Universidade Federal de Uberlândia Faculdade de Engenharia Química

Rafaella Silva Macedo

CORRELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS OPERACIONAIS EM PROTÓTIPO DE COLUNA DE ABSORÇÃO

Uberlândia, MG 2019 Rafaella Silva Macedo

Correlação entre variáveis operacionais em protótipo de coluna de absorção

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro habilitação Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto

Rafaella Silva Macedo

Correlação entre variáveis operacionais em protótipo de coluna de absorção

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro habilitação Engenharia Química apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

Área de concentração: Engenharia Química

Banca examinadora:

Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto Orientador Faculdade de Engenharia Química / UFU

Prof. Rubens Gegraite Faculdade de Engenharia Química / UFU

Eng. Ana Carolina Mota Faculdade de Engenharia Química / UFU

Uberlândia, 20 de setembro de 2019 2019

Dedico este trabalho à minha mãe, a qual tanto me apoiou para que eu pudesse realizar o sonho da graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Valquíria, que desde sempre é a minha maior incentivadora, conselheira, exemplo de mãe, mulher e guerreira que eu tenho na vida. Mãe, sem a senhora, meus sonhos teriam sido apenas sonhos, quiçá teriam existido.

Ao meu irmão por todo carinho e compreensão nestes longos anos que foi necessário me manter distante.

Aos meus amigos, que tanto me apoiaram e se mostraram parceiros para todas as horas e que hoje, fazem parte da família que construí em Uberlândia. Amigos da graduação, amigos "da igreja", amigos da ConsultEQ, Linha de Frente, sou muito grata por tê-los na minha vida.

À Equipe CIAEM, melhor equipe que já trabalhei na vida. Manú e Guilherme, vocês foram extremamente importantes em momentos cruciais da minha graduação, serei sempre grata.

Aos professores, técnicos e funcionários da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI) e da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e todos os demais profissionais que fizeram parte da minha trajetória nesses anos tão especiais na UFU.

Sou grata por cada pessoa, conversa, momento, lágrimas e sorrisos que tive nesses últimos anos. Foram essenciais para me transformar na mulher que tenho tanto orgulho de ter me tronado.

"Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo."

Paulo Freire

RESUMO

A crescente utilização de sistemas de controle automático no ambiente industrial vem transformando o processo de ensino e aprendizagem em vigor nos cursos de engenharia. Nos dias de hoje, não se concebe o ensino da disciplina Operações Unitárias da Indústria Química apenas com lousa e giz. É imperativo que os alunos realizem experiências didáticas, onde a coleta eletrônica das informações pertinentes seja feita de forma automática e rápida, visando uma posterior análise dos dados, com o emprego de planilhas eletrônicas. Este procedimento pode permitir tanto a análise das condições de operação do equipamento como o projeto de modificações, que se façam necessárias no mesmo. Neste trabalho foi estudado o modelamento matemático semiempírico identificado da relação entre o pH da água empregada na absorção do dióxido de carbono. O modelo obtido representou de maneira satisfatória o comportamento dinâmico do sistema a uma resposta na variação da vazão de dióxido de carbono.

Palavras-chave: absorção, validação experimental, modelamento matemático.

ABSTRACT

The increasing use of automatic control systems in the industrial environment has been transforming the teaching and learning process in force in engineering courses. Nowadays, the teaching of the discipline Unit Operations of the Chemical Industry is not conceived only with blackboard and chalk. It is imperative that students carry out didactic experiments, where the electronic collection of pertinent information is done automatically and quickly, aiming at a subsequent analysis of the data, using electronic spreadsheets. This procedure can allow both the analysis of the operating conditions of the equipment and the design of modifications that are necessary in the same. In this work we studied the semiempirical mathematical modeling of the relationship between the pH of the water used for carbon dioxide absorption. The obtained model satisfactorily represented the dynamic behavior of the system to a response in the variation of the carbon dioxide flow.

Key words: absorption, experimental validation, mathematical modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Esquema de uma coluna de absorção	16
Figura 2.2 - Diagrama simplificado de equilíbrio líquido-gás do sistema (amônia,	ar,
água), à pressão de 1 atm e temperatura de 20°C	18
Figura 2.3 - Linha de operação numa coluna de absorção em contracorrente	21
Figura 2.4 - Determinação do número de estágios teóricos	24
Figura 2.5 - Curva de reação de processo super-amortecido de ordem 2 ou super	ior
submetido a degrau de amplitude A	30
Figura 2.6 - Método da tangente para determinação dos parâmetros do modelo	31
Figura 2.7 - Método dos 63,2% a partir de uma curva de reação do processo	32
Figura 3.1 - Bancada Experimental usada por Gedraite (2004)	36
Figura 3.2 - Fluxograma de instrumentação da bancada experimental usada p	or
Gedraite	37
Figura 4.1 - Comportamento experimental do pH ao degrau aplicado à vazão de CO	D 2
	40
Figura 4.2 - Comportamento simulado do pH ao degrau aplicado à vazão de CO2 .	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Resultados dos experimentos	39

LISTA QUADROS

Quadro	2.1 - Quadro com os principais elementos do processo	29
Quadro	4.1 - Parâmetros do modelo identificado	40

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- pH Potencial Hidrogeniônico
- **atm** Atmosfera (Unidade de Pressão)

mmHg Milímetros de Mercúrio (Unidade de Pressão)

- °C Graus Celcius
- Eq. Equação
- L Vazão de líquido
- G Vazão de gás
- P Pressão
- T Temperatura
- G₀ Vazão de entrada do gás
- G₁ Vazão de saída do gás
- *Z* Altura da coluna
- *N* Número de estágios (ou pratos) teóricos (ou de equilíbrio)
- AEPT Altura equivalente a um prato
- θ Tempo
- CO₂ Gás carbônico
- L/Min Litro por minuto (Unidade de vazão)

SUMÁRIO

1	INTR	ODUÇÃO	14
2	REV	ISÃO DA LITERATURA	15
3	MAT	ERIAIS E MÉTODOS	35
3	8.1 Ma	teriais	35
	3.1.1	Equipamento	35
	3.1.2	Bancada Experimental usada (Gedraite, 2004)	35
3	8.2 Me	todologia Empregada	37
4	RES	ULTADOS E DISCUSSÃO	
5	CON	CLUSÃO	43

