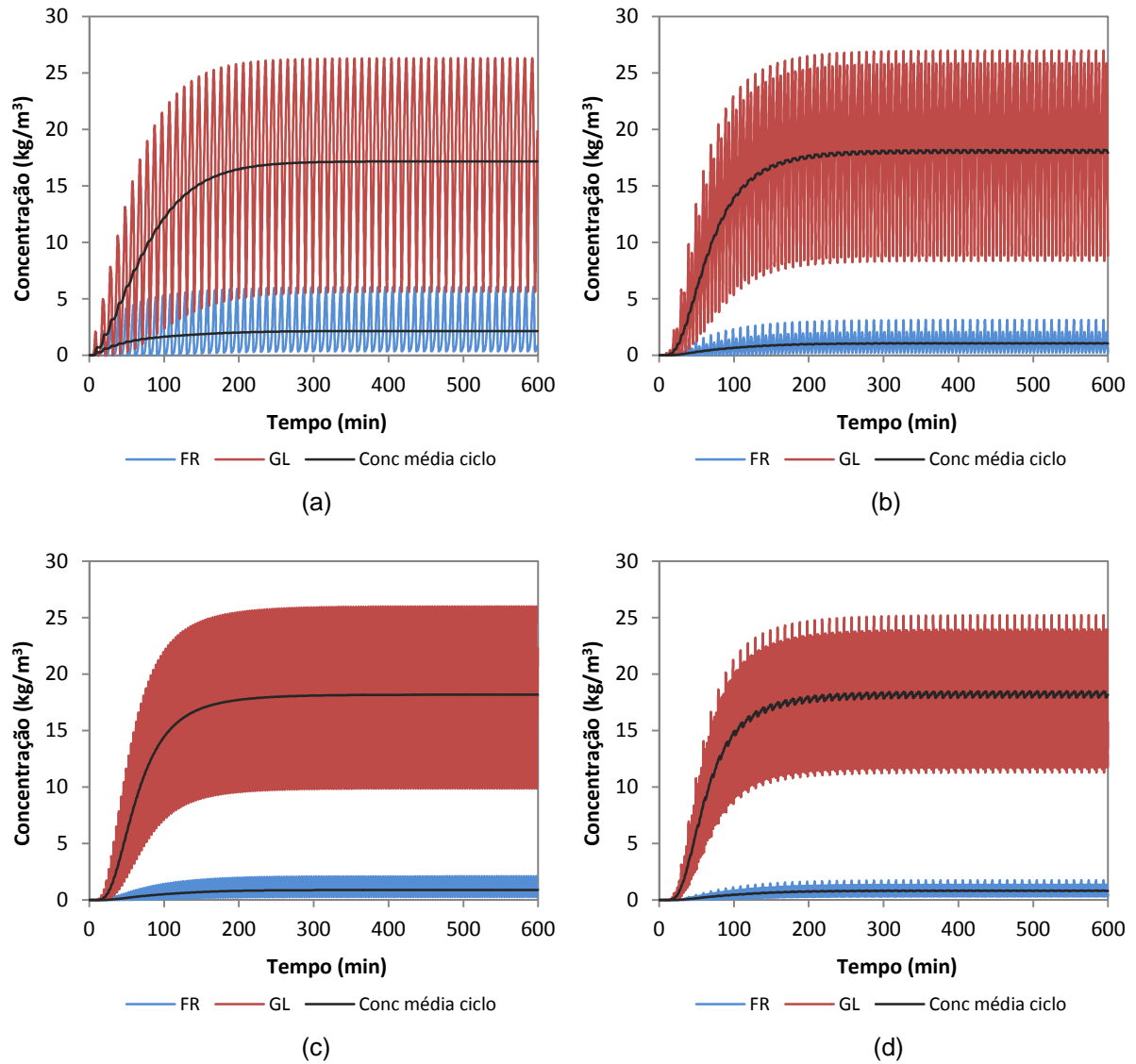


Figura 3.12 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glicose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB convencional: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas.

### 3.3 SMB Varicol

O modo de operação Varicol é um dos métodos, ditos não convencionais, de relevância apontados na literatura (Ludemann-Hombourger *et al.*, 2000; Ludemann-Hombourger *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2007; Seidel-Morgenstern *et al.*, 2008; Rajendran *et al.*, 2009). Este modo de operação apresenta geralmente valores de desempenho superiores aos da unidade de SMB convencional, especialmente para instalações com um número reduzido de colunas (Ludemann-Hombourger *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2003).

No artigo de base considerado para o presente trabalho (Azevedo e Rodrigues, 2001), a separação da mistura frutose-glucose foi realizada apenas numa unidade de SMB convencional. No entanto, dada a sua relevância, considerou-se a implementação de uma unidade de SMB Varicol em *Aspen Chromatography*, tendo em vista o estudo do seu desempenho nas condições do artigo de referência e posterior comparação com os resultados obtidos pela unidade de SMB convencional.

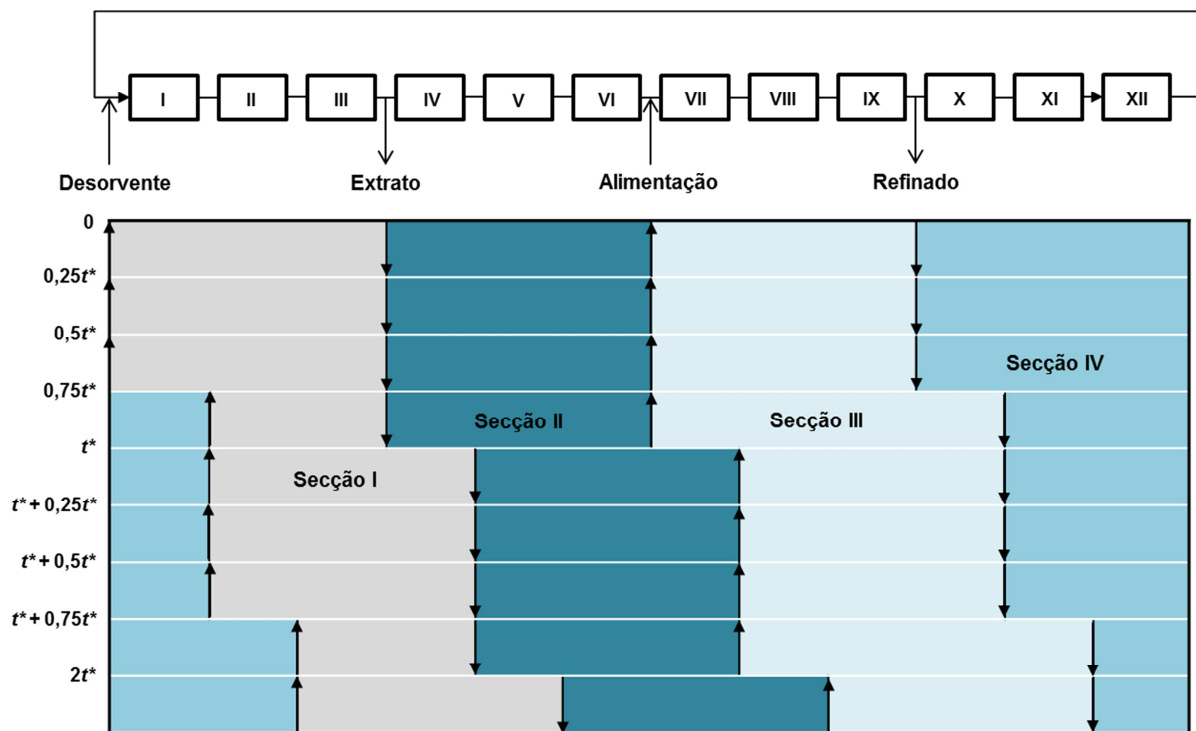
A implementação da unidade de SMB Varicol foi efetuada mediante os mesmos pressupostos considerados para a unidade de SMB convencional, apresentados no ponto 3.2, mas considerando apenas a modelização da unidade pelo modelo SMB. Desta forma, as condições operatórias e os parâmetros de equilíbrio e simulação são os mesmos que os da unidade de SMB convencional para o modelo SMB, encontrando-se presentes nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Dada a natureza do processo Varicol, para além dos parâmetros constantes das Tabelas 3.1 e 3.2, é ainda necessário definir o número de sub-intervalos considerados na sua operação e as configurações que a unidade assume nesses mesmos sub-intervalos. Esta flexibilidade adicional, relativamente à unidade convencional, permite em teoria um número ilimitado de configurações (Zhang *et al.*, 2007).

Atendendo ao mencionado, e de modo a limitar de alguma forma esta variedade, considerou-se apenas no presente estudo a operação da unidade de SMB Varicol com quatro sub-intervalos. Para a determinação das configurações de cada sub-intervalo, atendendo também ao elevado número de possibilidades, foi realizada uma avaliação preliminar limitando-se o estudo a configurações baseadas na configuração da unidade de SMB convencional (3/3/3/3), para comparação. Nesta avaliação foram consideradas configurações com um maior número de colunas nas secções II e III, uma vez serem apresentadas na literatura (Ludemann-Hombourger *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2003) como configurações com melhor desempenho, pelo menos no que concerne a unidades com um baixo número total de colunas.

Após realização da avaliação preliminar, verificou-se que a combinação mais vantajosa, em termos de produtividade da corrente de extrato, é dada por: 3/3/3/3 – 3/3/3/3 – 3/3/3/3 – 2/3/4/3, sendo esta a combinação implementada nos estudos a seguir efetuados. Desta forma, a configuração média da unidade de SMB Varicol é dada por 2,75/3/3,25/3.

Na Figura 3.13 apresenta-se a evolução do número de colunas por secção, do presente caso considerado, para dois períodos de rotação. Como pode ser visto na Figura 3.13, a unidade apresenta inicialmente a configuração 3/3/3/3 e mantém essa mesma configuração até  $0,75t^*$ , onde assume a configuração 2/3/4/3, voltando à configuração inicial após  $t^*$ . Esta combinação de configurações é periodicamente repetida a cada período de rotação.



**Figura 3.13** – Evolução do número de colunas por secção para a unidade de SMB Varicol, considerando dois períodos de rotação.

### 3.3.1 Procedimento de Implementação

A implementação da unidade de SMB Varicol em *Aspen Chromatography* segue integralmente o procedimento apresentado no ponto 3.2.1 para a unidade de SMB convencional. Em termos de implementação, a única diferença entre as duas unidades reside na informação necessária para definir a sua operação. Assim, atendendo ao ponto 8 (*Definir os parâmetros da unidade de SMB*) do procedimento de implementação anteriormente apresentado, consideram-se os seguintes passos complementares, necessários à definição da unidade de SMB Varicol:

- No campo *Port Position & Distribution* definir o *Port Switch Control* como *Asynchronous*, e a *Valve assumption* com *Sequencial Valve*;

- Definir a coluna *Async Shift* de acordo com o sub-intervalo de rotação considerado para cada corrente.

**Nota:** O sub-intervalo de rotação é definido no *Aspen Chromatography* como uma fração do período de rotação.

Para o caso concreto da combinação aqui estudada, o campo *Port Position & Distribution* da unidade de SMB Varicol é definido de acordo com o apresentado na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6** – *Port Position & Distribution* da unidade de SMB Varicol

<i>External Stream</i>	<i>Initial Port</i>	<i>Async Shift</i>
AI – In	7	1
D – In	1	0,75
E – Out	4	1
R – Out	10	0,75

### 3.3.2 Apresentação e Análise de Resultados

Na Tabela 3.7 são apresentados os resultados experimentais e de simulação obtidos pelo artigo de referência para as quatro simulações realizadas, assim como os resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* para a unidade de SMB Varicol.

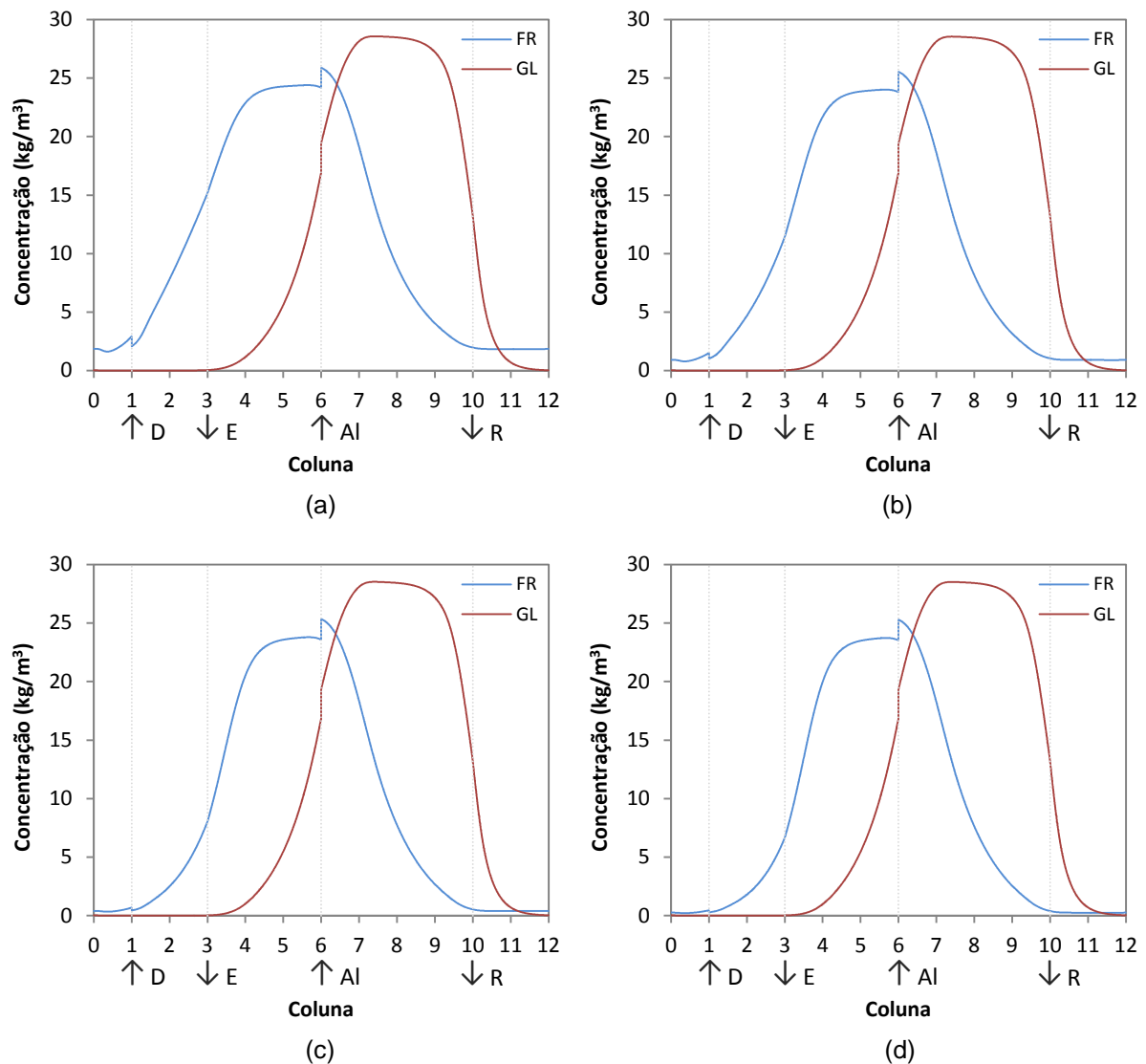
Pela análise da Tabela 3.7, verifica-se que os resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* são superiores aos obtidos por Azevedo e Rodrigues (2001), analogamente ao obtido para a unidade de SMB convencional.

Tabela 3.7 – Comparação entre os resultados da literatura e os obtidos pelo *Aspen Chromatography* para a unidade de SMB Varicol

Simulação	Parâmetros de desempenho	Azevedo e Rodrigues (2001)		SMB Varicol
		Experimental	Simulação	
A	$PU_E$ (%)	95,7	97,9	98,19
	$PU_R$ (%)	85,5	86,1	88,46
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	5,74	5,76	6,12
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,68	6,82	6,92
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,43	17,41	19,12
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	16,99	17,28	18,22
B	$PU_E$ (%)	96,9	97,9	98,20
	$PU_R$ (%)	87,8	90,2	92,56
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,14	6,27	6,47
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	7,00	7,06	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	14,88	15,27	16,37
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,78	17,28	18,20
C	$PU_E$ (%)	94,9	98,0	98,18
	$PU_R$ (%)	92,7	92,1	95,02
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,66	6,58	6,67
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,54	6,68	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	13,00	12,99	13,62
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	16,19	16,93	18,19
D	$PU_E$ (%)	96,5	97,9 (96,2)*	98,15
	$PU_R$ (%)	91,2	93,2 (91,5)*	95,71
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,47	6,74 (6,80)*	6,72
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	7,10	7,12 (7,23)*	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	11,44	11,99 (11,76)*	12,38
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,71	18,05 (17,82)*	18,18

\*Os valores entre parêntesis foram obtidos usando o modelo SMB

Na Figura 3.14 são apresentados os perfis internos de concentração da unidade de SMB Varicol obtidos para um tempo de operação de 597,3 min. Como pode ser visto na figura, a unidade apresenta a configuração 2/3/4/3 para o tempo de operação considerado.



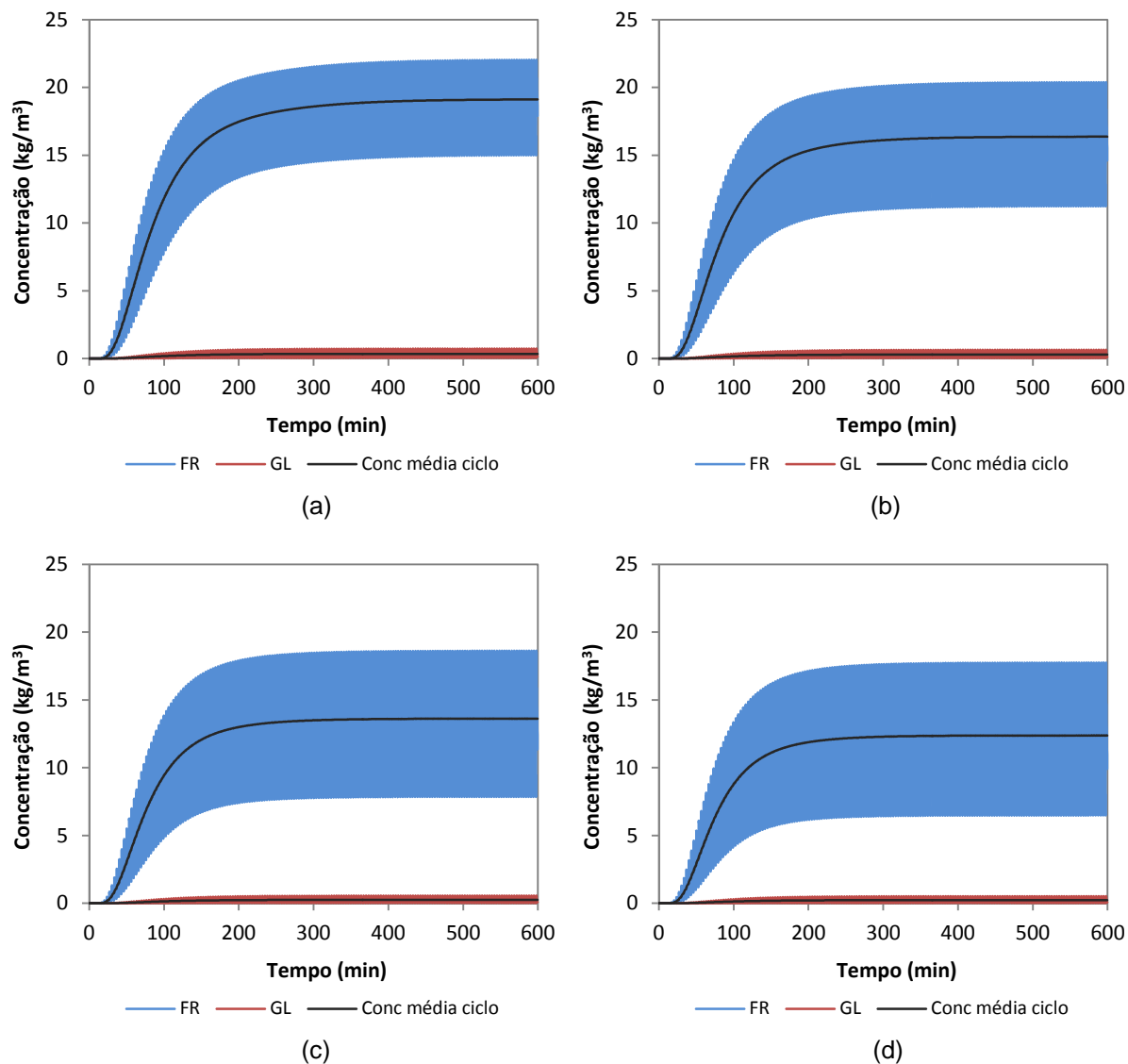
**Figura 3.14** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), a  $t = 597,3 \text{ min}$ , para a unidade de SMB Varicol: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

Pela análise dos perfis internos de concentração, constata-se que à medida que os caudais de desorvente e de extrato vão aumentando, a concentração de frutose nas secções I e IV vai diminuindo. Desta forma, é conseguida uma melhor regeneração do adsorvente e do desorvente, diminuindo assim a contaminação cruzada.

No início da secção de separação I é possível observar uma pequena alteração na concentração de frutose. Esta alteração deve-se à configuração 2/3/4/3 assumida pela unidade de SMB Varicol, entre  $0,75t^*$  e  $t^*$ , na qual a secção I é composta por menos uma coluna e a secção III por mais uma coluna, comparativamente à configuração base 3/3/3/3.

