



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE VANILINA DE FAVAS
*DE *Vanilla planifolia**

Autor: Luiz Marcelo Alves Costa

Uberlândia - MG

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO DA EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE VANILINA DE FAVAS
*DE *Vanilla planifolia**

Luiz Marcelo Alves Costa

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Projeto de Graduação do curso de Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE LUIZ MARCELO ALVES COSTA
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 14/12/2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Valéria Viana Murata
Orientadora - FEQUI/UFU

Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique
FEQUI/UFU

Prof. Dr. Luís Cláudio Oliveira-Lopes
FEQUI/UFU

DEDICATÓRIA

À minha avó Lilia (in memoriam) por ser um exemplo de humildade, caridade e integridade e à todos que participaram de alguma forma desta jornada.

AGRADECIMENTOS

À professora e orientadora Prof.^a Dr.^a Valéria Viana Murata pela mentoria, dedicação e paciência.

À minha família e amigos, especialmente meus pais e minhas irmãs pelo apoio e estímulo.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Símbolos.....	ii
Resumo.....	iii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.2 – OBJETIVO GERAL.....	4
1.3 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA.....	4
2.1 – MODELAGEM MATEMÁTICA.....	4
2.2 – ADIMENSIONALIZAÇÃO.....	6
2.3 – MODELO E OBTENÇÃO DE PARÂMETROS.....	11
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
3.1 – IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL.....	14
3.2 – RESULTADOS.....	16
3.3 – CONCLUSÃO.....	21
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
APÊNDICE A – CÓDIGO COMPUTACIONAL.....	24

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Princípios de equipamentos de extração sólido-líquido. Figura adaptada de BART; PILZ (2011).....	2
Figura 2 - Esquemática de dois equipamentos de extrator contínuos sólido-líquido: a) Extrator Bollman; b) Extrator Hildebrandt, figura adaptada de MCCABE et al., (1993).....	2
Figura 3 - Esquema representativo da interface em um extrator sólido-líquido de forma contínua e a geometria (placa infinita de meia-espessura “l”) utilizada no modelo.....	5
Figura 4 - Curva de equilíbrio das frações mássicas de soluto durante uma extração utilizando solvente 60% etanol-água. Pontos experimentais (o) 30° C, (x) 40° C e (+) 50° C (CASTILLO-SANTOS et al., 2017).....	12
Figura 5 - Influência da relação entre as frações mássicas no extrato/substrato (α) para Biot = 1 e Biot infinito.....	16
Figura 6 - Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 30°C utilizando de autovalores obtidos na solução analítica.....	17
Figura 7 - Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 50°C utilizando de autovalores obtidos na solução analítica.....	17
Figura 8 - Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 30°C obtido de valores médios no espaço.....	18
Figura 9 - Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 50°C obtido de valores médios no espaço.....	18
Figura 10 - Frações molares em função do tempo para diferentes autovalores.....	19
Figura 11 - Aproximação da Figura 10 mostrando a solução para valores pequenos de tempo.....	20

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Superfície de transferência (m^2)	Subscritos	
D	Difusividade efetiva ($m^2.s^{-1}$)	e	Equilíbrio
k_c	Coeficiente de transferência de massa (kg)	n	Número do autovalor
K_{eq}	Constante de distribuição aparente (kg.kg ⁻¹)	i	Interface
l	Comprimento característico (m)	β	Substrato
m	Massa (kg)	γ	Extrato
n	Fator geométrico (adimensional)	Grupos adimensionais	
\mathbf{n}	Vetor unitário normal à transferência de massa (adimensional)	Bi	Número de Biot mássico
t	Tempo (s)	α	Relação de massa
V	Volume (m^3)	Ψ	Fração mássica reduzida
x	Fração mássica de soluto (kg.kg ⁻¹)	τ	Adimensional de tempo
$\langle \varphi \rangle$	Qualquer variável φ de volume médio	ξ	Coordenada adimensional
z	Coordenada retangular (m)	∇	Mapa linear do operador gradiente

Símbolos gregos

ε	Porosidade do sistema ($m^3.m^{-3}$)
ϕ	Fator de forma do substrato (adimensional)
λ_n	Autovalores (Eq. 46) (adimensional)
ρ	Densidade (kg.m ⁻³)

RESUMO

Este trabalho estuda os mecanismos de extração sólido-líquido, com ênfase no estudo do modelo matemático dinâmico proposto por CASTILLO-SANTOS *et al.* (2017), para a previsão das concentrações de vanilina no substrato e no extrato. A vanilina é um aldeído fenólico aromático de alto valor comercial extraído da *Vanilla planifolia*, utilizado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. O modelo matemático admite variações das concentrações na direção axial, difusividades constantes, transferência de massa instantânea entre o extrato e o substrato e dimensão constante das partículas. O equilíbrio entre as fases é representado pela Lei de Nernst. O modelo matemático foi adimensionalizado e para as equações de conservação foram considerados valores médios no espaço. A solução analítica proposta por CASTILLO-SANTOS *et al.* (2017) é apresentada em termos de uma série infinita em função dos autovalores λ_n . Esta solução analítica foi implementada neste trabalho utilizando o software Maple 17® (www.maplesoft.com), avaliando a convergência da série para diferentes números de Biot sobre os perfis de concentração. A adimensionalização do modelo matemático é demonstrada detalhadamente. Os resultados obtidos são coincidentes com o dos autores e o código computacional desenvolvido pode ser facilmente estendido para outros estudos sobre extração sólido-líquido.

Palavras-chave: Extração Sólido-Líquido, Modelagem, Simulação Computacional, *Vanilla*.

1. Introdução

1.1 Revisão Bibliográfica

A extração sólido-líquido é de ampla importância na indústria química em geral, principalmente na indústria alimentícia por possibilitar a remoção de componentes específicos de matérias-primas de origem majoritariamente natural, como é o caso do café, óleos essenciais, e chás. Os extratos são submetidos a processos de separação para obtenção dos componentes-chave, que são vendidos como insumos para indústrias (ex. nutracêutica, farmacêutica e cosmética) ou diretamente ao consumidor final, após o beneficiamento (BART; PILZ, 2011).

O processo de extração sólido-líquido ocorre pelo contato entre um solvente e um soluto que se deseja extrair, resultando no transporte de massa difusivo do soluto para o solvente e consequente formação do extrato (BART; PILZ, 2011). Estudos sobre os mecanismos de extração possibilita a otimização do processo, o que permite maiores rendimentos e seletividade, menor uso de solventes e menor custo operacional. Apesar disso, a maioria dos processos de extração atualmente são desenvolvidos de forma empírica e são pouco eficientes (BOTH et al. 2014). Perante essa realidade, pesquisas foram desenvolvidas a fim de realizar aproximações sistemáticas que permitem modelar e simular os processos de extração, validando-os por experimentos reportados na literatura. Os estudos incluem os princípios de fenômenos de transporte, termodinâmica (BOTH et al. 2014) e botânica (KASSING et al. 2012) para o desenvolvimento do modelo matemático e para a obtenção de parâmetros cinéticos e físico-químicos.

Dentre os processos de extração sólido-líquido existentes, três tipos são os mais utilizados: imersão, maceração e percolação (Figura 1). Os dois primeiros consistem em imergir os sólidos no líquido extrator com agitação ou não, enquanto que o terceiro ocorre pela passagem do solvente por um leito fixo com o material sólido (BART; PILZ, 2011). Os extratores podem ser de estágio simples ou múltiplos, o que propicia o desenvolvimento de uma grande diversidade de equipamentos como exemplificados na Figura 2.

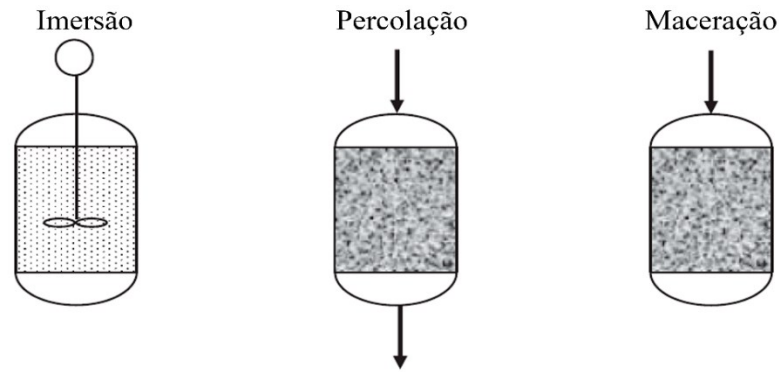


Figura 4 - Princípios de equipamentos de extração sólido-líquido. Figura adaptada de BART; PILZ (2011).

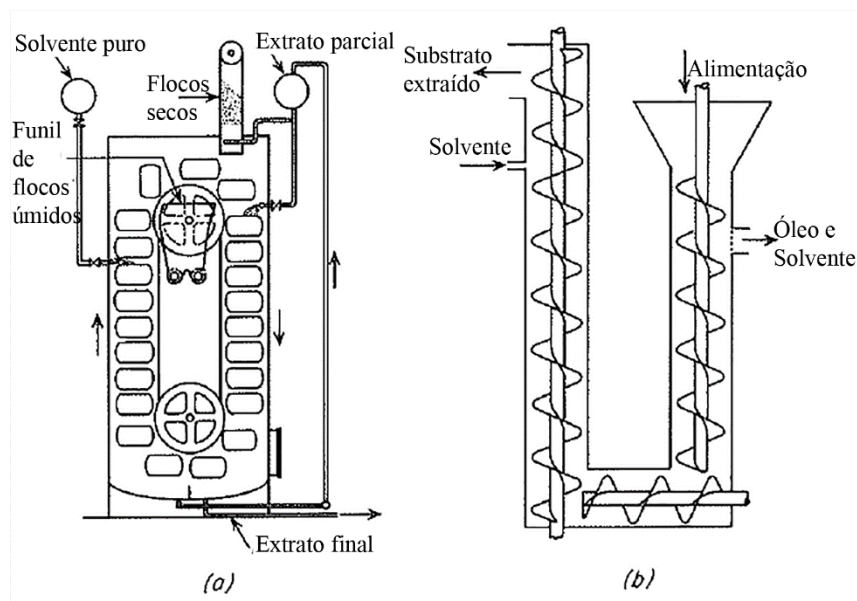


Figura 5 - Esquematização de dois equipamentos de extrator contínuo sólido-líquido: a) Extrator Bollman; b) Extrator Hildebrandt, figura adaptada de MCCABE et al., (1993).

Os modelos de extração sólido-líquido podem ser divididos em duas categorias: modelos empíricos e modelos fenomenológicos. O primeiro dispõe de correlações ou de experimentos com ajustes não-lineares para adquirir os dados de cinética e concentração desejados, como visto por KASSING et al. (2012). Esses parâmetros são mais confiáveis por se tratarem de situações reais, porém sua adaptabilidade a outras situações é limitada, necessitando de um grande esforço técnico. Os modelos fenomenológicos utilizam-se de equações clássicas que representam os fenômenos de transporte e termodinâmica, podendo ser dividido em modelos microscópicos ou macroscópicos. No modelo microscópico, o balanço de massa é infinitesimal e contempla o transporte tanto no leito quanto no poro da partícula do sólido que está sendo processado, sendo os parâmetros cinéticos (ex. coeficiente de difusão) obtidos utilizando-se modelos termodinâmicos que descrevem as não idealidade de um sistema (BOTH et al. 2014). Para o modelo macroscópico, CASTILLO-SANTOS et al. (2017) propõem

que ele seja unificado e que quantifique o sistema todo com balanços de massa nas fases substrato e extrato de forma dinâmica, em termos de forças motrizes. CASTILLO-SANTOS et al. (2017) utilizaram o recurso de adimensionalização, método das transformadas de Laplace e teorema dos resíduos para chegar em funções que descrevem o comportamento da concentração no extrato em relação ao tempo de forma adimensional. Sua validação é feita com ensaio para extrair o composto vanilina e seus componentes paralelos de favas de *Vanilla planifolia*.

Modelos estatísticos da extração de ácido ursólico e oleanólico da sálvia, da vanilina das favas de baunilha e da piperina da pimenta do reino foram realizados por KASSING et al. (2012). Estes autores obtiveram os modelos matemáticos em trabalhos científicos sobre a extração de óleo da soja com CO₂ supercrítico que conseguiam prever o comportamento de um processo de extração. Tais modelos utilizaram aproximações físico-químicas tais como: “Modelo do Núcleo Não reagido” GOTO (1996); “Modelo das Células Intactas e Partidas” por SOVOVA (1994) e “Modelos de Dessorção” por COCERO; GARCIA, (2001). Os modelos descritos foram obtidos por regressão polinomial de dados experimentais, porém não apresentavam resultados físico-químicos e termodinâmicos relacionados às características botânicas das plantas, dificultando a utilização em estudos preditivos.

Baseado no estudo de KASSING et al. (2012), BOTH et al. (2014) desenvolveram complementos desses modelos, acrescentando parâmetros termodinâmicos, botânicos e relações fenomenológicas para calcular os termos difusivos e de equilíbrio.

CASTILLO-SANTOS et al. (2017) analisaram vários trabalhos que sugeriam modelos empíricos utilizando diferentes métodos, entre eles: “concentração em um dado tempo pontual (RAKOTONDRAMASY-RABESIACA et al. 2010); ajuste de soluções analíticas da equação de difusão considerando um volume de solvente infinito (FRANCO et al. 2007) e por equações válidas a tempos muito curtos (CACACE & MAZZA 2003)” (CASTILLO-SANTOS et al. 2017, p.36). Propuseram então modelos cinéticos de extração macroscópicos e estimação da difusividade deduzidos de princípios fundamentais de transferência de massa e termodinâmica. Desenvolveram também uma solução analítica para estes modelos como alternativa para descrever o comportamento das frações mássicas em relação ao tempo tendo como propriedade a capacidade de predição a diferentes condições.