1 INTRODUÇÃO

A crescente utilização de sistemas de controle automático no ambiente industrial vem transformando o processo de ensino e aprendizagem em vigor nos cursos de engenharia. Nos dias de hoje, não se concebe o ensino da disciplina Operações Unitárias da Indústria Química apenas com lousa e giz. É imperativo que os alunos realizem experiências didáticas, onde a coleta eletrônica das informações pertinentes seja feita de forma automática e rápida, visando uma posterior análise dos dados, com o emprego de planilhas eletrônicas. Este procedimento pode permitir tanto a análise das condições de operação do equipamento como o projeto de modificações, que se façam necessárias no mesmo. Complementarmente, este trabalho de conclusão de curso apresenta contribuição para as disciplinas Modelagem e Simulação de Processos e Controle de Processos Químicos, proporcionando uma visão aplicada do embasamento teórico proporcionado por aquelas disciplinas, o que permitirá uma na melhoria da aprendizagem por parte dos alunos.

O objetivo deste trabalho é utilizar informações disponíveis na literatura para elaborar estudo de viabilidade técnica da automatização do protótipo de coluna de absorção, utilizando equipamentos simples e de baixo custo, com a finalidade de propor um modelo semiempírico identificado adequado para representar o correto funcionamento da bancada experimental.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Absorção, de modo geral, é muito comum em indústrias. Como há muitos aspectos envolvidos, no presente trabalho, serão apresentados alguns conceitos básicos. Primeiro, será mostrado em que consiste a absorção e o modo como é feita para, em seguida, apresentar a parte de equilíbrio, que constitui a restrição na separação por absorção (SONG; SALVAGNINI, 1999).

Se for considerado um soluto na forma vapor (por exemplo, a amônia), misturado com um gás, chamado de "inerte" (por exemplo, o ar) que se deseja remover da mistura gasosa. Essa necessidade pode estar ligada à sua recuperação (minimizar a perda da amônia) ou a um problema ambiental (minimizar a poluição atmosférica pela amônia). Importante observar que está-se falando de "minimizar" a perda ou a poluição, não de uma remoção total completa, o que fisicamente seria impossível. Pode-se chegar a retirar 99,99% do soluto presente inicialmente, mas não 100%, devido às restrições do mecanismo de transporte de massa.

A retirada do soluto (amônia) será feita através de um "solvente físico" (por exemplo: água) ou um "reagente químico" (por exemplo: uma solução ácida). No primeiro caso, a remoção acontece através da solubilidade da amônia na água (processo físico); no outro caso, a amônia reage com o ácido (processo químico). Dependendo do caso, um ou outro método pode ser mais interessante e econômico. Para o exemplo em questão, a absorção física é a mais recomendada, pois a água é um ótimo solvente para a amônia, é barata, não é tóxica, não é volátil, não é corrosiva, não é viscosa, nem inflamável e é quimicamente estável.

Uma outra simplificação, muitas vezes adotada, é considerar que a água também seja inerte, isto é, ela permanece na forma de líquido e praticamente não evapora. Essa simplificação, em geral, é aceitável porque a quantidade de água evaporada, quando ocorre, normalmente é desprezível em relação à quantidade de soluto que é absorvido. Assim, temos um inerte no gás (ar) e um inerte no líquido (água), e o único componente que passa de uma fase à outra é a amônia.

Uma instalação típica está mostrada na Figura 2.1. Neste esquema, o processo é contínuo, em regime permanente, e os fluxos são em contracorrente. A alimentação, constituída de uma mistura gasosa (soluto mais o inerte, ou, no caso, amônia mais ar), é introduzida no fundo da coluna. A coluna pode ser de "pratos" ou de "recheio". O importante é saber que esses dispositivos (prato ou recheio) devem propiciar um bom contato entre as duas fases (de gás e de líquido) dentro da coluna, de modo a promover uma melhor remoção da amônia pela água. Gás tratado e mais purificado (com menor teor de soluto) sai no topo da coluna e a solução líquida (água mais a amônia solubilizada) sai embaixo.



Figura 2.1 - Esquema de uma coluna de absorção

A razão pela qual o soluto sai do gás e passa para a fase líquida é a existência de uma diferença (força motriz) entre a concentração do soluto na fase gasosa e a no gás em equilíbrio com o líquido (interface das duas fases). É o mesmo processo pelo qual o calor passa de uma porção mais quente para uma mais fria de um mesmo fluido: há uma diferença ou força motriz térmica.

Na descrição feita, está se considerando o caso de o solvente, introduzido no topo da coluna, ser puro (só água, não contendo amônia). Em algumas situações, pode ocorrer de se usar um solvente recuperado. Nesse caso, como a recuperação nunca é "perfeita", o solvente alimentado no topo da coluna já contém um pouco de soluto. Naturalmente, em termos de poder de absorção, essa pequena presença de soluto

vai atrapalhar a sua remoção no processo, conforme vimos antes quanto à ideia da força motriz.

Em qualquer processo de separação ou troca, há de se conhecer o limite termodinâmico. Por exemplo, um trocador de calor, se a temperatura do fluido quente se iguala à do fluido frio (atingiu-se o limite ou equilíbrio térmico), cessa a possibilidade de troca térmica. No nosso caso, o limite é dado pelo equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, isto é, se a concentração de soluto no gás entra em equilíbrio com a no líquido.

Pela regra das fases, sabemos que P + V = C + 2, onde P é o número de fases (no caso são duas: gasosa e líquida), V é o grau de liberdade (a ser determinado) e C é o número de componentes (no caso são três: amônia, ar e água).

Portanto, resulta que V = 3, ou seja, podemos fixar três e só três variáveis intensivas (que não dependem da massa) no estado de equilíbrio. Em termos industriais, é muito comum "fixar" a temperatura e a pressão, por serem mais fáceis de ajustar operacionalmente. Com isso, para um dado sistema, dada a concentração de soluto no líquido (esgotado, portanto, o terceiro grau de liberdade), a concentração do soluto na fase gasosa em equilíbrio com o líquido já estará definida. O diagrama de equilíbrio para o sistema (amônia, ar, água), à pressão de 1 atm e temperatura de 20°C, está representado na Figura 2.2.