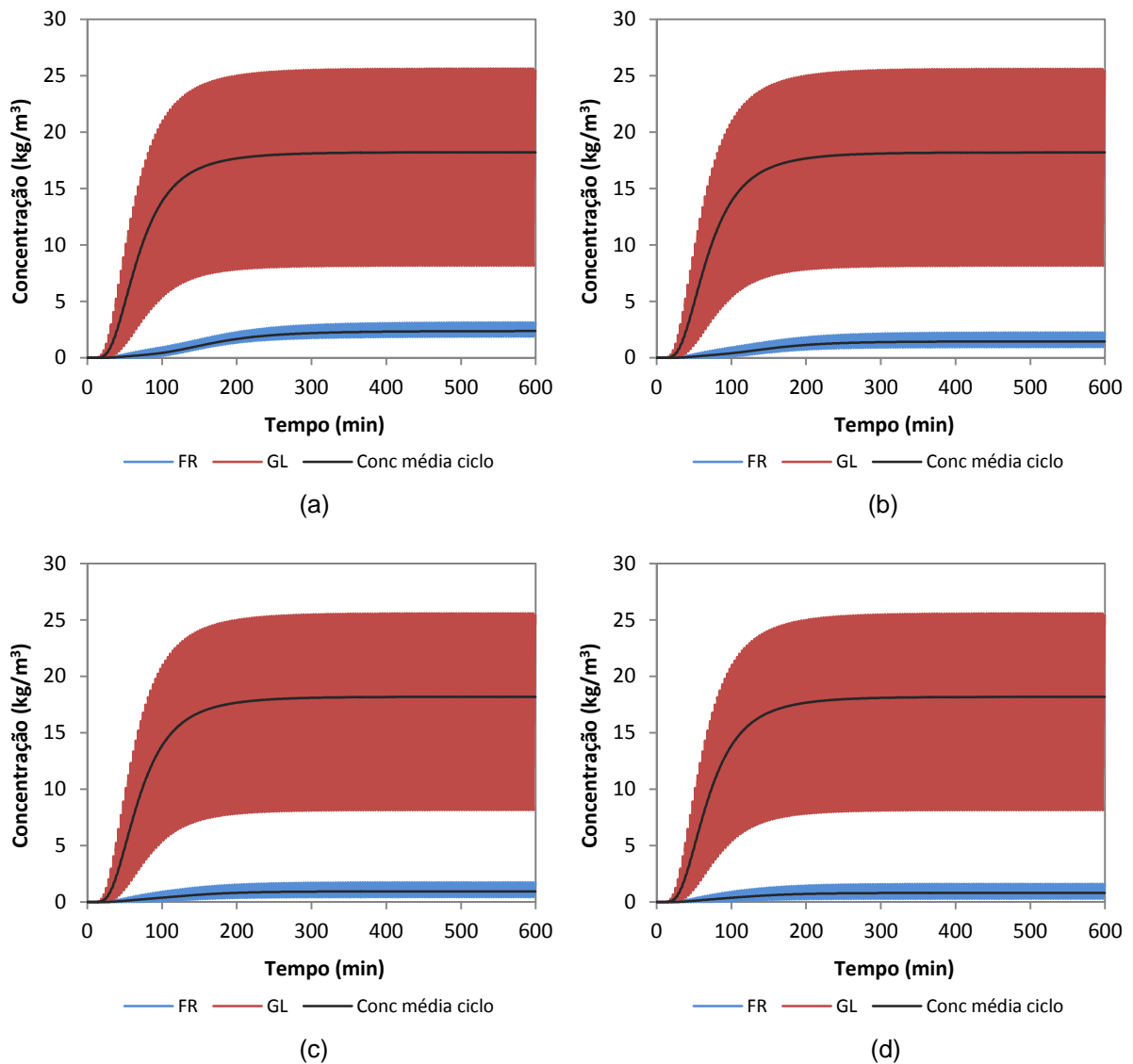
Nas Figuras 3.15 e 3.16 podem ser observadas as evoluções das concentrações de frutose e glucose para as correntes de extrato e de refinado, respetivamente.

Como pode ser observado nas Figuras 3.15 e 3.16, o estado estacionário cíclico foi atingido no 10º ciclo de rotação, ou seja, após cerca de 396 minutos de operação, analogamente ao obtido para a unidade de SMB convencional.



**Figura 3.15** – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB Varicol: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

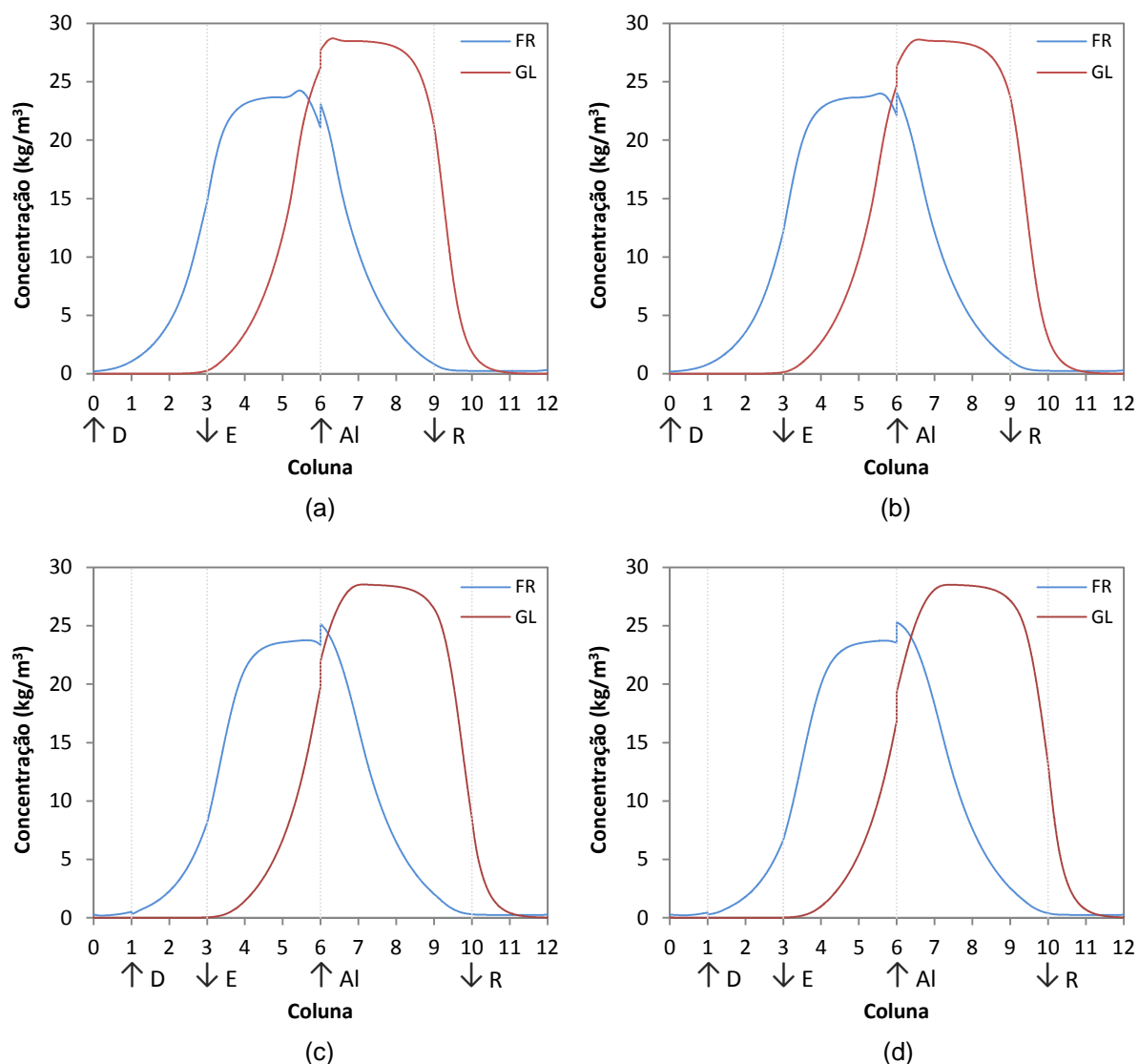
Pela análise da Figura 3.15, verifica-se que o aumento dos caudais de desorvente e de extrato para as diferentes simulações resulta numa diminuição da concentração de frutose e num aumento da amplitude do perfil de concentração. No entanto, como pode ser visto na Tabela 3.7, o efeito da diminuição da concentração de frutose é suplantado pelo maior caudal de extrato utilizado, obtendo-se valores de produtividade superiores.



**Figura 3.16** – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB Varicol: (a) Simulação A; (b) Simulação B; (c) Simulação C e (d) Simulação D.

Pela análise da Figura 3.16, verifica-se que o perfil de concentração da glucose permanece inalterado ao longo das diversas simulações, uma vez que o caudal de refinado foi mantido constante. No caso da frutose, verifica-se a diminuição da sua concentração com o aumento do caudal de desorvente para as diferentes simulações. Conclui-se, assim, que a contaminação cruzada diminui com o aumento do caudal de desorvente, tal como constatado anteriormente na análise da Figura 3.14.

Na Figura 3.17 são apresentados os perfis de concentração obtidos para 25, 50, 75 e 100% de um período de rotação do 15º ciclo de rotação, considerando as condições de operação da simulação D.



**Figura 3.17** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL) para diferentes momentos de um período de rotação: (a) 25%; (b) 50%; (c) 75% e (d) 100%. Resultados obtidos pela unidade de SMB Varicol para a simulação D.

Na Figura 3.17 é possível observar o movimento axial das frentes de concentração para os diferentes momentos de um período de rotação, sendo possível constatar a mudança de configuração da unidade, de 3/3/3/3 para 2/3/4/3. Esta mudança ocorre a 75% do período de rotação e mantém-se até ao fim do mesmo período. A unidade de SMB Varicol volta a assumir a configuração 3/3/3/3 no início de um novo período de rotação.

### 3.3.2.1 Influência do Número Total de Colunas

A avaliação da influência do número total de colunas na operação da unidade de SMB Varicol foi efetuada mediante os mesmos pressupostos considerados para a unidade de SMB convencional no ponto 3.2.2.1. Desta forma, os parâmetros de configuração da unidade de SMB Varicol para o presente estudo são os mesmos que os considerados anteriormente para a unidade de SMB convencional, encontrando-se presentes na Tabela 3.4.

Na Tabela 3.8 são apresentados os resultados obtidos para as diferentes simulações.

**Tabela 3.8** – Resultados obtidos para a unidade de SMB Varicol com um diferente número total de colunas

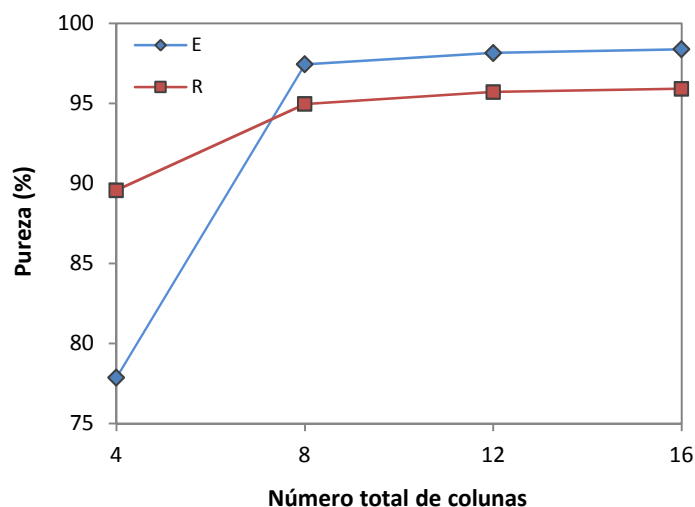
Número de colunas	Parâmetros de desempenho	Valor
4	$PU_E$ (%)	77,87
	$PU_R$ (%)	89,58
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,43
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	5,20
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	11,83
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	13,70
8	$PU_E$ (%)	97,44
	$PU_R$ (%)	94,96
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,72
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,90
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,37
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,16
12*	$PU_E$ (%)	98,15
	$PU_R$ (%)	95,71
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,72
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,38
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,18
16	$PU_E$ (%)	98,38
	$PU_R$ (%)	95,91
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,76
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> adsorvente.h)	6,96
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,44
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,31

\*Referência

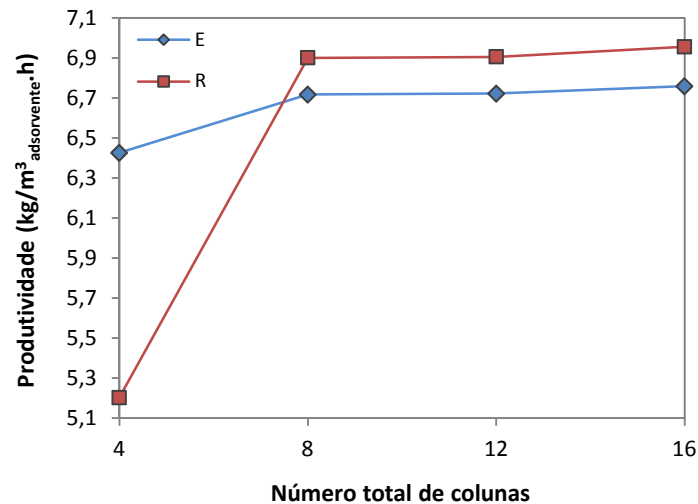
Através da análise da Tabela 3.8, é possível concluir que o aumento do número total de colunas da unidade de SMB Varicol leva a um aumento dos valores dos parâmetros de desempenho considerados. No entanto, este aumento é menos significativo à medida que o número total de colunas aumenta, tal como pode ser visto nas Figuras 3.18 e 3.19.

Relativamente à pureza da corrente de extrato, verifica-se um aumento de 19,57% quando se passa de 4 para 8 colunas, passando a ser de apenas 0,71% quando se passa de 8 para 12 colunas e de apenas 0,23% quando se considera uma alteração de 12 para 16 colunas. No caso da produtividade de extrato, tem-se um aumento de 4,53% quando se passa de 4 para 8 colunas e de apenas 0,54% quando se passa de 12 para 16 colunas. Quando se considera um aumento do número de colunas de 8 para 12 verifica-se que não se obtêm melhorias, sendo ambas as produtividades iguais.

Relativamente à corrente de refinado, verifica-se um aumento de pureza de 5,38% quando se altera o número total de colunas de 4 para 8, passando a 0,75% quando se altera de 8 para 12 colunas e de apenas 0,20% quando se altera de 12 para 16 colunas. No caso da produtividade de refinado, tem-se um aumento de 32,63% quando se passa de 4 para 8 colunas e de apenas 0,08% quando se passa de 8 para 12 colunas. Quando se considera um aumento do número de colunas de 12 para 16, verifica-se um aumento de produtividade de 0,73%, valor superior ao obtido quando se passa de 8 para 12 colunas.



**Figura 3.18** – Pureza das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB Varicol.

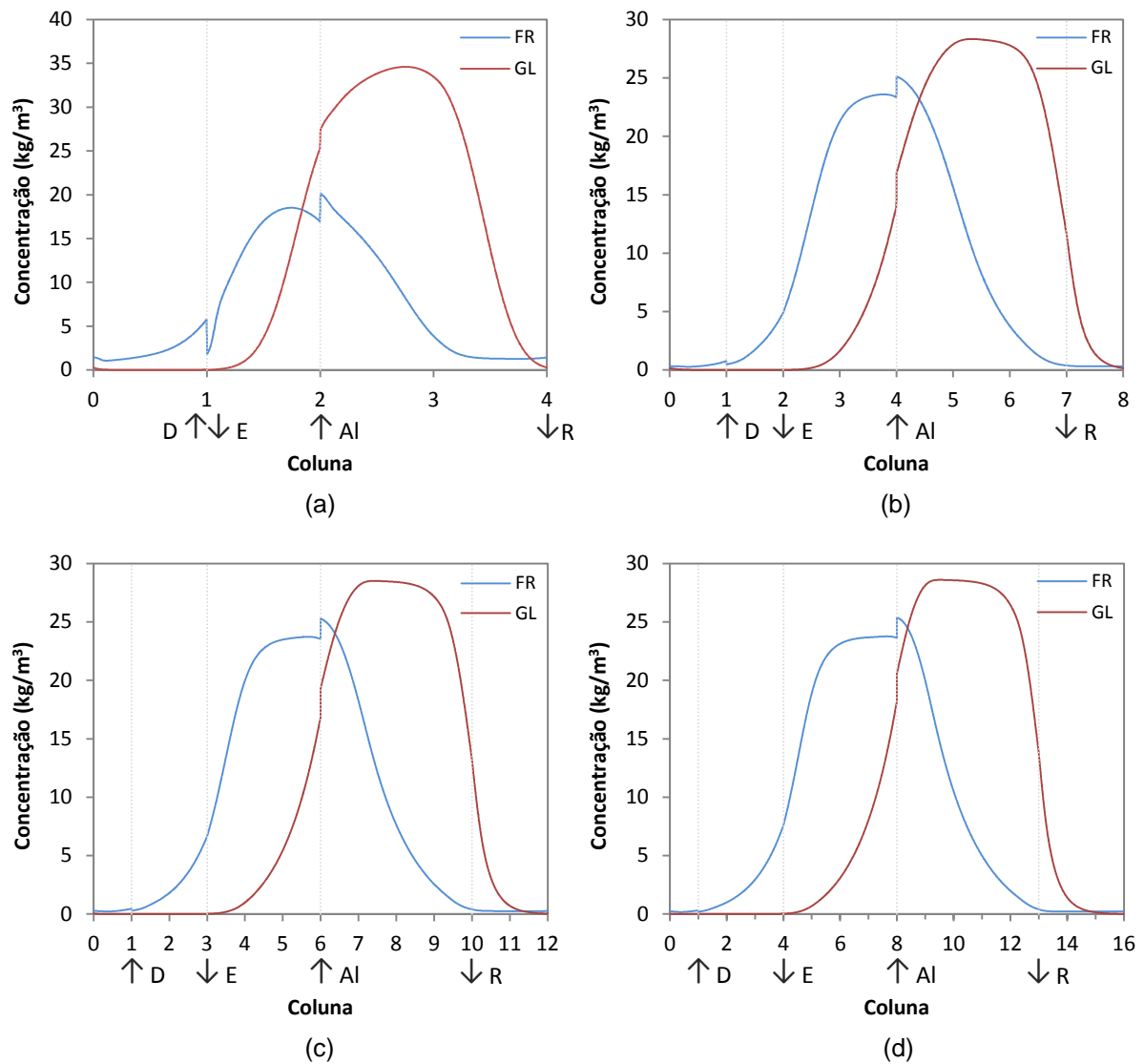


**Figura 3.19** – Produtividade das correntes de extrato (E) e de refinado (R) para um diferente número total de colunas da unidade de SMB Varicol.

Na Figura 3.20 são apresentados os perfis internos de concentração, obtidos para o 15º ciclo de rotação, para a unidade de SMB Varicol considerando um diferente número total de colunas.

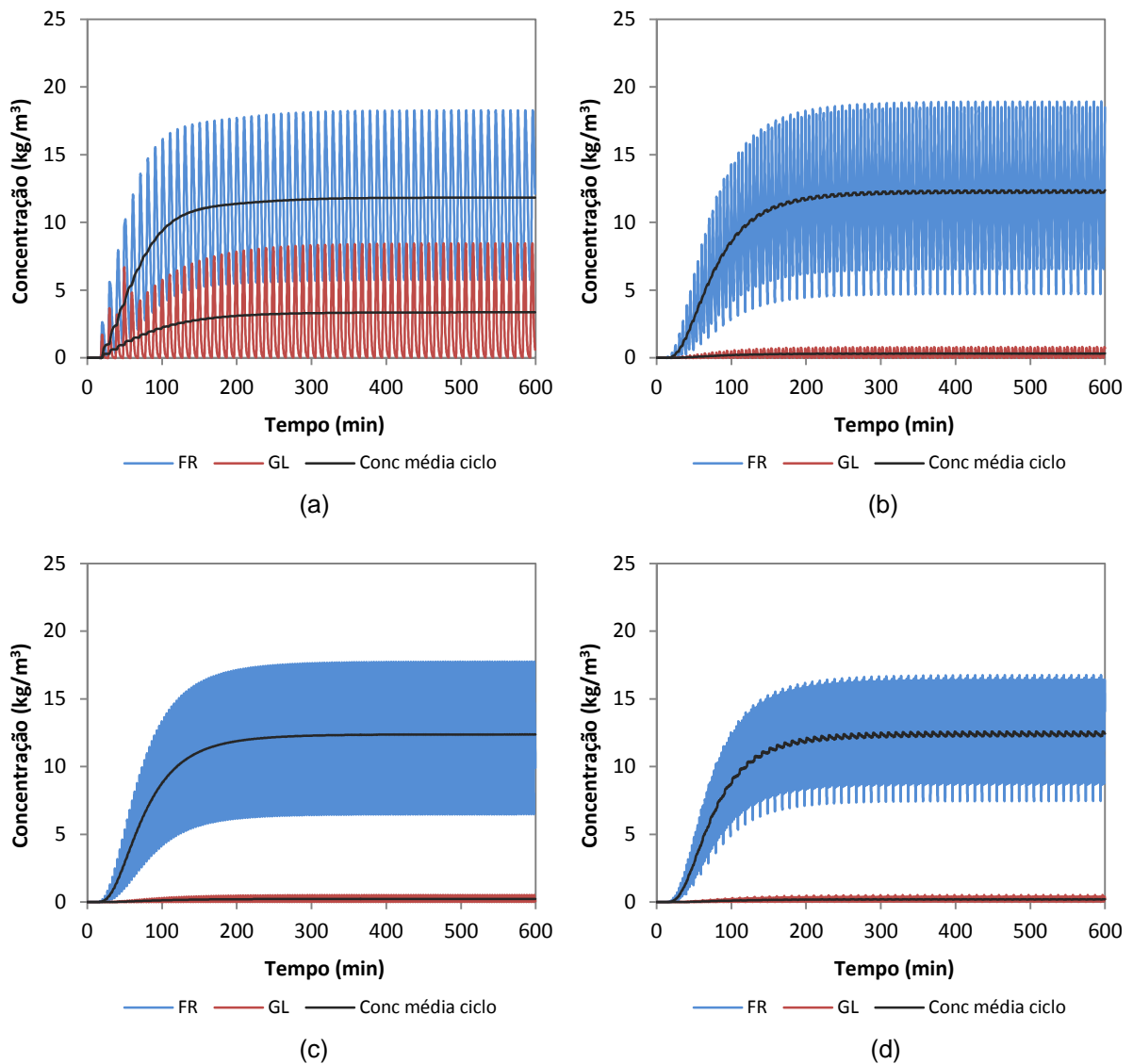
Pela análise dos perfis internos de concentração presentes na Figura 3.20, constata-se que o aumento do número total de colunas permite a obtenção de zonas de separação mais eficientes. Tal facto pode ser facilmente verificado para as secções I e IV, onde se constata que a concentração dos componentes é menor quanto maior for o número de colunas, conseguindo-se, assim, uma melhor regeneração do adsorvente e do desorvente, com conseqüente diminuição da contaminação cruzada.

É de salientar que o perfil de concentração da unidade de SMB Varicol com um total de 4 colunas é irregular face aos restantes. Tal deve-se ao facto de no sub-intervalo de  $0,75t^*$  a  $t^*$  a unidade assumir a configuração 0/1/2/1, na qual a secção I se encontra inativa, passando a unidade a ser composta por apenas três secções em vez das 4 secções convencionais. Conseqüentemente, a regeneração do adsorvente fica comprometida, afetando o desempenho de separação da unidade.



**Figura 3.20** – Perfis internos de concentração da frutose (FR) e glucose (GL), ao 15º ciclo de rotação, para a unidade de SMB Varicol: (a) 4 Colunas; (b) 8 Colunas; (c) 12 Colunas e (d) 16 Colunas.

Nas Figuras 3.21 e 3.22 podem ser observadas as evoluções das concentrações dos componentes a separar para as correntes de extrato e de refinado, respetivamente.



**Figura 3.21** – Evolução da concentração de frutose (FR) e glucose (GL) na corrente de extrato para a unidade de SMB Varicol: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas.

Pela análise das Figuras 3.21 e 3.22, verifica-se que o aumento do número total de colunas leva a uma menor contaminação das correntes de extrato e de refinado pelo componente não maioritário. Desta forma, constata-se que a separação dos componentes é mais eficiente quanto maior for o número total de colunas, tal como verificado na análise da Figura 3.20.

Salienta-se ainda a redução da amplitude do perfil transiente de concentração, para ambas as correntes, com o aumento do número total de colunas. No caso limite, em que o número de colunas tende para infinito, é expectável que o perfil de concentração se torne idêntico ao de uma unidade de leite móvel verdadeiro no seu estado estacionário característico.

