ROBERTO NICOLAS DE JARDIN JÚNIOR

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE UM PROCESSO
INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE CLORO E SODA POR
ELETRÓLISE DE SALMOURA VISANDO SUA OTIMIZAÇÃO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia**

São Paulo

2006

ROBERTO NICOLAS DE JARDIN JÚNIOR

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE UM PROCESSO
INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE CLORO E SODA POR
ELETRÓLISE DE SALMOURA VISANDO SUA OTIMIZAÇÃO**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador:
Prof. Dr. Roberto Guardani**

São Paulo

2006

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 05 de outubro de 2006.

Assinatura do autor_____

Assinatura do orientador_____

De Jardin Junior, Roberto Nicolas

Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro e soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização. São Paulo, 2006.

Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

**1.Redes neurais 2.Modelagem e simulação de processo
3.Otimização de processo I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química. II. t.**

A Deus pela vida.

A meus pais Roberto Nicolas (em memória) e Maria Célia
pelo esforço e dedicação voltados a minha formação.

A minha esposa Mônica e minha filha Stephanie pelo amor e
felicidade encontrados dentro do meu lar.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani pelo apoio, incentivo e orientação sempre presentes que através de idéias, discussões e diretrizes possibilitou a realização deste trabalho.

À Carbocloro S.A. Indústrias Químicas, empresa em que trabalho, pela oportunidade e suporte dados, disponibilizando tempo e informações sem as quais este trabalho não seria possível.

Aos meus amigos de trabalho Airton, Eliezer, Hilton, Marcílio, Priscila e Tanja pela colaboração e contribuição realizadas neste trabalho, além dos que indiretamente me apoiaram em outras atividades o que permitiu que eu me dedicasse a este estudo. Nesse sentido agradeço à Ana Maria, ao Apolinário e à Sonia.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em disponibilizar conhecimento científico o qual tornou possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACTS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

NOMENCLATURA

1. INTRODUÇÃO	1
2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	4
3. FUNDAMENTOS DO PROCESSO	6
3.1. Eletrólise	6
3.1.1. Eficiência de corrente	6
3.1.2. Diafragma da célula	11
3.1.3. Efeito da densidade de corrente	12
3.1.4. Voltagem	13
3.1.5. Efeito da temperatura	20
3.1.6. Efeito das bolhas de gás na condutividade da solução	20
3.1.7. Efeito do pH	21
3.1.8. Efeito da vazão de salmoura	21
3.2. Evaporação	22
4. OBJETIVO	26
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
5.1. Modelagem de processos químicos por redes neurais (RN)	27
5.1.1. Introdução	27
5.1.2. Treinamento	31
5.2. Metodologia para otimização via redes neurais	33
5.3. Análise das correlações entre as variáveis de processo	35
5.4. Análise discriminante	38
6. BASE DE DADOS	40
6.1. Sala de células diafragma	40

6.2. Evaporação	44
7. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DADOS	45
7.1. Sala de células diafragma	45
7.1.1. Identificação de grupos distintos	45
7.1.1.1. Dados do grupo I	45
7.1.1.2. Dados do grupo II	48
7.1.2. Análise de componentes principais (PCA)	49
7.1.2.1. Dados do grupo I	49
7.1.2.2. Dados do grupo II	52
7.1.3. Análise de correlação	54
7.2. Evaporação	55
7.2.1. Análise de componentes principais	55
7.2.2. Análise de correlação	57
8. RESULTADOS DO AJUSTE DE MODELOS DE REDES NEURAI	59
8.1. Sala de células diafragma	59
8.2. Evaporação	81
9. SIMULAÇÃO COM OS MODELOS DE REDES NEURAI	88
9.1. Sala de células diafragma	88
9.1.1. Concentração de NaOH e eficiência de corrente	88
9.1.2. Voltagem	90
9.2. Evaporação	93
10. OTIMIZAÇÃO	94
10.1 Função objetivo	94
10.2 Resultados da otimização	98
11. CONCLUSÃO	103
12. BIBLIOGRAFIA	106
ANEXO I – MODELO FENOMENOLÓGICO PARA UNIDADE DE EVAPORAÇÃO	111
ANEXO II – RESULTADOS DE OTIMIZAÇÃO	119

RESUMO

O presente trabalho envolve a elaboração de um modelo matemático para um processo industrial de produção de cloro e soda a partir de salmoura, visando sua otimização em termos de eficiência de produção e dos custos dos consumos de energia elétrica e vapor. O estudo contemplou duas etapas do processo: eletrólise e concentração de licor de NaOH por evaporação.

Para a unidade de eletrólise não foram encontrados na literatura modelos fenomenológicos adequados à simulação do processo. Por essa razão, foram desenvolvidos modelos empíricos baseados em redes neurais tipo “feedforward” constituídas por três camadas, a partir de dados da operação industrial.

Para a unidade de evaporação foi elaborado um balanço de energia adequado à estimativa do consumo de vapor. Porém, devido à falta de modelos para previsão das relações de equilíbrio para o sistema, o modelo fenomenológico foi substituído por um modelo de redes neurais tipo “feedforward” de três camadas também para essa unidade.

Para ajuste dos modelos, uma base de dados foi montada a partir de dados de operação do processo da Carbocloro S.A. Indústrias Químicas, localizada em Cubatão-SP, analisados por meio de técnicas estatísticas multivariadas, visando detectar e eliminar erros grosseiros e dados anômalos, além de identificar correlações entre variáveis e diferentes regimes operacionais da planta de produção de cloro e soda.

Os modelos ajustados para os diferentes circuitos de células de eletrólise, bem como para a etapa de evaporação, apresentaram boa concordância com os dados operacionais. Isto possibilitou sua utilização para simular a operação das unidades de células eletrolíticas e evaporação no processo industrial de produção de cloro-soda, com células tipo diafragma.

O modelo matemático baseado em redes neurais foi utilizado em estudos de otimização do processo, de modo a maximizar o ganho financeiro na unidade industrial, para uma dada condição de operação.

ABSTRACT

The present work consists on the development of a mathematical model on an industrial chlorine and sodium hydroxide production plant, aiming at the optimization of production efficiency and costs saving concerning electrical energy and vapor consumption. Two process steps were considered in the study: electrolysis and NaOH-liquor concentration by evaporation.

Since there are no adequate models reported in the literature for simulating electrolysis-based processes like the one considered, empirical models for the different types of electrolysis cells were developed based on the fitting of neural networks to operational data from industrial operation. In this case, feedforward neural networks containing three neuron layers were fitted to the data. The raw data obtained from industrial operation at Carbocloro plant, in Cubatão – SP, were first treated by means of multivariate statistical techniques, with the purpose of detecting and eliminating data containing gross errors and outliers, as well as to identify correlations among variables and different operational regimes of the industrial plant.