Vale fazer algumas observações práticas a respeito da relação de equilíbrio. Primeiramente, com relação à pressão. O gás escoa através da coluna, e, portanto, precisa vencer a perda de carga pela coluna (pois dentro da coluna, há pratos ou recheio). Com isso, a pressão no fundo deve ser maior que a do topo. Então, como a pressão, embora não contante, tem apenas uma pequena variação, não necessariamente precisamos usar "várias" curvas de equilíbrio, uma para cada seção da coluna. A explicação é que os valores típicos e recomendados de perda de carga para uma coluna de absorção não são elevados (em torno de 25 mmHg). Logo, não haverá diferença significativa nas relações de equilíbrio por causa dessa pequena variação de pressão. Porém, se uma coluna de absorção, operada à pressão atmosférica está instalada em Santos (pressão atmosférica em torno de 760 mmHg) ou em São Paulo (pressão em torno de 700 mmHg), não se pode usar a mesma curva de equilíbrio.

Em relação à temperatura, deve-se analisar caso a caso. Na absorção de um soluto por um líquido, ocorre, em geral, um calor de solução que pode ser elevado ou não. O calor liberado (em geral a absorção é exotérmica) será "assimilado" pela massa da solução. Então, se o calor de solução num sistema não é alto, ou se a quantidade de soluto absorvido é pequena, ou ainda, se a massa da solução pela coluna é muito grande (elevada inércia térmica), pode-se adotar, em termos práticos, que a temperatura mantém-se constante no processo. Quando isso não é aceitável, deve-se recorrer a uma composição de "várias" curvas de equilíbrio, cada uma a uma dada temperatura, representando um trecho da coluna.



Figura 2.2 - Diagrama simplificado de equilíbrio líquido-gás do sistema (amônia, ar, água), à pressão de 1 atm e temperatura de 20°C

Pela Figura 2.2, pode-se observar que a parte inicial da **linha de equilíbrio** (concentrações de soluto baixas, ou seja, soluções diluídas) apresenta comportamento linear e depois, assume aspecto de uma "curva". Essa característica não é novidade e é abordada pela lei de Henry, válida somente para soluções diluídas. A importância prática disso é a relação entre as concentrações de soluto no gás e no líquido é uma constante (para uma dada pressão e na dada temperatura) e esse fato facilitará muito os cálculos. Se a coluna opera com soluções concentradas, de novo, pode-se subdividi-la em trechos adequados e, para cada trecho, fazer a aproximação da curva por um segmento de reta, recaindo no caso anterior. Uma outra solução é fazer os cálculos diretamente, com a coluna toda, sem a aproximação

linear. De um modo ou do outro, os cálculos são complicados e trabalhosos.

Um último aspecto que merece comentários é a inclinação da linha de equilíbrio. Se a inclinação é pequena, a concentração de soluto no líquido é alta, em relação à no gás, ou seja, o soluto é mais solúvel no líquido do que no gás. O que é desejável em termos de absorção: se o soluto tende a ficar na fase líquida (é mais solúvel no líquido), é mais fácil removê-lo do gás e passá-lo para o líquido, atendendo exatamente essa tendência. Se a curva tem grande inclinação, o efeito é o oposto e a absorção torna-se mais difícil.

Para considerar uma curva de equilíbrio terá inclinação baixa (interessante para a absorção), em primeiro lugar, deve-se considerar o sistema e a escolha correta do solvente, lebrando de que as relações valem para a pressão e a temperatura fixas. A influência da temperatura é a seguinte: quanto maior a temperatura, maior a inclinação da linha de equilíbrio. A explicação é que, quando a temperatura aumenta, a tendência é a de "o soluto dissolvido no líquido sair deste e voltar para o gás"; o aquecimento expulsa o soluto do líquido, diminuindo a sua solubilização. Quanto à pressão, ocorre o oposto. Quanto maior a pressão, mais "deitada" se torna a curva de equilíbrio. Isso porque uma pressão maior "empurra o soluto para dentro do líquido" e, se alivia a pressão, o soluto tem menos obstáculo para voltar ao gás.

E assim pode-se concluir que, numa absorção, é mais interessante operar com temperatura baixa e pressão alta, porém, em alguns casos, há exceção. Neste caso apenas considerou-se termos da relação de equilíbrio líquido-gás, mas, outro aspecto fundamental na absorção é o transporte de massa. Para ser absorvido, o soluto precisa ser transportado da fase gasosa e penetrar na fase líquida. Nesse caso, uma temperatura maior e a pressão menor, geralmente, favorecem esse transporte. Para entender isso, sem entrar em detalhes, podemos pensar do seguinte modo: quanto maior a temperatura, maiores serão "a difusão e o movimento das moléculas do soluto", melhorando o transporte de massa. Quanto menor a pressão (gás mais rarefeito), as moléculas encontram menos obstáculos

o que facilita de novo o transporte. Então, os efeitos da temperatura e pressão são contrários em termos da curva de equilíbrio e do transporte de massa. Consequentemente, dependendo de qual contribuição é mais preponderante, é preciso analisar se é melhor operar à temperatura e à pressão mais altas ou mais baixas.

É importante estudar a equação da chamada **linha de operação**, a fim de proporcionar melhor entendimento do seu significado físico. Será considerada novamente a Figura 2.1. Adotando-se um volume de controle desde o topo da coluna até uma seção intermediária, genérica, e aplicando-se um balanço de massa para o soluto, obtém-se a Eq. (2.1).

$$[sai] - [entra] + [acúmulo] = [produção]$$
(2.1)

Como se trata de regime permanente, não há acúmulo. Como se trata de uma absorção física (sem reação química), não há produção. Então, a vazão de soluto que entra no volume de controle deve ser igual à que sai do mesmo. Com isso, o balanço de massa resulta na Eq. (2.2).

$$y \cdot G + x_1 \cdot L_1 = x \cdot L + y_1 \cdot G_1$$
 (2.2)

onde $y \in x$ são, respectivamente, as frações mássicas de soluto no gás e no líquido numa seção genérica, $y_1 \in x_1$ são respectivamente as frações mássicas de soluto no gás e no líquido na seção do topo.