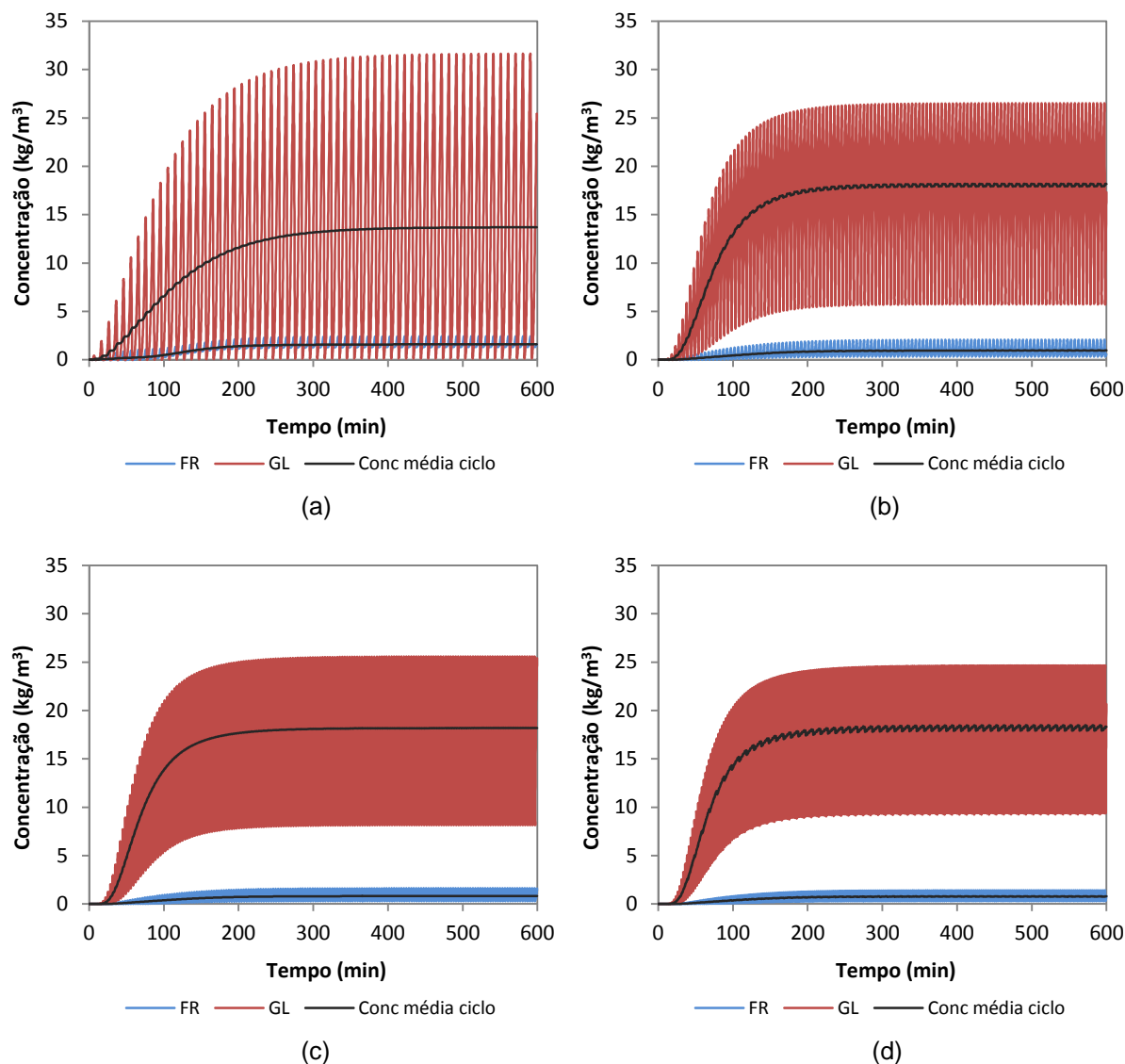


Figura 3.22 – Evolução da concentração de frutose (FR) e glicose (GL) na corrente de refinado para a unidade de SMB Varicol: (a) 4 colunas; (b) 8 colunas; (c) 12 colunas e (d) 16 colunas.

### 3.4 Comparação entre as Unidades de SMB Convencional e SMB Varicol

Após implementação e simulação de duas unidades de SMB distintas, para a separação de uma mistura de frutose-glicose, considera-se relevante a análise comparativa entre ambas.

Neste âmbito, são apresentados na Tabela 3.9 os resultados obtidos para cada uma das unidades implementadas, considerando as diferentes simulações realizadas com base nos parâmetros do artigo de referência (Azevedo e Rodrigues, 2001).

**Tabela 3.9** – Resultados obtidos pelo Aspen Chromatography para as unidades de SMB convencional e Varicol

Simulação	Parâmetros de desempenho	SMB convencional	SMB Varicol
A	$PU_E$ (%)	98,20	98,19
	$PU_R$ (%)	88,72	88,46
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,15	6,12
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,92	6,92
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	19,19	19,12
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,22	18,22
B	$PU_E$ (%)	98,21	98,20
	$PU_R$ (%)	92,62	92,56
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,48	6,47
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,91	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	16,38	16,37
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,20	18,20
C	$PU_E$ (%)	98,17	98,18
	$PU_R$ (%)	94,78	95,02
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,65	6,67
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,91	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	13,58	13,62
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,19	18,19
D	$PU_E$ (%)	98,15	98,15
	$PU_R$ (%)	95,34	95,71
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,69	6,72
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,91	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,33	12,38
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,18	18,18

Pela análise dos valores constantes da Tabela 3.9 é possível concluir que as diferenças de desempenho entre as duas unidades são bastantes pequenas. Na realidade, a unidade de SMB Varicol só demonstra um desempenho ligeiramente superior à unidade de SMB convencional para as simulações C e D, nas quais apresenta uma pureza de refinado superior em 0,24 e 0,37%, respetivamente. No caso da produtividade de extrato a unidade de SMB Varicol apresenta, respetivamente para as simulações C e D, resultados 0,27 e 0,42% superiores à unidade convencional. No que diz respeito à pureza de extrato e à produtividade de refinado, verificam-se resultados praticamente idênticos para ambas as unidades, em todas as simulações.

Na Tabela 3.10 são apresentados os resultados obtidos pelas unidades de SMB convencional e SMB Varicol para o estudo da influência do número total de colunas, realizado com base nos parâmetros da simulação D do artigo de referência.

**Tabela 3.10** – Resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* para as unidades de SMB convencional e Varicol com um diferente número total de colunas

Número de colunas	Parâmetros de desempenho	SMB convencional	SMB Varicol
4	$PU_E$ (%)	92,43	77,87
	$PU_R$ (%)	88,83	89,58
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,21	6,43
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,52	5,20
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	11,44	11,83
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,17	13,70
8	$PU_E$ (%)	97,42	97,44
	$PU_R$ (%)	94,46	94,96
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,67	6,72
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,81	6,90
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,29	12,37
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	17,94	18,16
12*	$PU_E$ (%)	98,15	98,15
	$PU_R$ (%)	95,34	95,71
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,69	6,72
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,91	6,91
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,33	12,38
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,18	18,18
16	$PU_E$ (%)	98,38	98,38
	$PU_R$ (%)	95,68	95,91
	$PR_E$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,74	6,76
	$PR_R$ (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	6,91	6,96
	$C_{FR,E}$ (kg/m <sup>3</sup> )	12,41	12,44
	$C_{GL,R}$ (kg/m <sup>3</sup> )	18,16	18,31

\*Referência

Através da análise da Tabela 3.10 é possível concluir, tal como anteriormente, que as diferenças de desempenho entre as duas unidades são bastante pequenas, exceto para o caso de um número total de colunas igual a 4. Neste caso, os resultados de pureza de extrato e de produtividade de refinado obtidos pela unidade de SMB Varicol são, respetivamente, 14,57 e 20,25% inferiores aos obtidos pela unidade convencional. Esta diferença de desempenho é devida essencialmente à configuração intermédia que a unidade de SMB Varicol assume no sub-intervalo de  $0,75t^*$  a  $t^*$ , conforme exposto anteriormente no ponto 3.3.2.1.

Relativamente à produtividade da corrente de extrato, verifica-se que a unidade de SMB Varicol apresenta uma melhoria de 0,66% relativamente à unidade convencional de 8 colunas, passando esta melhoria a ser de 0,42% para o caso de 12 colunas e 0,29% para 16 colunas. Relativamente à produtividade da corrente de refinado, verifica-se que a unidade de SMB Varicol apresenta uma melhoria de 1,27% para 8 colunas e 0,73% para 16 colunas. No caso de um número total de 12 colunas verificam-se resultados idênticos para ambas as unidades. No que concerne à pureza da corrente de extrato, são obtidos resultados praticamente idênticos para ambas as unidades de SMB. Relativamente à pureza da corrente de refinado, a unidade de SMB Varicol apresenta uma melhoria de 0,49% para 8 colunas, passando a 0,37% para 12 colunas e 0,23% para 16 colunas.

Excluindo o caso das unidades de SMB com um total de 4 colunas, pelas particularidades já mencionadas, verifica-se que os resultados estão em conformidade com a literatura (Ludemann-Hombourger *et al.*, 2000, Zhang *et al.*, 2003), uma vez que quanto maior o número total de colunas menos significativa é a melhoria de desempenho da unidade de SMB Varicol relativamente à unidade de SMB convencional.

Atendendo aos resultados obtidos, conclui-se que a unidade de SMB Varicol, no modo como foi considerada neste estudo, não apresenta diferenças de desempenho significativas relativamente à unidade de SMB convencional. No entanto, é importante referir que dadas as inúmeras combinações possíveis para a unidade de SMB Varicol, podem existir unidades com combinações de configurações e sub-intervalos mais favoráveis e que apresentem melhorias mais significativas comparativamente à unidade de SMB convencional.



## 4 Separação de uma Mistura Racêmica de Pindolol: Implementação e Simulação

### 4.1 Introdução

Nas últimas décadas tem havido um crescente interesse da indústria farmacêutica em substituir misturas racêmicas pela sua forma enantiomérica pura, devido ao fato de um enantiômero ter muitas vezes um perfil farmacológico superior ao do racemato (Zhang *et al.*, 2007).

A utilização do enantiômero puro facilita o mecanismo de ação do fármaco, além de possibilitar a redução de 50% da quantidade de dosagem, relativamente à mistura racêmica. Por outro lado, permite também um efeito terapêutico mais potente e minimiza os possíveis efeitos secundários inerentes ao enantiômero inativo.

Neste sentido, a separação direta de enantiômeros por resolução cromatográfica, utilizando fases estacionárias quirais, tem sido reconhecida como uma importante alternativa às técnicas convencionais. O seu campo de aplicação tem vindo a alargar-se a novas áreas e a tecnologia associada procura o desenvolvimento de sistemas mais eficazes, nomeadamente, através da introdução do conceito de Leito Móvel Simulado (Ribeiro, 2010).

Dentro das aplicações da tecnologia de SMB na indústria farmacêutica, a separação dos enantiômeros de pindolol (Figura 4.1) apresenta grande importância comercial devido ao preço extremamente elevado do enantiômero S-pindolol, o qual é o componente ativo para o tratamento da hipertensão (Zhang *et al.*, 2007).

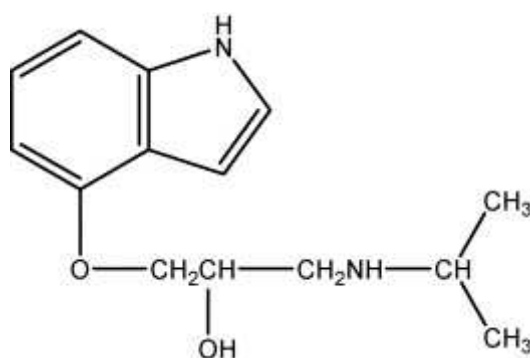


Figura 4.1 – Estrutura do pindolol (Zhang *et al.*, 2007).

No presente capítulo foca-se a utilização da tecnologia de SMB para a separação de uma mistura racémica, usando o simulador de processos *Aspen Chromatography*.

O presente trabalho foi desenvolvido tendo como referência o estudo realizado por Zhang *et al.* (2007), relativamente à separação de uma mistura racémica de pindolol numa unidade laboratorial de SMB, usando como fase estacionária quiral a  $\alpha_1$ -glicoproteína ácida.

A modelização da unidade de SMB foi realizada por Zhang *et al.* (2007), assumindo a abordagem de um leito móvel simulado real, considerando um modelo matemático de equilíbrio dispersivo.

O modelo apresentado pelo artigo assume um equilíbrio instantâneo entre as fases móvel e estacionária e utiliza um coeficiente de dispersão aparente para contabilizar tanto a dispersão axial como a cinética de transferência de massa. A adsorção dos componentes é descrita por isotérmicas do tipo bi-Langmuir, dadas genericamente por:

$$q_i^* = \frac{q_{ns} b_{ns} C_i}{1 + \sum_{k=1}^{N_c} b_{ns} C_k} + \frac{q_s b_{s,i} C_i}{1 + \sum_{k=1}^{N_c} b_{s,i} C_k} \quad (58)$$

Em que  $q_i^*$  corresponde à concentração adsorvida na fase sólida em equilíbrio,  $q_{ns}$  e  $q_s$  às capacidades de saturação dos sítios não-seletivos e seletivos, respetivamente,  $b_{ns}$  à constante de equilíbrio para os sítios não-seletivos,  $b_{s,i}$  à constante de equilíbrio para os sítios seletivos para cada componente e  $C_i$  à concentração na fase líquida.

O desempenho da unidade de SMB foi avaliado por Zhang *et al.* (2007) mediante a realização de cinco experiências. As quatro primeiras experiências foram realizadas numa unidade de SMB convencional, tendo sido avaliada a influência de parâmetros como o caudal de alimentação e a configuração da unidade. A quinta experiência, por sua vez, foi realizada considerando o modo de operação Varicol. As condições operatórias das cinco experiências realizadas foram determinadas por Zhang *et al.* (2007) segundo uma estratégia de *design shortcut* baseada na Teoria de Equilíbrio, considerando uma restrição de pureza de 99% para a corrente de refinado e de 90% para a corrente de extrato.

Atendendo ao mencionado, foram implementadas em *Aspen Chromatography* uma unidade de SMB convencional e uma unidade de SMB Varicol, considerando os dados do artigo de referência, sendo os respetivos parâmetros de equilíbrio e de simulação apresentados na Tabela 4.1. Na Tabela 4.2 apresentam-se as condições operatórias para as cinco experiências realizadas por Zhang *et al.* (2007), identificadas de 1 a 5.

**Tabela 4.1** – Parâmetros e características das unidades de SMB para a separação da mistura racêmica de pindolol

Parâmetros de simulação		Parâmetros do modelo SMB	Geometria da unidade
Método de discretização PDE	OCFE4	$\varepsilon = 0,714$	$L_c = 10$ cm
Número de elementos	40	$D_a = 1,16 \times 10^{-3}$ cm <sup>2</sup> /min	$D_c = 1,0$ cm
Balço de massa	Convecção com Dispersão Constante	$q_{ns} = 1,32$ kg/m <sup>3</sup>	$V_c = 7,854$ cm <sup>3</sup>
Modelo cinético	Instantâneo	$b_{ns} = 16,85$ m <sup>3</sup> /kg	$N_c = 5$
Isotérmica de Adsorção	Bi-Langmuir	$q_s = 0,042$ kg/m <sup>3</sup>	
Balço Energético	Operação isotérmica	$b_{s,R-p} = 155,01$ m <sup>3</sup> /kg	
Temperatura	22 °C	$b_{s,S-p} = 30,6$ m <sup>3</sup> /kg	

Adaptado de Zhang *et al.* (2007)

**Tabela 4.2** – Condições operatórias das unidades de SMB para a separação da mistura racêmica de pindolol

Parâmetros	SMB convencional				Varicol
	1	2	3	4	5
Caudais (mL/min)					
$Q_{AI}$	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15
$Q_D$	1,18	1,45	1,45	1,49	1,45
$Q_E$	0,65	0,90	0,90	0,90	0,90
$Q_R$	0,63	0,70	0,70	0,74	0,70
$Q_{IV}$	1,37	1,60	1,60	1,56	1,60
Concentração de alimentação (g/L)					
$C_{R-p}$	0,01	0,01	0,01	0,0125	0,0125
$C_{S-p}$	0,01	0,01	0,01	0,0125	0,0125
Período de rotação, $t^*$ (min)	27,9	23,5	23,5	22,7	22,67
Configuração	1/2/1/1	1/1/2/1	1/2/1/1	1/1/2/1	1/2/1/1- -2/1/1/1

Adaptado de Zhang *et al.* (2007)

### 4.2 Procedimento de Implementação

A implementação das unidades de SMB em *Aspen Chromatography* segue o procedimento apresentado anteriormente no capítulo 3 (ponto 3.2.1), exceto no que diz respeito ao ponto 2 (*Adicionar os componentes intervenientes na separação*), uma vez que se verifica que o *Aspen Properties* não possui na sua base de dados os enantiómeros de pindolol. Desta forma, a introdução dos componentes intervenientes na separação não poderá ser feita com recurso a esta funcionalidade. Assim, atendendo ao ponto 2 do procedimento de implementação anteriormente apresentado, consideram-se os seguintes passos alternativos:

- Na janela *Exploring – Simulation* selecionar *Component Lists*; Na janela inferior, *Contents of Component Lists*, clicar com o botão direito do rato em *Default* e selecionar *Convert*;
- Abrir a lista *Default* e adicionar os componentes de acordo com a designação pretendida.

No caso da unidade de SMB Varicol utilizada na simulação 5, é necessária ainda a definição da coluna *Async Shift*, presente no campo *Port Position & Distribution*, de acordo com sub-intervalo de rotação considerado para cada corrente. Para o presente caso em estudo, o campo *Port Position & Distribution* é definido de acordo com o apresentado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – *Port Position & Distribution* da unidade de SMB Varicol utilizada na simulação 5

<i>External Stream</i>	<i>Initial Port</i>	<i>Async Shift</i>
AI – In	4	1
D – In	1	1
E – Out	2	0,5
R – Out	5	1

### 4.3 Apresentação e Análise de Resultados

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados experimentais e de simulação obtidos pelo artigo de referência para as cinco simulações realizadas, assim como os resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography*.

**Tabela 4.4** – Comparação entre os resultados da literatura e os obtidos pelo *Aspen Chromatography* para a separação da mistura racêmica de pindolol

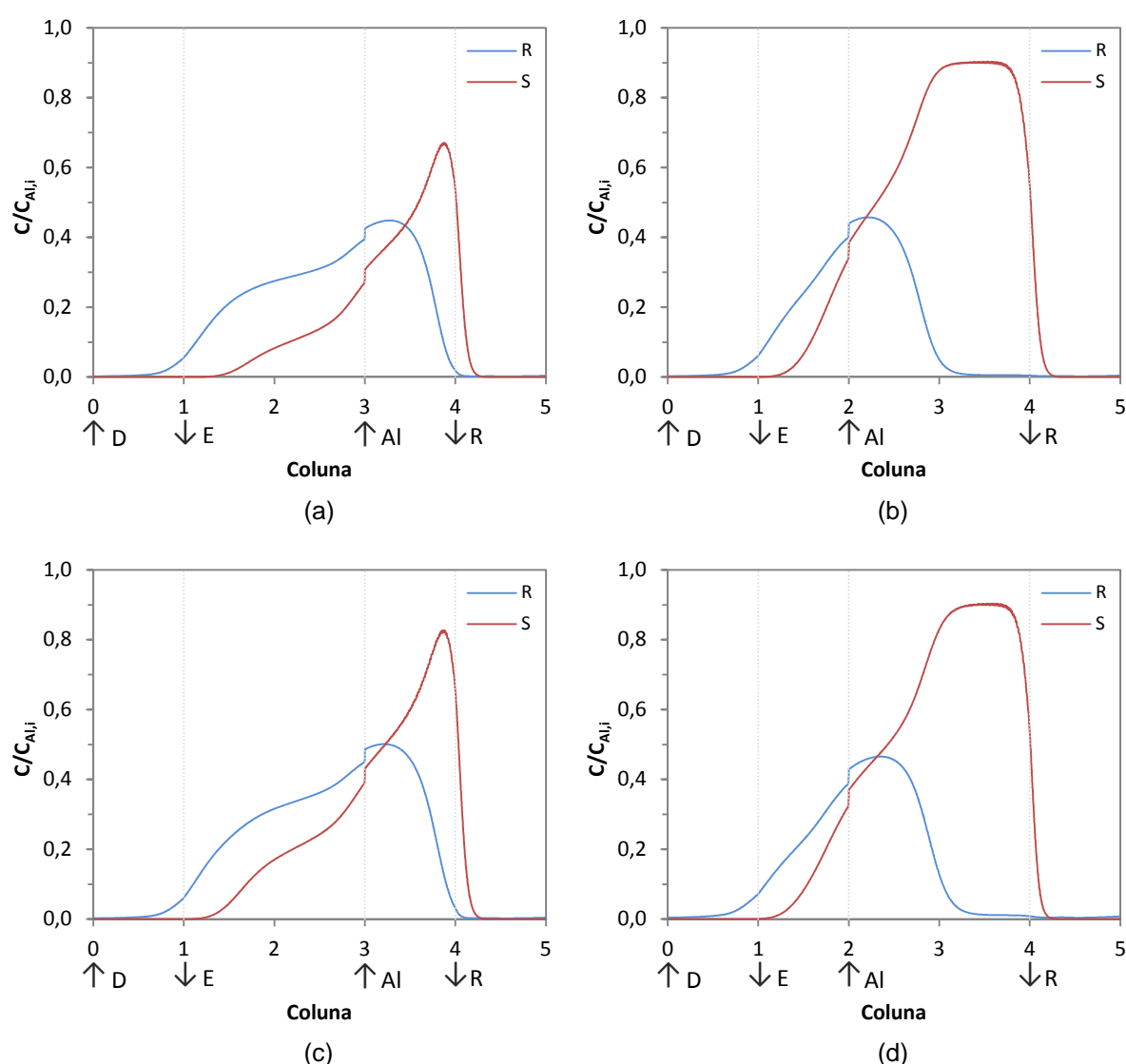
Simulação	Parâmetros de desempenho	Zhang <i>et al.</i> (2007)		<i>Aspen Chromatography</i>
		Experimental	Simulação	
1	$PU_R$ (%)	98,44	99,84	91,84
	$PU_E$ (%)	96,23	95,36	93,16
	$RE_R$ (%)	97,22	97,65	94,92
	$RE_E$ (%)	99,20	99,84	100
2	$PU_R$ (%)	98,61	99,92	91,84
	$PU_E$ (%)	88,90	85,93	78,18
	$RE_R$ (%)	85,64	83,50	77,58
	$RE_E$ (%)	100	100	100
3	$PU_R$ (%)	97,39	99,88	91,21
	$PU_E$ (%)	92,86	87,16	84,24
	$RE_R$ (%)	91,90	86,45	94,36
	$RE_E$ (%)	97,07	100	96,58
4	$PU_R$ (%)	98,28	99,20	96,45
	$PU_E$ (%)	83,65	81,41	75,07
	$RE_R$ (%)	83,00	78,78	81,64
	$RE_E$ (%)	100	99,81	100
5 Varicol	$PU_R$ (%)	99,16	99,69	91,08
	$PU_E$ (%)	84,83	82,18	78,40
	$RE_R$ (%)	84,52	80,46	89,26
	$RE_E$ (%)	100	100	96,38

Comparando os resultados das simulações 1 e 3 é possível concluir que o aumento do caudal de alimentação leva à diminuição da recuperação de ambos os enantiômeros, assim como à diminuição da pureza da corrente de extrato. No caso das simulações 2 e 4, verifica-se que o aumento de concentração da corrente de alimentação leva a uma diminuição da pureza da corrente de extrato. Relativamente à influência da configuração da unidade, avaliada para as simulações 2 e 3, verifica-se que a configuração da simulação 3 (1/2/1/1) é mais favorável para a obtenção de uma maior recuperação de refinado. No entanto, a configuração da simulação 2 (1/1/2/1) é mais favorável para a obtenção de maior pureza de refinado.