Although material and energy balances for the evaporation step have been initially adopted, this approach could not be used in simulations due to the lack of valid models to predict liquid – vapor equilibria for the specific system. Thus, a neural network model was also fitted to data from operation of the evaporation step.

Fitting of the neural network models resulted in good agreement between model predictions and measured values of the model output variables, and this enabled their use in simulation studies for the electrolysis and evaporation process steps.

The neural network-based mathematical model was utilized in process optimization studies aiming at the best financial gain under given operational conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma simplificado de uma planta de cloro-soda por tecnologia diafragma (Hine, 1985)	5
Figura 3.1	Condutividade das soluções de HCl (Hine, 1985)	16
Figura 3.2	Condutividade das soluções de NaOH (Hine, 1985)	17
Figura 3.3	Variação de voltagem da célula diafragma (Hine, 1985)	18
Figura 3.4	Diagrama de entalpia para solução aquosa de NaOH em função da concentração (McCabe; Smith, 1976)	24
Figura 3.5	Variação do ponto de ebulição de solução de NaOH com a pressão (Kern, 1950)	25
Figura 5.1	Rede de múltiplas camadas com sentido único (“multilayer feedforward network”)	29
Figura 5.2	Rede recursiva (“recurrent network”)	29
Figura 5.3	Representação de um neurônio j da estrutura da rede	31
Figura 6.1	Modelo de célula eletrolítica tipo diafragma	42
Figura 6.2	Modelo de unidade de eletrólise diafragma contendo dois circuitos de 46 células cada um	43
Figura 7.1	Coeficientes das variáveis de processo para o 1º componente principal, dados grupo I, eletrólise diafragma	51
Figura 7.2	Coeficientes das variáveis de processo para o 2º componente principal, dados grupo I, eletrólise diafragma	51
Figura 7.3	Coeficientes das variáveis de processo para o 1º componente principal para dados do grupo II	54
Figura 7.4	Coeficientes das variáveis de processo para o 1º componente principal, evaporação	56
Figura 7.5	Coeficientes das variáveis de processo para o 2º componente principal, evaporação	56
Figura 8.1 a	Erro quadrático em função do número de apresentações para eficiência de corrente, dados do grupo I sem interpolação, células I. II e III e $NH=4$	63

Figura 8.1 b	Comparação entre valores calculados de eficiência de corrente pela RN com dados de processo do grupo I, células I, II e III e $NH=4$	63
Figura 8.2 a	Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula I, $NH=4$	64
Figura 8.2 b	Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula II, $NH=4$	64
Figura 8.2 c	Função distância entre valores calculados de eficiência de RN e dados de processo para célula III, $NH=4$	65
Figura 8.3 a	Erro quadrático em função do número de apresentações para voltagem, dados do grupo I sem interpolação, células I, II e III e $NH=4$	66
Figura 8.3 b	Comparação entre valores calculados de voltagem pela RN com dados de processo do grupo I sem interpolação, células I, II e III e $NH=4$	66
Figura 8.4 a	Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula I, $NH=4$	67
Figura 8.4 b	Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula II, $NH=4$	67
Figura 8.4 c	Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula III, $NH=4$	67
Figura 8.5 a	Erro quadrático em função do número de apresentações para concentração de NaOH, voltagem e eficiência, dados do grupo I, e $NH=6$	69
Figura 8.5 b	Comparação entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	69
Figura 8.5 c	Comparação entre valores calculados de voltagem pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	69
Figura 8.5 d	Comparação entre valores calculados de eficiência pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	69
Figura 8.6 a	Erro quadrático em função do número de apresentações para concentração de NaOH, voltagem e eficiência, dados do grupo I, e $NH=6$	70
Figura 8.6 b	Comparação entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	70

Figura 8.6 c	Comparação entre valores calculados de voltagem pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	70
Figura 8.6 d	Comparação entre valores calculados de eficiência pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	70
Figura 8.7 a	Erro quadrático em função do número de apresentações para concentração de NaOH, voltagem e eficiência, dados do grupo I, e $NH=6$	71
Figura 8.7 b	Comparação entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	71
Figura 8.7 c	Comparação entre valores calculados de voltagem pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	71
Figura 8.7 d	Comparação entre valores calculados de eficiência pela RN com dados de processo do grupo I, e $NH=6$	71
Figura 8.8 a	Função distância entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN e dados de processo para célula I, $NH=6$	72
Figura 8.8 b	Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula I, $NH=6$	72
Figura 8.8 c	Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula I, $NH=6$	73
Figura 8.9 a	Função distância entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN e dados de processo para célula II, $NH=6$	73
Figura 8.9 b	Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula II, $NH=6$	73
Figura 8.9 c	Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula II, $NH=6$	74
Figura 8.10 a	Função distância entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN e dados de processo para célula III, $NH=6$	74
Figura 8.10 b	Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula III, $NH=6$	74
Figura 8.10 c	Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula III, $NH=6$	75
Figura 8.11	Erro quadrático em função do número de apresentações para dados do Grupo II, circuito I e II, para $NH= 4$ e 6	78

Figura 8.12	Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, circuitos I e II, com $NH = 4$ e 6	79
Figura 8.13	Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, consumo de energia até 580 MWh, circuitos I e II e com $NH = 4$ e 6	80
Figura 8.14	Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, consumo de energia maior do que 580 MWh, circuitos I e II, com $NH = 4$ e 6	81
Figura 8.15	Erro quadrático em função do número de apresentações, evaporação, para $NH=6$	85
Figura 8.16	Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados de treinamento, evaporação, para $NH = 6$	86
Figura 8.17	Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados de teste, evaporação, para $NH = 6$	86
Figura 8.18	Distribuição de diferenças entre dados de processo e valores calculados pela RN para os conjuntos de dados de treinamento e teste, evaporação, para $NH = 6$	87
Figura 9.1	Dados de processo normalizados, concentração de NaOH em função da vazão de salmoura	89
Figura 9.2	Valores calculados normalizados a partir dos modelos de RH com $NH=6$, concentração de NaOH em função da vazão de salmoura	89
Figura 9.3	Dados de processo normalizados, eficiência de corrente em função da vazão de salmoura	90
Figura 9.4	Valores calculados normalizados a partir dos modelos de RN com $NH=6$, eficiência de corrente em função da vazão de salmoura	90
Figura 9.5	Dados de processo normalizados, voltagem em função da intensidade de corrente	91
Figura 9.6	Valores calculados a partir dos modelos de RN com $NH=6$, voltagem em função da intensidade de corrente	91