Os autores concluíram que os modelos propostos em seu trabalho podem ser aplicados para qualquer sistema de extração sólido-líquido em que as propriedades de transferência de massa e equilíbrio são avaliadas como foram descritas no artigo.

Os trabalhos citados nessa revisão contemplam o estado da arte que trata de modelagem e simulação de extratores sólido-líquido. Foi observado uma tendência em substituir modelos empíricos e pouco preditivos por modelos mais generalizados com base fenomenológica.

1.2 Objetivo Geral

Realizar um estudo sobre os mecanismos, a modelagem e a simulação de extração sólido-líquido e comparar trabalhos recentes avaliando suas vantagens e desvantagens.

1.3 Objetivos Específicos

- Estudar os mecanismos de extração sólido-líquido da Vanilina em favas de *Vanilla planifolia*;
- Detalhar a adimensionalização do modelo proposto por CASTILLO-SANTOS et al. (2017);
- Implementar um código computacional para simular os modelos desenvolvidos analisando a influência dos autovalores;
- Comparar os resultados obtidos com outros apresentados na literatura.

2 Metodologia

2.1 Modelagem Matemática

O modelo matemático proposto por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) e objeto deste estudo será detalhado a seguir e as hipóteses simplificadoras adotadas serão discutidas na Seção 2.3. Os autores utilizaram balanços de massa e relações de equilíbrio para o extrato, o substrato e sua interface ilustrados pela Figura 3.

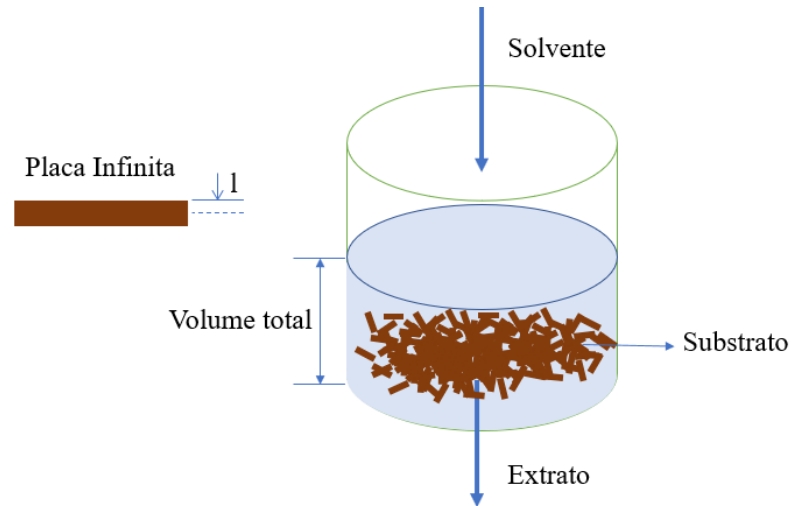


Figura 3 – Esquema representativo da interface em um extrator sólido-líquido de forma contínua e a geometria (placa infinita de meia-espessura “ l ”) utilizada no modelo.

As equações propostas descrevem o comportamento cinético da extração contínua. A equação 1 apresenta x_β como a fração mássica no substrato que depende do tempo e da posição. A transferência de massa na interface extrato-substrato é descrita pela Equação 2. O índice i representa a variável na interface e x_γ é a fração mássica no extrato,

$$\frac{d(\rho_\beta x_\beta)}{dt} = D_\beta \nabla \cdot \nabla(\rho_\beta x_\beta) \quad \text{em } V_\beta \quad (1)$$

$$-\mathbf{n} \cdot D_\beta \nabla(\rho_\beta x_{\beta i}) = k_c \rho_\gamma (x_{\gamma i} - x_\gamma) \quad \text{em } A_{\beta\gamma} \quad (2)$$

A Lei de Nernst descreve a relação de equilíbrio na equação 3 e é amplamente aceita para a solução analítica das equações de transferência de massa (VELOSO et al., 2005; CHILEV et al., 2014 apud CASTILLO-SANTOS et al., 2017).

$$x_{\gamma i} = K_{eq} x_{\beta i} \quad (3)$$

O balanço de massa no extrato é dado pela equação 4,

$$\frac{d(V_\gamma \rho_\gamma x_\gamma)}{dt} = k_c \rho_\gamma A_{\beta\gamma} (x_{\gamma i} - x_\gamma) \quad \text{em } V_\gamma \quad (4)$$

A superfície de transferência de massa ($A_{\beta\gamma}$) definida pela equação 5 está em função do volume do substrato (V_β); do comprimento característico (l) e do fator geométrico (n). O valor de n depende da geometria do material, sendo $n = 1$ para placas infinitas; $n = 2$ para cilindros; $n = 3$ para esferas e l indica o comprimento característico.

$$A_{\beta\gamma} = \frac{nV_\beta}{l} \quad (5)$$

Os volumes de solução e do meio, V_γ e V_β respectivamente, são frações do volume total do sistema, podendo ser representados em termos de porosidade pela equação 6 e equação 7,

$$V_\gamma = \varepsilon V \quad (6)$$

$$V_\beta = (1 - \varepsilon)V \quad (7)$$

O balanço de massa total do sistema entre o estado inicial e o de equilíbrio é descrito pela equação 8,

$$\frac{m_{\gamma 0}x_{\gamma 0} - m_{\gamma e}x_{\gamma e}}{m_{\beta 0}x_{\beta 0} - m_{\beta e}x_{\beta e}} = -1 \quad (8)$$

sendo $m_{\beta 0}$ e $m_{\beta e}$ referentes ao substrato e $m_{\gamma 0}$ e $m_{\gamma e}$ ao extrato no tempo inicial e no equilíbrio respectivamente.

As massas de substrato e extrato em termos de volume e da densidade são definidas pela equação 9:

$$m_\gamma = \rho_\gamma V_\gamma \quad \text{e} \quad m_\beta = \rho_\beta V_\beta \quad (9)$$

2.2 Adimensionalização

O modelo matemático apresentado foi adimensionalizado para obtenção da solução analítica por CASTILLO-SANTOS et al. (2017). A complexidade desta adimensionalização justifica o detalhamento do procedimento apresentado nesta monografia.

Definindo as variáveis adimensionais Ψ_β e Ψ_γ conforme as equações (10) e (11):

$$\Psi_{\beta} = \frac{m_{\beta e}x_{\beta} - m_{\beta e}x_{\beta e}}{m_{\beta 0}x_{\beta 0} - m_{\beta e}x_{\beta e}} \quad (10)$$

$$\Psi_{\gamma} = \frac{m_{\gamma e}x_{\gamma} - m_{\gamma e}x_{\gamma e}}{m_{\gamma 0}x_{\gamma 0} - m_{\gamma e}x_{\gamma e}} \quad (11)$$

O número de Biot modificado proposto por CÓRDOVA-QUIROZ et al. (1996) é apresentado na equação (12), adotando a Lei de Nernst como relação de equilíbrio entre fases:

$$Bi = \frac{k_{C\gamma} l \rho_{\gamma} K_{eq}}{D_{\beta} \rho_{\beta}} \quad (12)$$

As equações 13, 14 e 15 definem o operador gradiente adimensional ($\check{\nabla}$); o número de massa de Fourier (τ) e uma relação adimensional da massa de extrato e substrato no equilíbrio (α), respectivamente:

$$\check{\nabla} = \nabla l \quad \text{e} \quad \xi = zl \quad (\text{para direção axial}) \quad (13)$$

$$\tau = \frac{D_{\beta} t}{l^2} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{\varepsilon \rho_{\gamma} K_{eq}}{(1-\varepsilon) \rho_{\beta}} = \frac{m_{\gamma e} K_{eq}}{m_{\beta e}} \quad (15)$$

Considerando os grupos adimensionais apresentados nas equações 10 a 15, em seguida é apresentado o detalhamento do processo de adimensionalização desenvolvido nesta monografia.

Para a adimensionalização das equações 1, 2 e 4 isola-se as variáveis x_{β} , x_{γ} , ∇ e t das equações 10, 11, 13 e 14, respectivamente, fazendo as devidas substituições a Equação 1 se apresenta na forma:

$$\frac{\partial \left[\left(\frac{\Psi_{\beta} m_{\beta 0} x_{\beta 0} - \Psi_{\beta} x_{\beta e} + x_{\beta e}}{m_{\beta e}} \right) \rho_{\beta} \right]}{\partial \left(\frac{\tau l^2}{D_{\beta}} \right)} = D_{\beta} \frac{\check{\nabla} \cdot \check{\nabla} \left[\left(\frac{\Psi_{\beta} m_{\beta 0} x_{\beta 0} - \Psi_{\beta} x_{\beta e} + x_{\beta e}}{m_{\beta e}} \right) \rho_{\beta} \right]}{l^2} \quad (16)$$

Os termos constantes são removidos das derivadas e simplificados,

$$\frac{\partial \left(\frac{\Psi_{\beta} m_{\beta 0} x_{\beta 0} - \Psi_{\beta} x_{\beta e} + x_{\beta e}}{m_{\beta e}} \right)}{\partial \tau} = \check{\nabla} \cdot \check{\nabla} \left(\frac{\Psi_{\beta} m_{\beta 0} x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - \Psi_{\beta} x_{\beta e} + x_{\beta e} \right) \quad (17)$$

Aplicando as derivadas e observando que as frações iniciais e no equilíbrio são constantes obtém-se,

$$\left(\frac{m_{\beta 0}x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - x_{\beta e}\right) \frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \tau} + \frac{\partial x_{\beta e}}{\partial \tau} = \left(\frac{m_{\beta 0}x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - x_{\beta e}\right) \dot{\nabla} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta} + \dot{\nabla} \cdot \dot{\nabla} x_{\beta e} \quad (18)$$

Simplificando,

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \tau} = \dot{\nabla} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta} \quad (19)$$

A equação 3 deve ser adimensionalizada para substituição no processo de adimensionalização das equações 2 e 4,

$$0 = x_{\gamma i} - K_{eq} x_{\beta i} \quad (20)$$

$$\frac{\Psi_{\gamma i} m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - \Psi_{\gamma i} x_{\gamma e} + x_{\gamma e} = K_{eq} \left(\frac{\Psi_{\beta i} m_{\beta 0} x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - \Psi_{\beta i} x_{\beta e} + x_{\beta e} \right) \quad (21)$$

$$\Psi_{\gamma i} \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right) + x_{\gamma e} = K_{eq} \Psi_{\beta i} \left(\frac{m_{\beta 0} x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - x_{\beta e} \right) + K_{eq} x_{\beta e} \quad (22)$$

$$\Psi_{\gamma i} = K_{eq} \Psi_{\beta i} \frac{\left(\frac{m_{\beta 0} x_{\beta 0} - m_{\beta e} x_{\beta e}}{m_{\beta e}} \right)}{\left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - m_{\gamma e} x_{\gamma e}}{m_{\gamma e}} \right)} + \frac{(K_{eq} x_{\beta e} - x_{\gamma e})}{\left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - m_{\gamma e} x_{\gamma e}}{m_{\gamma e}} \right)} \quad (23)$$

O termo $K_{eq} x_{\beta e} - x_{\gamma e}$ é igualado a 0 por analogia com a equação 20, substituindo a equação 8 e simplificando:

$$\Psi_{\gamma i} = -K_{eq} \Psi_{\beta i} \frac{m_{\gamma e}}{m_{\beta e}} \quad (24)$$

Em substituição da equação 15 obtém-se a equação 25,

$$\Psi_{\gamma i} = -\alpha \Psi_{\beta i} \quad (25)$$

Após as devidas manipulações algébricas, a Equação 2 na forma adimensional é apresentada na sequência:

$$-\mathbf{n} \cdot \frac{\dot{\nabla} x_{\beta i}}{l} = \frac{k_c \rho_\gamma}{D_{\beta \rho \beta}} (x_{\gamma i} - x_\gamma) \quad (26)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} \left[\Psi_{\beta i} \left(\frac{m_{\beta 0} x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - x_{\beta e} \right) + x_{\beta e} \right] = \frac{l k_c \rho_\gamma}{D_{\beta \rho \beta}} \left[\Psi_{\gamma i} \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right) + x_{\gamma e} - \Psi_\gamma \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right) - x_{\gamma e} \right] \quad (27)$$

Simplificando e isolando,

$$\left(\frac{m_{\beta 0} x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - x_{\beta e} \right) (-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta i}) + (-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} x_{\beta e}) = \frac{l k_c \rho_\gamma}{D_{\beta \rho \beta}} \left[(\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right) \right] \quad (28)$$

Observa-se que $x_{\beta e}$ é constante, sendo assim a derivada nula,

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta i} = \frac{l k_c \rho_\gamma}{D_{\beta \rho \beta}} \frac{\left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right)}{\left(\frac{m_{\beta 0} x_{\beta 0}}{m_{\beta e}} - x_{\beta e} \right)} (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \quad (29)$$

Alterando a equação 12 para substituir, e aplicando os mínimos múltiplos comuns,

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta i} = \frac{Bi}{K_{eq}} \frac{\left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - m_{\gamma e} x_{\gamma e}}{m_{\gamma e}} \right)}{\left(\frac{m_{\beta 0} x_{\beta 0} - m_{\beta e} x_{\beta e}}{m_{\beta e}} \right)} (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \quad (30)$$

Isolando $m_{\gamma e}$ e $m_{\beta e}$ substitui-se a equação 15,

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta i} = \frac{Bi}{\alpha} \frac{(m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - m_{\gamma e} x_{\gamma e})}{(m_{\beta 0} x_{\beta 0} - m_{\beta e} x_{\beta e})} (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \quad (31)$$

Pela relação da equação 8 e substituindo a equação 25,

$$-\mathbf{n} \cdot \dot{\nabla} \Psi_{\beta i} = \frac{Bi}{\alpha} \Psi_\gamma + Bi \Psi_{\beta i} \quad (32)$$