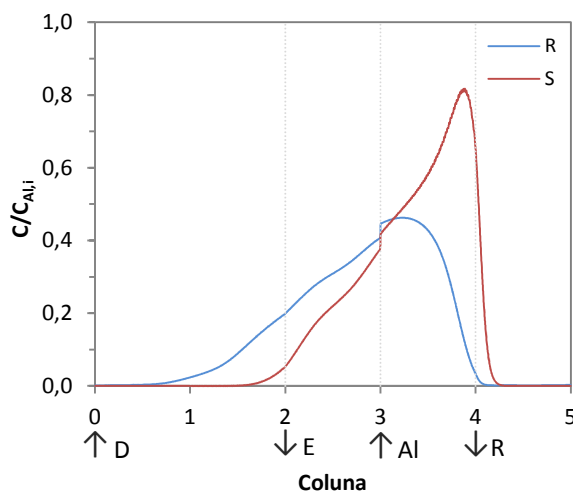
Pela avaliação dos resultados do artigo, verifica-se que a unidade Varicol apresenta um desempenho superior ao da unidade de SMB convencional (simulação 4). No entanto, nos resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* verifica-se uma diminuição da pureza de refinado para a unidade de SMB Varicol.

Comparando os resultados obtidos pelos autores e pelo *Aspen Chromatography* para as diferentes simulações, verifica-se que o *Aspen Chromatography* apresenta valores inferiores aos obtidos pelo artigo, não se atingindo uma pureza de refinado de 99% conforme pretendido. No entanto, verifica-se igualmente que os resultados experimentais obtidos por Zhang *et al.* (2007), para a unidade de SMB convencional, também não atingem a pureza requerida. Um dos motivos apresentados pelos autores para esta diferença prende-se com possíveis erros na determinação dos parâmetros da isotérmica de adsorção, os quais têm influência direta na região de separação dada pela Teoria de Equilíbrio.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os perfis internos de concentração, obtidos para o 22º ciclo de rotação, para a unidade de SMB convencional e SMB Varicol, respetivamente.



**Figura 4.2** – Perfis internos de concentração dos enantiómeros R e S-pindolol, para a unidade de SMB convencional: (a) Simulação 1; (b) Simulação 2; (c) Simulação 3 e (d) Simulação 4.



**Figura 4.3** – Perfis internos de concentração dos enantiômeros R e S-pindolol, para a unidade de SMB Varicol.

Pela análise das Figuras 4.2 e 4.3, verifica-se que os perfis internos de concentração, para as unidades com a mesma configuração, são muito semelhantes. Relativamente ao perfil de concentração da simulação 3, verifica-se uma concentração superior de ambos os enantiômeros comparativamente com o perfil da simulação 1, uma vez que se procedeu ao aumento do caudal de alimentação.

Como nota final deste capítulo, salienta-se que em nenhuma das simulações realizadas para a unidade de SMB convencional os resultados experimentais obtidos por Zhang *et al.* (2007) atingiram a separação pretendida. Desta forma, verifica-se que a região de separação obtida pela metodologia baseada na Teoria de Equilíbrio não estava corretamente determinada, podendo na realidade estar deslocada relativamente ao considerado, levando à escolha de condições operatórias que não conduzem à separação pretendida. Constata-se, assim, a extrema importância da determinação correta dos parâmetros de equilíbrio e de separação, especialmente para sistemas como o considerado no presente estudo, em que se verifica uma não linearidade mesmo para valores muito baixos de concentração. Demonstra-se, desta forma, a dificuldade de *design* das unidades de SMB para sistemas não lineares com dispersão axial, a qual ainda permanece um dos grandes desafios da aplicação desta tecnologia (Zhang *et al.*, 2007).



## 5 Otimização

Os problemas de otimização ocorrem em todas as áreas da ciência e engenharia, surgindo sempre que se verifica a necessidade de minimizar, ou maximizar, uma determinada função objetivo que depende de um conjunto de variáveis. As crescentes preocupações com questões de sustentabilidade têm impulsionado a procura de métodos rigorosos de tomada de decisão, tais como métodos de otimização, para desenvolver processos e sistemas mais eficientes e economicamente viáveis (Rao, 2009).

Devido à complexidade dinâmica do processo de SMB, a seleção das condições operatórias (caudais de cada secção, período de rotação, temperatura, etc.) e dos parâmetros geométricos (número total de colunas, número de colunas por secção, dimensões das colunas, etc.), que dão origem a um desempenho desejado, não é uma tarefa fácil ou simples. Neste sentido, o processo de otimização assume grande importância, estando diretamente relacionado com o *design* da unidade de SMB.

A otimização de uma unidade de SMB considera a seleção das condições operatórias e/ou parâmetros geométricos que minimizam/maximizam uma dada função objetivo, tendo em atenção restrições previamente impostas.

A otimização das unidades de SMB pode ser realizada para uma unidade de SMB já existente ou para uma nova unidade de SMB. No primeiro caso a otimização será realizada considerando apenas os parâmetros operatórios, enquanto no segundo caso terão de ser considerados também os parâmetros geométricos. A maior parte dos estudos encontrados na literatura lidam com a otimização das condições operatórias para unidades de SMB já existentes (Minceva e Rodrigues, 2005).

Para ambos os casos a otimização da unidade pode ser classificada de acordo com dois critérios: o número de funções objetivo e o tipo de funções objetivo.

Relativamente ao número de funções objetivo, os problemas de otimização podem ser considerados como tendo um único objetivo ou múltiplos objetivos. No caso de uma otimização com múltiplos objetivos pode não existir uma solução ótima global, mas sim todo um conjunto de soluções ótimas que são igualmente satisfatórias. Estas soluções são conhecidas como soluções ótimas de Pareto.

Quanto ao tipo de funções objetivo, existem dois casos que podem ser considerados: parâmetros de desempenho do processo e custos de separação. No caso da otimização com base em parâmetros de desempenho (produtividade, consumo de desorvente, recuperação, etc.), a escolha de diferentes parâmetros como função objetivo pode levar a soluções ótimas diferentes. Tal já não acontece quando se considera o custo como função objetivo, uma vez que neste caso todos os diferentes parâmetros de desempenho podem ser normalizados pelos custos de separação, onde os custos independentes (salários, mão de obra, manutenção, entre outros) e os custos dependentes (adsorvente, consumo de desorvente, reciclo de desorvente, etc.) são tidos em conta e ponderados por fatores de custo (Minceva e Rodrigues, 2005; Sá Gomes, 2009).

Para resolver os problemas de otimização é recorrente o uso de algoritmos de otimização e programas de simulação, tanto no refinamento das estratégias de *design* das unidades de SMB como na identificação de novas configurações de SMB ou modos de operação (Sá Gomes, 2009).

Na resolução de problemas complexos de otimização, nomeadamente na presença de um elevado número de variáveis, é também frequente recorrer-se ao planeamento experimental, utilizando métodos do tipo fatorial ou fatoriais fracionados, de forma a identificar os fatores significativos, as possíveis interações entre os fatores e quais os melhores níveis de trabalho para os fatores em questão.

O planeamento experimental, também conhecido como desenho de experiências (*Design Of Experiments*), permite definir uma estratégia de experimentação com o intuito de maximizar a aprendizagem sobre um determinado processo usando o mínimo de recursos. A utilização deste tipo de técnicas é particularmente útil na melhoria do desempenho dos processos produtivos, tendo também grande aplicação no desenvolvimento de novos processos e produtos.

O planeamento experimental constitui uma poderosa abordagem na perspetiva de melhoria de um processo, sendo que para a sua utilização é importante ter antecipadamente uma ideia concreta do objetivo da realização da experimentação, quais os fatores a serem alvo de estudo, o modo como a experimentação é conduzida e possuir, pelo menos, um conhecimento qualitativo sobre os níveis a seleccionar para os fatores cujas variações se pretende estudar. Os passos característicos do planeamento experimental são apresentados na Figura 5.1 (Montgomery, 2009).

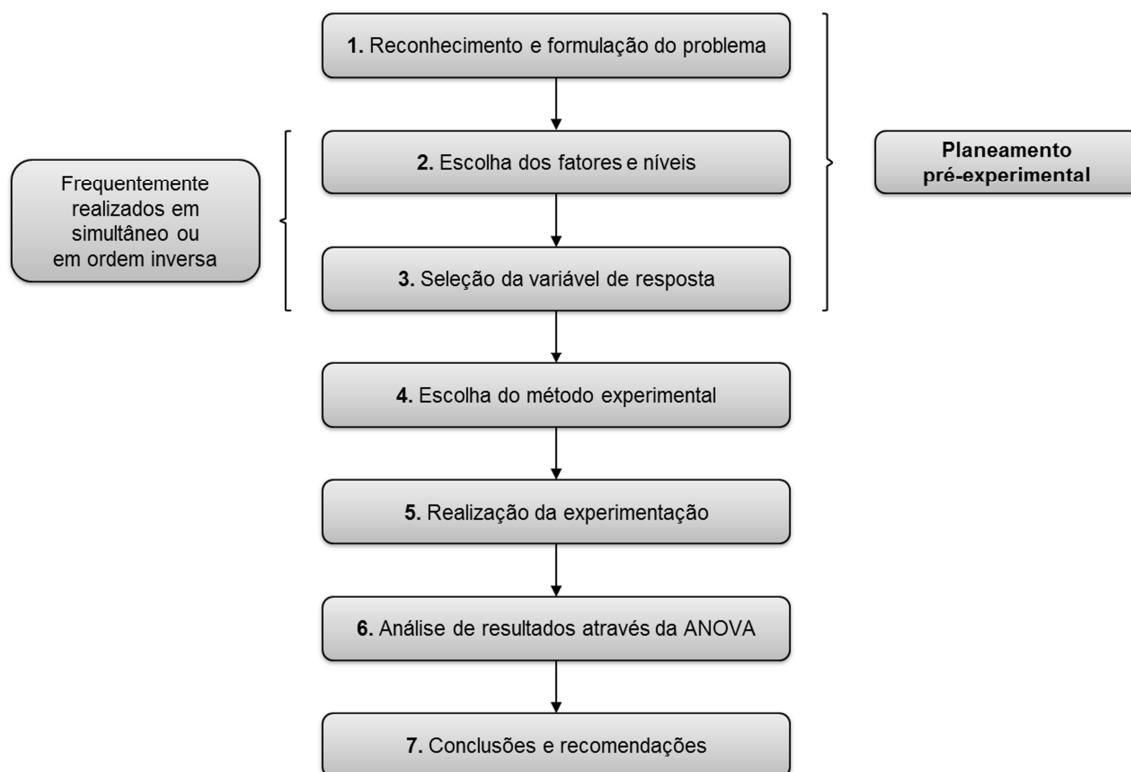


Figura 5.1 – Procedimento de planeamento experimental.

Quando existem vários fatores que possam ter interesse numa determinada variável de resposta, a experimentação fatorial manifesta-se adequada, constituindo uma alternativa à experimentação tradicional, também conhecida como experimentação OFAT (*One Factor at a Time*), na qual se faz variar um fator de cada vez mantendo os restantes fatores constantes. Alguns tipos de planeamento fatorial são muito úteis no desenvolvimento e otimização de processos, como é o caso do planeamento fatorial completo  $2^k$ , em que  $k$  corresponde ao número de fatores a estudar. Neste tipo de fatorial, à medida que o número de fatores aumenta, o número de experiências necessárias aumenta rapidamente, pelo que quando se está perante processos com um número elevado de fatores é útil a aplicação do planeamento fatorial fracionado  $2^{k-p}$ , o qual envolve um número inferior de experiências relativamente ao conjunto completo de  $2^k$ .

A aplicação de um fatorial fracionado tem como consequência direta a presença de efeitos confundidos. Diz-se que dois efeitos ou interações estão confundidos quando a estimativa de um efeito é igual à estimativa do outro efeito ou interação. Neste sentido, é importante destacar o conceito de resolução, o qual permite classificar o fracionado de acordo com o padrão de efeitos confundidos que este produz. Os fatoriais fracionados de resolução III, IV e V são particularmente importantes (João, 2004).

**Resolução III** – Neste tipo de resolução os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais, mas os efeitos principais encontram-se confundidos com interações de dois fatores e algumas interações de dois fatores podem estar confundidas entre si.

**Resolução IV** – Neste caso os efeitos principais não estão confundidos com outros efeitos principais ou com interações de dois fatores, mas as interações de dois fatores estão confundidas entre si.

**Resolução V** – Nesta resolução nem os efeitos principais nem as interações de dois fatores estão confundidas com outros efeitos principais ou com outras interações de dois fatores, mas as interações de dois fatores estão confundidas com interações de três fatores.

Os planeamentos fatoriais de resolução III e IV são muito usados em experiências de triagem, sendo que os fatoriais de resolução IV dão boa informação acerca dos efeitos principais e alguma informação sobre as interações de dois fatores (João, 2004; Montgomery, 2009).

Os resultados obtidos pelo planeamento fatorial devem ser analisados mediante recurso a métodos estatísticos, de modo a garantir conclusões válidas e objetivas. Uma das ferramentas de análise estatística mais utilizadas em planeamentos fatoriais é a análise de variância (ANOVA), cujo procedimento de análise se encontra descrito no Anexo I. A ANOVA permite testar a significância estatística dos efeitos dos fatores e interações sobre a resposta em análise, constituindo uma técnica poderosa para identificar a forma como cada fator contribui para o desvio do resultado relativamente à média e a quantidade de variação produzida pela variação dos níveis dos fatores (João, 2004).

No presente capítulo não foi considerada a otimização da separação da mistura racémica de pindolol pelos motivos anteriormente expostos no capítulo 4, relativamente às particularidades e dificuldades da separação em causa. Desta forma, considera-se apenas a otimização da unidade de SMB para a separação da mistura frutose-glucose, apresentada em seguida.

### 5.1 Otimização da Unidade de SMB para a Separação Frutose-Glucose

A otimização da unidade de SMB para a separação frutose-glucose é realizada neste capítulo considerando uma unidade de SMB já existente, para uma função objetivo singular, seguindo uma abordagem baseada no planeamento experimental, de acordo com o procedimento apresentado na Figura 5.1, usando técnicas de planeamento fatorial e recorrendo à análise de variância para análise dos resultados obtidos.

A formulação do problema de otimização, com conseqüente escolha da variável de resposta a ser estudada, é um dos passos de extrema importância no planeamento experimental, uma vez que contribui substancialmente para uma melhor compreensão do processo e para uma eventual solução do problema (Montgomery, 2009).

Desta forma, em termos de formulação do problema foi definido inicialmente como objetivo de otimização a minimização do custo total associado a cada unidade de SMB implementada, tendo como variável de resposta o custo total anual. Para efeitos de determinação dos custos referidos seria utilizada a ferramenta de avaliação económica integrada no *Aspen Plus*, através da compilação e exportação da *flowsheet* do *Aspen Chromatography* para o *Aspen Plus*, de acordo com o procedimento descrito no menu de ajuda do *Aspen Chromatography* e na documentação da *AspenTech*. No entanto, através de comunicação pessoal com a *AspenTech*, verificou-se que a funcionalidade de exportação tinha sido descontinuada, apesar de toda a documentação e ajuda do programa ainda conterem esta informação e, inclusive, os menus a utilizar no procedimento ainda estarem presentes na versão V8.4 do *Aspen Chromatography*.

Tendo em conta esta impossibilidade, confirmada pela equipa de suporte da *AspenTech*, optou-se pela reformulação do problema de otimização com a escolha de uma nova variável de resposta. Assim, e de acordo com o presente em diversas fontes bibliográficas (Azevedo, 2001; Azevedo e Rodrigues, 2001; Subramani *et al.*, 2003; Minceva e Rodrigues, 2005; Sá Gomes, 2009), define-se como objetivo de otimização da unidade de SMB para a separação frutose-glucose a maximização da produtividade da unidade, sendo a variável de resposta a produtividade da corrente de extrato.

É de salientar que a variável de resposta escolhida não pode ser apenas o único fator analisado na otimização, uma vez que as unidades de SMB estão restringidas também por outros parâmetros de desempenho, nomeadamente pela pureza das correntes de produto. Desta forma, a variável de resposta escolhida deve ser analisada em conjunto com a pureza das correntes de produto, garantindo que não são infringidas as restrições impostas.

Neste sentido, considerou-se a implementação do procedimento de planeamento experimental para otimização do presente caso de separação em estudo, garantindo uma pureza mínima de extrato de 95%. Desta forma, na análise dos resultados obtidos foram consideradas nulas as respostas para as quais a pureza da corrente de extrato não cumpria a restrição imposta, funcionando os 95% de pureza como condição de veto.

A otimização da unidade de SMB para a separação da mistura frutose-glucose é realizada neste capítulo considerando uma unidade de SMB já existente. Como tal, as variáveis sujeitas a otimização serão apenas as condições operatórias da unidade, tendo como ponto de partida os valores definidos no artigo de referência (Azevedo e Rodrigues, 2001) para a simulação D. Em todo o procedimento de otimização foi considerada a operação da unidade de SMB em modo dinâmico.

### 5.1.1 SMB Convencional

Tendo em conta o objetivo de otimização adotado e de acordo com o presente em diversas fontes bibliográficas (Pais, 1999; Azevedo, 2001; Azevedo e Rodrigues, 2001; Subramani *et al.*, 2003; Minceva e Rodrigues, 2005; Sá Gomes, 2009) foram consideradas como variáveis de otimização da unidade de SMB convencional as variáveis constantes da Tabela 5.1. Salienta-se que a concentração da alimentação aí presente corresponde à concentração de cada um dos componentes de alimentação, frutose e glucose, uma vez que as concentrações de ambos são iguais.

Refira-se ainda que o caudal de refinado, variável considerada livre na implementação da unidade de SMB em *Aspen Chromatography*, foi determinado no fim do procedimento de otimização, com base em balanços de massa, considerando os valores otimizados das restantes variáveis.

**Tabela 5.1** – Variáveis de otimização da unidade de SMB Convencional

Variável	Descrição	Fator
$C_{Al}^*$	Concentração da Alimentação ( $\text{kg/m}^3$ )	A
$Q_{Al}$	Caudal de Alimentação ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	B
$Q_D$	Caudal de Desorvente ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	C
$Q_E$	Caudal de Extrato ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	D
$Q_{IV}$	Caudal de Reciclo ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	E
$t^*$	Período de rotação (s)	F

$$*C_{Al} = C_{FR} = C_{GL}$$

No presente estudo, e com base no exposto anteriormente no ponto 5.1, foi adotada uma estratégia de otimização baseada em simulação, aplicando o procedimento de planeamento experimental com recurso a fatoriais fracionados e completos, de forma a identificar os fatores significativos, as possíveis interações entre os fatores e quais os melhores níveis de trabalho para os fatores em questão.

### 5.1.1.1 Planeamento Fatorial Fracionado – 1ª Série de Simulações

Considerando as seis variáveis definidas na Tabela 5.1 para otimização da unidade de SMB convencional, caso fosse considerado um estudo baseado num planeamento fatorial completo a dois níveis, haveria a necessidade de realizar 64 simulações. Com o intuito de minimizar o número de simulações, considerando todos os fatores, optou-se por realizar um estudo recorrendo ao planeamento fatorial fracionado do tipo  $2^{k-p}$ , em que  $k$  representa o número total de fatores e  $p$  o número de geradores utilizados. Segundo Montgomery (2009), para se conseguir uma resolução de tipo IV, considerando que  $k = 6$ , são necessários dois geradores, dados por  $E = ABC$  e  $F = BCD$ . Desta forma, obtém-se o fatorial fracionado  $2^{6-2}$ , de resolução IV, dado pela matriz de planeamento apresentada na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Matriz de planeamento do fatorial fracionado  $2^{6-2}_{IV}$  para a primeira série de simulações

Simulação	Ordem padrão	A	B	C	D	E = ABC	F = BCD
1	(1)	-	-	-	-	-	-
2	a	+	-	-	-	+	-
3	b	-	+	-	-	+	+
4	ab	+	+	-	-	-	+
5	c	-	-	+	-	+	+
6	ac	+	-	+	-	-	+
7	bc	-	+	+	-	-	-
8	abc	+	+	+	-	+	-
9	d	-	-	-	+	-	+
10	ad	+	-	-	+	+	+
11	bd	-	+	-	+	+	-
12	abd	+	+	-	+	-	-
13	cd	-	-	+	+	+	-
14	acd	+	-	+	+	-	-
15	bcd	-	+	+	+	-	+
16	abcd	+	+	+	+	+	+

Os valores dos fatores correspondentes aos níveis alto (-) e baixo (+), apresentados na Tabela 5.3, foram obtidos considerando uma variação de 5% relativamente aos valores do artigo de referência (Azevedo e Rodrigues, 2001).

**Tabela 5.3** – Níveis das variáveis de otimização na primeira série de simulações

Fator	Variável	Valor de referência	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
A	$C_{Al}$ (kg/m <sup>3</sup> )	<b>40</b>	38	42
B	$Q_{Al}$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>0,56</b>	0,53	0,59
C	$Q_D$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>2,38</b>	2,26	2,50
D	$Q_E$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>1,73</b>	1,64	1,82
E	$Q_{IV}$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>4,00</b>	3,80	4,20
F	$t^*$ (s)	<b>198</b>	188,10	207,90

Após realização das simulações, nos níveis apresentados anteriormente, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** – Resultados da primeira série de simulações

Simulação	A	B	C	D	E (ABC)	F (BCD)	Produtividade (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	Pureza Extrato (%)
1	38	0,53	2,26	1,64	3,80	188,10	6,09*	66,49
2	42	0,53	2,26	1,64	4,20	188,10	6,78	96,02
3	38	0,59	2,26	1,64	4,20	207,90	4,84	95,84
4	42	0,59	2,26	1,64	3,80	207,90	7,14	98,33
5	38	0,53	2,50	1,64	4,20	207,90	2,83	95,00
6	42	0,53	2,50	1,64	3,80	207,90	5,98	99,76
7	38	0,59	2,50	1,64	3,80	188,10	6,80*	88,63
8	42	0,59	2,50	1,64	4,20	188,10	6,96	99,35
9	38	0,53	2,26	1,82	3,80	207,90	6,22*	91,37
10	42	0,53	2,26	1,82	4,20	207,90	6,14	95,43
11	38	0,59	2,26	1,82	4,20	188,10	6,93*	87,31
12	42	0,59	2,26	1,82	3,80	188,10	7,56*	57,33
13	38	0,53	2,50	1,82	4,20	188,10	6,14	97,46
14	42	0,53	2,50	1,82	3,80	188,10	6,87*	71,97
15	38	0,59	2,50	1,82	3,80	207,90	6,53	99,00
16	42	0,59	2,50	1,82	4,20	207,90	4,85	95,60

\*Resultados considerados nulos (valor = 0), uma vez que a pureza do extrato < 95%

Os resultados obtidos foram analisados com recurso à análise de variância (ANOVA), de acordo com o procedimento descrito no Anexo I. Foram ainda analisados os efeitos de cada uma das variáveis e das interações entre elas, assim como potenciais efeitos confundidos, determinando-se as variáveis que afetam significativamente a produtividade da unidade de SMB, assim como os melhores níveis de trabalho que conduzem à maximização da produtividade, mantendo os requisitos definidos para a pureza.