Figura 9.7	Resultados de simulações normalizados: consumo de vapor em função das variáveis de entrada para o modelo da evaporação, para NH=6	93
Figura 10.1	Fluxograma proposto para otimização das unidades de eletrólise e evaporação	96
Figura 10.2	Ganho financeiro em função da vazão média de salmoura	101
Figura 10.3	Ganho financeiro em função da concentração de NaOH na evaporação	102
Figura 10.4	Ganho financeiro em função da intensidade de corrente	102
Anexo I		
Figura 1	Fluxograma do processo de evaporação para obtenção de soda líquida a 50% em peso	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Condutância equivalente dos íons em solução à diluição infinita (Hine, 1985)	17
Tabela 3.2	Condição de operação e balanço de voltagem da célula diafragma tipo “Hooker H4” (Hine, 1985)	19
Tabela 6.1	Variáveis de processo contempladas nos grupos de dados I e II da eletrólise	41
Tabela 6.2	Variáveis do processo de evaporação	44
Tabela 7.1	A função discriminante resultante para cada um dos dois tipos de células considerando dez variáveis de processo	46
Tabela 7.2	Análise discriminante, número de observações e porcentagem de classificação nos anos dentro de cada classe, utilizando 10 variáveis de processo	47
Tabela 7.3	Análise discriminante, número de observações e porcentagem de classificação	48
Tabela 7.4	Análise discriminante, número de observações e porcentagem de classificação nos anos dentro de cada classe, utilizando 12 variáveis de processo	49
Tabela 7.5	Autovalores, porcentagem de variância e proporção da variância acumulada obtidos na análise dos componentes principais	50
Tabela 7.6	Análise do componente principal. Autovetores correspondentes aos 7 primeiros componentes principais e a seus respectivos autovetores.	52
Tabela 7.7	Análise dos componentes principais, proporção da variância e proporção da variância acumulada	53
Tabela 7.8	Análise dos componentes principais, autovalores, proporção de variância e proporção da variância acumulada	55
Tabela 7.9	Componentes principais e seus respectivos vetores	57
Tabela 7.10	Análise de correlação, coeficientes de correção entre variáveis	58
Tabela 8.1	Abordagens para as RN testadas	60
Tabela 8.2	Resultados do ajuste dos modelos de RN com três saídas para as células I, II e III	68

Tabela 8.3	Teste ANOVA para hipótese de variâncias estatisticamente iguais entre os valores calculados pela RN e dados de processo	76
Tabela 8.4	Teste ANOVA para hipótese de médias estatisticamente iguais entre os valores valvulados pela RN e dados de processo	76
Tabela 8.5	Teste Análise de Regressão para hipótese de correlação entre os valores calculados pela RN e dados de processo	77
Tabela 8.6	Abordagens para as RN testadas	84
Anexo II		
Tabela A	Ganho financeiro versus vazão total de salmoura	119
Tabela B	Ganho financeiro versus concentração de NaOH	119
Tabela C	Ganho financeiro versus intensidade de corrente	119

NOMENCLATURA

a	Atividade	
A	Área	cm^2
c	Calor específico	kcal/kg
C	Concentração	$\frac{\text{g}}{\text{L}}$
C_{Ca}	Concentração de cálcio na salmoura	$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$
CE	Consumo de energia elétrica	MWh
C_{Fe}	Concentração de ferro na salmoura	$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$
C_{Mg}	Concentração de magnésio na salmoura	$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$
C_{NaCl}	Concentração de NaCl na salmoura	$\frac{\text{g}}{\text{L}}$
C_{NaCl-}	Concentração de NaCl no licor (saída eletrólise)	$\frac{\text{g}}{\text{L}}$
C_{NaOH-1}	Concentração de NaOH no licor (saída eletrólise)	$\frac{\text{g}}{\text{L}}$
C_{NaOH-2}	Concentração de NaOH no licor (entrada 3º efeito)	$\frac{\text{g}}{\text{L}}$
CFE	Custo de energia elétrica	R\$
CVE	Custo de vapor	R\$
d	Espaçamento entre eletrodos	cm
DOL	Tempo de operação da célula	dia
E	Voltagem de decomposição	Volt
E_f	Força eletromotriz	Volt
ER	Erro quadrático	
F	Número de Faraday	
G	Energia Livre de Gibbs	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

GF	Ganho financeiro	R\$
GP	Ganho em produção	R\$
I	Corrente elétrica	A
i	densidade de corrente elétrica	$\frac{kA}{m^2}$
H	Entalpia	kcal
H'	Entalpia Molar	$\frac{kcal}{mol}$
k	Condutividade	$\frac{mbo}{cm}$
K	Calor latente de condensação	$\frac{kcal}{mol}$
L	Nível de salmoura na célula	cm
M	Massa molecular	$\frac{g}{mol}$
m	Número de interações	
n	Número de elétrons	
NH	Número de neurônios na camada oculta	
O_j	Valor de saída calculado para a função de transferência aplicada ao neurônio j da camada interna	
O_k	Valor de saída calculado para a função de transferência aplicada ao neurônio k da camada saída.	
p	Número de saídas da rede neural	
P_1	Pressão no evaporador do primeiro efeito	$mmHg$
P_2	Pressão no evaporador do segundo efeito	$mmHg$
P_3	Pressão no evaporador do terceiro efeito	$mmHg$
pH	Potencial hidrogeniônico	
PP	Taxa de produção	t/h
PR	Preço do vapor	$\frac{R\$}{t}$
PV	Preço de venda	R\$
q	Calor	kcal
Q	Vazão de salmoura	$\frac{m^3}{h}$

R	Constante dos gases ideais	$\frac{kcal}{mol.h}$
S_j	Soma ponderada dos sinais interconectados da camada anterior para o j -ésimo neurônio da camada interna.	
S_k	Soma ponderada dos sinais interconectados da camada anterior para o k -ésimo neurônio da camada de saída.	
T	Temperatura	$^{\circ}C$
T_{licor}	Temperatura do licor de célula (saída eletrólise)	$^{\circ}C$
$T_{licor-3}$	Temperatura do licor na entrada do 3º efeito	$^{\circ}C$
T_{sal}	Temperatura da salmoura (alimentação)	$^{\circ}C$
TR	Tarifa de energia elétrica	$\frac{R\$}{MWh}$
V	Voltagem	Volt
$W_{i,j}$	Peso da conexão entre o neurônio i da camada de entrada e o neurônio j da camada interna.	
$W_{j,k}$	Peso da conexão entre o neurônio j da camada interna e o neurônio k da camada de saída.	
$W_{n+1,j}$	Peso da conexão entre o bias da camada de entrada e o neurônio j da camada de interna.	
WT	Massa de produto gerado na eletrólise	kg
WT_{NaOH}	Massa de NaOH processada na evaporação	t/h
WT_{vapor}	Consumo de vapor na evaporação	t/h
WT_{dia}	Massa do diafragma	kg
X_i	Variável de entrada do i -ésimo elemento	
$Y_{k,calç}$	Valor calculado da variável do k -ésimo elemento	
$Y_{k,exp}$	Valor experimental da variável do k -ésimo elemento	

Letras gregas

$\gamma_{\pm}$	Coefficiente de atividade	
δ	Número de registros experimentais	
ε	Eficiência de corrente	%
ζ	Resistividade	
η	Taxa de aprendizado	
θ	Tempo	h
φ	Fração de gás na solução eletrolítica	

1. INTRODUÇÃO

Importância da indústria de cloro e soda

A cadeia de cloro, soda e seus derivados constitui uma das mais importantes atividades econômicas do mundo. Expressa uma extensa rede de produção, tendo como principais consumidores os seguintes setores da economia: Papel e Celulose, Química e Petroquímica, Alumínio, Construção Civil, Sabões e Detergentes, Têxtil, Metalúrgica, Eletrônica, Alimentos, Defensivos Agrícolas, Bebidas, Tintas, Tratamento de água e Embalagens.