Finalmente para a equação 4,

$$\frac{dx_\gamma}{dt} = \frac{k_c \rho_\gamma A_{\beta\gamma}}{V_\gamma \rho_\gamma} (x_{\gamma i} - x_\gamma) \quad (33)$$

Substituindo os grupos adimensionais,

$$\frac{d\left(\frac{\Psi_\gamma m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - \Psi_\gamma x_{\gamma e} + x_{\gamma e}}{m_{\gamma e}}\right)}{d\left(\frac{\tau l^2}{D_\beta}\right)} = \frac{k_c \rho_\gamma A_{\beta\gamma}}{V_\gamma \rho_\gamma} \left(\Psi_{\gamma i} \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right) + x_{\gamma e} - \Psi_\gamma \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0}}{m_{\gamma e}} - x_{\gamma e} \right) - x_{\gamma e} \right) \quad (34)$$

Com simplificações análogas às anteriores,

$$\left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - m_{\gamma e} x_{\gamma e}}{m_{\gamma e}} \right) \frac{d\Psi_\gamma}{d\tau} = \frac{l^2 k_c \rho_\gamma A_{\beta\gamma}}{D_\beta V_\gamma \rho_\gamma} (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \left(\frac{m_{\gamma 0} x_{\gamma 0} - m_{\gamma e} x_{\gamma e}}{m_{\gamma e}} \right) \quad (35)$$

$$\frac{d\Psi_\gamma}{d\tau} = \frac{l^2 k_c \rho_\gamma A_{\beta\gamma}}{D_\beta V_\gamma \rho_\gamma} (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \quad (36)$$

Substituindo a equação 5,

$$\frac{d\Psi_\gamma}{d\tau} = \left(\frac{k_c l \rho_\gamma}{D_\beta} \right) \left(\frac{l}{V_\gamma \rho_\gamma} \frac{n V_\beta}{l} \right) (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \quad (37)$$

Substituindo as equações 6 e 7,

$$\frac{d\Psi_\gamma}{d\tau} = \left(\frac{k_c l \rho_\gamma}{D_\beta} \right) \left(\frac{(1-\varepsilon)n}{\varepsilon \rho_\gamma} \right) (\Psi_{\gamma i} - \Psi_\gamma) \quad (38)$$

Substituindo as equações 12, 15 e 25,

$$\frac{d\Psi_\gamma}{d\tau} = n \frac{Bi}{\alpha} (-\alpha \Psi_{\beta i} - \Psi_\gamma) \quad (39)$$

Simplificando,

$$-\frac{1}{n} \frac{d\Psi_\gamma}{d\tau} = Bi \Psi_{\beta i} + \frac{Bi}{\alpha} \Psi_\gamma \quad (40)$$

2.3 Modelo Final e Obtenção de Parâmetros

O procedimento de solução analítica proposto por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) após as adimensionalizações consistiu na aplicação da técnica das transformadas de Laplace e do teorema dos resíduos utilizando as seguintes considerações:

- Equações 25 e 32 definidas como unidimensionais, na direção axial;
- Difusividade efetiva do soluto constante;
- Transferência de massa da solução retida é instantânea;
- Dimensão constante das partículas no substrato;
- Lei de Nernst com K_{eq} constante.

Para as equações 19, 25 e 32 o modelo é transiente e considera-se coordenada unidimensional axial (placa infinita) e aplicando as condições de contorno:

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \tau} = \frac{\delta^2 \Psi_{\beta}}{\delta \xi^2} \quad \text{para } 0 \leq \xi \leq 1 \text{ e } \tau > 0 \quad (41)$$

$$-\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \xi} = \frac{Bi}{\alpha} \Psi_{\gamma} + Bi \Psi_{\beta i} \quad \text{para } \xi = 1 \text{ e } \tau > 0 \quad (42)$$

Devido à simetria das equações 41 e 42 em relação a ξ , observa-se,

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \xi} = 0 \quad \text{para } \xi = 0 \quad (43)$$

A fração mássica homogênea inicial $\Psi_{\gamma} = \Psi_{\beta} = 1$ quando $\tau = 0$.

Os autores resolveram as equações utilizando o método das transformadas de Laplace e teorema dos resíduos. A solução final é dada pelas equações 44, 45, 46 e 47:

$$\Psi_{\beta}(\tau, \xi) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1+\alpha) \cos(\lambda_n \xi) e^{-\lambda_n^2 \tau}}{u'(\lambda_n) \alpha \lambda_n^2} \quad (44)$$

$$\Psi_{\gamma}(\tau) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1+\alpha) \sin(\lambda_n) e^{-\lambda_n^2 \tau}}{\alpha u'(\lambda_n) \lambda_n^3} \quad (45)$$

$$\frac{\lambda_n \sin(\lambda_n)}{Bi} - \cos(\lambda_n) - \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n} = 0 \quad (46)$$

$$u'(\lambda_n) = \frac{\cos(\lambda_n)}{Bi} + \frac{\sin(\lambda_n)}{Bi \lambda_n} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^3} \quad (47)$$

Em que λ_n são os autovalores das equações 44 e 45 e seus valores são as raízes da equação 46.

Os autores também apresentaram um modelo adimensional que utiliza valores médios no espaço cuja solução analítica é dada pela equação 48:

$$\langle \Psi \rangle_{\beta}(\tau) = \Psi_{\gamma}(\tau) = e^{-\phi n \left(1 + \frac{1}{\alpha + \phi \frac{\alpha}{Bi_m}} - \frac{\phi}{Bi_m + \phi} \right)} \quad (48)$$

O parâmetro ϕ é um fator adimensional que depende do formato do substrato. No caso estudado que é placa infinita, $\phi = \pi^2/4$.

Para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio, os autores realizaram três ensaios a temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C utilizando pedaços de favas de baunilha (*V. planifolia*) com cerca de 1 cm e como solvente uma mistura de 60% etanol-água. Os modelos matemáticos obtidos foram validados utilizando dados apresentados por RODRÍGUEZ-JIMENES et al. (2013).

A constante de equilíbrio aparente $K_{eq} = 0,86$ foi obtida através de uma regressão linear dos valores experimentais de x_{β} e x_{γ} apresentados na Figura 4.

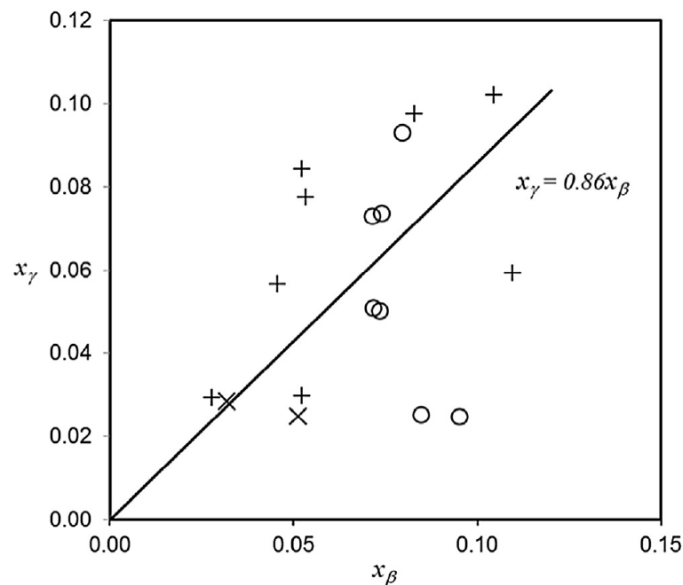


Figura 4 - Curva de equilíbrio das frações mássicas de soluto durante uma extração utilizando solvente 60% etanol-água. Pontos experimentais (o) 30 °C, (x) 40 °C e (+) 50 °C (CASTILLO-SANTOS et al., 2017)

De forma análoga, as difusividades também foram obtidas e constatou-se que seguem a relação de Arrhenius e seus valores estão dispostos na Tabela 1:

Tabela 1- Valores de difusividade efetiva do substrato durante a extração sólido-líquido a 0,1 g/mL (baunilha/solvente) (CASTILLO-SANTOS et al., 2017)

T(°C)	$D_{\beta} \cdot 10^{11} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$
30	1,221
40	1,975
50	2,433

A Tabela 2 é uma transcrição dos resultados obtidos por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) durante seus experimentos de extração de baunilha (*V. planifolia*) e que serão utilizados na simulação computacional.

Tabela 2 - Valores experimentais do processo de extração sólido-líquido de baunilha (CASTILLO-SANTOS et al., 2017)

g/mL	T(°C)	$m_{\beta 0}(\text{g})$	$m_{\gamma 0}(\text{g})$	$m_{\beta e}(\text{g})$	$m_{\gamma e}(\text{g})$	$x_{\gamma e} \cdot 10^2$	α
0,3	30	30,0±0,02	88,2±0,15	84,9±0,13	7,67±0,19	7,67±0,19	2,19
							1,75 ^a
							2,63 ^b
0,4	50	40,1±0,02	48,9±0,34	79,12±1,66	10,0±0,04	10,0±0,04	1,39
							1,11 ^a
							1,67 ^b

Os valores experimentais são médios com desvio padrão de 20 amostras, o índice (^a) indica limite inferior do intervalo de confiança de 80% da constante efetiva de equilíbrio K_{eq} na equação 15 e o índice (^b) é o limite superior.

3 Resultados e Discussões

3.1 Implementação Computacional

Para simular e reproduzir os resultados obtidos por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) e avaliar a influência dos autovalores λ_n foi utilizado o *software* comercial Maple 17®, desenvolvido pela Maplesoft™. O código completo desenvolvido para simulação desse trabalho encontra-se no Apêndice A.

A primeira etapa deste procedimento consiste na construção do gráfico para avaliação do comportamento da fração mássica adimensional pelo tempo adimensional, para tal utilizou-se da equação 45. Na primeira parte do código, definiu-se as equações 45, 46 e 47

$$\begin{aligned} > \text{ulimha}[j] := \frac{\cos(\lambda[n])}{Biot} + \frac{\sin(\lambda[n])}{Biot \cdot \lambda[n]} + \frac{\sin(\lambda[n])}{\lambda[n]} - \frac{\cos(\lambda[n])}{\alpha \cdot \lambda[n]^2} + \frac{\sin(\lambda[n])}{\alpha \cdot \lambda[n]^3} \\ > \text{Eq45} := \Psi[\text{gamma}] = 2 \cdot \text{sum} \left(\frac{((1 + \alpha) \cdot \sin(\text{lambda}[n]) \cdot \exp(-\text{lambda}[n]^2 \cdot \text{tau}))}{(\text{ulimha}[j] \cdot \alpha \cdot \text{lambda}[n]^3)}, n = 1 .. 64 \right) \\ > \text{Eq46} := \frac{(\lambda[n] \cdot \sin(\lambda[n]))}{Biot} - \cos(\lambda[n]) - \frac{\sin(\lambda[n])}{(\alpha \cdot \lambda[n])} = 0 \end{aligned}$$

Após definidas as equações o código foi dividido em quatro seções: a primeira e a segunda seções permitem avaliar a influência de α (1, 2, 6 e 10) sobre Ψ_γ com $Bi \rightarrow \infty$ e $Bi \rightarrow 1$ respectivamente; os perfis de concentração dimensionais do modelo original e os que admitem valores médios são apresentados na seção 3; na seção 4 a convergência da série presente na solução analítica é avaliada considerando números crescentes dos autovalores.

Primeiramente utiliza-se a função *expand* para aplicar os limites de $Bi \rightarrow \infty$ nas equações 46 e 47. Os valores de α são definidos na forma de um vetor com cada elemento aplicável às equações 46 e 47. A função *Analytic* disponível no pacote *RootFinding* é selecionada para a obtenção dos 64 autovalores $\text{lambda}[n]$:

```
> for m from 1 to 4 do AutoV[m] := Analytic(Eq46_1[m], lambda[n], re = 0 .. 200, im = -1 .. 1, digits = 12) od:
```

Os autovalores determinados para $\alpha = 6$ os autovalores são apresentados na sequência:

[1.67025241720, 4.74748090615, 7.87514211435, 11.0107099092, 14.1489458370, 17.2883996717, 20.4285105998, 23.5690162148, 26.7097773868, 29.8507134906, 32.9917745839, 36.1329280814, 39.2741518176, 42.4154301909, 45.5567519012, 48.6981085637, 51.8394938250, 54.9809027840, 58.1223315985, 61.2637772150, 64.4052371740, 67.5467094755, 70.6881924740, 73.8296848035, 76.9711853220, 80.1126930665, 83.2542072185, 86.3957270790, 89.5372520480, 92.6787816050, 95.8203152995, 98.9618527370, 102.103393572, 105.244937501, 108.386484255, 111.528033595, 114.669585309, 117.811139202, 120.952695112, 124.094252881, 127.235812374, 130.377373464, 133.518936039, 136.660499998, 139.802065246, 142.943631698, 146.085199278, 149.226767913, 152.368337539, 155.509908095, 158.651479527, 161.793051782, 164.934624815, 168.076198580, 171.217773040, 174.359348155, 177.500923890, 180.642500214, 183.784077096, 186.925654508, 190.067232425, 193.208810820, 196.350389672, 199.491968958]

As soluções analíticas são implementadas e os resultados obtidos são apresentados na forma de gráficos:

```
> for m from 1 to 4 do Sol2[m] := subs(alpha = a[m], 2
    .sum( ( (1 + alpha) . sin(lambda || m[n] ) . exp( - lambda || m[n]^2 . tau ) ) , n = 1 .. 64 ) )
    od:
> for m from 1 to 4 do H || m := plot( Sol2[m], tau = 0 .. 5, view = [0 .. 5, 0.0001 .. 1], axis_2
    = [mode = log]) od:
```