**Tabela 5.5** – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
<b>A</b>	17,52	2,19	2,19	19,19	1	19,19	<b>33,62</b>
<b>B</b>	2,45	0,31	0,31	0,38	1	0,38	0,66
<b>AB</b>	-2,35	-0,29	0,29	0,35	1	0,35	0,61
<b>C</b>	8,38	1,05	1,05	4,39	1	4,39	<b>7,69</b>
<b>AC</b>	-12,91	-1,61	1,61	10,42	1	10,42	<b>18,26</b>
<b>BC</b>	4,32	0,54	0,54	1,17	1	1,17	2,04
<b>ABC</b>	18,88	2,36	2,36	22,29	1	22,29	<b>39,06</b>
<b>D</b>	-10,87	-1,36	1,36	7,39	1	7,39	<b>12,95</b>
<b>AD</b>	-20,86	-2,61	2,61	27,21	1	27,21	<b>47,68</b>
<b>BD</b>	-4,26	-0,53	0,53	1,13	1	1,13	1,99
<b>ABD</b>	-1,00	-0,12	0,12	0,06	1	0,06	0,11
<b>CD</b>	14,37	1,80	1,80	12,90	1	12,90	<b>22,61</b>
<b>ACD</b>	-14,99	-1,87	1,87	14,05	1	14,05	<b>24,63</b>
<b>BCD</b>	18,44	2,30	2,30	21,25	1	21,25	<b>37,24</b>
<b>ABCD</b>	2,33	0,29	0,29	0,34	1	0,34	0,59
<b>Erro</b>				3,42	6	0,57	
<b>Total</b>				142,51	15		
						<b>INV. F</b>	5,99

Considerando os resultados da análise ANOVA, Tabela 5.5, efetuou-se o traçado do gráfico da probabilidade normal padronizada dos efeitos, conforme apresentado na Figura 5.2.

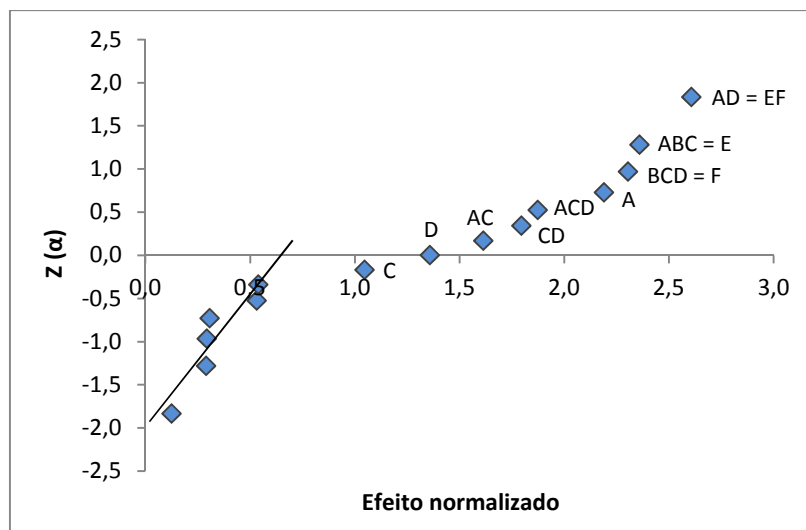


Figura 5.2 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da primeira série de simulações.

A representação gráfica da probabilidade normal, complementada pelo teste de F, permite a avaliação da significância dos efeitos e das interações sobre a variável de resposta, determinando quais os principais efeitos e interações, os quais são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações: efeitos e interações principais

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
A	17,52	2,19	2,19	19,19	1	19,19	33,62
C	8,38	1,05	1,05	4,39	1	4,39	7,69
AC	-12,91	-1,61	1,61	10,42	1	10,42	18,26
ABC = E	18,88	2,36	2,36	22,29	1	22,29	39,06
D	-10,87	-1,36	1,36	7,39	1	7,39	12,95
AD = EF	-20,86	-2,61	2,61	27,21	1	27,21	47,68
CD	14,37	1,80	1,80	12,90	1	12,90	22,61
ACD	-14,99	-1,87	1,87	14,05	1	14,05	24,63
BCD = F	18,44	2,30	2,30	21,25	1	21,25	37,24
Erro				3,42	6	0,57	
Total				142,51	15		
						INV. F	5,99

Como resultado da avaliação efetuada obtêm-se como principais efeitos os fatores A, C, D, E e F, os quais se encontram representados na Figura 5.3.

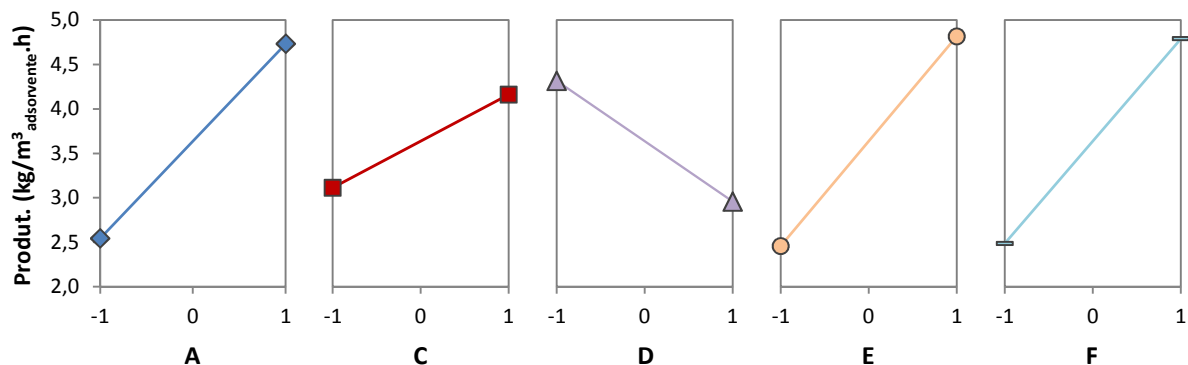


Figura 5.3 – Variação da produtividade com os efeitos principais da primeira série de simulações.

Pela análise da Figura 5.3 verifica-se que, à exceção de D, que deve ser colocado no nível mais baixo, todos os restantes fatores devem ser colocados no seu nível mais alto. No entanto, esta análise, por si só, não é completa, devendo ser analisadas também as interações entre os fatores, as quais poderão ser mais significativas que os efeitos dos próprios fatores individualmente.

As principais interações obtidas correspondem a AC, AD, EF e CD, sendo as mesmas apresentadas em seguida na Figura 5.4.

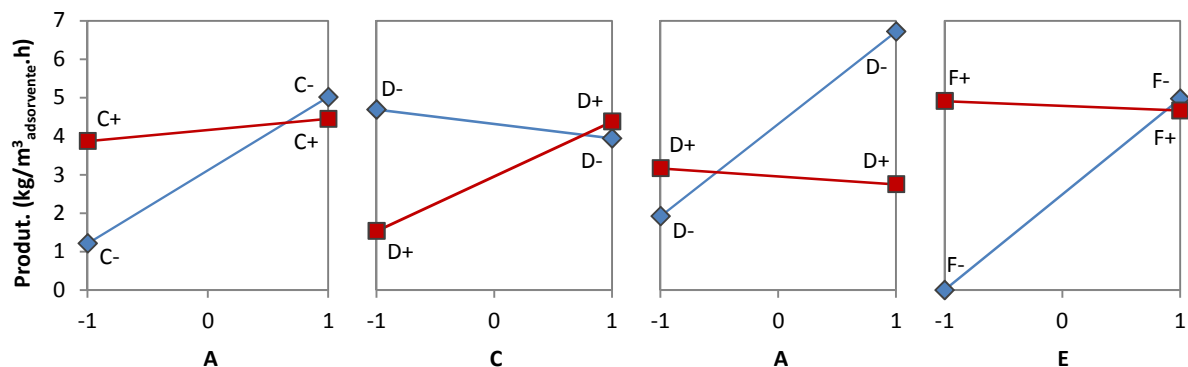


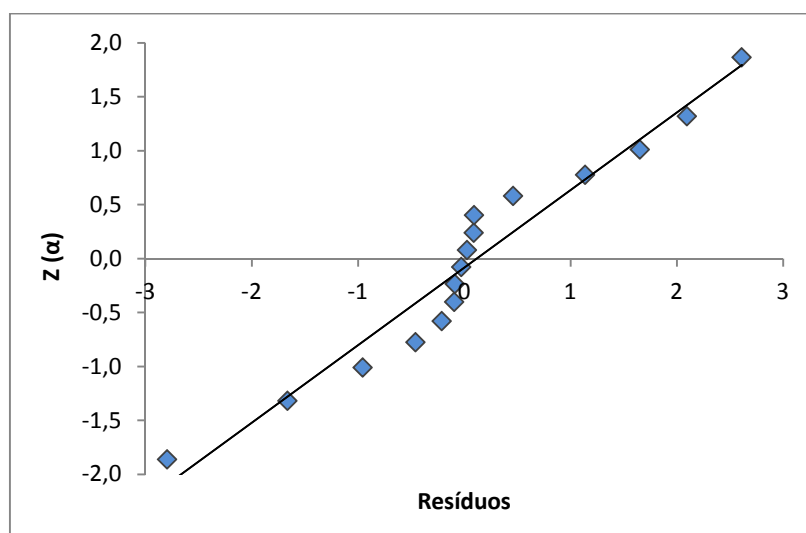
Figura 5.4 – Variação da produtividade com as interações principais da primeira série de simulações.

A partir da análise das interações presentes na Figura 5.4, conclui-se que o fator C deve ser alterado para o seu nível mais baixo, contrariamente ao que o efeito principal indicava. Tendo em conta que as interações AC e CD são mais significativas que o efeito principal do fator C, este deverá então ser alterado no sentido do seu nível mais baixo, de forma a conduzir a um aumento de produtividade.

Pela análise conjunta das interações AC, CD e AD é possível concluir que o fator A deverá ser mantido no seu nível mais alto, enquanto o fator D deverá manter o seu nível mais baixo, estando ambos de acordo com os efeitos principais. A análise da interação EF, por sua vez, denota que o fator E deverá ser alterado no sentido do seu nível mais baixo, enquanto o fator F deverá manter o seu nível mais alto.

Atendendo aos resultados da Tabela 5.6, foi implementado um modelo de regressão de 1ª ordem com interação, equação 59, usado para relacionar os fatores controláveis com a resposta em análise. Posteriormente foi realizada a análise dos resíduos para aferir da adequabilidade do modelo, sendo apresentada na Figura 5.5 a probabilidade normal padronizada dos mesmos.

$$\hat{y} = 3,64 + 1,10x_A + 0,52x_C - 0,68x_D + 1,18x_E + 1,15x_F - 0,81x_{AC} - 1,30x_{AD} + 0,90x_{CD} - 0,94x_{ACD} \quad (59)$$



**Figura 5.5** – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da primeira série de simulações.

Através da análise da Figura 5.5 pode constatar-se que os desvios dos dados relativamente à linha de tendência são pouco acentuados, podendo considerar-se que os resíduos são normalmente distribuídos.

### 5.1.1.2 Planeamento Fatorial Fracionado – 2ª Série de Simulações

O processo de otimização prossegue mediante uma nova série de simulações, recorrendo novamente ao planeamento fatorial fracionado, considerando os fatores significativos da série anterior e aplicando uma variação do valor dos mesmos no sentido do melhor nível obtido na série de simulações anterior. Desta forma, é utilizada a metodologia de passo ascendente para a otimização da unidade de SMB.

Tendo em conta o número de fatores a estudar, recorreu-se a um fatorial fracionado  $2^{5-2}$ , de resolução III, usando como geradores  $E = AC$  e  $F = AD$  (Montgomery, 2009). A matriz de planeamento é apresentada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Matriz de planeamento do fatorial fracionado  $2^{5-2}_{III}$  para a segunda série de simulações

Simulação	Ordem padrão	A	C	D	E = AC	F = AD
1	(1)	-	-	-	+	+
2	a	+	-	-	-	-
3	c	-	+	-	-	+
4	ac	+	+	-	+	-
5	d	-	-	+	+	-
6	ad	+	-	+	-	+
7	cd	-	+	+	-	-
8	acd	+	+	+	+	+

Na presente série de simulações o fator não significativo B (Caudal de Alimentação) é mantido no valor de referência, uma vez que a variação do nível mais baixo de B para o nível mais alto não se demonstra significativa na variável de resposta.

Os fatores significativos da série anterior são alterados no sentido do aumento de produtividade, considerando para os fatores A e F o aumento dos seus valores, sendo que o nível mais alto da série anterior corresponde ao nível mais baixo desta nova série. No caso dos fatores C, D e E considera-se uma diminuição dos seus valores, sendo que o nível mais baixo da série anterior corresponde ao nível mais alto da presente série, considerando, em ambos os casos, uma amplitude de variação idêntica à da série precedente.

Tabela 5.8 – Níveis das variáveis de otimização na segunda série de simulações

Fator	Variável	Melhor nível na 1ª série de simulações	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
A	$C_{Al}$ (kg/m <sup>3</sup> )	42	42	46,42
C	$Q_D$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	2,26	2,04	2,26
D	$Q_E$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	1,64	1,48	1,64
E	$Q_{IV}$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	3,80	3,44	3,80
F	$t^*$ (s)	207,90	207,90	229,78

Após realização das simulações, nos níveis apresentados anteriormente, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados da segunda série de simulações

Simulação	A	C	D	E (AC)	F (AD)	Produtividade (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	Pureza Extrato (%)
1	42,00	2,04	1,48	3,80	229,78	5,00	96,27
2	46,42	2,04	1,48	3,44	207,90	7,82*	70,34
3	42,00	2,26	1,48	3,44	229,78	6,03	99,86
4	46,42	2,26	1,48	3,80	207,90	7,24	99,58
5	42,00	2,04	1,64	3,80	207,90	7,22*	88,89
6	46,42	2,04	1,64	3,44	229,78	7,97*	93,28
7	42,00	2,26	1,64	3,44	207,90	7,20*	76,14
8	46,42	2,26	1,64	3,80	229,78	4,92	96,00

\*Resultados considerados nulos (valor = 0), uma vez que a pureza do extrato < 95%

À semelhança da série de simulações anterior, os resultados obtidos foram analisados com recurso à análise ANOVA, apresentada no Anexo I. Foram também analisados os efeitos de cada uma das variáveis, assim como potenciais efeitos confundidos, determinando-se os efeitos principais e os melhores níveis de trabalho da segunda série de simulações.

Tabela 5.10 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
A	1,13	0,28	0,28	0,16	1	0,16	0,27
C	13,19	3,30	3,30	21,73	1	21,73	<b>36,96</b>
AC	11,13	2,78	2,78	15,49	1	15,49	<b>26,34</b>
D	-13,35	-3,34	3,34	22,26	1	22,26	<b>37,85</b>
AD	8,71	2,18	2,18	9,49	1	9,49	<b>16,14</b>
CD	-3,34	-0,84	0,84	1,40	1	1,40	2,38
ACD	-1,29	-0,32	0,32	0,21	1	0,21	0,35
Erro				1,76	3	0,59	
Total				70,74	7		
						INV. F	10,13

Considerando os resultados da análise ANOVA, Tabela 5.10, efetuou-se o traçado do gráfico da probabilidade normal padronizada dos efeitos conforme apresentado na Figura 5.6. Os principais efeitos da segunda série de simulações são apresentados na Tabela 5.11.

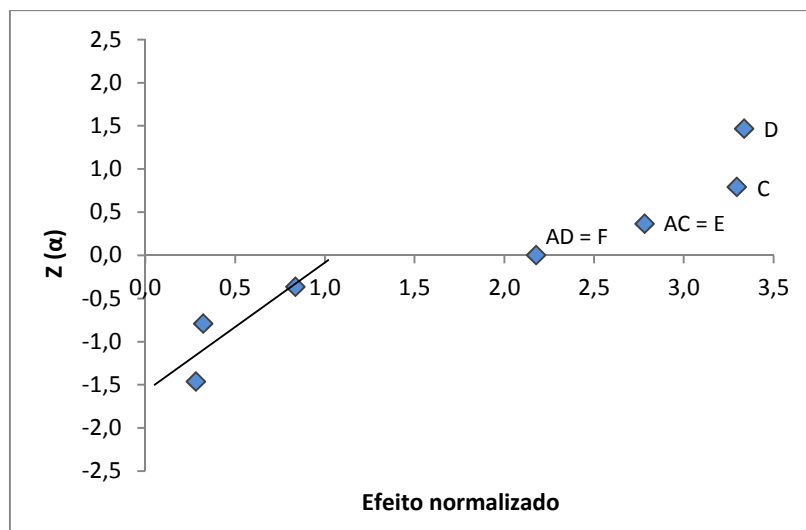


Figura 5.6 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da segunda série de simulações.

Tabela 5.11 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações: efeitos principais

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
C	13,19	3,30	3,30	21,73	1	21,73	36,96
AC = E	11,13	2,78	2,78	15,49	1	15,49	26,34
D	-13,35	-3,34	3,34	22,26	1	22,26	37,85
AD = F	8,71	2,18	2,18	9,49	1	9,49	16,14
Erro				1,76	3	0,59	
Total				70,74	7		
						INV. F	10,13

Como resultado da avaliação efetuada obtêm-se como principais efeitos os fatores C, D, E e F, os quais se encontram representados na Figura 5.7.

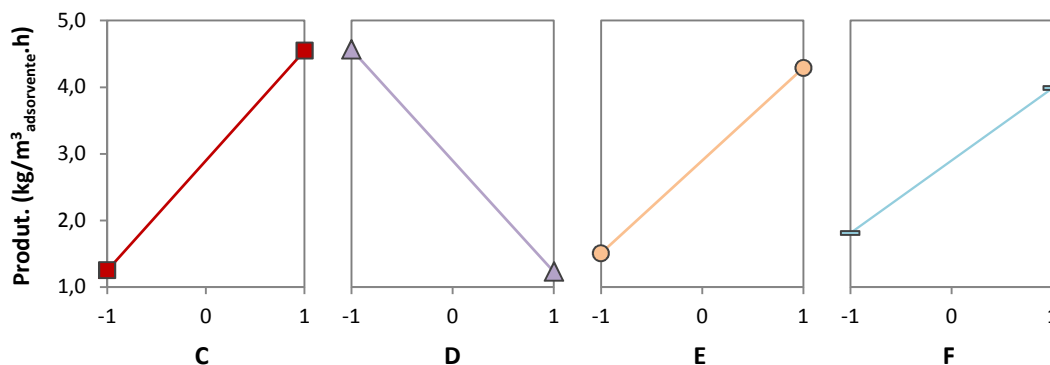


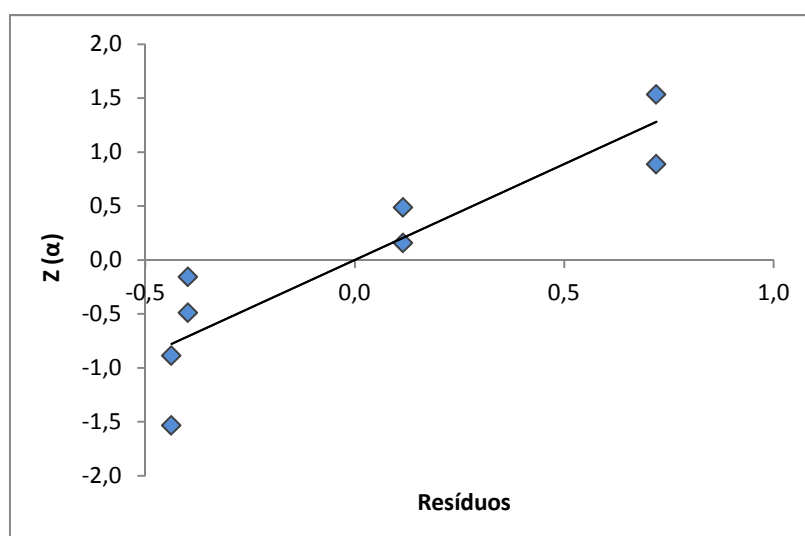
Figura 5.7 – Variação da produtividade com os efeitos principais da segunda série de simulações.

Mediante análise dos resultados apresentados na Tabela 5.11, verifica-se que o fator A deixou de ser significativo, assim como as interações entre os diversos fatores. Neste sentido, o fator A não será alvo de otimização numa série posterior de simulações, pelo que se considera que este fator está otimizado. Face aos resultados obtidos assume-se o nível mais alto da presente série como sendo o melhor nível do fator A.

Relativamente aos efeitos principais, apresentados na Figura 5.7, verifica-se que à exceção de D, que deve ser colocado no nível mais baixo, seguindo a tendência da série anterior, todos os restantes fatores devem ser colocados no seu nível mais alto. No que diz respeito aos fatores C e E, esta tendência é contrária à aplicada na presente série, uma vez que da primeira para a segunda série de simulações se procedeu a uma redução de ambos os fatores. Tal situação é devida ao facto de as interações entre os fatores deixarem de ser significativas, predominando apenas os efeitos principais, os quais denotam um sentido de melhoria contrário ao das interações.

Atendendo a estes resultados foi implementado um modelo de regressão de 1ª ordem com interação, equação 60, e realizada a análise dos resíduos para aferir da adequabilidade do modelo, sendo apresentada na Figura 5.8 a probabilidade normal padronizada dos mesmos. Comparando com o modelo de regressão obtido para a primeira série de simulações (equação 59) verifica-se um aumento da contribuição dos fatores C, D e E para a variação da produtividade da unidade de SMB.

$$\hat{y} = 2,90 + 1,65x_C - 1,67x_D + 1,39x_E + 1,09x_F \quad (60)$$



**Figura 5.8** – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da segunda série de simulações.

Pela análise da Figura 5.8, verifica-se que os resíduos não apresentam fortes desvios à distribuição normal.

### 5.1.1.3 Planeamento Fatorial Completo – 3ª Série de Simulações

Atendendo aos resultados da segunda série de simulações o processo de otimização prossegue mediante a realização de um planeamento fatorial completo, do tipo  $2^k$ . Considerando os quatro fatores significativos da série anterior, recorreu-se a um fatorial  $2^4$ , resultando numa série de 16 simulações, cuja matriz de planeamento é apresentada na Tabela 5.12.