As aplicações do cloro são muito variadas, o que lhe dá o título de reagente mais empregado na indústria química, participando direta ou indiretamente em mais de 50% da produção química mundial.

O mercado mundial de cloro está segmentado principalmente entre os vinílicos (33%) e produtos orgânicos (19%), e o mercado da soda está segmentado principalmente entre produtos orgânicos (18%), papel e celulose (16%) e produtos inorgânicos (15%).

A capacidade mundial de produção de cloro e soda, em 2002, era da ordem de 53 e 60 milhões de toneladas respectivamente, distribuída principalmente na América do Norte, na Ásia e na Europa.

Atualmente no Brasil, tem-se uma produção da ordem de 1.099 mil toneladas de cloro e de 1.212 mil toneladas de soda (base 2003) (Hine, 2004).

Para a produção de cloro e soda existem três tecnologias: diafragma, mercúrio e membrana. O processo diafragma é o mais utilizado no mundo (46%), seguido pelos processos membrana (32%) e mercúrio (22%).

No Brasil a participação da tecnologia no processo produtivo ocorre da seguinte maneira: diafragma com 71%, mercúrio com 25% e membrana com apenas 4%.

A célula diafragma foi criada na Inglaterra em 1851 e sugeria a produção de cloro, soda e hipoclorito de sódio a partir da eletrólise de salmoura. Com o

surgimento dos geradores de eletricidade e de várias invenções em torno dos mesmos, teve início a evolução e o desenvolvimento da indústria do cloro.

A tecnologia de diafragma foi se desenvolvendo ao longo do tempo, principalmente quanto ao material de construção, que inicialmente era feito de madeira, depois passou para concreto, aço, polímeros e finalmente titânio. Os anodos passaram de carbono para grafite, e mais tarde para titânio revestido. Os catodos tiveram poucas modificações em termos de material, mantendo-se em aço, mas evoluíram no aspecto energético. Os diafragmas podem ser feitos a partir de fibras de amianto e de fibras sintéticas com nomes comerciais tais como Poliramix e Tephram (Lopes, 2003).

O presente trabalho consiste em modelar, simular e otimizar a operação das unidades de eletrólise e evaporação numa planta de produção de cloro-soda com tecnologia diafragma, utilizando redes neurais. A base de dados utilizada foi obtida do histórico de operação das duas unidades pertencentes à Carbocloro Indústrias Químicas.

No Capítulo 2 é apresentada a descrição do processo produtivo para plantas de cloro-soda com tecnologia diafragma.

No Capítulo 3 são apresentados os fundamentos dos processos de eletrólise tipo diafragma e evaporação.

No Capítulo 4 é apresentado o objetivo deste trabalho.

No Capítulo 5 é apresentada a revisão bibliográfica das técnicas de modelagem e otimização via redes neurais. Neste capítulo também são apresentadas as técnicas de estatística multivariada, análise de componentes principais e análise discriminante.

No Capítulo 6 são apresentadas as bases de dados utilizadas para ajuste dos modelos via redes neurais nos processos de eletrólise e evaporação.

No Capítulo 7 são apresentados os resultados das análises dos dados utilizando técnicas de estatística multivariada.

No Capítulo 8 são apresentados os resultados dos ajustes de rede neural para os modelos das unidades de eletrólise e evaporação.

No Capítulo 9 são apresentadas simulações com os modelos de redes neurais para as unidades de eletrólise e evaporação.

No Capítulo 10 são apresentados os resultados do estudo de otimização via redes neurais.

No Capítulo 11 são apresentadas as conclusões deste trabalho.

No Capítulo 12 está a lista de referências bibliográficas.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE CLORO-SODA UTILIZANDO CÉLULAS DIAFRAGMA

De acordo com Hine (1985), o processo de produção industrial de cloro-soda consiste de uma unidade de tratamento de salmoura, da sala de eletrólise, da unidade de evaporação e dos sistemas de processamento de gás para o cloro e hidrogênio.

O sal é dissolvido em água até uma concentração de 320 g/L de NaCl. A solução aquosa de NaCl, conhecida como salmoura, é encaminhada para tratamento com NaOH. Em seguida a salmoura é filtrada para eliminação de impurezas, para então ser aquecida e alimentada na eletrólise.

Na eletrólise, a salmoura entra pelo lado anódico das células, ao mesmo tempo em que a energia elétrica é alimentada, possibilitando o fluxo de elétrons do anodo para o catodo. Os íons de cloro se dissociam da molécula de NaCl, formando moléculas de gás na superfície do anodo. A salmoura atravessa o diafragma na direção do lado catódico, onde ocorre a eletrólise da água, com o íon H^+ se associando a outro na superfície do catodo formando gás H_2 , e a hidroxila OH^- une-se ao íon Na^+ formando NaOH. O fluxo de salmoura é contínuo e mantido através do diafragma devido à diferença de nível entre o anólito, salmoura, e o católito, licor da célula. A solução aquosa efluente do catodo composta por NaCl (15% em massa) e NaOH (12% em massa) forma o licor de célula, que é encaminhado para a unidade de evaporação.

Na unidade de evaporação, composta por um evaporador de três efeitos, o fluxo do vapor é aplicado em contra-corrente ao do licor, onde, à medida em que ocorre a evaporação da água contida no licor, o NaCl é cristalizado e separado da solução. No fim deste processo tem-se uma solução aquosa de soda contendo 50% em massa de NaOH e 1% em massa de NaCl, em condições de comercialização. O sal proveniente da cristalização é enviado para saturadores que irão alimentar outra unidade de eletrólise.

O gás cloro produzido no anodo é comprimido, secado e liquefeito, transformando-se em cloro líquido para venda.

O gás hidrogênio é comprimido e posteriormente enviado para a unidade de ácido clorídrico e para combustão em caldeiras.