Os parâmetros coeficiente de transferência de massa $k_{cy} = 1.10^{-4} \text{m.s}^{-1}$ e a difusividade efetiva $D_\gamma = 1,45.10^{-9} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ foram obtidos do trabalho de RODRÍGUEZ-JIMENES et al. (2013) para simulação do modelo dimensional. Como D_β é de magnitude significativamente inferior a D_γ , admite-se que para o valor de $Bi = 162$ é aceitável a hipótese de $Bi \rightarrow \infty$ (CASTILLO-SANTOS et al., 2017).

```
> for m from 1 to 2 do Sol4_ || m := subs(alpha = a2[m], tau = (D_beta || m) . t / l^2 . 3600, m_gamma0 = m_gamma0_ || m, x_gamma0
    = x_gamma0_ || m, m_gamma_e = m_gamma_e_ || m, x_gamma_e = x_gamma_e_ || m, (rhs(Eq45_I[m]) . (m_gamma0 . x_gamma0 - m_gamma_e . x_gamma_e)) + m_gamma_e . x_gamma_e ) od:
> for m from 1 to 2 do Sol5_ || m := subs(alpha = a2[m], tau = (D_beta || m) . t / l^2 . 3600, m_gamma0 = m_gamma0_ || m, x_gamma0
    = x_gamma0_ || m, m_gamma_e = m_gamma_e_ || m, x_gamma_e = x_gamma_e_ || m, (rhs(Eq46a_I[m]) . (m_gamma0 . x_gamma0 - m_gamma_e . x_gamma_e)) + m_gamma_e . x_gamma_e ) od:
```


Os pontos experimentais obtidos por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) são declarados no código na forma de listas, para fins de apresentação simultânea com os dados simulados.

```

> Vec1 := <<2.031, 2.031, 3.754, 3.877, 5.846, 5.969, 7.815, 7.938, 12.000, 12.000, 23.938, 23.938, 48.062,
48.185, 72.185, 73.169, 96.062, 96.185>>(0.0152, 0.0150, 0.0229, 0.0224, 0.0312, 0.0297, 0.3524,
0.0340, 0.0440, 0.0463, 0.0611, 0.0637, 0.0729, 0.0739, 0.0760, 0.0743, 0.0788, 0.0750) :
=
> Vec2 := <<1.883, 1.886, 3.941, 3.945, 5.843, 5.931, 7.832, 7.841, 11.906, 11.912, 23.822, 23.898, 47.979,
49.420, 71.899, 71.900>>(0.037, 0.034, 0.059, 0.055, 0.077, 0.069, 0.088, 0.079, 0.094, 0.088, 0.098,
0.102, 0.101, 0.100, 0.101, 0.100) :
=
> Vec3 := <<1.963, 1.963, 3.926, 4.049, 5.890, 5.890, 8.098, 8.098, 12.025, 12.147, 23.926, 24.049, 48.098,
48.098, 72.025, 73.129, 95.828, 95.951>>(0.015, 0.015, 0.023, 0.023, 0.031, 0.030, 0.034, 0.035, 0.046,
0.044, 0.061, 0.063, 0.073, 0.074, 0.076, 0.074, 0.075, 0.078) :
=
> Vec4 := <<1.811, 1.816, 3.850, 3.858, 5.737, 5.834, 7.737, 7.799, 11.808, 11.876, 23.724, 23.733, 47.855,
49.298, 71.902, 71.905>>(0.037, 0.034, 0.059, 0.055, 0.077, 0.069, 0.079, 0.088, 0.088, 0.094, 0.102,
0.097, 0.100, 0.100, 0.101, 0.100) :
=

```

3.2 – Resultados

A Figura 5 apresenta a influência de α para $Bi = 1$ e $Bi \rightarrow \infty$. Para $Bi \rightarrow \infty$ e para menores valores de α , a transferência de massa ocorre de forma mais rápida, tendo em vista que valores baixos de α representam uma massa de extrato menor em relação ao substrato.

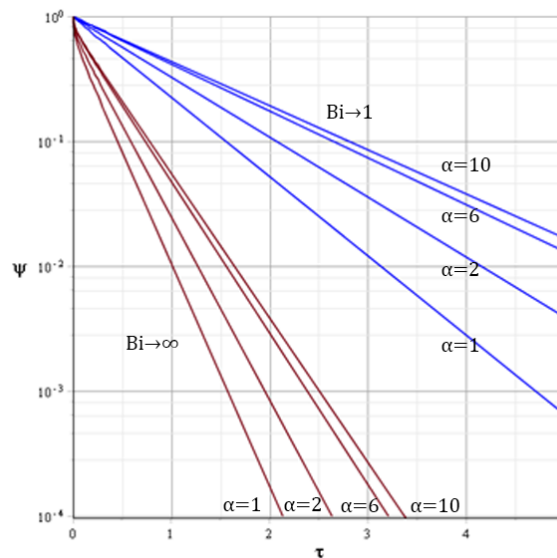


Figura 5 - Influência da relação entre as frações mássicas no extrato/substrato (α) para Biot =1 e Biot infinito

As Figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam os perfis dinâmicos simulados da fração molar no substrato juntamente com os pontos experimentais para as temperaturas de 30 °C e de 50 °C:

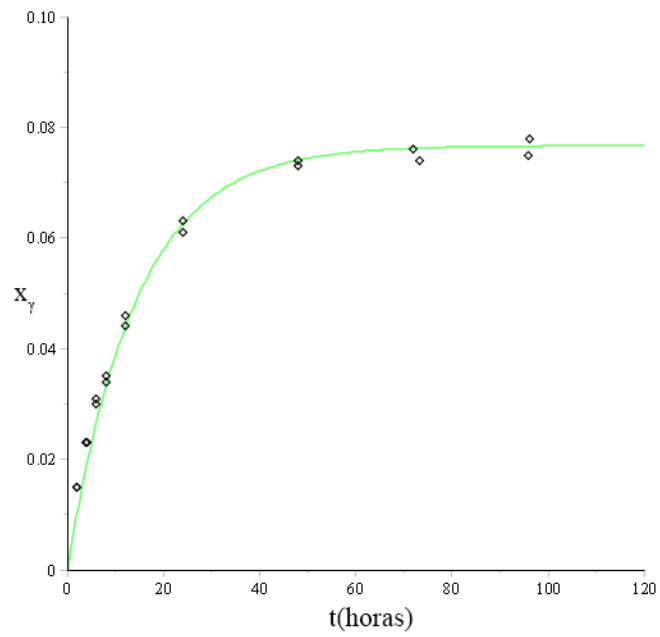


Figura 6 – Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 30°C utilizando de autovalores obtidos na solução analítica.

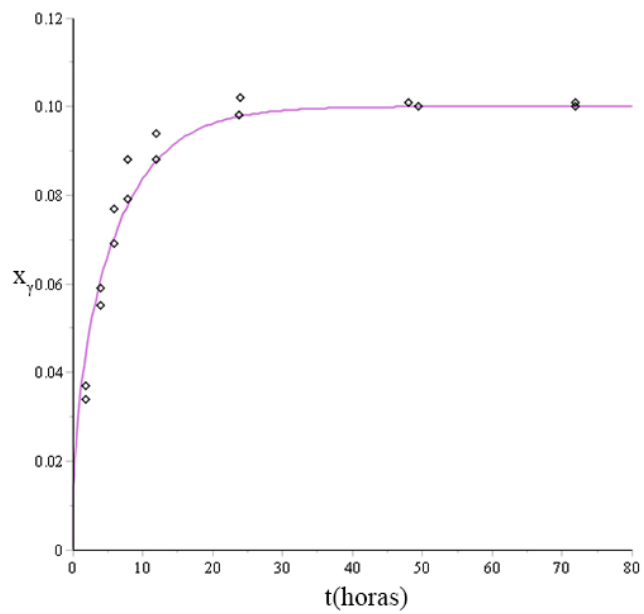


Figura 7 - Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 50°C utilizando de autovalores obtidos na solução analítica.

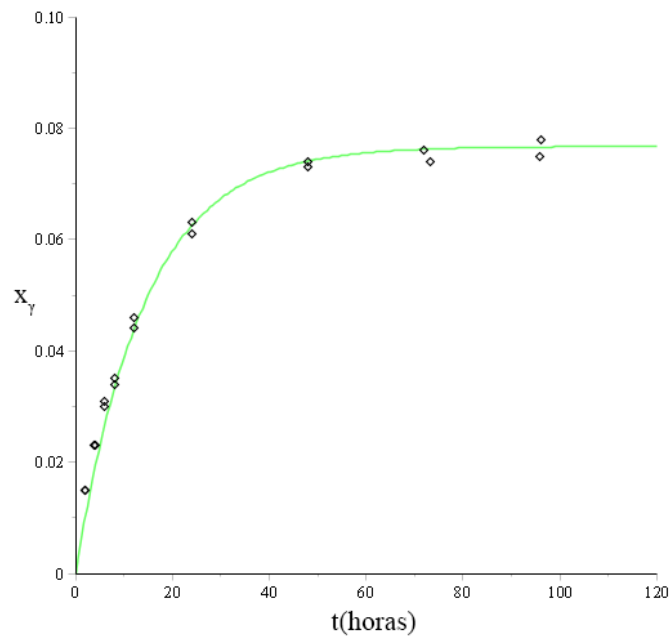


Figura 8 – Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 30°C obtido de valores médios no espaço.

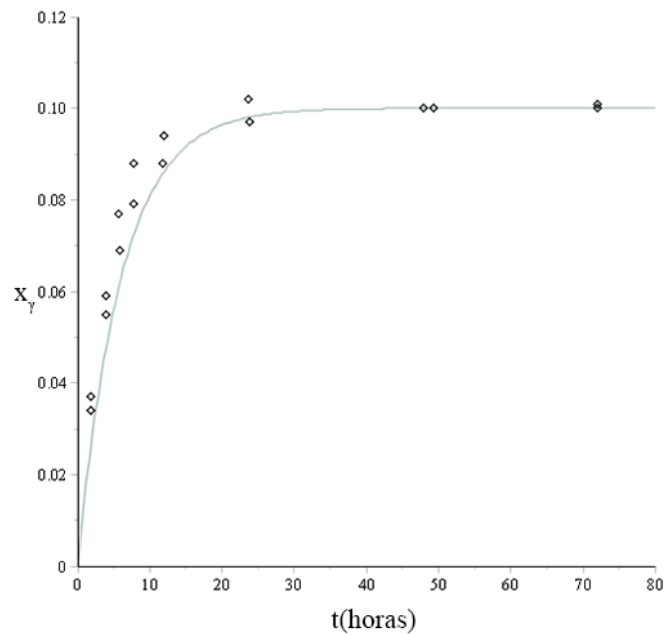


Figura 9 – Variação da fração molar no substrato em relação ao tempo, na temperatura de 50°C obtido de valores médios no espaço.

Na análise das Figuras 6, 7, 8 e 9 é possível observar que o comportamento das curvas simuladas apresenta uma boa descrição do comportamento da fração mássica pelo tempo de operação em relação aos pontos experimentais, observa-se poucos desvios e que para a temperatura de 50°C há um erro maior.

Como o número de autovalores, raízes da Equação 46, é infinito por se tratar de uma função trigonométrica deve-se truncar em um ponto arbitrário para prosseguir na solução do modelo, as soluções anteriores foram truncadas para $n=64$, porém no presente trabalho são realizados ensaios para observação da influência do número de λ_n utilizados na equação 45.

Para este procedimento são realizados os mesmos passos para obtenção das frações molares de forma dimensional, porém são realizadas 100 soluções diferentes, iniciando com n do somatório 1, a primeira solução da Equação 45 recebeu apenas o parâmetro λ_1 , a segunda recebeu λ_1 e λ_2 e assim sucessivamente até a centésima solução receber λ_1 até λ_{100} .

$$\begin{aligned} &> \text{for } f \text{ from } 1 \text{ to } 100 \text{ do Eq45l} \left\| \begin{aligned} &f[m] := \psi_1[\text{gamma}] = 2 \\ &\cdot \text{sum} \left(\frac{\left((1 + \alpha) \cdot \sin(\lambda d \| m[n]) \cdot \exp(-\lambda d \| m[n]^2 \cdot \text{tau}) \right)}{\left(\text{ulinha}_2[m] \cdot \alpha \cdot \lambda d \| m[n]^3 \right)}, n = 1..f \right) \text{od:} \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Com todas as soluções armazenadas em variáveis e dispostas em gráfico, obteve-se as Figuras 10 e 11:

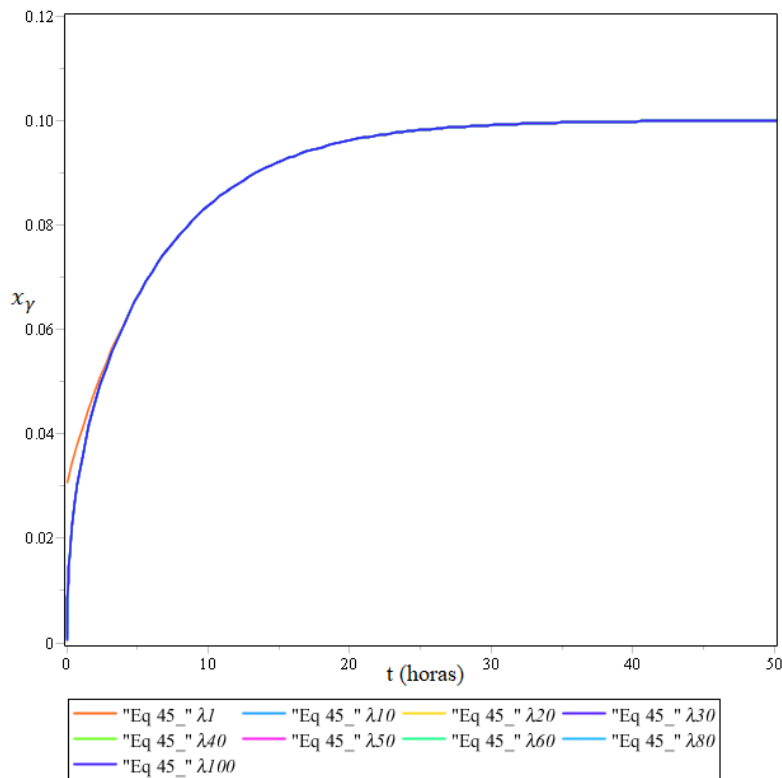


Figura 10 - Frações molares em função do tempo para diferentes autovalores na Equação 45.