**Tabela 5.12** – Matriz de planeamento do fatorial completo  $2^4$  para a terceira série de simulações

Simulação	Ordem padrão	C	D	E	F
1	(1)	-	-	-	-
2	c	+	-	-	-
3	d	-	+	-	-
4	cd	+	+	-	-
5	e	-	-	+	-
6	ce	+	-	+	-
7	de	-	+	+	-
8	cde	+	+	+	-
9	f	-	-	-	+
10	cf	+	-	-	+
11	df	-	+	-	+
12	cdf	+	+	-	+
13	ef	-	-	+	+
14	cef	+	-	+	+
15	def	-	+	+	+
16	cdef	+	+	+	+

Tendo em conta a inversão do sentido de melhoria dos fatores C e E, considerou-se o melhor nível da série anterior como um nível intermédio, sendo realizada uma variação idêntica à das séries anteriores, de modo a se obterem os níveis alto e baixo destes fatores, Tabela 5.13. Para o fator D considerou-se a redução do seu valor, correspondendo o nível baixo da série anterior ao nível alto da presente série. Relativamente ao fator F, foi considerado um aumento do seu valor, sendo que o nível alto da série anterior corresponde ao nível baixo da nova série. A amplitude da variação, em ambos os casos, foi idêntica à usada nas anteriores séries de simulações.

**Tabela 5.13** – Níveis das variáveis de otimização na terceira série de simulações

Fator	Variável	Melhor nível na 2º série de simulações	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
C	$Q_D$ ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	<b>2,26</b>	2,15	2,38
D	$Q_E$ ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	<b>1,48</b>	1,34	1,48
E	$Q_{IV}$ ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	<b>3,80</b>	3,61	4,00
F	$t^*$ (s)	<b>229,78</b>	229,78	253,97

Após realização das simulações indicadas na Tabela 5.12, considerando os níveis presentes na Tabela 5.13, verificou-se que os resultados obtidos não eram satisfatórios, uma vez que não se obtiveram melhores valores de produtividade em qualquer uma das simulações realizadas, relativamente à série de simulações anterior. Desta forma, o processo de otimização recorrendo ao planeamento experimental considerou-se concluído.

Apresentam-se, assim, na Tabela 5.14, os valores otimizados dos diversos fatores estudados, os quais correspondem aos melhores níveis da segunda série de simulações.

**Tabela 5.14** – Valores otimizados para os diversos fatores da unidade de SMB Convencional

Variável	Descrição	Fator	Valor otimizado
$C_{Al}$	Concentração da Alimentação (kg/m <sup>3</sup> )	A	46,42
$Q_{Al}$	Caudal de Alimentação ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	B	0,56
$Q_D$	Caudal de Desorvente ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	C	2,26
$Q_E$	Caudal de Extrato ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	D	1,48
$Q_{IV}$	Caudal de Reciclo ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	E	3,80
$t^*$	Período de rotação (s)	F	207,90

Considerando os valores otimizados das diversas variáveis da unidade de SMB convencional, presentes na Tabela 5.14, verifica-se que o caudal de refinado (variável livre), dado pelos balanços de massa ao sistema, é de  $1,34 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s.

Na Tabela 5.15 são apresentados os resultados de desempenho obtidos pela unidade de SMB convencional mediante aplicação dos valores presentes na Tabela 5.14, assim como a melhoria obtida relativamente ao ponto de partida, ou seja, relativamente aos resultados iniciais obtidos para os valores definidos no artigo de referência para a simulação D.

**Tabela 5.15** – Resultados iniciais e obtidos após otimização da unidade de SMB Convencional

Parâmetros de desempenho	Resultados iniciais (simulação D)	Resultados após otimização	Melhoria (%)
$PU_E$ (%)	98,15	99,58	1,44
$PU_R$ (%)	95,34	90,00	-5,34
$PR_E$ ( $kg/m^3_{adsorvente}.h$ )	6,69	7,24	8,12
$PR_R$ ( $kg/m^3_{adsorvente}.h$ )	6,91	8,15	18,04

Atendendo aos resultados presentes na Tabela 5.15 verifica-se que, após otimização da unidade de SMB convencional, se obtêm valores superiores de produtividade e pureza, para a corrente de extrato, relativamente ao ponto de partida (simulação D). A melhoria dos parâmetros de desempenho da corrente de extrato, relativamente ao ponto de partida, é de 8,12% no caso da produtividade e 1,44% no caso da pureza.

Como consequência da otimização da produtividade de extrato da unidade de SMB convencional, obtém-se uma melhoria significativa de 18,04% da produtividade da corrente de refinado, relativamente ao ponto de partida considerado. No entanto, esta melhoria é acompanhada por uma perda de pureza de 5,34%. Tendo em conta que a frutose é o composto alvo pretendido, sendo a glucose geralmente reciclada para isomerização, e uma vez que não foram infringidas as restrições de pureza impostas por Azevedo e Rodrigues (2001), não se considera significativa a perda de pureza da corrente de refinado.

### 5.1.2 SMB Varicol

Foram consideradas como variáveis de otimização da unidade de SMB Varicol as mesmas variáveis consideradas para a otimização da unidade de SMB convencional, as quais se encontram presentes na Tabela 5.1. Na otimização da unidade Varicol foi aplicado um procedimento de planeamento experimental com recurso a fatoriais fracionados e completos, analogamente ao que foi realizado para a unidade de SMB convencional.

Tendo em conta as variáveis estudadas e os níveis das mesmas, verifica-se que os resultados obtidos para a unidade de SMB Varicol demonstram o mesmo comportamento que os obtidos para a unidade convencional, ao longo das diferentes séries de simulações. Desta forma, serão apenas apresentados os resultados finais obtidos, Tabela 5.16, podendo os diversos passos efetuados e respetivos resultados ser consultados no Anexo III.

**Tabela 5.16** – Valores otimizados para os diversos fatores da unidade de SMB Varicol

Variável	Descrição	Fator	Valor otimizado
$C_{Al}$	Concentração da Alimentação ( $\text{kg/m}^3$ )	A	46,42
$Q_{Al}$	Caudal de Alimentação ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	B	0,56
$Q_D$	Caudal de Desorvente ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	C	2,26
$Q_E$	Caudal de Extrato ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	D	1,48
$Q_{IV}$	Caudal de Reciclo ( $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ )	E	3,80
$t^*$	Período de rotação (s)	F	207,90

Considerando os valores otimizados das diversas variáveis da unidade de SMB Varicol, presentes na Tabela 5.16, verifica-se que o caudal de refinado (variável livre), dado pelos balanços de massa ao sistema, é de  $1,34 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Na tabela seguinte, Tabela 5.17, são apresentados os resultados de desempenho obtidos pela unidade de SMB Varicol mediante aplicação dos valores presentes na Tabela 5.16, assim como a melhoria obtida relativamente ao ponto de partida (simulação D).

**Tabela 5.17** – Resultados iniciais e obtidos após otimização da unidade de SMB Varicol

Parâmetros de desempenho	Resultados iniciais (simulação D)	Resultados após otimização	Melhoria (%)
$PU_E$ (%)	98,15	99,59	1,43
$PU_R$ (%)	95,71	90,72	-4,99
$PR_E$ ( $\text{kg/m}^3_{\text{adsorvente}} \cdot \text{h}$ )	6,72	7,30	8,59
$PR_R$ ( $\text{kg/m}^3_{\text{adsorvente}} \cdot \text{h}$ )	6,91	8,06	16,78

Atendendo aos resultados presentes na Tabela 5.17, e analogamente à unidade de SMB convencional, verifica-se que após otimização se obtêm, para a corrente de extrato, valores superiores de produtividade e pureza, relativamente ao ponto de partida (simulação D). A melhoria obtida para a corrente de extrato, relativamente ao ponto de partida, é de 8,59% de produtividade e 1,43% de pureza. No caso da corrente de refinado verifica-se, relativamente aos resultados iniciais, uma melhoria significativa de 16,78% de produtividade, com uma perda de pureza de 4,99%.

### 5.1.3 Comparação entre as Unidades de SMB Convencional e SMB Varicol

Após realização dos planeamentos fatoriais fracionados e completos relativos à otimização das unidades de SMB convencional e SMB Varicol é relevante a análise comparativa entre ambas as unidades. Neste âmbito, são apresentadas na Tabela 5.18 as melhorias percentuais obtidas, relativamente ao ponto de partida, para cada unidade após otimização.

**Tabela 5.18** – Melhoria obtida na otimização das unidades de SMB convencional e Varicol

Parâmetros de desempenho	Melhoria (%)	
	SMB convencional	SMB Varicol
$PU_E$ (%)	1,44	1,43
$PU_R$ (%)	-5,34	-4,99
$PR_E$ ( $kg/m^3_{adsorvente} \cdot h$ )	8,12	8,59
$PR_R$ ( $kg/m^3_{adsorvente} \cdot h$ )	18,04	16,78

Pela análise dos valores constantes da Tabela 5.18 é possível concluir que, seguindo a mesma metodologia de otimização, na unidade de SMB Varicol o aumento de produtividade da corrente de extrato é ligeiramente superior ao obtido no sistema convencional, 8,59% *versus* 8,12%. No que concerne à pureza de extrato, verifica-se uma melhoria praticamente idêntica para ambas as unidades. Relativamente à corrente de refinado, verifica-se que a unidade convencional apresenta uma melhoria superior no que diz respeito à produtividade, no entanto, apresenta uma perda de pureza ligeiramente superior.

Atendendo aos resultados obtidos verifica-se que o planeamento experimental é um procedimento bastante útil e eficaz na otimização de unidades de SMB, permitindo tornar mais célere todo processo de otimização via simulação deste tipo de unidades, através da aplicação de técnicas de planeamento fatorial fracionado e completo.

## 6 Conclusões

As operações de separação por adsorção têm vindo a ganhar importância nos últimos anos, especialmente com o desenvolvimento de técnicas de simulação de leitos móveis em colunas, tal como a cromatografia de Leito Móvel Simulado (SMB). Esta tecnologia tem sido amplamente utilizada em escala industrial principalmente nas indústrias petroquímica e de transformação de açúcares e, mais recentemente, na indústria farmacêutica e de química fina. Embora a tecnologia de SMB seja considerada uma técnica de separação prática e viável, com uma ampla gama de aplicações, o espaço para inovar é ainda considerável, e a crescente procura de soluções cada vez mais eficientes e economicamente viáveis tem levado ao desenvolvimento de novos modos de operação que conseguem unidades mais flexíveis, capazes de aumentar o desempenho de separação e alargar ainda mais a gama de aplicação desta tecnologia.

No presente trabalho foi estudada a implementação da tecnologia de SMB para a separação de duas misturas binárias: uma mistura de frutose-glucose e uma mistura racémica de pindolol. Para ambos os casos foram considerados e comparados dois modos de operação da unidade de SMB: o modo convencional e o modo Varicol.

Desta forma, foi realizada a implementação e simulação de ambos os casos de separação no simulador de processos *Aspen Chromatography*, mediante a utilização de duas unidades de SMB distintas (convencional e Varicol), tendo como referência os estudos realizados por Azevedo e Rodrigues (2001) e Zhang *et al.* (2007), respetivamente para a separação da mistura frutose-glucose e da mistura racémica de pindolol.

No caso da separação da mistura frutose-glucose procedeu-se à modelização da unidade de SMB convencional por duas abordagens: a de um leito móvel verdadeiro (modelo TMB) e a de um leito móvel simulado real (modelo SMB). Verificou-se que, no que concerne ao tempo computacional de resolução, o modelo TMB requer um tempo bastante inferior ao do modelo SMB. No entanto, o modelo SMB é um modelo mais rigoroso, permitindo ainda avaliar o movimento axial dos perfis de concentração e as variações das concentrações de extrato e de refinado ao longo de um período de rotação.

No caso concreto desta separação pela unidade de SMB convencional, verificou-se ainda que os valores obtidos pelo *Aspen Chromatography*, para as diferentes simulações efetuadas, são superiores aos obtidos experimentalmente pelo artigo de referência. Uma das causas para esta diferença prende-se com o facto de se estarem a realizar simulações e, como tal, estas não têm em conta uma série de particularidades experimentais que podem surgir na operação das unidades de separação. Como exemplo, destaca-se a subestimação da contaminação das correntes de produto, referida pelos autores (Azevedo e Rodrigues, 2001), devida à existência de uma tubagem em comum às duas correntes e na qual poderá ocorrer alguma mistura, ainda que em baixa concentração.

Relativamente à separação da mistura frutose-glucose foi ainda estudada a implementação e simulação de uma unidade de SMB Varicol, considerando os mesmos parâmetros e valores base de *design* da unidade de SMB convencional. Tendo em conta as inúmeras possibilidades de configuração das unidades Varicol, considerou-se a sua operação em quatro sub-intervalos e efetuou-se um estudo preliminar a um número reduzido de possibilidades, tendo sido escolhida a opção mais vantajosa para a separação em causa, em termos de produtividade da corrente de extrato. Verificou-se que a opção mais vantajosa consistia numa unidade de SMB Varicol com uma configuração média de 2,75/3/3,25/3, dada pela combinação: 3/3/3/3 – 3/3/3/3 – 3/3/3/3 – 2/3/4/3.

Comparando a separação da mistura frutose-glucose pelas unidades de SMB convencional e de SMB Varicol, verificou-se que os resultados obtidos por ambas as unidades eram muito semelhantes. Desta forma, conclui-se que a unidade de SMB Varicol, no modo como foi considerada neste estudo, não apresenta diferenças de desempenho significativas relativamente à unidade convencional. No entanto, salienta-se que dadas as inúmeras combinações possíveis para a unidade de SMB Varicol, podem existir unidades com combinações de configurações e sub-intervalos mais favoráveis e que apresentem melhorias mais significativas comparativamente à unidade de SMB convencional.

No caso da separação da mistura racémica de pindolol, verificou-se que as unidades implementadas no *Aspen Chromatography* apresentavam resultados inferiores aos obtidos pelo artigo de referência, não se atingindo a pureza de refinado pretendida. No entanto, os resultados experimentais obtidos pelos autores (Zhang *et al.*, 2007), para a unidade de SMB convencional, também não atingiram a pureza requerida. Desta forma, conclui-se que a região de separação obtida pela metodologia baseada na Teoria de Equilíbrio não estava corretamente determinada, levando à escolha de condições operatórias que não conduzem à separação pretendida. Verifica-se, assim, a dificuldade de *design* das unidades de SMB para sistemas não-lineares com dispersão axial, a qual ainda permanece um dos grandes desafios da aplicação desta tecnologia.

Numa etapa posterior procedeu-se à otimização das unidades de SMB utilizadas na separação da mistura frutose-glucose. A otimização foi realizada considerando uma unidade de SMB já existente e, como tal, as variáveis críticas de dimensionamento sujeitas a otimização foram apenas as condições operatórias, tendo como ponto de partida os valores definidos no artigo de referência. A otimização teve como objetivo maximizar a produtividade das unidades relativamente à corrente de extrato. Para esse efeito, recorreu-se à otimização baseada em simulação, a qual constitui atualmente uma opção de crescente interesse em processos complexos e com elevado número de variáveis a considerar. A otimização foi realizada mediante a aplicação de um procedimento de planeamento experimental e da análise de resultados através da análise de variância (ANOVA), sendo adotado um procedimento de passo ascendente, em que, no final, se obtiveram os valores das variáveis que se traduziram na maior produtividade de extrato.

Desta forma, numa análise comparativa entre o desempenho obtido após otimização e o desempenho antes da otimização, ou seja, considerando os resultados obtidos pelo *Aspen Chromatography* para os valores do caso base (Azevedo e Rodrigues, 2001), constata-se que, para ambas as unidades de SMB, a otimização permitiu uma melhoria da produtividade de extrato e refinado, assim como uma melhoria da pureza de extrato.

Na unidade de SMB Varicol o aumento de produtividade da corrente de extrato foi ligeiramente superior ao obtido relativamente ao sistema convencional, 8,59% versus 8,12%. No que concerne à pureza de extrato, verificou-se uma melhoria praticamente idêntica para ambas as unidades, de cerca de 1,43%. Relativamente à corrente de refinado, na unidade convencional a melhoria foi superior no respeitante à produtividade, 18,04% versus 16,78%, apresentando, no entanto, uma perda de pureza ligeiramente superior, 5,34% versus 4,99%.

Após a realização do presente trabalho é possível concluir que o planeamento experimental é um procedimento bastante útil e eficaz na otimização de unidades de SMB, permitindo tornar mais célere todo processo de otimização via simulação deste tipo de unidades, através da aplicação de técnicas de planeamento fatorial fracionado e completo. Salienta-se também que, reconhecidamente, os *softwares* de simulação, como o *Aspen Chromatography*, constituem ferramentas essenciais nas fases de conceção, desenvolvimento, avaliação e otimização dos processos.

Considera-se importante, num trabalho futuro, dar continuidade aos estudos efetuados no presente trabalho, uma vez que a tecnologia de SMB apresenta uma complexidade elevada, com variadíssimas possibilidades de operação.

Neste sentido, considera-se como possibilidade de trabalho futuro a implementação, simulação e otimização em *Aspen Chromatography* de outros modos de operação da unidade de SMB, tais como o *PowerFeed*, *Partial-Feed*, *Modicon*, entre outros.

No que diz respeito à otimização das unidades de SMB, sugere-se a realização de estudos mais detalhados, os quais podem passar quer pela redução da percentagem de variação dos diversos fatores, no sentido do aumento da produtividade, quer pela introdução de outros tipos de desenhos fatoriais a utilizar, tal como o CCD (*Central Composite Design*), onde são utilizados pontos centrais para determinar a eventual necessidade de introduzir curvatura nos modelos. Neste último caso, ter-se-ia a incorporação de termos de ordem superior nos respetivos modelos, com conseqüente obtenção de modelos de superfície de resposta de 2ª ordem ou superior.

Ainda no que se refere à otimização, salienta-se que no presente trabalho foi apenas considerada a otimização de uma unidade de SMB já existente. No entanto, seria interessante a implementação, simulação e otimização de uma nova unidade de SMB em *Aspen Chromatography*, com conseqüente estudo das variáveis críticas de dimensionamento, como o número total de colunas, as dimensões das colunas, a configuração da unidade, o tamanho das partículas adsorventes, entre outras.

Neste sentido, seria ainda interessante realizar a comparação com o *software gPROMS*, analisando as diferenças entre os dois simuladores relativamente às diversas fases de implementação de um processo de SMB de raiz.

## Referências

- Abunasser, N., Wankat, P. C., "One-column chromatograph with recycle analogous to simulated moving bed adsorbers: Analysis and applications", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(17), 5291-5299, (2004).
- Abunasser, N., Wankat, P. C., Kim, Y. S., Koo, Y. M., "One-column chromatograph with recycle analogous to a four-zone simulated moving bed", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42(21), 5268-5279, (2003).
- Adam, P., R., Nicoud, N., Bailly, M., Ludemann-Hombourger, O., "Process and device for separation with variable-length", US Patent 6 136 198, (2000).
- Araújo, J. M. M., Rodrigues, R. C. R., Mota, J. P. B., "Single-column simulated-moving-bed process with recycle lag", *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, (2005a).
- Araújo, J. M. M., Rodrigues, R. C. R., Mota, J. P. B., "Assessment of SMB performance using a single-column setup", *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, (2005b).
- Araújo, J. M. M., Rodrigues, R. C. R., Mota, J. P. B., "Optimal design and operation of a certain class of asynchronous simulated moving bed processes", *Journal of Chromatography A* 1132(1-2), 76-89, (2006a).
- Araújo, J. M. M., Rodrigues, R. C. R., Mota, J. P. B., "Use of single-column models for efficient computation of the periodic state of a simulated moving-bed process", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(15), 5314-5325, (2006b).
- Araújo, J. M. M., Rodrigues, R. C. R., Silva, R. J. S., Mota, J. P. B., "Single-column simulated moving-bed process with recycle lag: Analysis and applications", *Adsorption Science and Technology* 25(9), 647-659, (2007).
- Aspen Technology, "Aspen Chromatography 2004.1 – Reference Manual", Aspen Technology Inc., (2005).
- Azevedo, D. C. S., "Separation/Reaction in Simulated Moving Bed – Application to the Production of Industrial Sugars", Tese de Doutorado, Universidade do Porto, (2001).
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E., "Bilinear driving force approximation in the modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 3519-3529, (1999).
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E., "Fructose-glucose separation in a SMB pilot unit: Modelling, simulation, design, and operation", *Chemical Engineering Journal* 47(9), 2042-2051, (2001).

Bae, Y. S., Lee, C. H., "Partial-discard strategy for obtaining high purity products using simulated moving bed chromatography", *Journal of Chromatography A* 1122(1-2), 161-173, (2006).

Bailly, M., Adam, P., Ludemann-Hombourger, O., Nicoud, R. M., "Separation method and device with chromatographic zones with variable length", WO2000025885, (2000).

Ballanec, B., Hotier, G., "From Batch Elution to Simulated Countercurrent Chromatography", *Preparative and Production Scale Chromatography*. G. Ganetsos and P. E. Barker. New York, Marcel Dekker: 301-357, (1992).

Broughton, D. B., Gerhold, C. G., "Continuous Sorption Process Employing Fixed Bed of Sorbent and Moving Inlets and Outlets", U.S. Patent No. 2,985,589, (1961).

Chiang, A. S. T., "Equilibrium theory for simulated moving bed adsorption processes." *AIChE Journal* 44(11), 2431-2441, (1998).

DeRosset, A.J., Neuzil, R.W., Korous, D.J., "Liquid column chromatography as a predictive tool for continuous counter adsorptive separations", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 15, 261-266, (1976).

Engelhardt, H., "One century of liquid chromatography: From Tswett's columns to modern high speed and high performance separations", *Journal of Chromatography B* 800(1-2), 3-6, (2004).

Ettre, L. S., "Nomenclature for Chromatography (IUPAC Recommendations 1993)", *Pure and Applied Chemistry* 65(4), 819-872, (1993).

Giacobello, S., Storti, G., Tola, G., "Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations", *Journal of Chromatography A* 872, 23-35, (2000).

Glueckauf, E., "Theory of chromatography: Part 10. - Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography", *Transactions of the Faraday Society* 51, 1540-1551, (1955).

Grill, C. M., Miller, L., "Separation of a racemic pharmaceutical intermediate using closed-loop steady state recycling", *Journal of Chromatography A* 827(2), 359-371, (1998).

Hashimoto, K., Shirai, Y., Adachi, S., "A simulated moving-bed adsorber for the separation of tricomponents", *Journal of Chemical Engineering of Japan* 26(1), 52-56, (1993).

Hur, J. S., Wankat, P. C., "One-column analog to SMB for center-cut separation from quaternary mixtures", *AIChE Annual Meeting Conference Proceedings*, (2005a).

Hur, J. S., Wankat, P. C., "Simulated moving bed systems for center-cut separation from quaternary mixtures", *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, (2005b).

Hur, J. S., Wankat, P. C., "Hybrid simulated moving bed and chromatography systems for center-cut separation from quaternary mixtures: Linear isotherm systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(25), 8713-8722, (2006a).