Isolando y no 1° membro da Eq. (2.2), resulta na Eq. (2.3).

$$y = \frac{L \cdot x + (y_1 \cdot G_1 - x_1 \cdot L_1)}{G}$$
(2.3)

A equação obtida é exatamente a linha de operação. Portanto, a linha de operação representa o balanço de massa de soluto na coluna de absorção. A sua construção gráfica está mostrada na Figura 2.3.



Figura 2.3 - Linha de operação numa coluna de absorção em contracorrente

Observe que y e x são frações mássicas de soluto no gás e no líquido para uma dada seção. Essas correntes (gás que entra na seção e líquido que sai da mesma seção) são chamadas de "correntes passantes", ou em inglês, "passing streams". Então, outra leitura da linha de operação, bem diferente, é que ela representa uma relação das frações mássicas de soluto em correntes passantes. É necessário entender melhor o significado físico disso e a sua importância.

A força motriz, responsável por provocar a absorção, é a diferença de concentrações de soluto no gás e no líquido. Mais especificamente, a diferença de concentrações relevante é a do gás "em contato" com o líquido, ou seja, o gás e o líquido numa mesma seção da coluna, que são exatamente as correntes passantes.

Então, se y é muito maior que x, será mais fácil a passagem do soluto do gás para o líquido. Mas, analisando a linha de operação, y será muito maior que x, quando a inclinação dessa linha, dada por L/G, for muito grande. Por outro lado, para uma dada vazão de gás que está sendo tratado, L/G elevado requer L elevado. Fisicamente, é fácil de compreender isso. Uma vazão de solvente L elevada, sem dúvida, facilita a absorção.

Para complementar as considerações sobre a linha de operação, vale a pena discutir um pouco a respeito da linearidade a linha de operação (quando ela é uma reta). Observando a equação da linha de operação, deduzida anteriormente, pode-se concluir que, para ser linear, *L* e *G* precisam ser constantes ao longo da coluna. Assim, L/G será o coeficiente angular da reta e o coeficiente linear será dado por $(y_1 \cdot G_1 - x_1 \cdot L_1)/G$.

Para se concluir se L e G podem ser constantes, deve-se comparar inicialmente G_0 (vazão de entrada do gás) e G_1 (vazão de saída do gás). Como ocorre absorção ao longo da coluna, isto é, o soluto está passa do gás para o líquido (os outros componentes são inertes, conforme visto antes), há um "déficit" de massa no gás. Logo a vazão do gás que sai da coluna é menor em relação à que entrou e essa redução será mais significativa quanto maior for a absorção. Analogamente, a vazão do líquido de saída é maior do que a de entrada, porque há incorporação de massa de soluto na fase líquida, devido à absorção. Portanto, *L* e *G* não podem ser constantes. Se o fossem, não haveria absorção dentro da coluna.

Mas, um caso particular, é aquele em que a quantidade de soluto absorvido é relativamente pequena. É o que se costuma chamar de baixo transporte de massa. Nesse caso, as vazões do gás de entrada e na saída não são iguais, mas são pouco diferentes (pouca "perda" de massa por causa da absorção). O mesmo se aplica para as vazões de líquido na entrada e na saída. Então, L e G podem ser considerados aproximadamente constantes. Com isso, a linha de operação pode ser considerada, por simplificação, como linear. Essa aproximação, quando aplicável, torna os cálculos de absorção bem mais simples.

Se o teor de soluto presente no gás de alimentação é pequeno (solução gasosa diluída), a quantidade absorvida não pode ser elevada, pois, mesmo que a eficiência de absorção seja muito boa, não pode haver muito transporte de massa, uma vez que há pouco soluto a ser transportado. Além disso, como consequência, a solução líquida também será diluída. Então, de novo, L e G podem ser considerados aproximadamente constantes.

Sabe-se que, para soluções diluídas, a linha de equilíbrio é praticamente linear. Neste ponto, pode-se perceber que a linha de operação também pode ser considerada como linear. Logo, os cálculos para o caso particular de absorção, envolvendo soluções diluídas, tornam-se extremamente mais simples.

A facilidade ou dificuldade de absorção está ligada à **altura da coluna**. Para uma dada separação, quanto mais difícil a remoção do soluto ou quanto mais soluto se quer remover, mais alta precisa ser a coluna. Para entender isso, basta pensar que, quanto maior a remoção do soluto, maior precisa ser o tempo de contato entre as fases, maior o percurso do gás e do líquido e, portanto, maior deve ser a altura da coluna. Um dos métodos de determinação dessa altura é através da Eq. (2.4).

$$Z = N \cdot (AEPT) \tag{2.4}$$

onde *Z* é a altura da coluna, *N* é o número de estágios (ou pratos) teóricos (ou de equilíbrio), e *AEPT* é a chamada altura equivalente a um prato teórico (em inglês, é *HETP* ou "height equivalent to a theoretical plate"). Basta saber que quanto maior o seu valor, mais difícil é a absorção.

O **número de estágios teóricos** é obtido graficamente conforme mostrado na Figura 2.4. A construção pode ser iniciada tanto pelo topo como pelo fundo. A contagem é feita através do número de vértices ou pontos de interseção de cada "degrau" com a linha de equilíbrio.

Por essa construção, é fácil perceber que, quanto maior o tamanho (altura) do degrau, menor será o número de estágios teóricos necessários, ou seja, mais fácil a absorção.

Sabe-se que uma inclinação menor da linha de equilíbrio significa uma maior solubilidade do soluto no líquido (isso é interessante àabsorção). Também foi analisado que uma inclinação maior da linha de operação (curva mais "íngrime") significa que a vazão de líquido em relação àdo gás é alta (também é interessante à absorção).



Figura 2.4 - Determinação do número de estágios teóricos.

Se os dois fatos ocorrem ao mesmo tempo, uma linha estará bem afastada da outra, então, o tamanho do degrau será muito alto e a absorção então será muito favorecida. Vale relembrar que, na prática, os recursos para se conseguir isso podem ser a pressão de operação alta, a temperatura baixa ou a vazão de solvente elevada.