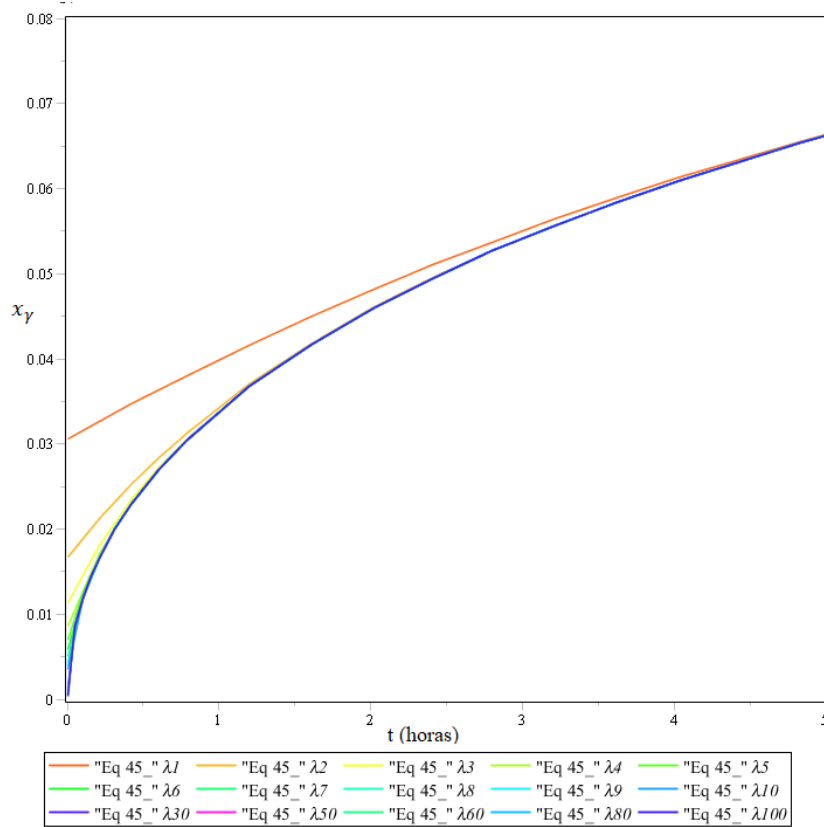


Figura 11 - Aproximação da Figura 10 mostrando a solução para valores pequenos de tempo.

Fez-se a avaliação numérica para o tempo inicial e um tempo com valor no estado estacionário, e os erros relativos a cada adição de λ_n à Equação 45.

O comando a seguir avalia os valores de fração molar no tempo 0 hora e no tempo de 120 horas, para seqüências de autovalores divididos em grupos de 10.

```

for f from 1 to 100 by 10 do PSI_L ||f := evalf(T0_||f) od
    PSI_L1 := 0.03058415467
    PSI_L11 := 0.00316300164
    PSI_L21 := 0.00165852932
    PSI_L31 := 0.00112375900
    PSI_L41 := 0.00084973718
    PSI_L51 := 0.00068314701
    PSI_L61 := 0.00057116717
    PSI_L71 := 0.00049072709
    PSI_L81 := 0.00043014693
    PSI_L91 := 0.00038288015

```

```

for f from 1 to 100 by 10 do PSI_L || f := evalf(TEE_||f) od
    PSI_L1 := 0.09999999998
    PSI_L11 := 0.09999999998
    PSI_L21 := 0.09999999998
    PSI_L31 := 0.09999999998
    PSI_L41 := 0.09999999998
    PSI_L51 := 0.09999999998
    PSI_L61 := 0.09999999998
    PSI_L71 := 0.09999999998
    PSI_L81 := 0.09999999998
    PSI_L91 := 0.09999999998

```

3.3 – Conclusão

As curvas obtidas pela implementação do código desenvolvido neste trabalho apresentam alta fidelidade às curvas apresentadas por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) o que demonstra que a implementação foi bem-sucedida para os casos estudados.

Na análise das curvas obtidas pela simulação conclui-se que o modelo proposto por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) representa uma boa aproximação da realidade apresentando maiores desvios a 50 °C, observados entre 10 h e 20 h de operação. Estes desvios podem ser justificados conforme sugerido por KASSING et al. (2012) que que subdividem o processo em três fases: i) fácil acesso, na qual o componente-chave encontra-se na superfície; ii) acesso médio, em que ocorre uma fase de transição entre o mecanismo de difusão e equilíbrio causando uma diminuição do gradiente e iii) acesso difícil, em que a extração é limitada pela difusão em partes de difícil acesso do substrato. Foi observado, nesta análise, que a fase “ii” representa o desvio observado nos dois trabalhos descritos.

Tendo como referência os estudos citados nesta monografia, é possível concluir que os modelos propostos por CASTILLO-SANTOS et al. (2017) são de fácil implementação, porém demandam maior acesso das relações de equilíbrio e transferência de massa. Já KASSING et al. (2012) e BOTH et al. (2014) propõem modelos mais descritivos do processo e com difícil implementação por não terem solução analítica. São necessárias técnicas mais complexas de simulação e que exigem maior esforço computacional, porém seus modelos puderam descrever com mais detalhes o rendimento e a pureza do componente-chave do extrato (Vanilina) em diversos equipamentos e condições de operação.

BOTH et al. (2014) utilizam de modelos termodinâmicos para obter as relações difusivas e de equilíbrio através das propriedades botânicas do substrato e do solvente, apresentando uma boa possibilidade de contribuição para expansão do modelo de CASTILLO-SANTOS et al. (2017).

Com os resultados da última parte do código implementado e desenvolvido nesta monografia, conforme apresentado nas Figuras 10 e 11, é possível observar que quanto menos autovalores são utilizados na Equação 45, pior a predição da fração molar no tempo inicial. Os resultados começam a convergir a partir do tempo de aproximadamente 5 horas, porém após este período as soluções passam a ser idênticas.

Com os valores obtidos é possível observar então que a partir de aproximadamente 40 autovalores a magnitude da resposta no tempo 0 hora é de 10^{-4} o que é uma boa aproximação do valor teórico que é 0 e no tempo de estado estacionário a resposta da fração molar é idêntica para qualquer conjunto de λ_n . Com isto conclui-se que para predizer os processos de extração sólido-líquido com o modelo de CASTILLO-SANTOS et al. (2017) em estado estacionário, a escolha do número de autovalores é irrelevante e para tempos menores já é necessário utilizar um número acima de 10 para se obter uma resposta confiável.

Considerando que o esforço necessário para implementação e simulação dos modelos é bem menor do que realizar um experimento em laboratório, os modelos validados auxiliam em projetos de plantas e equipamentos diminuindo custos, aumentando rendimentos e prevendo com boa aproximação do comportamento real da planta evitando intercorrências.

Referências Bibliográficas

- BEQUETTE, B. Wayne. Process Dynamics: Modeling, Analysis, and Simulation. 1. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1998. 623 p.
- BOTH, S. et al. Model-based equipment-design for plant based extraction processes – considering botanic and thermodynamic aspects. Comptes Rendus Chimie, Germany, v.17, n. 3, p. 187-196, mar. 2014.
- BART, Hans-Jorgt; PILZ, Stephan. **Industrial Scale Natural Products Extraction**. 1. ed. Germany: Wiley-VCH, 2011. 296 p.
- CASTILLO-SANTOS, K. et al. Analysis of Mass Transfer Equations during Solid-Liquid Extraction and its Application for Vanilla Extraction Kinetics Modeling. Journal of Food Engineering, Mexico, v. 192, p. 36-44, jan. 2012.
- COCERO, M.J; GARCIA, J. Mathematical model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂+saturated alcohol: I. Desorption model. The Journal of Supercritical Fluids, Spain, v. 20, n. 3, p. 229-243, ago. 2001.
- CÓRDOVA-QUIROZ, A. V.; RUIZ-CABRERA, Miguel; GARCÍA-ALVARADO, Miguel Angel. Analytical Solution of Mass Transfer Equation with Interfacial Resistance in Food Drying. Drying Technology, Mexico, v. 14, n. 7-8, p. 1815-1826, jan. 1996.
- GOTO, Motonobu; SATO, Masaki; HIROSE, Tutomu. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. Journal of Chemical Engineering of Japan, Japan, v. 26, n. 4, p. 401-407, jan. 1993.
- KASSING, Markus et al. Combination of Rigorous and Statistical Modeling for Process Development of Plant-Based Extractions Based on Mass Balances and Biological Aspects. Chemical Engineering Technology, Germany, v. 35, n. 1, p. 109-132, jan. 2012.
- MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOT, Peter. Unit Operations of Chemical Engineering. 5. ed. United States of America: McGraw-Hill, 1993. 1130 p.
- RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C. et al. Mass Transfer during Vanilla Pods Solid-Liquid Extraction: Effect of Extraction Method. Food Bioprocess Technology, Mexico, v. 6, n. 10, p. 2640-2650, out. 2013.
- SOVOVÁ, Helena. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. The Journal of Supercritical Fluids, Czech Republic, v. 33, n. 1, p. 35-52, jan. 2005.

Apêndice A– Código Computacional

Simulação da Extração Sólido-Líquido em placa plana (Castillo-Santos et al., 2017)

Definição das Equações

> restart

Equação 47 está inserida na equação 44 e 45 é definida como:

$$\begin{aligned} > \text{ulinha}[j] &:= \frac{\cos(\lambda[n])}{Biot} + \frac{\sin(\lambda[n])}{Biot \cdot \lambda[n]} + \frac{\sin(\lambda[n])}{\lambda[n]} - \frac{\cos(\lambda[n])}{\alpha \cdot \lambda[n]^2} + \frac{\sin(\lambda[n])}{\alpha \cdot \lambda[n]^3} \\ \text{ulinha}_j &:= \frac{\cos(\lambda_n)}{Biot} + \frac{\sin(\lambda_n)}{Biot \lambda_n} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^3} \end{aligned} \quad (1.1.1)$$

Através da equação 46 é possível obter os autovalores λ_n

$$\begin{aligned} > \text{Eq46} &:= \frac{(\lambda[n] \cdot \sin(\lambda[n]))}{Biot} - \cos(\lambda[n]) - \frac{\sin(\lambda[n])}{(\alpha \cdot \lambda[n])} = 0 \\ \text{Eq46} &:= \frac{\lambda_n \sin(\lambda_n)}{Biot} - \cos(\lambda_n) - \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n} = 0 \end{aligned} \quad (1.1.2)$$

As equações 44 e 45 são os modelos propostos para obtenção dos valores de fração mássica adimensionalizados em função do tempo adimensional.

$$\text{Eq44} = \psi[\text{beta}] = 2 \cdot \text{sum} \left(\frac{((1 + \alpha) \cdot \cos(\text{lambd}a[n] \cdot \xi) \cdot \exp(-\text{lambd}a[n]^2 \cdot \text{tau}))}{(\text{ulinha}[j] \cdot \alpha \cdot \text{lambd}a[n]^2)}, n=1 \dots 64 \right)$$

$$> \text{Eq45} := \psi[\text{gamma}] = 2 \cdot \text{sum} \left(\frac{((1 + \alpha) \cdot \sin(\text{lambd}a[n]) \cdot \exp(-\text{lambd}a[n]^2 \cdot \text{tau}))}{(\text{ulinha}[j] \cdot \alpha \cdot \text{lambd}a[n]^3)}, n=1 \dots 64 \right):$$

As seções de simulação são divididas para Biot tendendo a infinito e Biot tendendo a 1 depois simula-se a equação 45 de forma dimensional utilizando os parâmetros experimentais.

Procedimento de cálculo para Biot $\rightarrow \infty$

É, primeiramente, feito o cálculo dos 64 primeiros autovalores λ_n através da equação 46, em laços de 1 a 4 para diferentes valores de α .

Primeiro passo é aplicar limite com Biot tendendo a infinito.

$$> \text{Eq46}_I[j] := \text{expand} \left(\lim_{Biot \rightarrow \infty} \text{Eq46} \right)$$

$$Eq46_I_j := -\cos(\lambda_n) - \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n} = 0 \quad (1.2.1)$$

u' também é simplificado com Biot tendendo a infinito.

> *ulinha_I[j] := expand(lim_{Biot → ∞} ulinha[j])*

$$ulinha_I_j := \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^3} \quad (1.2.2)$$

Valores de α que serão utilizados.

> *a := [1, 2, 6, 10]*

$$a := [1, 2, 6, 10] \quad (1.2.3)$$

Laços para substituir os valores de α em u' e na equação 46.

> **for m from 1 to 4 do** *ulinha_I[m] := subs(alpha = a[m], ulinha_I[j])* **od:**

> **for m from 1 to 4 do** *Eq46_1[m] := subs(alpha = a[m], Eq46_1[j])* **od:**

É empregado um pacote computacional de funções que listam as raízes de uma função.