- Hur, J. S., Wankat, P. C., "Two-zone SMB/chromatography for center-cut separation from ternary mixtures: Linear isotherm systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45(4), 1426-1433, (2006b).
- Hur, J. S., Wankat, P. C., Kim, J. I., Kim, J. K. Kim, Koo, Y. M., "Purification of L-phenylalanine from a ternary amino acid mixture using a two-zone SMB/chromatography hybrid system", *Separation Science and Technology* 42(5), 911-930, (2007).
- Jin, W., Wankat, P. C., "Parallel two-zone and four-zone hybrid SMB system for the separation of p-xylene", *AIChE Annual Meeting Conference Proceedings*, (2005).
- Jin, W., "Development and Applications of Two-Zone SMB Processes for Binary Separations", Tese de Doutorado, Universidade de Purdue, (2007).
- João, I., "Aplicação do Desenho de Experiências à Melhoria Contínua de Produtos e Processos", ISEL, (2004).
- Juza, M., Mazzotti, M., Morbidelli, M., "Simulated moving-bed chromatography and its application to chirotechnology", *Trends in Biotechnology* 18(3), 108-118, (2000).
- Kearney, M. M., Hieb, K. L., "Time variable simulated moving bed process", US patent 5102553, (1992).
- Kessler, L. C., Seidel-Morgenstern, A., "Method and Apparatus for Chromatographic Component Separation with Partial Recirculation of Mixture", WO2008125679 (A1), (2008).
- Kim, J. K., Wankat, P. C., "Designs of Simulated-Moving-Bed Cascades for Quaternary Separations", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(4), 1071-1080, (2004).
- Kim, J. K., Zang, Y., Wankat, P. C., "Single-cascade simulated moving bed systems for the separation of ternary mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42(20), 4849-4860, (2003).
- Kloppenburg, E., Gilles, D., "A new concept for operating simulated moving-bed processes", *Chemical Engineering & Technology* 22(10), 813-+, (1999).
- Lee, K. B., Chin, C. Y., Xie, Y., Cox, G. B., Wang, N. H. L., "Standing-wave design of a simulated moving bed under a pressure limit for enantioseparation of phenylpropanolamine", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(9), 3249-3267, (2005).
- Li, S., "Optimal Steady State and Transient Operation of Simulated Moving Bed Chromatographic Processes", Tese de Doutorado, Universidade Técnica de Berlim, (2012).
- Ludemann-Hombourger, O., Nicoud, R. M., Bailly, M., "The "VARICOL" process: A new multicolumn continuous chromatographic process", *Separation Science and Technology* 35(12), 1829-1862, (2000).

Ludemann-Hombourger, O., Pigorini, G., Nicoud, R. M., Ross, D. S., Terfloth, G., "Application of the "VARICOL" process to the separation of the isomers of the SB-553261 racemate", *Journal of Chromatography A* 947(1), 59-68, (2002).

Luqman, M., Inamuddin, "Ion Exchange Technology II – Applications", Springer, (2012).

Ma, Z., Wang, N. H. L., "Standing wave analysis of SMB chromatography: linear systems", *AIChE Journal* 43(10), 2488-2508, (1997).

Mallmann, T., Burris, B. D., Ma, Z., Wang, N. H. L., "Standing wave design of nonlinear SMB systems for fructose purification", *AIChE Journal* 44(12), 2628-2646, (1998).

Mazzotti, M., Storti, G., Morbidelli, M., "Robust design of countercurrent adsorption separation processes: 2. Multicomponent systems", *AIChE Journal* 40(11), 1825-1842, (1994).

Mazzotti, M., Storti, G., Morbidelli, M., "Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation: 3. Nonstoichiometric Systems", *AIChE J.* 42(10), 2784-2796, (1996).

Mazzotti, M., Storti, G., Morbidelli, M., "Optimal operation of simulated moving bed units for nonlinear chromatographic separations", *Journal of Chromatography A* 769, 3–24, (1997a).

Mazzotti, M., Storti, G., Morbidelli, M., "Robust design of countercurrent adsorption separation processes: 4. Desorbent in the feed", *AIChE Journal* 43(1), 64-72, (1997b).

Mazzotti, M., "Equilibrium theory based design of simulated moving bed processes for a generalized Langmuir isotherm." *Journal of Chromatography A* 1126(1-2), 311-322, (2006).

Migliorini, C., Mazzotti, M., Morbidelli, M., "Robust design of countercurrent adsorption separation processes: 5. Nonconstant selectivity", *AIChE Journal* 46(7), 1384-1397, (2000).

Minceva, M., Rodrigues, A. E., "Two-level optimization of an existing SMB for p-xylene separation", *Computers and Chemical Engineering* 29(10), 2215-2228, (2005).

Montgomery, D.C., "Introduction to Statistical Quality Control", Sixth Edition, New York, John Wiley and Sons, (2009).

Mota, J. P. B., Araújo, J. M. M., "Single-column simulated-moving-bed process with recycle lag", *AIChE Journal* 51(6), 1641-1653, (2005).

Nicolaos, A., Muhr, L., Gotteland, P., Nicoud, R. M., Bailly, M., "Application of equilibrium theory to ternary moving bed configurations (four+four, five+four, eight and nine zones) - I. Linear case", *Journal of Chromatography A* 908(1-2), 71-86, (2001a).

Nicolaos, A., L. Muhr, P. Gotteland, R. M. Nicoud and M. Bailly, "Application of the equilibrium theory to ternary moving bed configurations (4+4, 5+4, 8 and 9 zones) - II. Langmuir case", *Journal of Chromatography A* 908(1-2), 87-109, (2001b).

- Pais, L. M. S., "Chiral Separation by Simulated Moving Bed Chromatography", Tese de Doutorado, Universidade do Porto, (1999).
- Peters, M., Timmerhaus, K., West, R., "Plant Design and Economics for Chemical Engineers", Fifth Edition, McGraw-Hill, (2004).
- Rajendran, A., Paredes, G., Mazzotti, M., "Simulated moving bed chromatography for the separation of enantiomers", *Journal of Chromatography A* 1216(4), 709-738, (2009).
- Rao, S. S., "Engineering Optimization – Theory and Practice", Fourth Edition, New Jersey, Wiley, (2009).
- Ribeiro, A., "Influência do Solvente no Desempenho de Separações Quirais em Leito Móvel Simulado" Tese de Doutorado, Universidade do Porto, (2010).
- Rodrigues, A. E., Pais, L. S., "Design of SMB chiral separations units using concept of separation volume", *Separation Science and Technology* 39(2), 245-270, (2004).
- Rodrigues, R. C. R., Araújo, J. M. M., Mota, J. P. B., "Optimal design and experimental validation of synchronous, asynchronous and flow-modulated, simulated moving-bed processes using a single column setup", *Journal of Chromatography A* 1162(1), 14-23, (2007).
- Rodrigues, R. C. R., Canhoto, T. J. S. B., Araújo, J. M. M., Mota, J. P. B., "Two-column simulated moving bed process for binary separation", *Journal of Chromatography A* 1180(1-2), 42-52, (2008).
- Ruthven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", New York, Wiley, (1984).
- Ruthven, D. M., Ching, C. B., "Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes", *Chemical Engineering Science* 44(5), 1011-1038, (1989).
- Sá Gomes, P., Minceva, M., Rodrigues, A. E., "Simulated moving bed technology: Old and new", *Adsorption* 12(5-6), 375-392, (2006).
- Sá Gomes, P., "Advances in Simulated Moving Bed: New Operating Modes; New Design Methodologies; and Product (FlexSMB-LSRE<sup>®</sup>) Development", Tese de doutorado, Universidade do Porto, (2009).
- Schramm, H., Gruner, S., Kienle, A., "Optimal operation of simulated moving bed chromatographic processes by means of simple feedback control", *Journal of Chromatography A* 1006(1-2), 3-13, (2003).
- Seidel-Morgenstern, A., L. C. Keßler and M. Kaspereit, "New developments in simulated moving bed chromatography", *Chemical Engineering and Technology* 31(6), 826-837, (2008).

Silva, V. M. T., Minceva, M., Rodrigues, A. E., "Novel analytical solution for a simulated moving bed in the presence of mass-transfer resistance", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(16), 4494-4502, (2004).

Storti, G., Masi, M., Morbidelli, M., "Optimal Design of Simulated Moving Bed Adsorption Separation Units through Detailed Modeling and Equilibrium Theory", *Adsorption Science and Technology* 158: 357-381, (1989).

Storti, G., Mazzotti, M., Morbidelli, M., Carra, S., "Robust design of binary countercurrent adsorption separation processes", *AIChE Journal* 39(3), 471-492, (1993).

Storti, G., Baciocchi, R., Mazzotti, M., Morbidelli, M., "Design of optimal operating conditions of simulated moving bed adsorptive separation units", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34(1), 288-301, (1995).

Subramani, H. J., Hidajat, K., Ray, A. K., "Optimization of simulated moving bed and Varicol processes for glucose-fructose separation", *Trans IChemE.* 81, 549-567, (2003).

Traub, H., Shulte, M., Seidel-Morgenstern, A., "Preparative Chromatography", Second Edition, Germany, Wiley, (2012).

Trindade, T., Silva, J. M., Palmeira, V., Anastácio, P., "Modelação e Simulação de Unidades Processuais: Introdução à Simulação de Processos (Módulo 1)", ISEL (2005).

Valery, E., Ludemann-Hombourger, O., "Method and Device for Separating Fractions of a Mixture", WO2007012750 (A2), (2007).

Wankat, P. C., "Simulated moving bed cascades for ternary separations", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40(26), 6185-6193, (2001).

Wankat, P. C., "Separation Process Engineering", Second Edition, New York, Prentice Hall, (2012).

Xie, Y., Mun, S., Kim, J., Wang, N. H. L., "Standing wave design and experimental validation of a tandem simulated moving bed process for insulin purification", *Biotechnology Progress* 18(6), 1332-1344, (2002).

Xie, Y., Wu, D., Ma, Z., Wang, N.-H. L., "Extended Standing Wave Design Method for Simulated Moving Bed Chromatography: Linear Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.* 39(6), 1993-2005, (2000).

Zang, Y., Wankat, P. C., "SMB operation strategy - Partial feed", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41(10), 2504-2511, (2002a).

Zang, Y., Wankat, P. C., "Three-zone simulated moving bed with partial feed and selective withdrawal", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41(21), 5283-5289, (2002b).

Zhang, Z. Y., Mazzotti, M. Morbidelli, M., "PowerFeed operation of simulated moving bed units: changing flow-rates during the switching interval", *Journal of Chromatography A* 1006(1-2), 87-99, (2003).

Zhang, Z., Mazzotti, M., Morbidelli, M., "Continuous chromatographic processes with a small number of columns: Comparison of Simulated Moving Bed with Varicol, PowerFeed, and ModiCon", *Korean Journal of Chemical Engineering* 21(2), 454-464, (2004).

Zhang, Y., Hidajat, K., Ray, A. K., "Enantio-separation of racemic pindolol on  $\alpha_1$ -acid glycoprotein chiral stationary phase by SMB and Varicol", *Chemical Engineering Science* 62, 1364-1375, (2007).



## Anexos

### Anexo I – Procedimento de Análise para Planeamentos Fatoriais

A otimização da separação frutose-glucose segue uma abordagem baseada no planeamento experimental, recorrendo-se a métodos estatísticos para análise dos resultados. O procedimento aplicado na análise dos resultados obtidos por métodos fatoriais é constituído pelos seguintes passos (Montgomery, 2009):

1. Estimativa dos efeitos dos fatores;
2. Formação do modelo preliminar;
3. Teste da significância dos efeitos dos fatores;
4. Análise de resíduos;
5. Refinação do modelo (se necessário);
6. Interpretação dos resultados.

Definidos os fatores de otimização  $i$ , o efeito de cada um deles, assim como o efeito das interações entre si, é determinado pela mudança de resposta produzida pela alteração do nível de cada fator entre cada simulação/combinção  $j$ . A estimativa dos efeitos é dada pela equação 61 para fatoriais completos e pela equação 62 para fatoriais fracionados do tipo  $2^{k-p}$ .

$$Efeito_i = \frac{Contraste_i}{n2^{k-1}} \quad (61)$$

$$Efeito_i = \frac{Contraste_i}{n2^{(k-p)-1}} \quad (62)$$

Em que  $n$  corresponde ao número de réplicas para cada combinação de níveis,  $k$  ao número de fatores da série de simulações e  $p$  ao número de geradores considerados. Em simulação não é usual a realização de réplicas, uma vez que não é expectável a existência de erros experimentais. Desta forma, o valor do fator  $n$  foi considerado como sendo igual a 1 ao longo de todo o procedimento de otimização. O contraste, por sua vez, corresponde ao somatório de cada efeito/interação  $i$  do produto do sinal de cada efeito/interação  $i$  pela variável de resposta  $j$  de cada série de simulações, de acordo com:

$$Contraste_i = \sum_i \left( \prod_j sinal_{ij} \cdot resposta_j \right) \quad (63)$$

Após a determinação dos efeitos procede-se à representação gráfica da probabilidade normal dos mesmos, sendo realizada uma análise preliminar dos efeitos e interações potencialmente significativos, correspondentes aos pontos com desvios relativamente à distribuição normal.

A análise de resultados através da análise de variância (ANOVA) é realizada mediante a determinação da soma dos quadrados (SQ) e do desvio quadrático médio (DQM), relativamente a cada fator  $i$  e interação entre eles. A SQ é determinada pela equação 64 para fatoriais completos e pela equação 65 para fatoriais fracionados do tipo  $2^{k-p}$ . O DQM, por sua vez, é dado pela equação 66.

$$SQ_i = \frac{(\text{Contraste}_i)^2}{n2^k} \quad (64)$$

$$SQ_i = \frac{(\text{Contraste}_i)^2}{n2^{(k-p)}} \quad (65)$$

$$DQM_i = \frac{SQ_i}{gl_i} \quad (66)$$

Em que  $gl_i$  corresponde ao número de graus de liberdade do efeito/interação  $i$ , sendo igual a 1 em todos os casos.

Para réplicas singulares o erro é determinado atendendo à análise prévia dos efeitos, sendo obtido a partir do somatório da soma dos quadrados dos fatores considerados como não significativos, como apresentado na equação 67.

$$\text{Erro} = \sum_{i_{\text{não significativo}}} SQ_i \quad (67)$$

A avaliação da significância dos fatores e interações é realizada mediante a aplicação do teste de F, no qual se compara para cada fator/interação o valor de  $F_0$  com o valor obtido para o inverso da distribuição de F, considerando um grau de confiança de 95%. O parâmetro  $F_0$  é dado pela equação 68, em que  $DQM_E$  corresponde ao desvio quadrático médio do erro, dado pela razão entre o erro (equação 67) e o número de graus de liberdade do erro (número total de fatores e interações determinados como não significativos).

$$F_0 = \frac{DQM_i}{DQM_E} \quad (68)$$

Caso o valor de  $F_0$  seja superior ao valor de F, considera-se o fator ou interação correspondentes como significativos, pelo que os mesmos terão de ser considerados na elaboração do modelo preliminar.

A formação do modelo preliminar é realizada por ajuste da resposta, em função dos fatores e interações significativos, a uma equação de 1ª ordem, usualmente designada por modelo de resposta de superfície de 1ª ordem (*First Order Response Surface Model*), de acordo com a equação 69.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_i \beta_i x_i \quad (69)$$

Em que  $\hat{y}$  corresponde à variável de resposta dada pelo modelo,  $\beta_0$  corresponde ao valor médio das respostas obtidas nas diversas simulações,  $\beta_i$  à metade do efeito do fator ou interação em causa e  $x_i$  ao nível do fator  $i$ , sendo que para interações corresponde ao produto dos níveis dos fatores que as constituem.

A análise dos resíduos é realizada mediante a determinação da diferença entre os valores obtidos nas simulações,  $y$ , e os valores dados pelo modelo de regressão,  $\hat{y}$ , conforme apresentado na equação 70.

$$e = y - \hat{y} \quad (70)$$

Após a determinação dos resíduos procede-se à representação gráfica da probabilidade normal dos mesmos, sendo analisada a linearidade da relação entre os diversos resíduos. Caso se obtenha uma relação aproximadamente linear, sem discrepâncias significativas relativamente à reta de tendência, é então possível concluir que o modelo criado é adequado e representativo da série em análise. Neste caso, prossegue-se então para uma nova série de simulações, com a definição de novos valores para os fatores considerados como significativos.

A definição dos novos valores para os fatores significativos é realizada de acordo com uma variação do valor dos mesmos no sentido do melhor nível obtido na série de simulações anterior, considerando uma amplitude de variação idêntica à dos estudos iniciais. Desta forma, no presente trabalho, é utilizada a metodologia de passo ascendente.



## Anexo II – Efeitos Confundidos dos Planejamentos Fatoriais Fracionados

A relação de definição completa para o fatorial fracionado  $2_{IV}^{6-2}$  considerado no presente trabalho é dada por (Montgomery, 2009):

$$I = ABCE = BCDF = ADEF$$

Desta forma, a estrutura completa dos efeitos confundidos é a que se apresenta na Tabela A.1.

**Tabela A.1** – Efeitos confundidos para um fatorial fracionado  $2_{IV}^{6-2}$

Efeitos confundidos		
Entre fatores e interações de 3ª ordem	Entre interações de 2ª ordem	Entre interações de 3ª ordem
A = BCE = DEF = ABCDF	AB = CE = ACDF = BDEF	
B = ACE = CDF = ABDEF	AC = BE = ABDF = CDEF	
C = ABE = BDF = ACDEF	AD = EF = BCDE = ABCF	ABD = CDE = ACF = BEF
D = BCF = ADF = BCDEF	AE = BC = DF = ABCDEF	ACD = BDE = ABF = CEF
E = ABC = ADF = BCDEF	AF = DE = BCEF = ABCD	
F = BCD = ADE = ABCEF	BD = CF = ACDE = ABEF	
	BF = CD = ACEF = ABDE	

No caso do fatorial fracionado  $2_{III}^{5-2}$  a relação de definição completa é dada por (Montgomery, 2009):

$$I = ACE = ADF = CDEF$$

Desta forma, a estrutura completa dos efeitos confundidos é a que se apresenta na Tabela A.2

**Tabela A.2** – Efeitos confundidos para um fatorial fracionado  $2_{III}^{5-2}$

Efeitos confundidos	
Entre fatores e interações de 2ª ordem	Entre interações de 2ª ordem
A = CE = DF = ACDEF	
C = AE = DEF = ACDF	CD = EF = ACF = ADE
D = AF = CEF = ACDE	CF = DE = ACD = AEF
E = AC = CDF = ADEF	
F = AD = CDE = ACEF	



### Anexo III – Planeamentos Fatoriais da Unidade de SMB Varicol

Nesta secção apresentam-se os resultados relativos à otimização da unidade de SMB Varicol por aplicação do procedimento de planeamento experimental com recurso a fatoriais fracionados e completos.

#### Planeamento Fatorial Fracionado – 1ª Série de Simulações

A primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol foi realizada considerando o fatorial fracionado  $2^{6-2}$ , dado pela matriz de planeamento apresentada na Tabela A.3, considerando os geradores E e F.

**Tabela A.3** – Matriz de planeamento do fatorial fracionado  $2^{6-2}_{IV}$  para a primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol

Simulação	Ordem padrão	A	B	C	D	E = ABC	F = BCD
1	(1)	-	-	-	-	-	-
2	a	+	-	-	-	+	-
3	b	-	+	-	-	+	+
4	ab	+	+	-	-	-	+
5	c	-	-	+	-	+	+
6	ac	+	-	+	-	-	+
7	bc	-	+	+	-	-	-
8	abc	+	+	+	-	+	-
9	d	-	-	-	+	-	+
10	ad	+	-	-	+	+	+
11	bd	-	+	-	+	+	-
12	abd	+	+	-	+	-	-
13	cd	-	-	+	+	+	-
14	acd	+	-	+	+	-	-
15	bcd	-	+	+	+	-	+
16	abcd	+	+	+	+	+	+

Os valores dos fatores correspondentes aos níveis alto (-) e baixo (+), apresentados na Tabela A.4, foram obtidos considerando uma variação de 5% relativamente aos valores do artigo de referência (Azevedo e Rodrigues, 2001).

Tabela A.4 – Níveis das variáveis de otimização na primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol

Fator	Variável	Valor de referência	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
A	$C_{Al}$ (kg/m <sup>3</sup> )	<b>40</b>	38	42
B	$Q_{Al}$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>0,56</b>	0,53	0,59
C	$Q_D$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>2,38</b>	2,26	2,50
D	$Q_E$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>1,73</b>	1,64	1,82
E	$Q_{IV}$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	<b>4,00</b>	3,80	4,20
F	$t^*$ (s)	<b>198</b>	188,10	207,90

Após realização das simulações, nos níveis apresentados anteriormente, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Resultados da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol

Simulação	A	B	C	D	E (ABC)	F (BCD)	Produtividade (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	Pureza Extrato (%)
1	38	0,53	2,26	1,64	3,80	188,10	6,06*	66,28
2	42	0,53	2,26	1,64	4,20	188,10	6,78	96,02
3	38	0,59	2,26	1,64	4,20	207,90	4,91	95,88
4	42	0,59	2,26	1,64	3,80	207,90	7,20	98,34
5	38	0,53	2,50	1,64	4,20	207,90	2,86	95,02
6	42	0,53	2,50	1,64	3,80	207,90	6,06	99,77
7	38	0,59	2,50	1,64	3,80	188,10	6,78*	88,59
8	42	0,59	2,50	1,64	4,20	188,10	7,02	99,35
9	38	0,53	2,26	1,82	3,80	207,90	6,21*	91,36
10	42	0,53	2,26	1,82	4,20	207,90	6,21	95,47
11	38	0,59	2,26	1,82	4,20	188,10	6,92*	87,29
12	42	0,59	2,26	1,82	3,80	188,10	7,52*	57,05
13	38	0,53	2,50	1,82	4,20	188,10	6,15	97,46
14	42	0,53	2,50	1,82	3,80	188,10	6,84*	71,82
15	38	0,59	2,50	1,82	3,80	207,90	6,58	99,01
16	42	0,59	2,50	1,82	4,20	207,90	4,92	95,65

\*Resultados considerados nulos (valor = 0), uma vez que a pureza do extrato < 95%

Os resultados obtidos foram analisados com recurso à análise de variância (ANOVA), de acordo com o procedimento descrito no Anexo I, sendo apresentados na Tabela A.6.

Tabela A.6 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
<b>A</b>	17,67	2,21	2,21	19,52	1	19,52	<b>33,36</b>
<b>B</b>	2,56	0,32	0,32	0,41	1	0,41	0,70
<b>AB</b>	-2,38	-0,30	0,30	0,35	1	0,35	0,60
<b>C</b>	8,50	1,06	1,06	4,51	1	4,51	<b>7,71</b>
<b>AC</b>	-12,87	-1,61	1,61	10,36	1	10,36	<b>17,70</b>
<b>BC</b>	4,32	0,54	0,54	1,17	1	1,17	1,99
<b>ABC</b>	19,02	2,38	2,38	22,61	1	22,61	<b>38,64</b>
<b>D</b>	-10,96	-1,37	1,37	7,50	1	7,50	<b>12,82</b>
<b>AD</b>	-20,87	-2,61	2,61	27,23	1	27,23	<b>46,54</b>
<b>BD</b>	-4,30	-0,54	0,54	1,15	1	1,15	1,97
<b>ABD</b>	-1,05	-0,13	0,13	0,07	1	0,07	0,12
<b>CD</b>	14,38	1,80	1,80	12,93	1	12,93	<b>22,10</b>
<b>ACD</b>	-15,17	-1,90	1,90	14,39	1	14,39	<b>24,59</b>
<b>BCD</b>	18,78	2,35	2,35	22,05	1	22,05	<b>37,69</b>
<b>ABCD</b>	2,40	0,30	0,30	0,36	1	0,36	0,61
<b>Erro</b>				3,51	6	0,59	
<b>Total</b>				144,62	15		
						<b>INV. F</b>	5,99

Considerando os resultados da análise ANOVA efetuou-se o traçado do gráfico da probabilidade normal padronizada dos efeitos conforme apresentado na Figura A.1. Os principais efeitos e interações são apresentados na Tabela A.7.