Fig. 2.1- Fluxograma simplificado de uma planta de cloro-soda por tecnologia de diafragma. (Hine, 1985)

Há um compromisso entre a eficiência de produção, o consumo de energia elétrica e de vapor nas etapas de eletrólise e evaporação, associado à concentração de NaOH e à temperatura no licor de célula. O incremento na concentração de NaOH no licor diminui a massa de água a ser separada da soda devido à menor vazão de salmoura na eletrólise, reduzindo o consumo de vapor na evaporação mas com perda de eficiência na eletrólise e vice-versa. O mesmo ocorre para a temperatura: enviando o licor para evaporação com uma temperatura mais elevada, consome-se menos vapor. Entretanto, temperaturas mais elevadas nas células tendem a aumentar o consumo de energia elétrica.

3. FUNDAMENTOS DO PROCESSO

3.1 Eletrólise

A célula eletrolítica converte energia elétrica em energia química. A reação química não ocorre espontaneamente e sim quando aplicada uma corrente elétrica externa. A finalidade desta aplicação pode ser, por exemplo, armazenamento de energia elétrica em forma de energia química, como nas baterias, ou também para decompor ou sintetizar novos produtos químicos, como a eletrólise do cloreto de sódio em solução aquosa formando cloro, soda e hidrogênio.

De acordo com Knowlton (1941), o funcionamento de uma célula eletrolítica se baseia nas 1ª e 2ª leis de Faraday. A 1ª lei estabelece que as quantidades de material liberadas no anodo e no catodo são diretamente proporcionais à quantidade de energia elétrica utilizada. A 2ª lei define que, para uma mesma quantidade de energia elétrica, as quantidades de materiais liberados no anodo e catodo são proporcionais às massas equivalentes das substâncias formadas, sendo a massa equivalente definida como a massa dividida pela valência.

Para um processo industrial de produção de cloro e soda, o rendimento da unidade eletrolítica está voltado para as variáveis de produtividade (eficiência de corrente) e eficiência energética (consumo específico de energia elétrica).

A seguir serão discutidos os efeitos dessas variáveis como também as causas de suas alterações.

3.1.1 Eficiência de corrente

Esta variável está associada à conversão eletroquímica, ou seja, a relação da quantidade de produto gerado e a quantidade de produto que se produz teoricamente considerando a massa molecular (M) da espécie química formada, a corrente elétrica (I) aplicada na célula, o número de elétrons (n) envolvidos na transferência entre

anodo e catodo, a constante de Faraday (F) e o tempo da eletrólise (θ). A quantidade teórica de produto formado pode ser representada pela Equação 3-1:

$$W = \frac{M}{nF} I \theta \quad (3-1)$$

A constante de Faraday (F) estabelece a quantidade de energia elétrica para depositar 0,0011180 g de prata, que possui peso atômico de 107,880 g e valência 1, ou seja, equivale a 96485,3 Coulombs por equivalente grama.

A eficiência de corrente é calculada pela equação:

$$\varepsilon = \frac{W'}{W} \times 100 \quad (3-2)$$

Em que W' é a quantidade de produto formado no processo. Os desvios de eficiência em relação a 100% estão associados a fatores químicos como as reações que podem ocorrer na célula eletrolítica (reações secundárias) como também a fatores físicos como problemas de mistura, convecção e difusão.

A seguir são listadas as principais reações químicas que podem ocorrer na célula eletrolítica e os seus impactos sobre a eficiência de corrente de acordo com Eltech (1982).

A reação geral da eletrólise da solução de salmoura é representada pela equação com a formação de hidróxido de sódio, cloro e hidrogênio gasoso:

Porém, paralelamente a esta reação, ocorrem reações secundárias tanto no compartimento anódico como no catódico.

Reações no Anodo

Formação de cloro:

A principal reação no anodo é a formação do cloro, em que átomos de cloro livre combinam-se para formar molécula de gás cloro.

Essa reação representa cerca de 97% de todo o produto formado no anodo para células em boas condições de operação.

Formação de Oxigênio

Outros íons podem competir com o íon cloro na descarga do anodo. Isto ocorre com o íon hidroxila, de acordo com a reação

sendo essa considerada a mais importante reação competitiva do íon cloro.

Outras reações que prejudicam a eficiência da eletrólise podem ocorrer, tendo importância devido à influência que têm sobre o tempo de vida do anodo, tempo de vida do diafragma e a pureza dos produtos.

Hidrólise da água:

Hidrólise da água ocorre segundo a reação

Reação de cloro com íon hidroxila:

O cloro se forma na reação principal e se dissolve no anólito até que ocorra a saturação, reagindo com íon hidroxila, sendo estabelecido um equilíbrio de acordo com a seguinte reação:

Essa reação representa perda de eficiência de corrente, pois parte do cloro produzido está sendo consumida em reações não desejadas. Essa reação também contribui para aumento do teor de clorato no licor de célula.

Reação de cloro com a água:

O cloro formado reage com a água formando ácido hipocloroso

O ácido hipocloroso formado na reação anterior sofre hidrólise, formando íons hipoclorito

Formação de clorato:

O ácido hipocloroso reage com hipoclorito formando cloratos de acordo com a reação

Outra reação que pode ocorrer formando cloratos é o íon hipoclorito reagir com a água para formar clorato e oxigênio. Entretanto esta reação não é muito representativa para o processo.

Formação de Gás Carbônico:

No caso de eletrodos de grafite pode ocorrer a formação de gás carbônico a partir da reação do íon hidroxila com o carbono do eletrodo.

Outros íons como HSO_4^- , clorato, hipoclorito podem também formar oxigênio e dióxido de carbono. Porém, devido às quantidades muito reduzidas, não têm influência no total formado desses produtos.

Reações no Catodo

Formação de Hidrogênio:

A formação de hidrogênio envolve as seguintes reações:

Formação do íon cloreto :

Os íons hipoclorito e cloratos gerados no anólito e que passaram para o católito podem ser descarregados no catodo formando íons cloreto. Entretanto esta reação não é muito representativa para o processo.

Parte do cloro dissolvido no ânólito pode passar através do diafragma indo para o cátólito sendo convertido primeiramente em hipoclorito e posteriormente em clorato:

A formação de clorato no cátólito representa perda de eficiência de corrente, pois parte do produto cloro está sendo consumida em reações não desejadas. Duas outras reações com o cloro gás dissolvido podem ocorrer tanto no ânólito como no cátólito formando clorato:

Em ambos os casos essas reações representam perda de eficiência de produção, acumulando clorato no cátólito.

3.1.2 Diafragma da célula

O diafragma é uma camada formada por uma mistura de amianto e teflon utilizada para separar o compartimento anódico do compartimento catódico. Atua

como um filtro permitindo a difusão ou condutividade do solvente ou do eletrólito de um compartimento para outro. O fluxo de salmoura e a migração de íons podem ser estimados quando se conhece o número e o diâmetro médio dos poros.

A mistura de amianto e teflon é sensível ao pH e com tendência a se dissolver. A frequência de recuperação depende da intensidade do fluxo de salmoura, teor e característica do sal e pH (Sconce, 1962).