> *with(RootFinding) :*

Laço para encontrar as raízes da equação 46 utilizando a função *Analytic*, ou seja, os autovalores para cada α

> **for m from 1 to 4 do** *AutoV||m := Analytic(Eq46_I[m], λ[n], re = 0..200, im = -1..1, digits = 12)* **od:**

Teste para quantificar quantos autovalores foram encontrados dentro do limite estipulado pela função *Analytic*

> *nops([AutoV])*

$$64 \quad (1.2.4)$$

Ordenando os autovalores em ordem crescente e é feito um teste para verificar se o procedimento foi realizado corretamente

> **for m from 1 to 4 do** *AutoV||m := sort([AutoV||m])* **od:**

> *AutoV3*

$$[1.67025241720, 4.74748090615, 7.87514211435, 11.0107099092, 14.1489458370, \quad (1.2.5)$$

$$17.2883996717, 20.4285105998, 23.5690162148, 26.7097773868, 29.8507134906,$$

$$32.9917745839, 36.1329280814, 39.2741518176, 42.4154301909, 45.5567519012,$$

$$48.6981085637, 51.8394938250, 54.9809027840, 58.1223315985, 61.2637772150,$$

$$64.4052371740, 67.5467094755, 70.6881924740, 73.8296848035, 76.9711853220,$$

$$80.1126930665, 83.2542072185, 86.3957270790, 89.5372520480, 92.6787816050,$$

$$95.8203152995, 98.9618527370, 102.103393572, 105.244937501, 108.386484255,$$

$$111.528033595, 114.669585309, 117.811139202, 120.952695112, 124.094252881,$$

$$127.235812374, 130.377373464, 133.518936039, 136.660499998, 139.802065246,$$

$$142.943631698, 146.085199278, 149.226767913, 152.368337539, 155.509908095,$$

$$158.651479527, 161.793051782, 164.934624815, 168.076198580, 171.217773040,$$

174.359348155, 177.500923890, 180.642500214, 183.784077096, 186.925654508,
190.067232425, 193.208810820, 196.350389672, 199.491968958]

Definindo λ como um vetor e substituindo os autovalores encontrados numa lista de lambdas para cada α , em seguida é aplicado um teste para verificar se está correto

```
> for m from 1 to 4 do lambda || m[k] od:
> for m from 1 to 4 do assign( (seq( lambda || m[k], k = 1 ..64) ) = (op( AutoV || m ) ) ) od
> seq( lambda || kI, kI = 1 ..64 )
1.83659720315, 4.81584231785, 7.91705268465, 11.0408298180, 14.1724320748,      (1.2.6)
17.3076405374, 20.4448034666, 23.5831433103, 26.7222463742, 29.8618724038,
33.0018723591, 36.1421488970, 39.2826357528, 42.4232862577, 45.5640665962,
48.7049516667, 51.8459224450, 54.9869642515, 58.1280655760, 61.2692172690,
64.4104119630, 67.5516436615, 70.6929074330, 73.8341991855, 76.9755154935,
80.1168534695, 83.2582106615, 86.3995849740, 89.5409746050, 92.6823779975,
95.8237937980, 98.9652208250, 102.106658042, 105.248104539, 108.389559507,
111.531022231, 114.672492072, 117.813968463, 120.955450893, 124.096938903,
127.238432080, 130.379930051, 133.521432477, 136.662939051, 139.804449494,
142.945963550, 146.087480985, 149.229001588, 152.370525162, 155.512051527,
158.653580516, 161.795111978, 164.936645771, 168.078181764, 171.219719837,
174.361259876, 177.502801777, 180.644345444, 183.785890785, 186.927437717,
190.068986160, 193.210536041, 196.352087290, 199.493639843
```

Substituindo os λ na equação 44 e plotando seu resultado

```
> for m from 1 to 4 do ulinha_I[m] := subs( lambda[n] = lambda || m[n], ulinha_I[m] ) od:
```

```
> for m from 1 to 4 do Soll_I[m] := subs( alpha = a[m], xi = 0, 2
    .sum( ( (1 + alpha) .cos( lambda || m[n] .xi ) .exp( -lambda || m[n]^2 .tau ) ), n = 1
    .64 ) ) od:
```

```
> for m from 1 to 4 do Soll_2[m] := subs( alpha = a[m], xi = 0.5, 2
    .sum( ( (1 + alpha) .cos( lambda || m[n] .xi ) .exp( -lambda || m[n]^2 .tau ) ), n = 1
    .64 ) ) od:
```

```
> for m from 1 to 4 do Soll_3[m] := subs( alpha = a[m], xi = 0.7, 2
    .sum( ( (1 + alpha) .cos( lambda || m[n] .xi ) .exp( -lambda || m[n]^2 .tau ) ), n = 1
    .64 ) ) od:
```

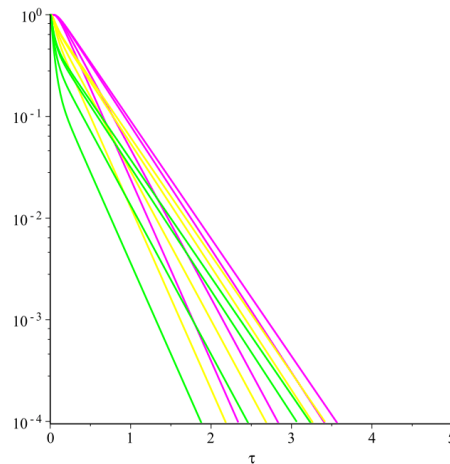
```
..64)) od:
```

```
> with(plots):
```

```
> for m from 1 to 4 do G_1||m := plot(Sol1_1[m], tau=0..5, view=[0..5, 0.0001..1],
  color=magenta, axis_2=[mode=log]); G_2||m := plot(Sol1_2[m], tau=0..5, view
  =[0..5, 0.0001..1], color=yellow, axis_2=[mode=log]); G_3||m
  := plot(Sol1_3[m], tau=0..5, view=[0..5, 0.0001..1], color=green, axis_2=[mode
  =log]) od:
```

Tem-se o gráfico de $\psi[\beta]$ para diferentes valores de α

```
> display(seq(G_1||j, j=1..4), seq(G_2||j, j=1..4), seq(G_3||j, j=1..4))
```



Substituindo na Equação 45 e plotando os resultados

```
> for m from 1 to 4 do Sol2[m] := subs(alpha=a[m], 2
  .sum( ( (1+alpha)·sin(lambda||m[n])·exp(-lambda||m[n]^2·tau) ) /
  (ulinha_1[m]·alpha·lambda||m[n]^3), n=1..64 ))
```

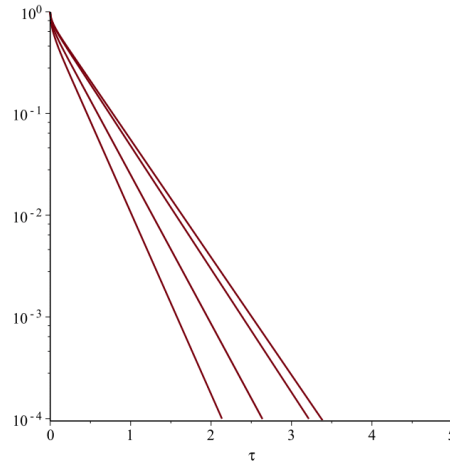
```
od:
```

```
> for m from 1 to 4 do H||m := plot(Sol2[m], tau=0..5, view=[0..5, 0.0001..1], axis_2
```

= [mode = log] od:

Tem-se o gráfico de $\psi[\gamma]$ para diferentes valores de α

> display(seq(H||j,j=1..4))



▼ Procedimento de cálculo para Biot → 1

O mesmo procedimento feito para Biot tendendo a infinito é feito porém para Biot tendendo a 1

> Eq46_I[j] := expand(lim_{Biot → 1} Eq46)

$$Eq46_I_j := \lambda_n \sin(\lambda_n) - \cos(\lambda_n) - \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n} = 0 \quad (1.3.1)$$

> ulinha_I[j] := expand(lim_{Biot → 1} ulinha[j])

$$ulinha_I_j := \cos(\lambda_n) + \frac{2 \sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^3} \quad (1.3.2)$$

> a := [1, 2, 6, 10]

```

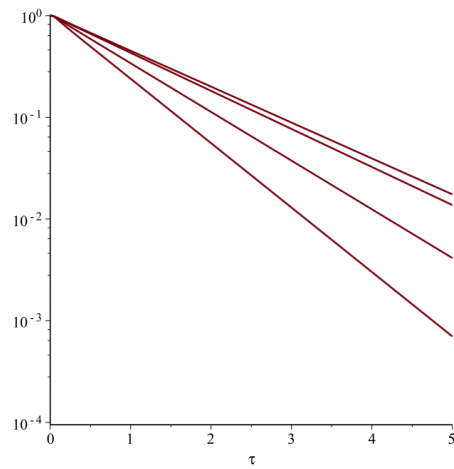
a := [1, 2, 6, 10] (1.3.3)
> for m from 1 to 4 do ulinha_I[m] := subs(alpha=a[m], ulinha_I[j]) od:
> for m from 1 to 4 do Eq46_1[m] := subs(alpha=a[m], Eq46_1[j]) od
Eq46_I1 := λn sin(λn) - cos(λn) -  $\frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} = 0$ 
Eq46_I2 := λn sin(λn) - cos(λn) -  $\frac{1}{2} \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} = 0$ 
Eq46_I3 := λn sin(λn) - cos(λn) -  $\frac{1}{6} \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} = 0$ 
Eq46_I4 := λn sin(λn) - cos(λn) -  $\frac{1}{10} \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} = 0$  (1.3.4)
> with(RootFinding) :
> for m from 1 to 4 do AutoV||m := Analytic(Eq46_I[m], λ[n], re=0..200, im=-1..1,
digits = 12) od:
> nops([AutoV])
64 (1.3.5)
> for m from 1 to 4 do AutoV||m := sort([AutoV||m]) od:
> AutoV4
[0.901694898055, 3.42775693051, 6.43765658250, 9.52944759560, 12.6453360982, (1.3.6)
15.7713101732, 18.9024246849, 22.0365060364, 25.1724525773, 28.3096472516,
31.4477178468, 34.5864266285, 37.7256146878, 40.8651717942, 44.0050190932,
47.1450986903, 50.2853671235, 53.4257911325, 56.5663448320, 59.7070077750,
62.8477635970, 65.9885990465, 69.1295032765, 72.2704673250, 75.4114837220,
78.5525461905, 81.6936494190, 84.8347888820, 87.9759606995, 91.1171615265,
94.2583884645, 97.3996389875, 100.540910885, 103.682202216, 106.823511266,
109.964836516, 113.106176618, 116.247530368, 119.388896688, 122.530274612,
125.671663269, 128.813061876, 131.954469721, 135.095886160, 138.237310607,
141.378742528, 144.520181437, 147.661626887, 150.803078469, 153.944535808,
157.085998559, 160.227466404, 163.368939048, 166.510416220, 169.651897670,
172.793383161, 175.934872480, 179.076365424, 182.217861806, 185.359361451,
188.500864196, 191.642369889, 194.783878386, 197.925389555]
> for m from 1 to 4 do λb||m[k] := λb||m[k] od:
> for m from 1 to 4 do assign((seq(λb||m[k], k=1..64)) = (op(AutoV||m))) od
> seq(λbI[kI], kI = 1..64)
1.20779265515, 3.44823798335, 6.44095444790, 9.53047715620, 12.6457786662, (1.3.7)
15.7715387629, 18.9025576050, 22.0365899836, 25.1725089212, 28.3096868748,
31.4477467588, 34.5864483654, 37.7256314395, 40.8651849752, 44.0050296500,
47.1451072756, 50.2853741990, 53.4257970325, 56.5663498030, 59.7070120020,
62.8477672220, 65.9886021780, 69.1295060000, 72.2704697090, 75.4114858200,

```

```

78.5525480470, 81.6936510695, 84.8347903555, 87.9759620210, 91.1171627160,
94.2583895390, 97.3996399610, 100.540911771, 103.682203023, 106.823512004,
109.964837193, 113.106177240, 116.247530940, 119.388897216, 122.530275101,
125.671663723, 128.813062297, 131.954470112, 135.095886525, 138.237310947,
141.378742848, 144.520181735, 147.661627166, 150.803078731, 153.944536054,
157.085998791, 160.227466622, 163.368939254, 166.510416414, 169.651897854,
172.793383335, 175.934872645, 179.076365581, 182.217861955, 185.359361592,
188.500864330, 191.642370016, 194.783878508, 197.925389671
> for m from 1 to 4 do ulinha_I[m] := subs( lambda[n] = lambda || m[n], ulinha_I[m] ) od:
> for m from 1 to 4 do Sol3[m] := subs( alpha = a[m], xi = 0.5, 2
    .sum( ( (1 + alpha) * cos(lambda || m[n] * xi) * exp(-lambda || m[n]^2 * tau) ) /
          ( ulinha_I[m] * alpha * lambda || m[n]^2 ) , n = 1 .. 64 ) ) od:
> with(plots) :
> for m from 1 to 4 do M||m := plot(Sol3[m], tau = 0 .. 5, view = [0 .. 5, 0.0001 .. 1], axis2
    = [mode = log]) od:
> display(seq(M||j, j = 1 .. 4))

```



```

> for m from 1 to 4 do Sol4[m] := subs(alpha = a[m], 2
    ·sum( ( (1 + alpha) · sin(λb || m[n] ) · exp(-λb || m[n]2 · tau) ) , n = 1 .. 64 ) ) od:
> for m from 1 to 4 do N || m := plot(Sol4[m], tau = 0 .. 5, view = [0 .. 5, 0.0001 .. 1], axis_2
    = [mode = log], color = blue, gridlines = true, labels = [τ, ψ], labelfont
    = ["HELVETICA", 14]) od:

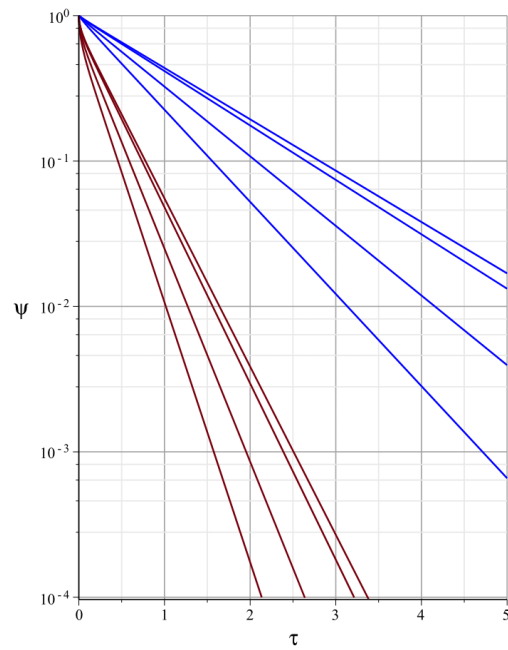
```