Uma última questão é que a linha de operação não pode cruzar-se com a de equilíbrio. A justificativa pode ser através do conceito de limite termodinâmico, visto que anteriormente foi através do conceito do número de estágios teóricos. Se as duas linhas têm um ponto em comum, o tamanho do degrau, na região próxima à interseção, torna-se infinitesimal e o número de estágios seria infinito. É exatamente por essa razão que é impossível, conforme dito antes, uma remoção completa do soluto.

Conceitua-se **modelo** como sendo qualquer artifício que nos permita reproduzir a realidade física de um determinado sistema. A dimensão e a complexidade do sistema dependem do grau de detalhe com o qual se deseja realizar o estudo, analisando desde um trocador de calor até todas as inter-relações existentes numa unidade de processo completa (LUYBEN, 1990).

O comportamento dos componentes ou dos sistemas físicos é normalmente tão complexo que seu equacionamento exato pode se tornar intratável pelos métodos matemáticos usuais. O recurso que se dispõe é o de idealizar aquele comportamento, desprezando certo número de minúcias que têm influência ínfima no processo; a cada idealização corresponde a um modelo matemático do componente ou do sistema.

Um dos objetivos principais da simulação do funcionamento de um equipamento ou planta é conhecer melhor o mesmo, identificando gargalos de produção ou modificações cabíveis no sentido de melhorar o processo em termos energéticos, com relação à especificação de produtos finais, ou ainda, no consumo de matérias primas. Assim, por meio de ferramentas adequadas, conhecimento físico do sistema analisado e principalmente bom senso, é possível criar modelos que reproduzam (simulem) o comportamento real, ao menos dentro de determinada faixa, de um equipamento ou mesmo de um processo inteiro.

Com base na conceituação de modelo, pode-se definir dois tipos principais, a saber *i*)- modelo físico e *ii*)- modelo matemático. O modelo físico é um modelo que reproduz o sistema fisicamente, ou seja, é uma reprodução do que já existe, ou irá existir, em escala diferente. Nesta categoria encaixam-se os protótipos e as plantas piloto. O modelo matemático é um modelo que reproduz o sistema abstratamente, ou seja, representa a realidade por meio de equações matemáticas. A idéia de modelo matemático é simples, mas, muitas vezes, essa idéia simples produz uma gama de intrincadas equações, que tornam complicado seu desenvolvimento.

Antes de discorrer sobre o modelamento matemático de processos, é feita uma breve introdução aos elementos básicos que, associados, representam processos industriais de forma aproximada. A grande maioria dos processos industriais pode ser representada, de forma aproximada, como uma combinação de quatro elementos básicos: *i*)- ganho; *ii*)- atraso de transporte; *iii*)- atraso de transferência e *iv*)- integrador. Na prática, não é comum a presença de integradores puros. Dessa forma pode-se, em princípio, modelar a maioria dos processos industriais através de ganho estático e dos atrasos de transporte e de transferência.

O **atraso de transporte** é o intervalo de tempo relacionado com o deslocamento de massa ou energia de um ponto a outro do processo e durante o qual a perturbação ainda não chegou ao ponto observado. Também é conhecido como tempo morto, atraso puro, *dead time* ou *pure time delay*. Esse tipo de atraso ocorre quando há um fenômeno de transporte de material ou energia (por exemplo: distância entre o ponto de medição e o ponto onde a variável efetivamente se manifesta, malhas de reciclo

ou atrasos associados com a análise da composição química de certos componentes do processo) ou há um cálculo matemático no dispositivo de controle, que ocasiona um atraso na resposta. Aparece em quase todos os processos e raramente sozinho. É inerente ao sistema.

As partes do processo que têm a propriedade de armazenar energia ou material são chamadas de **capacitâncias**. Elas se comportam como se fossem um "*buffer*" entre a entrada e a saída. Elas se apresentam das seguintes formas: *i*)- inércias, nos sistemas mecânicos; *ii*)- capacitores, nos sistemas elétricos; *iii*)- tanques, nos sistemas fluídicos; e *iv*)- capacitâncias térmicas, nos sistemas térmicos.

Por outro lado, as partes do processo que resistem à transferência de energia ou material são chamadas de **resistências**. Estas se apresentam das seguintes formas: *i*)- atritos, nos sistemas mecânicos; *ii*)- resistores, nos sistemas elétricos; *iii*)- perdas de carga por atrito (distribuídas ou concentradas), nos sistemas fluídicos; e *iv*)-- resistências térmicas, nos sistemas térmicos.

O efeito combinado das propriedades de resistência e capacitância resulta no **atraso de transferência** do processo que, em termos práticos, corresponde a um atraso na resposta de uma saída (variável) do processo com relação a uma entrada. Numericamente, é a **constante de tempo** τ que caracteriza um atraso de transferência de um processo. Esta constante pode ser obtida multiplicando-se (em unidades coerentes) o valor da capacitância pelo valor da resistência.

Os modelos matemáticos dividem-se em dois grandes grupos, a saber: *i*)-modelos a parâmetros concentrados e *ii*)- modelos a parâmetros distribuídos. Os **modelos a parâmetros concentrados** são aqueles nos quais a distribuição espacial não importa. Por exemplo, um reator de mistura perfeita é um sistema a parâmetros concentrados. Não importa em que posição se mede a concentração dos reagentes, pois essa concentração é a mesma para todo o reator. Os **modelos a parâmetros distribuídos** são aqueles, nos quais a distribuição espacial é importante. Por exemplo, uma coluna de absorção, na qual a concentração muda ponto a ponto (de uma forma contínua),

ou uma coluna de destilação, na qual a concentração muda prato a prato (MELO; PINTO, 2008).

As equações utilizadas na elaboração de modelos matemáticos podem ser classificadas em: Equações de Transporte, Equações de Balanços, Equações da Termodinâmica, Equações Cinéticas e Equações Empíricas (GARCIA, 2005).

O conhecimento do comportamento dinâmico de um processo é muito útil para selecionar o tipo de controlador e seus ajustes mais adequados. Esse conhecimento normalmente deve ser traduzido na forma de um modelo do processo, que é o primeiro passo na análise de um sistema de controle. Uma vez obtido tal modelo, existem vários métodos disponíveis para a análise do desempenho do sistema.