Os diafragmas podem interferir no processo de eletrólise da célula de acordo com o tamanho dos poros, porosidade, tortuosidade do trajeto capilar, permeabilidade e condutividade superficial. Reduzindo a permeabilidade de íons OH^- através do diafragma do lado catódico para o anódico, melhora-se a eficiência de corrente na eletrólise.

Desta forma, de acordo com a característica do diafragma, constata-se influência na voltagem e eficiência da célula.

3.1.3 Efeito da densidade de corrente

Densidade de corrente, ou seja amperes por unidade de área, é diretamente proporcional à quantidade de produto gerado na eletrólise, quando associado com o suprimento de cátions e ânions necessários para atender a 1ª e 2ª leis de Faraday conforme citado anteriormente.

Desta forma a quantidade produzida em escala industrial em uma célula eletrolítica é definida pela equação 3-1.

A relação entre a densidade de corrente e o consumo de energia é associada à voltagem da célula eletrolítica, sendo representada por uma relação linear, (Hine, 1985),

$$V = a + b i \quad (3-25)$$

Em que a é o valor da voltagem quando i é igual a zero e é chamada voltagem de decomposição superficial e b é a inclinação da curva da voltagem versus corrente.

3.1.4 Voltagem

A voltagem aplicada em uma célula eletrolítica é a composição das voltagens necessárias para vencer cada uma das resistências internas e possibilitar a formação do produto desejado.

Hine (1985) considera a voltagem geral da célula diafragma como sendo a somatória das voltagens do potencial reversível dos eletrodos, da voltagem de decomposição, das sobrevoltagens do anodo e catodo, e da queda de voltagem dos eletrólitos, do diafragma e do metal. A seguir serão abordadas cada uma dessas parcelas que compõem a voltagem total da célula.

- Potencial reversível anodo/catodo: é a voltagem teórica requerida para suprir a força eletromotriz da célula eletrolítica, ou seja, é a diferença de potencial necessária para a ocorrência das reações inversas no anodo e no catodo.

O potencial reversível está associado à energia livre de Gibbs, diferença entre o potencial de dois estados de um processo, que ocorre a pressão e temperatura constantes, indicando o quanto e em que direção o processo ocorre de modo espontâneo.

Para o processo de eletrólise em diafragma, admitindo-se que as reações ocorrem a pressão e temperatura constantes, o cálculo de energia livre de acordo com Hine (1985) é o seguinte:

	ΔG^0 , Kcal/mol
Anodo: $\text{Cl}^- = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$	31
Catodo: $\text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	-19
Reação Geral: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$	50

O potencial reversível é dado pela equação :

$$-\Delta G = nFE_f \quad (3-26)$$

em que ΔG é a energia livre de Gibbs, E_f é a força eletromotriz para a reação eletroquímica em questão, n é o número de cargas transferidas, F a constante de Faraday .

Para a reação em questão,

$$E_f = \frac{-50}{1 \times 23,06} = 2,17 \text{ V} \quad (3-27)$$

ou seja, necessita-se de 2,17 volts para vencer a força eletromotriz da célula em questão.

Como a energia livre de Gibbs e o potencial reversível podem variar com a concentração da solução e com a temperatura, a equação pode ser utilizada para determinadas condições:

Para o anodo, a voltagem de decomposição E_A é definida pela equação,

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(p_{Cl_2})^{1/2}}{(a_{Cl^-})} \right] \quad (3-28)$$

Para o catodo, a voltagem de decomposição E_C é definida pela equação,

$$E_C = E_C^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(p_{H_2})^{1/2}}{(a_{H_2O})} \right] \quad (3-29)$$

Logo a voltagem de decomposição E é definida pela equação

$$E = E_A - E_C \quad (3-30)$$

em que E_A , E_C são os potenciais eletroquímicos de reação a 25° C, R é a constante dos gases, n é o número de elétrons transferidos para as reações da

célula (1 para ambas as reações), F a constante de Faraday, a_{Cl^-} e a_{H_2O} as atividades do íon cloro e da água respectivamente.

A atividade pode ser calculada pelo produto da concentração C pelo coeficiente de atividade $\gamma_{\pm}$. .

$$a_{H^+} = C_{H^+} \times \gamma_{\pm} \quad (3-31)$$

Segundo Perry (1950), o coeficiente de atividade tende a aumentar com o incremento de temperatura, e pode ser obtido da equação

$$\frac{2.3d \log \gamma_1}{dT} = -\frac{H'_1}{RT^2} \quad (3-32)$$

Em que H'_1 é a entalpia parcial molar do componente 1 na solução menos a entalpia do líquido puro à mesma temperatura, T é a temperatura absoluta e R a constante dos gases.

Desta forma verifica-se que o potencial reversível da célula está associado com a temperatura, concentração e pressão.

- Sobrevoltagem do anodo: componente da voltagem quando ocorre a formação de gás nos eletrodos. A resistência provocada pelo filme de gás sobre a superfície do eletrodo e pelo efeito das bolhas de gás que estão próximas do anodo são os componentes mais representativos dessa parcela da voltagem da célula. Nas células eletrolíticas em questão o gás formado no anodo é o cloro.
- Sobrevoltagem do catodo: ocorre o mesmo efeito já citado no anodo. Porém o gás gerado é o hidrogênio.
- Sobrevoltagem no eletrólito: voltagem necessária para suprimir as resistências do eletrólito (condutividade), influenciada pela concentração e temperatura da solução e pelo efeito de formação de bolhas, e pode ser definida pela lei de Ohm:

$$IR = Id/Ak = id/k \quad (3-33)$$

em que I é a corrente elétrica, i a densidade de corrente, d o espaçamento entre os eletrodos em cm, A área da seção transversal em cm^2 e k a condutividade em mhos/cm.

Verifica-se que a condutividade da solução, k , sofre influência da concentração e temperatura. Temperaturas mais elevadas, para uma mesma concentração, apresentam maiores condutividades, como por exemplo para as soluções de HCl e NaOH. Entretanto, para uma mesma temperatura, pode ocorrer um incremento ou decréscimo na condutividade conforme a faixa de concentração em que se trabalha.

Os gráficos das Figuras 3.1 e 3.2 ilustram a condutividade de soluções de HCl e NaOH e retratam o efeito de concentração e temperatura sobre a condutividade k destas soluções.

Figura 3.1 - Condutividade das soluções de HCl. (Hine, 1985)

Figura 3.2 Condutividade das soluções de NaOH (Hine, 1985)

A Tabela 3.1 mostra a condutância de íons em soluções de diluição infinita para as temperaturas 0°C, 25°C e 100°C.