Plotando em conjunto os resultados da equação 45

```

> display(seq(N || j, j = 1 .. 4), seq(H || j, j = 1 .. 4))

```

▼ **Simulação da Equação 45 para x_γ**

> $Eq46_I[j] := \text{expand}(\lim_{Biot \rightarrow \infty} Eq46)$

$$Eq46_I_j := -\cos(\lambda_n) - \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n} = 0$$

(1.4.1)

$$\begin{aligned}
 &> \text{ulinha_2}[j] := \text{expand}\left(\lim_{\text{Biot} \rightarrow \infty} \text{ulinha}[j]\right) \\
 &\text{ulinha_2}_j := \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^3}
 \end{aligned} \tag{1.4.2}$$

Definindo os parâmetros de entrada do modelo listados na tabela 2 da monografia, nomenclatura dos dados para 30°C (_1) e 50°C (_2)

$$\begin{aligned}
 &> D\beta_1 := 1.221 \cdot 10^{-11}; D\beta_2 := 2.433 \cdot 10^{-11}; a_1 := 2.19; a_2 := 1.39; l := 1.5 \cdot 10^{-3}; \phi \\
 &\quad := \frac{\pi^2}{4}; \text{ene} := 1 \\
 &\quad D\beta_1 := 1.221000000 \cdot 10^{-11} \\
 &\quad D\beta_2 := 2.433000000 \cdot 10^{-11} \\
 &\quad a_1 := 2.19 \\
 &\quad a_2 := 1.39 \\
 &\quad l := 0.001500000000 \\
 &\quad \phi := \frac{1}{4} \pi^2 \\
 &\quad \text{ene} := 1
 \end{aligned} \tag{1.4.3}$$

$$\begin{aligned}
 &> m\gamma\theta_1 := 88.2; m\gamma\theta_2 := 87.9; m\gamma e_1 := 84.9; m\gamma e_2 := 79.12; x\gamma e_1 := 7.67 \cdot 10^{-2}; x\gamma e_2 \\
 &\quad := 10 \cdot 10^{-2}; x\gamma\theta_1 := 0; x\gamma\theta_2 := 0 \\
 &\quad m\gamma\theta_1 := 88.2 \\
 &\quad m\gamma\theta_2 := 87.9 \\
 &\quad m\gamma e_1 := 84.9 \\
 &\quad m\gamma e_2 := 79.12 \\
 &\quad x\gamma e_1 := 0.07670000000 \\
 &\quad x\gamma e_2 := \frac{1}{10} \\
 &\quad x\gamma\theta_1 := 0 \\
 &\quad x\gamma\theta_2 := 0
 \end{aligned} \tag{1.4.4}$$

Definindo α para as temperaturas 30°C e 50°C respectivamente

$$\begin{aligned}
 &> a2 := [a_1, a_2] \\
 &\quad a2 := [2.19, 1.39]
 \end{aligned} \tag{1.4.5}$$

Laços para substituir os valores de α em u' e na equação 46.

```

> for m from 1 to 2 do ulinha_2[m] := subs(alpha = a2[m], ulinha_2[j]) od:
> for m from 1 to 2 do Eq46_1[m] := subs(alpha = a2[m], Eq46_1[j]) od:

```

Laço para encontrar os autovalores para cada α

```

> for m from 1 to 2 do AutoV[m] := Analytic(Eq46_1[m], lambda[n], re = 0 .. 200, im = -1 .. 1,
  digits = 12) od:
> nops([AutoVI])

```

Ordenando os autovalores em ordem crescente e é feito um teste para verificar se o procedimento está correto

```
> for m from 1 to 2 do AutoV||m := sort([AutoV||m]) od
AutoV1 := [1.81700243714, 4.80709381854, 7.91163281910, 11.0369228367,
14.1693816873, 17.3051399117, 20.4426851798, 23.5813061682, 26.7206246024,
29.8604208649, 33.0005587456, 36.1409492937, 39.2815319640, 42.4222641191,
45.5631148665, 48.7040612754, 51.8450859680, 54.9861755345, 58.1273194615,
61.2685093915, 64.4097385960, 67.5510015975, 70.6922938915, 73.8336117405,
76.9749520160, 80.1163120810, 83.2576896955, 86.3990829460, 89.5404901865,
92.6819099955, 95.8233411360, 98.9647825300, 102.106233230, 105.247692405,
108.389159316, 111.530633311, 114.672113806, 117.813600282, 120.955092274,
124.096589361, 127.238091168, 130.379597352, 133.521107606, 136.662621647,
139.804139221, 142.945660095, 146.087184056, 149.228710910, 152.370240476,
155.511772591, 158.653307104, 161.794843875, 164.936382774, 168.077923682,
171.219466490, 174.361011094, 177.502557398, 180.644105314, 183.785654760,
186.927205658, 190.068757937, 193.210311527, 196.351866369, 199.493422402]
```

```
AutoV2 := [1.92794881110, 4.85937022653, 7.94429393260, 11.0605271103,
14.1878306985, 17.3202722880, 20.4555079654, 23.5924293248, 26.7304451070,
29.8692113735, 33.0085145303, 36.1482149636, 39.2882175794, 42.4284553771,
45.5688797922, 48.7094547656, 51.8501529630, 54.9909532880, 58.1318391985,
61.2727975410, 64.4138177250, 67.5548911295, 70.6960106635, 73.8371704425,
76.9783655415, 80.1195918075, 83.2608457145, 86.4021242485, 89.5434248185,
92.6847451840, 95.8260833990, 98.9674377645, 102.108806790, 105.250189163,
108.391583724, 111.532989443, 114.674405401, 117.815830782, 120.957264850,
124.098706947, 127.240156478, 130.381612905, 133.523075741, 136.664544546,
139.806018915, 142.947498484, 146.088982916, 149.230471903, 152.371965166,
155.513462443, 158.654963497, 161.796468109, 164.937976074, 168.079487205,
171.221001326, 174.362518278, 177.504037908, 180.645560082, 183.787084660,
186.928611528, 190.070140571, 193.211671683, 196.353204763, 199.494739720]
```

Definindo λ como um vetor e substituindo os autovalores encontrados numa lista de λ para cada α

```
> for m from 1 to 2 do  $\lambda_c || m[k]$  od:
> for m from 1 to 2 do assign( ( seq(  $\lambda_c || m[k]$ , k = 1 ..64 ) ) = ( op( AutoV || m ) ) ) od
> for m from 1 to 2 do ulinha_2[m] := subs( lambda[n] =  $\lambda_c || m[n]$ , ulinha_2[j] ) od:
> for m from 1 to 2 do Eq45_I[m] :=  $\psi_I[\text{gamma}] = 2$ 
·sum(  $\frac{((1 + \alpha) \cdot \sin(\lambda_c || m[n]) \cdot \exp(-\lambda_c || m[n]^2 \cdot \text{tau}))}{(\text{ulinha}_2[m] \cdot \alpha \cdot \lambda_c || m[n]^3)}$ , n = 1 ..64 ) od:
> for m from 1 to 2 do Eq46a_I[m] :=  $\psi_2[\text{gamma}] = \exp(-\phi \cdot \text{ene} \cdot (1 + \frac{1}{\alpha}) \cdot \text{tau})$ 
od:
```

```

> for m from 1 to 2 do Sol4_ || m := subs(alpha = a2[m], tau =  $\frac{(D\beta_{-||m}) \cdot t}{l^2} \cdot 3600, m\gamma\theta$ 
= m\gamma\theta_ || m, x\gamma\theta = x\gamma\theta_ || m, m\gamma e = m\gamma e_ || m, x\gamma e = x\gamma e_ || m,
 $\frac{(rhs(Eq45\_I[m]) \cdot (m\gamma\theta \cdot x\gamma\theta - m\gamma e \cdot x\gamma e)) + m\gamma e \cdot x\gamma e}{m\gamma e}$ ) od:

```

```

> for m from 1 to 2 do Sol5_ || m := subs(alpha = a2[m], tau =  $\frac{(D\beta_{-||m}) \cdot t}{l^2} \cdot 3600, m\gamma\theta$ 
= m\gamma\theta_ || m, x\gamma\theta = x\gamma\theta_ || m, m\gamma e = m\gamma e_ || m, x\gamma e = x\gamma e_ || m,
 $\frac{(rhs(Eq46a\_I[m]) \cdot (m\gamma\theta \cdot x\gamma\theta - m\gamma e \cdot x\gamma e)) + m\gamma e \cdot x\gamma e}{m\gamma e}$ ) od:

```

Vec são os vetores dos pontos experimentais

```

> Vec1 := <<(2.031, 2.031, 3.754, 3.877, 5.846, 5.969, 7.815, 7.938, 12.000, 12.000, 23.938,
23.938, 48.062, 48.185, 72.185, 73.169, 96.062, 96.185)|(0.0152, 0.0150, 0.0229,
0.0224, 0.0312, 0.0297, 0.3524, 0.0340, 0.0440, 0.0463, 0.0611, 0.0637, 0.0729,
0.0739, 0.0760, 0.0743, 0.0788, 0.0750)>>:
> Vec2 := <<(1.883, 1.886, 3.941, 3.945, 5.843, 5.931, 7.832, 7.841, 11.906, 11.912, 23.822,
23.898, 47.979, 49.420, 71.899, 71.900)|(0.037, 0.034, 0.059, 0.055, 0.077, 0.069,
0.088, 0.079, 0.094, 0.088, 0.098, 0.102, 0.101, 0.100, 0.101, 0.100)>>:
> Vec3 := <<(1.963, 1.963, 3.926, 4.049, 5.890, 5.890, 8.098, 8.098, 12.025, 12.147, 23.926,
24.049, 48.098, 48.098, 72.025, 73.129, 95.828, 95.951)|(0.015, 0.015, 0.023, 0.023,
0.031, 0.030, 0.034, 0.035, 0.046, 0.044, 0.061, 0.063, 0.073, 0.074, 0.076, 0.074,
0.075, 0.078)>>:
> Vec4 := <<(1.811, 1.816, 3.850, 3.858, 5.737, 5.834, 7.737, 7.799, 11.808, 11.876, 23.724,
23.733, 47.855, 49.298, 71.902, 71.905)|(0.037, 0.034, 0.059, 0.055, 0.077, 0.069,
0.079, 0.088, 0.088, 0.094, 0.102, 0.097, 0.100, 0.100, 0.101, 0.100)>>:

```

Plotagem dos pontos experimentais

```

> for m from 1 to 2 do OE || m := plot(Vec || m, view = [0 .. (160 - 40 m), 0 .. 0.10], color
= black, style = point) od
OE1 := PLOT(...)
OE2 := PLOT(...) (1.4.8)

```

```

> for m from 1 to 2 do PE || m := plot(Vec || (m + 2), view = [0 .. (160 - 40 m), 0 .. 0.10],
color = black, style = point) od
PE1 := PLOT(...)
PE2 := PLOT(...) (1.4.9)

```

Plotagem dos modelos

```

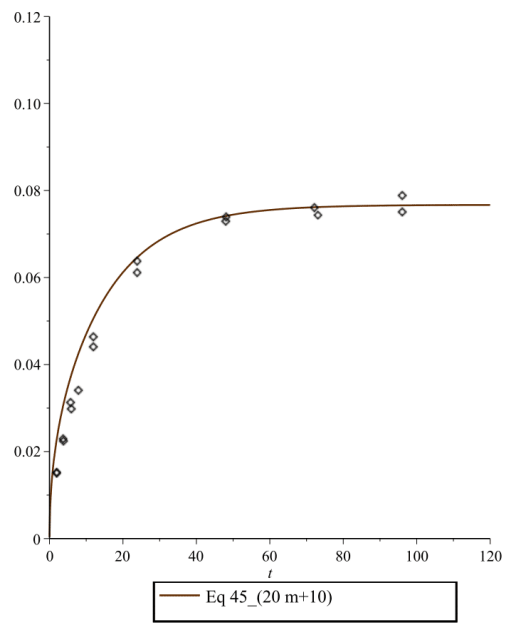
> for m from 1 to 2 do OA || m := plot(Sol4_ || m, t = 0 .. (160 - 40 m), view = [0 .. (160 - 40
· m), 0 .. 0.12], color = ColorTools :- Color( $\left[\frac{rand()}{10^{12}}, \frac{rand()}{10^{12}}, \frac{rand()}{10^{12}}\right]$ ), legend