Há diversos modos de se obter o modelo matemático de um processo. Modelos teóricos baseados na Química e na Física do sistema representam uma alternativa. Detalhes sobre esta forma de se obter modelos, intitulada modelamento fenomenológico, podem ser encontrados em SEBORG *et al.* (1989). No entanto, o desenvolvimento de modelos teóricos rigorosos pode não ser prático para processos complexos, se o modelo requer um grande número de equações diferenciais com um número significativo de parâmetros desconhecidos (por exemplo, propriedades físicas e químicas). Uma abordagem alternativa é obter um modelo empírico diretamente a partir de dados experimentais, os quais são também chamados de modelos "caixa preta". A técnica para obtenção de modelos a partir de dados coletados experimentalmente é chamada de identificação de sistemas.

A identificação de sistemas pode ser dividida em duas formas básicas: identificação paramétrica e identificação não-paramétrica. Trata-se de um assunto bastante extenso, sendo que maiores informações sobre ambas as técnicas podem ser encontradas em GARCIA, 2005. No entanto, a identificação não-paramétrica será abordada aqui de forma resumida, devido a sua importância na obtenção de modelos aproximados, de baixa ordem, de processos industriais.

Na prática, o sinal de entrada de um sistema não é conhecido "a priori", mas é de caráter aleatório e a entrada instantânea não pode normalmente ser expressa analiticamente. Na análise do comportamento de um sistema, deve-se ter uma base para comparar seu desempenho. Esta base pode ser obtida especificando-se certos sinais de teste de entrada e analisando a resposta do sistema a esses sinais. Os sinais de entrada de teste comumente usados em identificação de sistemas para se obter os dados a respeito do comportamento de processos e assim determinar os modelos empíricos desejados são as funções impulso, degrau, rampa, senoidal, PRBS (*Pseudo Random Binary Sequence*), etc.

A identificação não-paramétrica emprega basicamente curvas de resposta do processo quando excitados por sinais de entrada do tipo degrau, impulso ou senoidal. A partir dessas curvas, podem-se extrair modelos aproximados, de baixa ordem, que descrevam o comportamento dinâmico do processo. Esses modelos são pouco precisos, mas podem ser suficientes para se ter uma idéia do comportamento do processo e para efetuar a pré-sintonia de controladores PID, ou então para entender o comportamento do processo durante situações transitórias ou ainda para analisar o desempenho de um sistema de controle agindo sobre o processo.

A entrada normalmente mais usada para identificar, de forma não-paramétrica, processos industriais é a excitação em degrau. Esses ensaios normalmente permitem gerar, graficamente, modelos empíricos dinâmicos representados por uma função de transferência de baixa ordem (1^a ou 2^a ordem, eventualmente incluindo um tempo morto) com, no máximo, quatro parâmetros a serem determinados experimentalmente.

Seborg *et al.* (1989) afirmam que muitos dos processos podem ser representados de forma aproximada, pela combinação de quatro elementos tipicamente encontrados em processos industriais, a saber: *(i)*- ganho, *(ii)*- atraso de transporte, *(iii)*- atraso de transferência e *(iv)*- elemento integrador. No Quadro 2.1 são apresentadas as principais características destes elementos.

	Quadro com c	o principalo oloriti	
Elemento de Processo	Equação descritiva	Função de Tranferência	Resposta ao degrau de Amplitude A
GANHO	y=k*x	k	k=B/A ♣ B
ATRASO DE TRANPORTE	y=0; t< θ y=x; t>= θ	exp(-θ*s)	θ
ATRASO DE TRANFERÊNCIA	$dy/d \tau = x-y/\tau$ Para entrada em degraus y=A*(1-e ^{-t/r})	1/1+s*τ	
INTEGRADOR	dy/dt=x/ τ Para entrada em degraus y=(A*/τ)*t	1/s*τ	α

Quadro 2.1 - Quadro com os principais elementos do processo

A curva de resposta de um sistema estável de ordem superior é a soma de um certo número de curvas exponenciais e curvas senoidais amortecidas. Uma característica particular de tais curvas de resposta é que pequenas oscilações são superpostas em oscilações maiores ou sobre curvas exponenciais. Componentes de decaimento rápido têm significância somente na parte inicial da resposta transitória.

A aproximação de sistemas super-amortecidos de ordem 2 ou superior por atraso de transferência mais tempo morto pode ser representada pela função de transferência apresentada na Eq. (2.5).

$$G(s) = \frac{K \cdot e^{-\theta \cdot s}}{1 + \tau \cdot s}$$
(2.5)

O tempo morto é incluído para considerar os elementos de ordem mais alta que são desprezados. Na Figura 2. é apresentada a curva de reação típica de processos super-amortecidos de 2^a ordem ou superior (curva com formato em "S").



Figura 2.5 - Curva de reação de processo super-amortecido de ordem 2 ou superior submetido a degrau de amplitude A

O valor do ganho *K* pode ser obtido dividindo-se a amplitude da variação da saída do processo pela amplitude A do degrau aplicado, como apresentado na Eq. (2.6).

$$K = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_{\infty}}{A}$$
(2.6)

Existem diversos métodos de se determinar os parâmetros θ e τ do modelo representado por um sistema de 1^a ordem mais tempo morto, a saber: *(i)*- Método da Tangente, *(ii)*- Método de Miller, *(iii)*- Método de Smith e *(iv)*- Método de Sundaresan e Krishnaswamy.

No Método da Tangente, originalmente proposto em ZIEGLER; NICHOLS, 1942, deve-se traçar uma tangente através do ponto de inflexão da curva de resposta do processo. Essa tangente deve ser traçada desde o valor estacionário do processo antes de ocorrer a perturbação até o novo valor estacionário, conforme mostrado na Figura 2.6.



Figura 2.6 - Método da tangente para determinação dos parâmetros do modelo

O tempo morto θ corresponde ao tempo entre o instante de aplicação do degrau até o ponto em que a tangente traçada encontra com o valor original do regime estacionário do processo antes da perturbação em degrau, conforme mostrado na Figura 2.6.

O instante de tempo em que a tangente cruza com a linha que representa o valor estacionário da resposta após a aplicação do degrau representa o valor $\theta + \tau$. A constante de tempo τ corresponde ao intervalo de tempo entre os instantes em que a tangente traçada se encontra tanto com o valor original do regime estacionário do processo quanto com o novo valor do regime estacionário do mesmo.