Tabela 3.1 Condutância equivalente dos íons em solução a diluição infinita (Hine, 1985)

Cations	0°C	25°C	100°C	Anions	0°C	25°C	100°C
H ⁺ (H ₂ O)	225	349.7	637	OH ⁻	105	200	446
Li ⁺	19.1	38.68	120	F ⁻		55.4	
Na ⁺	25.85	50.10	150	Cl ⁻	41.4	76.32	207
K ⁺	40.3	73.50	200	ClO ₃ ⁻	36	64	172
Rb ⁺	43.5	76.4		ClO ₄ ⁻	37.3	68	179
Cs ⁺	44	76.8	200	Br ⁻	43.1	78.3	
NH ₄ ⁺	40.3	73.7	184.3	BrO ₃ ⁻	31	56	155
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	28.5	53.06	170	I ⁻	42.0	76.8	
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	30.8	59.50	187	IO ₃ ⁻	21	41.0	127
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	33.6	63.7	200	IO ₄ ⁻		55.6	
$\frac{1}{3}$ Ce ³⁺		67		$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	41	79.8	256
$\frac{1}{3}$ Cr ³⁺		67		NO ₃ ⁻	40.2	71.42	189
$\frac{1}{2}$ Mn ²⁺	27	53.5		H ₂ PO ₄ ⁻		36	
$\frac{1}{2}$ Fe ²⁺	28	53.5		$\frac{1}{2}$ HPO ₄ ²⁻		57	
$\frac{1}{3}$ Fe ³⁺		68		HCO ₃ ⁻		44.5	
$\frac{1}{2}$ Co ²⁺	28	54		$\frac{1}{2}$ CO ₃ ²⁻	36	72	
$\frac{1}{2}$ Ni ²⁺	28	54		CN ⁻		78	
$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺	28	56		$\frac{1}{2}$ CrO ₄ ²⁻	42	85	
Ag ⁺	33	61.9	180	$\frac{1}{2}$ MoO ₄ ²⁻		74.5	
$\frac{1}{2}$ Zn ²⁺	28	53.5		MnO ₄ ⁻	36	62.8	
$\frac{1}{2}$ Cd ²⁺	28	54		CH ₃ COO ⁻	20	41	130
Tl ⁺	43.3	74.9		HCOO ⁻		47 at 18°C	
$\frac{1}{2}$ Pb ²⁺	37.5	70		$\frac{1}{2}$ (C ₂ O ₄) ²⁻		63 at 18°C	

Outro fator que contribui para alteração da condutividade da solução ocorre quando nos eletrodos há produção de gás como cloro e hidrogênio. As bolhas de gás dissolvidas na solução podem incrementar fortemente a queda de voltagem no ânodo e no cátodo.

- Voltagem do diafragma: uma das parcelas que compõem a voltagem da célula está associada à resistência ou obstrução imposta pelo diafragma, que são dependentes do nível de porosidade do diafragma, que é função do tipo e tamanho das fibras do material utilizado, das condições de deposição sobre o catodo (concentração de fibras na solução, pressão), da quantidade de partículas de grafite, da quantidade de precipitados de cálcio e magnésio provenientes da salmoura e do tempo de operação da célula, conforme mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 Variação de voltagem da célula diafragma (Hine, 1985)

- Queda de voltagem no metal : o valor desta parcela da voltagem é em geral pequeno, mas não pode ser negligenciada quando há células eletrolíticas operando em série, estando associada ao tipo de material utilizado na

construção das células. O cobre pode ser usado na confecção das células para reduzir essa voltagem. Porém, tem um alto custo de investimento.

A voltagem aplicada nas células possui grande importância na indústria de cloro-soda, pois qualquer diminuição de uma destas parcelas de voltagens pode gerar redução no consumo de energia elétrica e conseqüentemente a diminuição nos custos de produção.

A Tabela 3.2 mostra as condições de operação e o balanço de voltagem de uma célula diafragma tipo Hooker H-4 (Hine, 1985).

Tabela 3.2 - Condição de operação e balanço de voltagem da célula diafragma tipo “Hooker H-4” (Hine, 1985).

(A)		
Intensidade de corrente		150 kA
Densidade de corrente		ca. 27 A/dm ²
Voltagem		3.788 V
Eficiência de corrente		96.53 %
Salmoura de alimentação, @ 65° C		315 g/L
Concentração de NaOH no licor de célula		140 g/L
Razão NaCl/NaOH		1.3405
Concentração de NaCl no anodo		266.10 g/L
Temperatura		
Anólito		94.19 °C
Católito		100.19°C
(B)		
Potencial reversível		
Anodo	E_A	1.32
Catodo	E_C	-0.90
Voltagem de decomposição	E_d	2.25
Sobre voltagem do anodo com DSA	η_A	0.03
Sobre voltagem do catodo	$-\eta_c$	0.30
Queda de voltagem na solução	$IR(solução)$	0.35
Queda de voltagem no diafragma	$IR(diafragma)$	0.60
Queda de voltagem no metal	$IR(metal)$	0.26
Voltagem terminal	V_T	3.79V

3.1.5 Efeito da temperatura

Em geral, a resistência elétrica de uma substância varia com a temperatura. A resistência de substâncias não metálicas diminui com o aumento da temperatura e para todos os metais puros ocorre o inverso. Para intervalo de temperatura entre 0 e 100° C , a variação da resistência do metal é diretamente proporcional à temperatura, (Gray; Wallace, 1958 e Knowlton 1941).

Para a célula eletrolítica, constituída por diferentes tipos de materiais, o catodo de aço, o anodo de cobre, o diafragma de amianto, o anólito como solução de salmoura e o católito, sendo licor de célula, a variação da resistência total da célula com a temperatura sofre ações diferentes para cada tipo de material. Logo, o comportamento da resistência da célula em função da temperatura depende dos materiais utilizados em sua construção como também das características do processo, como composição, concentração do anólito e do católito.

3.1.6 Efeito das bolhas de gás na condutividade da solução

Quando na reação do eletrodo ocorre a formação de bolhas de gás, estas se dispersam no eletrólito podendo diminuir fortemente a sua condutividade. O efeito das bolhas pode ser classificado como redução da área de superfície de contato do eletrodo e incremento na resistividade da solução eletrolítica.

Gardiner (1963) apud Hine (1985) verificou que para o tipo de célula Olin E-11, para distâncias entre o anodo e catodo superiores a 0,3 polegadas, a resistividade da solução não foi afetada pela formação das bolhas de cloro, mas sofreu influência quando esta distância foi menor.

MacMullin; Mills; Fuehlen (1971) apud Hine (1985) constataram que em células diafragma tipo Hooker, a circulação de salmoura reduz a queda de voltagem entre os eletrodos.

Tobias (1959) apud Hine (1985), propôs uma equação para correlacionar resistividade com a fração de gás na célula eletrolítica (Eq. 3-34).

$$\zeta / \zeta_0 = (1 - \phi)^{-3/2} \quad (3-34)$$

em que ζ_0 é a resistividade livre de bolhas e ϕ é a fração média de bolhas.