```

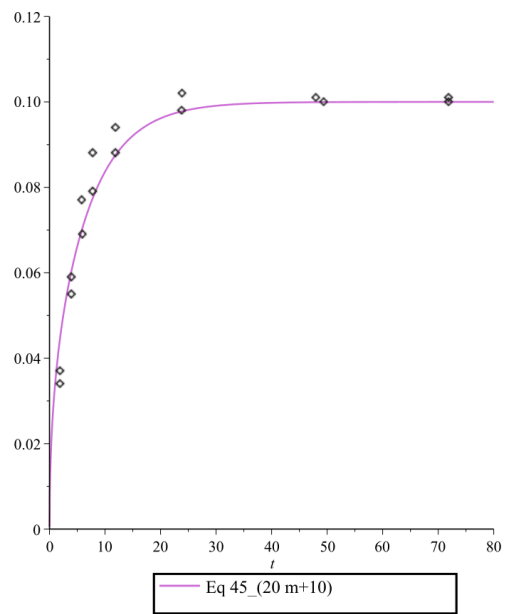
```

= [typeset("Eq 45_(20 m + 10)")]od
      OAI := PLOT(...)
      OA2 := PLOT(...)
(1.4.10)
> for m from 1 to 2 do PA || m := plot(Sol5_ || m, t = 0 .. (160 - 40 m), view = [0 .. (160
- 40 m), 0 .. 0.12], color = ColorTools :- Color([ rand()/10^12, rand()/10^12, rand()/10^12 ]),
legend = [typeset("Eq 48" || _ (20 m + 10)])od
      PA1 := PLOT(...)
      PA2 := PLOT(...)
(1.4.11)
> display(OAI, OE1)

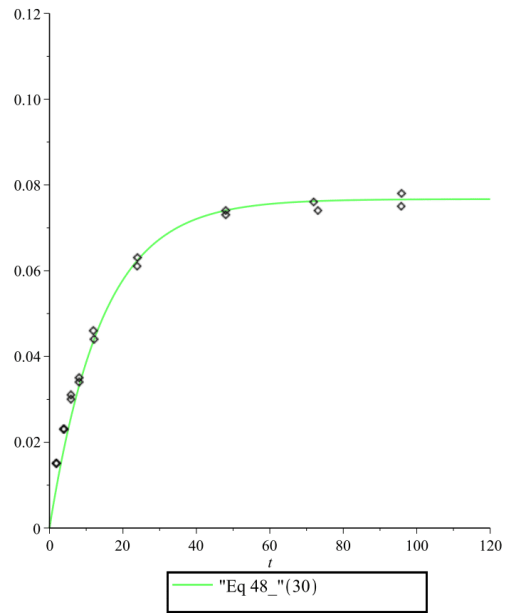
```



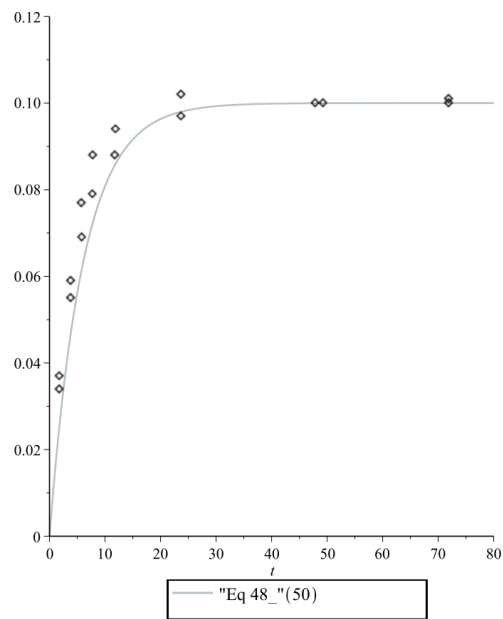
```
> display(OA2, OE2)
```



```
> display(PA1, PE1)
```



```
> display(PA2, PE2)
```

▼ Teste da Influência dos número de Autovalores Considerados

```
> Eq46_I[j] := expand( lim_{Biot -> inf} Eq46)
```

$$Eq46_I_j := -\cos(\lambda_n) - \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \hat{\lambda}_n} = 0$$

(1.5.1)

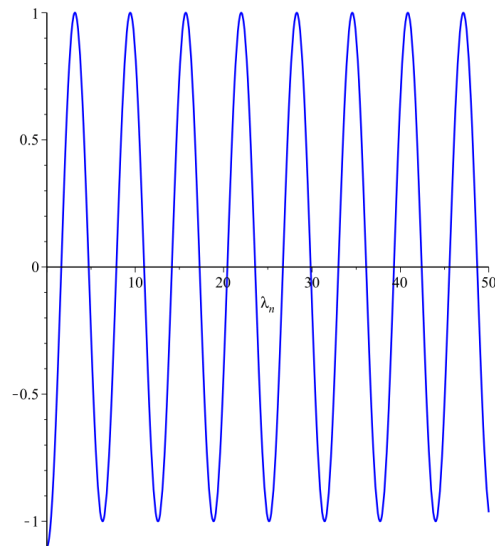
```
> P46 := subs(alpha = 10, Eq46_I[j])
```

$$P46 := -\cos(\lambda_n) - \frac{1}{10} \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} = 0 \quad (1.5.2)$$

> Plot46 := plot(lhs(P46), $\lambda_n = 0..50$, color = blue)

Plot46 := PLOT(...) (1.5.3)

> display(Plot46)



> ulinha_3[j] := expand($\lim_{Biot \rightarrow \infty} ulinha[j]$)

$$ulinha_3 := \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha \lambda_n^3} \quad (1.5.4)$$

Definindo os parâmetros de entrada do modelo listados na tabela 2 da monografia, nomenclatura dos dados para 30°C (_1) e 50°C (_2)

```

> Dβ_1 := 1.221·10-11; Dβ_2 := 2.433·10-11; a_1 := 2.19; a_2 := 1.39; l := 1.5·10-3; φ
   :=  $\frac{\pi^2}{4}$ ; ene := 1

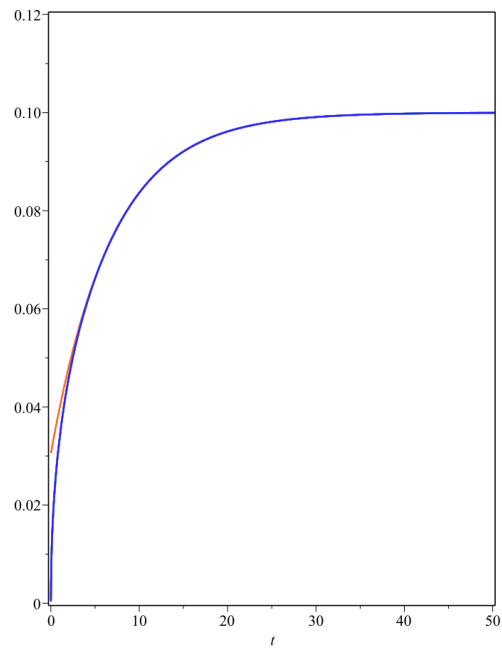
      Dβ_1 := 1.221000000 10-11
      Dβ_2 := 2.433000000 10-11
      a_1 := 2.19
      a_2 := 1.39
      l := 0.001500000000
      φ :=  $\frac{1}{4} \pi^2$ 
      ene := 1
(1.5.5)
> mγ0_1 := 88.2; mγ0_2 := 87.9; mγe_1 := 84.9; mγe_2 := 79.12; xγe_1 := 7.67·10-2; xγe_2
   := 10·10-2; xγ0_1 := 0; xγ0_2 := 0
      mγ0_1 := 88.2
      mγ0_2 := 87.9
      mγe_1 := 84.9
      mγe_2 := 79.12
      xγe_1 := 0.07670000000
      xγe_2 :=  $\frac{1}{10}$ 
      xγ0_1 := 0
      xγ0_2 := 0
(1.5.6)
>
Definindo α para as temperaturas 30°C e 50°C respetivamente
> a2 := [a_1, a_2]
      a2 := [2.19, 1.39]
(1.5.7)
Laços para substituir os valores de α em u' e na equação 46.
> for m from 1 to 2 do ulinha_2[m] := subs(alpha = a2[m], ulinha_2[j]) od:
> for m from 1 to 2 do Eq46_1[m] := subs(alpha = a2[m], Eq46_1[j]) od:
Laço para encontrar os autovalores para cada α
> for m from 1 to 2 do AutoV||m := Analytic(Eq46_1[m], λ[n], re = 0..314, im = -1..1,
      digits = 12) od:
> nops([AutoV])
      100
(1.5.8)
Ordenando os autovalores em ordem crescente e é feito um teste para verificar se o procedimento
está correto
> for m from 1 to 2 do AutoV||m := sort([AutoV||m]) od:
Definindo λ como um vetor e substituindo os autovalores encontrados numa lista de λ para cada
α

```

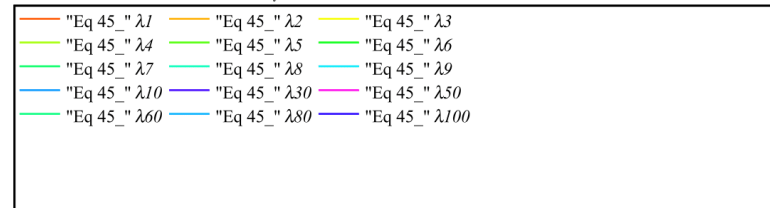
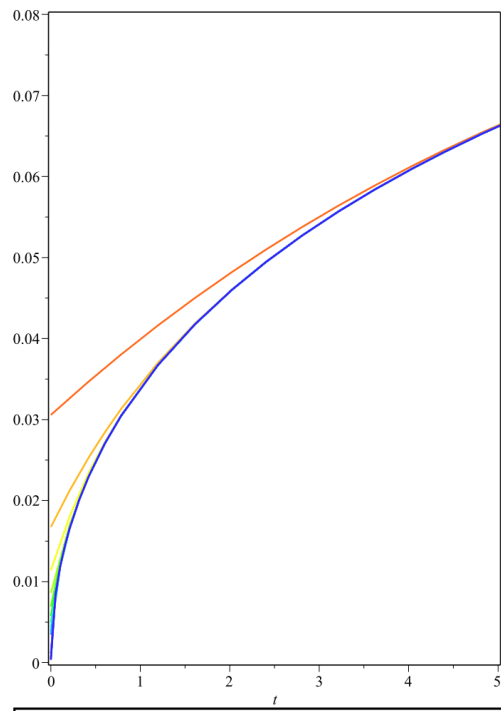
```

> for m from 1 to 2 do  $\lambda d \| m[k]$  od:
> for m from 1 to 2 do assign( (seq( $\lambda d \| m[k]$ , k = 1 ..100)) = (op(AutoV \| m)) ) od
> for m from 1 to 2 do ulinha_2[m] := subs(lambda[n] =  $\lambda d \| m[n]$ , ulinha_2[j]) od:
> m := 2
                                     m := 2
                                     (1.5.9)
> for f from 1 to 100 do Eq451_ || f[m] :=  $\psi_1[\text{gamma}] = 2$ 
      ·sum( ( (1 + alpha) · sin( $\lambda d \| m[n]$ ) · exp(- $\lambda d \| m[n]^2 \cdot \text{tau}$ ) ) , u = 1..f ) od:
      ( ulinha_2[m] · alpha ·  $\lambda d \| m[n]^3$  )
> for f from 1 to 100 do Sol4_ || f := subs( alpha = a2[m], tau =  $\frac{(D\beta \| m) \cdot t}{l^2} \cdot 3600, m\gamma_0$ 
      =  $m\gamma_0 \| m, x\gamma_0 = x\gamma_0 \| m, m\gamma_e = m\gamma_e \| m, x\gamma_e = x\gamma_e \| m,$ 
       $\frac{(rhs(Eq451_ || f[m]) \cdot (m\gamma_0 \cdot x\gamma_0 - m\gamma_e \cdot x\gamma_e)) + m\gamma_e \cdot x\gamma_e}{m\gamma_e}$  ) od:
Plotagem dos modelos
> for f from 1 to 100 do OA || f := plot(Sol4_ || f, t = 0 .. (160 - 40 · m), color
      = COLOR(HUE, (7 f) / 123), legend = [typeset("Eq 45_ "  $\lambda \| f$ ) ], axes = boxed) od:
> display(OA1, OA10, OA20, OA30, OA40, OA50, OA60, OA80, OA100, view = [0 ..50, 0
      ..0.12])

```



```
> display(OA1, OA2, OA3, OA4, OA5, OA6, OA7, OA8, OA9, OA10, OA30, OA50, OA60,
OA80, OA100, view = [0 ..5, 0 ..0.08])
```



```

> for f from 1 to 100 do  $T0_{||}f := subs(t=0, Sol4_{||}f)$  od:
> for f from 1 to 100 do  $TEE_{||}f := subs(t=2000, Sol4_{||}f)$  od:
> for f from 1 to 100 by 10 do  $PSI_{L||}f := evalf(T0_{||}f)$  od
     $PSI_{L1} := 0.03058415467$ 
     $PSI_{L11} := 0.00316300164$ 
     $PSI_{L21} := 0.00165852932$ 
     $PSI_{L31} := 0.00112375901$ 
     $PSI_{L41} := 0.00084973718$ 
     $PSI_{L51} := 0.00068314700$ 
     $PSI_{L61} := 0.00057116716$ 
     $PSI_{L71} := 0.00049072708$ 
     $PSI_{L81} := 0.00043014693$ 
     $PSI_{L91} := 0.00038288014$ 

```

(1.5.10)

```

> for f from 1 to 100 by 10 do  $PSI_{L||}f := evalf(TEE_{||}f)$  od
     $PSI_{L1} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L11} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L21} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L31} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L41} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L51} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L61} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L71} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L81} := 0.09999999998$ 
     $PSI_{L91} := 0.09999999998$ 

```

(1.5.11)

```

> for f from 1 to 99 by 10 do  $ERR_{||}f := \frac{T0_{||}f - T0_{||}(f+1)}{T0_{||}(f+1)} \cdot 100$  od
     $ERR_{1} := 82.63565954$ 
     $ERR_{11} := 9.066061490$ 
     $ERR_{21} := 4.758245740$ 
     $ERR_{31} := 3.224660170$ 
     $ERR_{41} := 2.438527005$ 
     $ERR_{51} := 1.960525260$ 
     $ERR_{61} := 1.639191692$ 
     $ERR_{71} := 1.408353492$ 
     $ERR_{81} := 1.234502556$ 
     $ERR_{91} := 1.098855543$ 

```

(1.5.12)

```

>  $teste := \frac{T0_{1} - T0_{64}}{T0_{64}} \cdot 100$ 
     $teste := 5517.997374$ 

```

(1.5.13)

```

>  $teste2 := \frac{T0_{64} - T0_{100}}{T0_{100}} \cdot 100$ 
     $teste2 := 56.24608467$ 

```

(1.5.14)