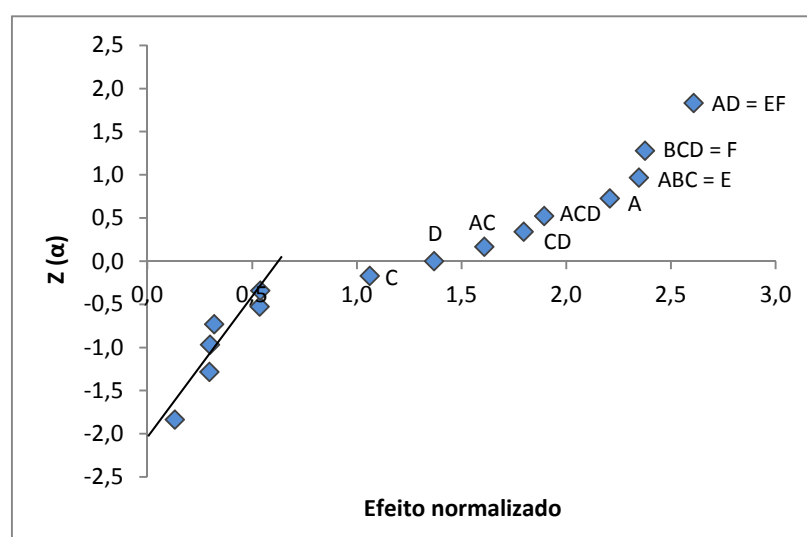


Figura A.1 – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.

Tabela A.7 – Resultados da análise ANOVA à primeira série de simulações: efeitos e interações principais da unidade de SMB Varicol

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
A	17,67	2,21	2,21	19,52	1	19,52	33,36
C	8,50	1,06	1,06	4,51	1	4,51	7,71
AC	-12,87	-1,61	1,61	10,36	1	10,36	17,70
ABC = E	19,02	2,38	2,38	22,61	1	22,61	38,64
D	-10,96	-1,37	1,37	7,50	1	7,50	12,82
AD = EF	-20,87	-2,61	2,61	27,23	1	27,23	46,54
CD	14,38	1,80	1,80	12,93	1	12,93	22,10
ACD	-15,17	-1,90	1,90	14,39	1	14,39	24,59
BCD = F	18,78	2,35	2,35	22,05	1	22,05	37,69
Erro				3,51	6	0,59	
Total				144,62	15		
						INV. F	5,99

Como resultado da avaliação efetuada obtêm-se como principais efeitos os fatores A, C, D, E e F, os quais se encontram representados na Figura A.2.

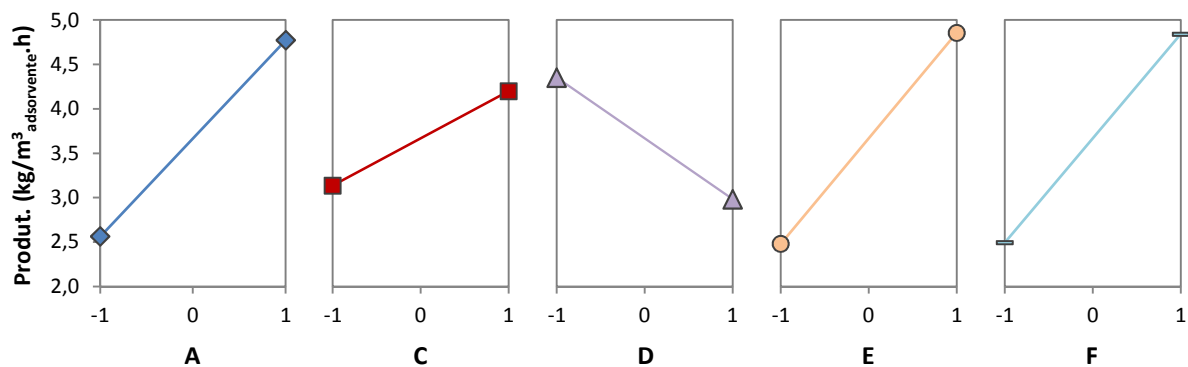
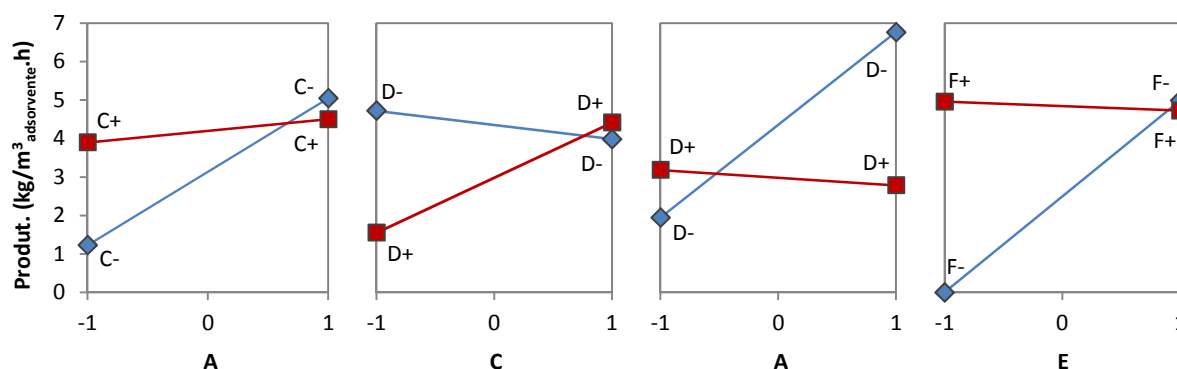


Figura A.2 – Variação da produtividade com os efeitos principais da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.

Pela análise da Figura A.2 verifica-se que, à exceção de D, que deve ser colocado no nível mais baixo, todos os restantes fatores devem ser colocados no seu nível mais alto. No entanto, esta análise, por si só, não é completa, devendo ser analisadas também as interações entre os fatores, as quais poderão ser mais significativas que os efeitos dos próprios fatores individualmente.

As principais interações obtidas correspondem a AC, AD, EF e CD, sendo as mesmas apresentadas em seguida na Figura A.3.



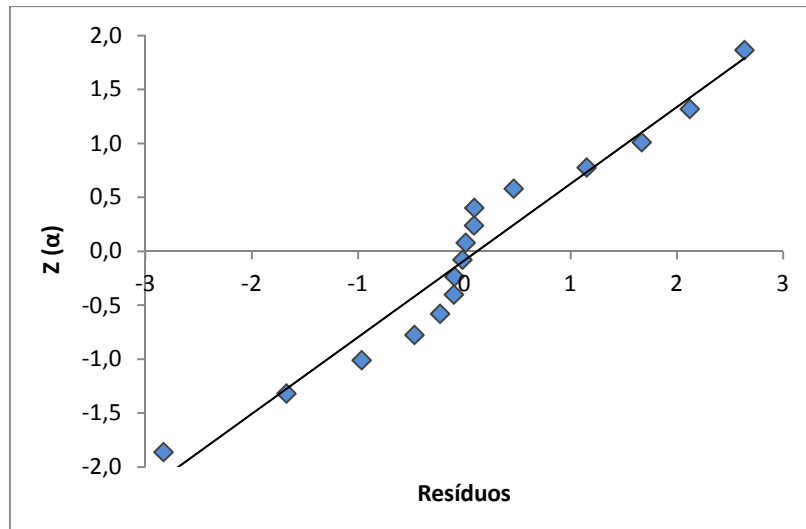
**Figura A.3** – Variação da produtividade com as interações principais da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.

A partir da análise das interações presentes na Figura A.3, conclui-se que o fator C deve ser alterado para o seu nível mais baixo, contrariamente ao que o efeito principal indicava. Tendo em conta que as interações AC e CD são mais significativas que o efeito principal do fator C, este deverá então ser alterado no sentido do seu nível mais baixo, de forma a conduzir a um aumento de produtividade.

Pela análise conjunta das interações AC, CD e AD é possível concluir que o fator A deverá ser mantido no seu nível mais alto, enquanto o fator D deverá manter o seu nível mais baixo, estando ambos de acordo com os efeitos principais. A análise da interação EF, por sua vez, denota que o fator E deverá ser alterado no sentido do seu nível mais baixo, enquanto o fator F deverá manter o seu nível mais alto.

Atendendo aos resultados da Tabela A.7 foi implementado um modelo de regressão de 1ª ordem, equação 71, usado para relacionar os fatores controláveis com a resposta em análise. Posteriormente foi realizada a análise dos resíduos para aferir da adequabilidade do modelo, sendo apresentada na Figura A.4 a probabilidade normal padronizada dos mesmos.

$$\hat{y} = 3,67 + 1,10x_A + 0,53x_C - 0,68x_D + 1,19x_E + 1,17x_F - 0,80x_{AC} - 1,30x_{AD} + 0,90x_{CD} - 0,95x_{ACD} \quad (71)$$



**Figura A.4** – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da primeira série de simulações da unidade de SMB Varicol.

Através da análise da Figura A.4 pode constatar-se que os desvios dos dados relativamente à linha de tendência são pouco acentuados, podendo considerar-se que os resíduos são normalmente distribuídos.

### Planeamento Fatorial Fracionado – 2ª Série de Simulações

O processo de otimização prossegue mediante uma nova série de simulações, recorrendo novamente ao planeamento fatorial fracionado, considerando os fatores significativos da série anterior e aplicando uma variação do valor dos mesmos no sentido do melhor nível obtido na série de simulações anterior. Desta forma, é utilizada a metodologia de passo ascendente para a otimização da unidade de SMB.

Tendo em conta o número de fatores a estudar, recorreu-se a um fatorial fracionado  $2^{5-2}$ , de resolução III, dado pela matriz de planeamento apresentada na Tabela A.8.

**Tabela A.8** – Matriz de planeamento do fatorial fracionado  $2_{III}^{5-2}$  para a segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol

Simulação	Ordem padrão	A	C	D	E = AC	F = AD
1	(1)	-	-	-	+	+
2	a	+	-	-	-	-
3	c	-	+	-	-	+
4	ac	+	+	-	+	-
5	d	-	-	+	+	-
6	ad	+	-	+	-	+
7	cd	-	+	+	-	-
8	acd	+	+	+	+	+

Na presente série de simulações o fator não significativo B (Caudal de Alimentação) é mantido no valor de referência, uma vez que a variação do nível mais baixo de B para o nível mais alto não se demonstra significativa na variável de resposta.

Os fatores significativos da série anterior são alterados no sentido do aumento de produtividade, considerando para os fatores A e F o aumento dos seus valores, sendo que o nível mais alto da série anterior corresponde ao nível mais baixo desta nova série. No caso dos fatores C, D e E considera-se uma diminuição dos seus valores, sendo que o nível mais baixo da série anterior corresponde ao nível mais alto da presente série, considerando, em ambos os casos, uma amplitude de variação idêntica à da série precedente.

**Tabela A.9** – Níveis das variáveis de otimização na segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol

Fator	Variável	Melhor nível na 1ª série de simulações	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
A	$C_{Al}$ (kg/m <sup>3</sup> )	42	42	46,42
C	$Q_D$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	2,26	2,04	2,26
D	$Q_E$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	1,64	1,48	1,64
E	$Q_{IV}$ (10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)	3,80	3,44	3,80
F	$t^*$ (s)	207,90	207,90	229,78

Após realização das simulações, nos níveis apresentados anteriormente, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela A.10.

Tabela A.10 – Resultados da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol

Simulação	A	C	D	E (AC)	F (AD)	Produtividade (kg/m <sup>3</sup> <sub>adsorvente</sub> ·h)	Pureza Extrato (%)
1	42,00	2,04	1,48	3,80	229,78	5,06	96,32
2	46,42	2,04	1,48	3,44	207,90	7,78*	70,18
3	42,00	2,26	1,48	3,44	229,78	6,10	99,87
4	46,42	2,26	1,48	3,80	207,90	7,30	99,59
5	42,00	2,04	1,64	3,80	207,90	7,21*	88,87
6	46,42	2,04	1,64	3,44	229,78	7,98*	93,28
7	42,00	2,26	1,64	3,44	207,90	7,17*	76,05
8	46,42	2,26	1,64	3,80	229,78	4,98	96,06

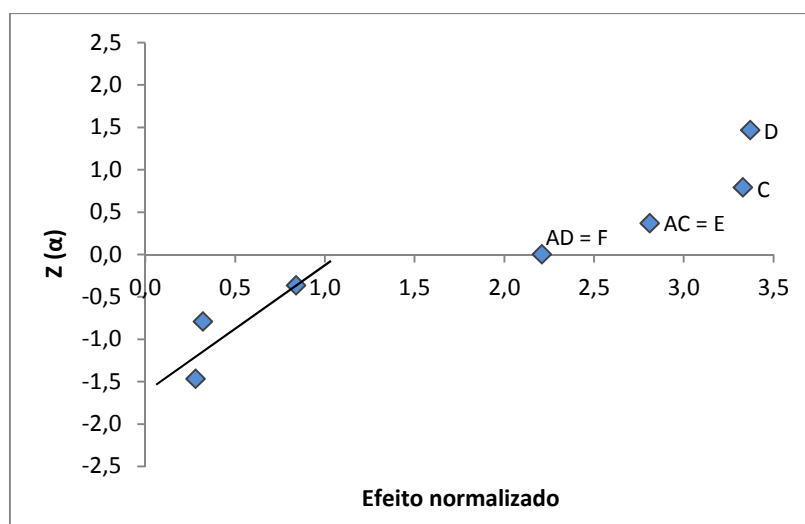
\*Resultados considerados nulos (valor = 0), uma vez que a pureza do extrato < 95%

À semelhança da série de simulações anterior, os resultados obtidos foram analisados com recurso à análise ANOVA, descrita no Anexo I, sendo apresentados na Tabela A.11.

Tabela A.11 – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
A	1,12	0,28	0,28	0,16	1	0,16	0,27
C	13,32	3,33	3,33	22,17	1	22,17	<b>37,56</b>
AC	11,24	2,81	2,81	15,80	1	15,80	<b>26,76</b>
D	-13,48	-3,37	3,37	22,72	1	22,72	<b>38,48</b>
AD	8,84	2,21	2,21	9,77	1	9,77	<b>16,56</b>
CD	-3,36	-0,84	0,84	1,41	1	1,41	2,39
ACD	-1,28	-0,32	0,32	0,21	1	0,21	0,35
Erro				1,77	3	0,59	
Total				72,23	7		
						<b>INV. F</b>	10,13

Considerando os resultados da análise ANOVA, efetuou-se o traçado do gráfico da probabilidade normal padronizada dos efeitos, conforme apresentado na Figura A.5. Os principais efeitos da segunda série de simulações são apresentados na Tabela A.12.

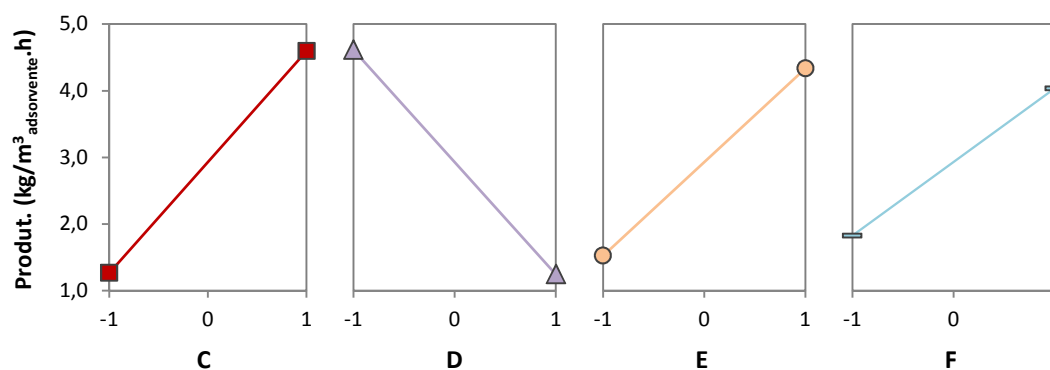


**Figura A.5** – Probabilidade normal padronizada dos efeitos da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.

**Tabela A.12** – Resultados da análise ANOVA à segunda série de simulações: efeitos principais da unidade de SMB Varicol

Fonte de variação	Contraste	Efeito	Efeito	SQ	gl	DQM	F <sub>0</sub>
C	13,32	3,33	3,33	22,17	1	22,17	37,56
AC = E	11,24	2,81	2,81	15,80	1	15,80	26,76
D	-13,48	-3,37	3,37	22,72	1	22,72	38,48
AD = F	8,84	2,21	2,21	9,77	1	9,77	16,56
Erro				1,77	3	0,59	
<b>Total</b>				72,23	7		
						<b>INV. F</b>	10,13

Como resultado da avaliação efetuada obtêm-se como principais efeitos os fatores C, D, E e F, os quais se encontram representados na Figura A.6.



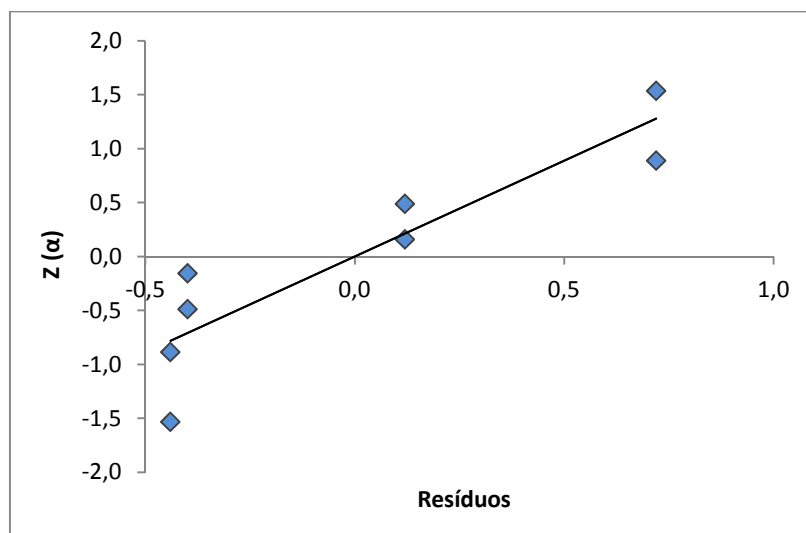
**Figura A.6** – Variação da produtividade com os efeitos principais da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.

Mediante análise dos resultados apresentados na Tabela A.12, verifica-se que o fator A deixou de ser significativo, assim como as interações entre os diversos fatores. Neste sentido, o fator A não será alvo de otimização numa série posterior de simulações, pelo que se considera que este fator está otimizado. Face aos resultados obtidos assume-se o nível mais alto da presente série como sendo o melhor nível do fator A.

Relativamente aos efeitos principais, apresentados na Figura A.6, verifica-se que à exceção de D, que deve ser colocado no nível mais baixo, seguindo a tendência da série anterior, todos os restantes fatores devem ser colocados no seu nível mais alto. No que diz respeito aos fatores C e E, esta tendência é contrária à aplicada na presente série, uma vez que da primeira para a segunda série de simulações se procedeu a uma redução de ambos os fatores. Tal situação é devida ao facto de as interações entre os fatores deixarem de ser significativas, predominando apenas os efeitos principais, os quais denotam um sentido de melhoria contrário ao das interações.

Atendendo a estes resultados foi implementado um modelo de regressão de 1ª ordem, equação 72, e realizada a análise dos resíduos para aferir da adequabilidade do modelo, sendo apresentada na Figura A.7 a probabilidade normal padronizada dos mesmos. Comparando com o modelo de regressão obtido para a primeira série de simulações (equação 71) verifica-se um aumento da contribuição dos fatores C, D e E para a variação da produtividade da unidade de SMB.

$$\hat{y} = 2,93 + 1,66x_C - 1,69x_D + 1,41x_E + 1,11x_F \quad (72)$$



**Figura A.7** – Probabilidade normal padronizada dos resíduos da segunda série de simulações da unidade de SMB Varicol.

Pela análise da Figura A.7, verifica-se que os resíduos não apresentam fortes desvios à distribuição normal.

### Planeamento Fatorial Completo – 3ª Série de Simulações

Atendendo aos resultados da segunda série de simulações o processo de otimização prossegue mediante a realização de um planeamento fatorial completo, do tipo  $2^k$ . Considerando os quatro fatores significativos da série anterior, recorreu-se a um fatorial  $2^4$ , cuja matriz de planeamento é apresentada na Tabela A.13.

**Tabela A.13** – Matriz de planeamento do fatorial completo  $2^4$  para a terceira série de simulações da unidade de SMB Varicol

Simulação	Ordem padrão	C	D	E	F
1	(1)	-	-	-	-
2	c	+	-	-	-
3	d	-	+	-	-
4	cd	+	+	-	-
5	e	-	-	+	-
6	ce	+	-	+	-
7	de	-	+	+	-
8	cde	+	+	+	-
9	f	-	-	-	+
10	cf	+	-	-	+
11	df	-	+	-	+
12	cdf	+	+	-	+
13	ef	-	-	+	+
14	cef	+	-	+	+
15	def	-	+	+	+
16	cdef	+	+	+	+

Tendo em conta a inversão do sentido de melhoria dos fatores C e E, considerou-se o melhor nível da série anterior como um nível intermédio, sendo realizada uma variação idêntica à das séries anteriores de modo a se obterem os níveis alto e baixo destes fatores, Tabela A.14. Para o fator D considerou-se a redução do seu valor, correspondendo o nível baixo da série anterior ao nível alto da presente série. Relativamente ao fator F, foi considerado um aumento do seu valor, sendo que o nível alto da série anterior corresponde ao nível baixo da nova série. A amplitude da variação, em ambos os casos, foi idêntica à usada nas anteriores séries de simulações.

**Tabela A.14** – Níveis das variáveis de otimização na terceira série de simulações da unidade de SMB Varicol

Fator	Variável	Melhor nível na 2ª série de simulações	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
C	$Q_D$ ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	<b>2,26</b>	2,15	2,38
D	$Q_E$ ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	<b>1,48</b>	1,34	1,48
E	$Q_{IV}$ ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)	<b>3,80</b>	3,61	4,00
F	$t^*$ (s)	<b>229,78</b>	229,78	253,97

Após realização das simulações indicadas na Tabela A.13, considerando os níveis presentes na Tabela A.14, verificou-se que os resultados obtidos não eram satisfatórios, uma vez que não se obtiveram melhores valores de produtividade em qualquer uma das simulações realizadas, relativamente à série de simulações anterior. Desta forma, o processo de otimização recorrendo ao planeamento experimental considerou-se concluído.