No Método de Miller, proposto em Sundaresan; Krishnaswamy (1978), o tempo em que a resposta do processo atinge 63,2% de seu valor final corresponde a $\theta + \tau$. A determinação do valor de θ é feita de forma idêntica à do método da tangente. Sua aplicação pode ser vista na Figura 2.7.



Figura 2.7 - Método dos 63,2% a partir de uma curva de reação do processo

No Método de Smith a linha tangente é difícil de ser traçada com precisão prática. Uma alternativa proposta em Sundaresan; Krishnaswamy (1978) é determinar $\theta e \tau a$ partir de dois pontos na curva de reação do processo. A solução analítica para a resposta ao degrau de amplitude *A* de um sistema de 1^a ordem com tempo morto é apresentada na Equação (2.7).

$$y(t) = A \cdot \left[1 - e^{-(t-\theta)/\tau}\right] \quad (t > 0)$$
(2.7)

Suponha que se calcule y(t) em dois instantes de tempo quaisquer, por exemplo, $t = \theta + \tau/3$ e $t = \theta + \tau$, como apresentado nas Equações (2.8) e (2.9).

$$y\left(\theta + \frac{\tau}{3}\right) = 0,284 \cdot \Delta y \tag{2.8}$$

$$y(\theta + \tau) = 0.632 \cdot \Delta y \tag{2.9}$$

Os tempos em que a resposta atinge 28,4% e 63,2% de seu valor final podem ser obtidos a partir da curva de reação do processo, como apresentado nas Equações (2.10) e (2.11).

$$t_{0,284} = \theta + \frac{\tau}{3}$$
 (2.10)

$$t_{0.632} = \theta + \tau$$
 (2.11)

A solução desse sistema de duas equações fornece $\theta \in \tau$, conforme as Equações (2.12) e (2.13).

$$\tau = 1.5 \cdot \left(t_{0.632} - t_{0.284} \right) \tag{2.12}$$

$$\theta = 1.5 \cdot \left(t_{0,284} - \frac{t_{0,632}}{3} \right) = t_{0,632} - \tau$$
(2.13)

Um método similar ao anterior também foi proposto por Sundaresan; Krishnaswamy (1978). Neste caso, propõem-se dois tempos, $t_1 e t_2 e$ calcula-se $\theta e \tau$ pelas Equações (2.14) e (2.15).

$$\tau = 0,675 \cdot (t_2 - t_1) \tag{2.14}$$

$$\theta = 1,29 \cdot t_1 - 0,294 \cdot t_2 \tag{2.15}$$

Onde: t_1 e t_2 são estimados a partir da curva de resposta a uma entrada degrau e correspondem à 35,3% e 85,3% respectivamente, dos valores da variação da resposta em regime estacionário.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Equipamento

Para realização deste trabalho foram utilizadas as informações disponíveis na literatura, um computador portátil de processador Intel(R) Core(TM) 2 Duo CPU T5750 2.00GHz, o aplicativo tipo planilha eletrônica e o conjunto de resultados experimentais obtidos por Gedraite (2004).

3.1.1.1 Planilha eletrônica

Por uma questão de disponibilidade e popularidade, optou-se pelo uso da planilha Excel 2007 da MICROSOFT®.

3.1.2 Bancada Experimental usada

A bancada experimental utilizada por Gedraite (2004) para a obtenção dos resultados experimentais usados neste trabalho de conclusão de curso é apresentada na Figura 3.1

O equipamento consiste de uma coluna de 75 mm de diâmetro, sendo que na coluna inteira o recheio utilizado é o anel Raschig. Existem três pontos na coluna: na base, no centro e no topo, de onde se pode tirar amostras e também calcular a pressão de operação. A água é retirada de um tanque e alimentada no topo da coluna tendo a sua vazão medida por um rotâmetro. O gás CO_2 é retirado de um cilindro pressurizado e tem a sua vazão ajustada por um medidor de vazão calibrado, sendo misturado com o ar ambiente e monitorado por meio de um pequeno compressor. Esta mistura é

alimentada na base da coluna. Como os fluxos estarão em contracorrente, tem-se o gás tratado e mais purificado (com menor teor de soluto), saindo no topo da coluna e a solução líquida (água mais o CO_2 solubilizado), saindo por baixo (ARMFIELD, 1995).

Esta bancada experimental foi projetada para a medição da absorção da mistura ar e dióxido de carbono em água na coluna.



Figura 3.1 - Bancada Experimental usada por Gedraite (2004)

A bancada experimental utilizada por Gedraite (2004) estava equipada com instrumentação manual, que permitia a leitura local dos valores das grandezas de

interesse. O fluxograma de instrumentação simplificado da bancada experimental considerada neste trabalho de conclusão de curso é apresentada na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Fluxograma de instrumentação da bancada experimental usada por Gedraite

3.2 Metodologia Empregada

Nos testes realizados por Gedraite (2004), os valores experimentais de pH da água retirada pela base da coluna de absorção foram medidos por um pHmetro de

laboratório adaptado para funcionar como medidor contínuo em linha e transmitidos em tempo real para um computador. As vazões foram ajustadas manualmente a partir das válvulas de regulagem existentes na bancada experimental e medidas por meio dos rotâmetros instalados na mesma. Foi gerado um degrau na vazão de gás carbônico, de amplitude igual a 4 L/min.

Com base na metodologia proposta no capítulo 2 deste trabalho, baseada na curva de resposta do pH ao degrau aplicado na vazão de dióxido de carbono, foram identificados os valores dos parâmetros do modelo semi-empírico que representa o comportamento do pH da água empregada na absorção. Foi assumido que o processo apresente uma dinâmica de um sistema de 1^a ordem sem atraso de transporte. Os dois parâmetros fundamentais para a caracterização do modelo – ganho e atraso de transferência foram obtidos com base método proposto no por SUNDARESAN; KRISHNASWAMY (1978).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado obtido com os experimentos está apresentado na Tabela 4.1 e o comportamento temporal do pH encontra-se apresentado na Figura 4.1 na qual são mostrados: o valor do pH medido experimentalmente em função do tempo.

t	pH Exper	t	pH Exper	t	pH Exper
(s)	(adim.)	(s)	(adim.)	(s)	(adim.)
0	5,548	39	2,924	78	2,906
1	5,532	40	2,964	79	2,928
2	5,250	41	2,874	80	2,998
3	5,157	42	2,956	81	3,083
4	4,921	43	3,121	82	3,074
5	4,803	44	3,071	83	2,921
6	4,767	45	3,001	84	2,808
7	3,947	46	3,262	85	2,697
8	4,115	47	3,058	86	2,783
9	4,038	48	3,035	87	2,849
10	3,732	49	2,940	88	2,906
11	3,368	50	3,030	89	3,067
12	3,351	51	2,846	90	3,137
13	3,459	52	2,919	91	3,121
14	3,223	53	3,091	92	2,687
15	3,244	54	3,017	93	2,872
16	3,217	55	2,980	94	2,964
17	3,060	56	3,094	95	2,939
18	3,298	57	2,992	96	2,812
19	3,191	58	2,828	97	2,887
20	3,301	59	3,024	98	2,874
21	3,194	60	2,976	99	2,549
22	3,051	61	2,989	100	2,778
23	3,107	62	3,112	101	2,703
24	3,098	63	3,123	102	2,917
25	3,284	64	2,815	103	2,855
26	3,194	65	2,889	104	2,803
27	2,914	66	3,126	105	2,785
28	3,237	67	3,480	106	2,953
29	3,203	68	3,087	107	2,881
30	3,128	69	3,230	108	2,821
31	3,189	70	3,060	109	2,831
32	3,343	71	3,015	110	2,842
33	3,328	72	3,046	111	3,028
34	3,307	73	2,847	112	2,862
35	3,235	74	2,617	113	2,867
36	3,069	75	2,701	114	2,958
37	3,066	76	2,903	115	2,839
38	3,046	77	2,762	116	2,726

 Tabela 4.1 - Resultados dos experimentos.



Figura 4.1 - Comportamento experimental do pH ao degrau aplicado à vazão de CO2

O modelo identificado a partir dos resultados obtidos no experimento realizado no protótipo, que permite representar o comportamento dinâmico do pH da água na saída da coluna de absorção, pode ser caracterizado pelos parâmetros apresentados no Quadro 4.1. A equação do modelo identificado pode ser escrita – no domínio do tempo – como uma equação diferencial linear de 1ª ordem, como apresentado na Eq. (4.1).

$$pH(t) = 5,548 - 0,69 \cdot 4 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{8}})$$
(4.1)

A função de transferência que representa a Eq. (4.1) – e mostra a relação entre o valor de pH e da vazão de CO₂ – pode ser escrita como apresentado na Eq. (4.2). Importante ressaltar que o degrau aplicado na vazão de CO₂ teve amplitude igual a 4 L/min.

$$G_P(s) = \frac{-0,69}{8 \cdot s + 1} \tag{4.2}$$

<i>К_Р</i>	τ _P
(pH/(L/min))	(s)
-0,69	8

Quadro 4.1 - Parâmetros do modelo identificado

O comportamento temporal do pH simulado encontra-se apresentado na Figura 4.2 na qual são mostrados: o valor do pH medido experimentalmente e o valor do pH simulado com o emprego do modelo semiempírico identificado em função do tempo.



Figura 4.2 - Comportamento simulado do pH ao degrau aplicado à vazão de CO2

O modelo semiempírico identificado representou de maneira adequada e coerente o comportamento do sistema em estudo. A partir do aumento da vazão de CO₂, era esperado que a água empregada no processo de absorção apresentasse uma diminuição do valor do pH em função da tendência de acidificação da mesma, pois o dióxido de carbono ao se dissolver na água apresenta a tendência de formar o ácido carbônico.

O comportamento levemente oscilatório apresentado pelo pH medido experimentalmente deve-se ao fato de que foi feita a adaptação de um pHmetro de bancada para medir continuamente o valor do pH de saída da água de absorção. Os valores medidos apresentaram, portanto, ruído. Contudo, este fato não chegou a comprometer a qualidade dos resultados experimentais.

5 CONCLUSÃO

O resultado obtido com este Trabalho de Conclusão de Curso pode ser considerado satisfatório para representar o comportamento dinâmico do sistema em resposta a alterações no valor da vazão de contaminante alimentada a um protótipo de coluna de absorção.

A representação do comportamento do pH de saída da água por meio de modelo semiempírico identificado permitiu uma fácil interpretação do fenômeno, podendo-se afirmar que se trata de uma ferramenta didática útil e adequada para uso em aulas práticas.

A possibilidade de aplicação do conteúdo deste Trabalho de Conclusão de Curso no ensino de disciplinas tais como Operações Unitárias da Indústria Química e Controle de Processos é bastante atraente, permitindo contribuir diretamente para a melhoria do processo de ensino e aprendizagem.

Como desafio para a continuidade deste trabalho, pode-se propor o aprofundamento da representação do modelo semiempírico identificado para representar o processo sob o ponto de vista fenomenológico.

REFERÊNCIAS

ARMFIELD. Instruction Manual: Gas Absorption Column (UOP7). Isue 1995;

LUYBEN, W. L. Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers. 2nd Ed. McGrans-Hill 1990;

SEBORG, J. M.; EDGARD, T.F & MELLICHAMP, D. A. Process Dynamics and Control. Wiley 1989;

SONG, T. W.; SALVAGNINI; W.M. Absorção: alguns aspectos práticos e conceituais. Revista de Eng. Química. 1999.

GARCIA, C. Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos. São Paulo, SP: EDUSP, 2005, 678p.

MELO JR., P.A.; PINTO, J. C. C. da S. Introdução à Modelagem Matemática e Dinâmica Não Linear de Processos Químicos. Rio de Janeiro, RJ: COPPE - UFRJ, 2008.

GEDRAITE, R. Rotina de Experimento para protótipo de coluna de absorção. São Caetano do Sul, SP: CEUN-IMT, 2004

SUNDARESAN, K. R.; KRISHNASWAMY. P. R. Estimation of time delay, time constant parameters in time, frequency and Laplace domains. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 56, n. 2, p. 257-62, Apr. 1978.

ZIEGLER, J. G.; NICHOLS, N. B. **Optimum settings for automatic controllers**. Transactions of the ASME, v. 64, n. 11, p. 759, Nov. 1942.