Esse efeito das bolhas de gás na condutividade no eletrólito pode ser reduzido de três formas:

- utilizando eletrodos perfurados na célula eletrolítica, diminuindo o acúmulo de gás na superfície do eletrodo;
- com a recirculação do eletrólito, reduz-se a fração de gás dentro da zona de eletrólise melhorando sua condutividade;
- aumento da pressão, reduzindo o volume ocupado pelas bolhas de gás na solução;

3.1.7 Efeito do pH

O efeito da variação do pH de um eletrólito está ligado à condutividade da solução eletrolítica. Decréscimos de pH, ou seja, incremento de acidez, favorecem efeitos de condutividade da solução, diminuindo a resistência interna da célula eletrolítica e contribuindo para redução da voltagem de decomposição da mesma (Knowlton, 1941).

3.1.8 Efeito da vazão de salmoura

A influência da vazão de salmoura através da célula está associada ao fornecimento de íons Na^+ e Cl^- e à ocorrência do efeito de migração contrária de íons OH^- do lado catódico para o lado anódico.

Para vazões de salmoura reduzidas, aumenta-se a possibilidade dos íons OH^- , formados a partir da eletrólise da água no lado catódico, migrarem para o lado anódico (pólo positivo) através do diafragma, causando perdas destes íons, como também de Cl_2 , para formarem hipoclorito e cloratos, reduzindo a eficiência da célula.

3.2 Evaporação

Na unidade industrial estudada, o processo de evaporação tem como objetivo disponibilizar soda cáustica líquida a 50% em massa, utilizando o licor de célula proveniente da eletrólise como insumo.

O licor de célula é introduzido na linha de circulação entre o evaporador e o trocador de calor que está sendo alimentado com vapor. A condensação do vapor fornece calor para o licor que é forçado a circular entre os dois equipamentos. No evaporador é aplicado vácuo por uma coluna barométrica, promovendo a ebulição do licor de células. Ocorre a evaporação da água, aumentando a concentração de soda e sal no licor. Existem evaporadores de um ou mais efeitos (estágios). Na Carbocloro o evaporador é de três estágios.

Elevando a concentração de NaOH no licor, diminui a solubilidade de NaCl no mesmo, ocorrendo a formação de cristais. O licor de células, contendo NaCl em suspensão, é enviado para um hidroclone, onde ocorre a separação da soda e dos cristais de sal. Os cristais são enviados para as centrífugas e a soda, contendo 1% de NaCl, é enviada para resfriamento, podendo então ser comercializada.

O balanço energético de um evaporador de um único estágio é apresentado a seguir (McCabe e Smith, 1976).

No processo de evaporação, o calor latente do vapor que condensa é transferido para evaporar a água contida no licor. Para análise energética, são necessários dois balanços de entalpia, um para o lado do vapor outro para lado do licor.

Vapor

Considerando que a diferença entre a entalpia específica do vapor, H_v , e do condensado, H_l , é igual ao calor latente de condensação, K_L , sendo negligenciadas as energias cinética e potencial em comparação à quantidade de calor trocada, e considerando o trabalho realizado igual a zero, o balanço de energia é equacionado do seguinte modo:

$$q_{\text{vapor}} = WT_{\text{vapor}}(H_l - H_v) = WT_{\text{vapor}}K_L \quad (3-35)$$

Licor

$H_{\text{licor-e}}$, $H_{\text{licor-s}}$ e H_{H_2O-v} são as entalpias específicas de entrada e saída do licor de alimentação e da água na fase vapor respectivamente. $WT_{\text{licor-e}}$ e $WT_{\text{licor-s}}$ são as vazões. Tem-se:

$$q_{\text{licor}} = (WT_{\text{licor-e}} - WT_{\text{licor-s}})H_{H_2O-v} - WT_{\text{licor-e}}H_{\text{licor-e}} + WT_{\text{licor-s}}H_{\text{licor-s}} \quad (3-36)$$

Admitindo que o calor perdido pelo vapor seja igual ao calor recebido pelo licor,

$$-q_{\text{vapor}} = q_{\text{licor}} \quad (3-37)$$

Ou

$$q_{\text{licor}} = -WT_{\text{vapor}}(H_l - H_v) = (WT_{\text{licor-e}} - WT_{\text{licor-s}})H_{H_2O-v} - WT_{\text{licor-e}}H_{\text{licor-e}} + WT_{\text{licor-s}}H_{\text{licor-s}} \quad \text{..(3-38)}$$

Negligenciando o calor de diluição da solução, as entalpias $H_{\text{licor-e}}$ e $H_{\text{licor-s}}$ podem ser calculadas a partir do calor específico da solução.

Adotando a temperatura T como referência e igual a $T_{\text{licor-s}}$, $H_{\text{licor-s}}$ é igual a zero, simplificando a equação:

$$q_{\text{licor}} = -WT_{\text{vapor}}(H_l - H_v) = (WT_{\text{licor-e}} - WT_{\text{licor-s}})H_{H_2O-v} - WT_{\text{licor-e}}H_{\text{licor-e}} \quad (3-39)$$

como o $H_{\text{licor-e}}$ pode ser calculado a partir do calor específico, c_{pNaOH} , suposto constante no intervalo de temperatura de entrada e saída do licor, $T_{\text{licor-e}}$ e $T_{\text{licor-s}}$ respectivamente, tem-se:

$$q_{licor} = -WT_{vapor}(H_l - H_v) = (WT_{licor-e} - WT_{licor-s})H_{H_2O-v} - WT_{licor-e}C_{pNaOH}(T_{licor-e} - T_{licor-Naoh}) \quad (3-40)$$

Desconsiderando a elevação de temperatura no ponto de ebulição no licor de saída, tem-se a diferença de entalpia igual ao calor latente, $H_{H_2O-v} = K_L$, resumindo a equação para:

$$q_{licor} = -WT_{vapor}(H_l - H_v) = (WT_{licor-e} - WT_{licor-s})K_L - WT_{licor-e}C_{pNaOH}(T_{licor-e} - T_{licor-Naoh}) \quad (3-41)$$

A entalpia da solução de NaOH e água pode variar com a temperatura e com a fração mássica dos componentes na solução, conforme mostrado no gráfico da fig. 3.4.

O ponto de ebulição de solução aquosa de NaOH varia de acordo com a pressão aplicada sobre o sistema de evaporação, como pode ser visto no gráfico da fig 3.5.

Figura 3.4 Diagrama de Entalpia para solução aquosa de NaOH em função da concentração. (McCabe; Smith , 1976)

Figura 3.5 Variação do ponto de ebulição de soluções de NaOH com a pressão (Kern , 1950)

4. OBJETIVO

A produção de cloro-soda envolve números vultosos, quanto a taxas de produção, consumo de energia e de matérias-primas. Atualmente não existe um modelo que possa prever, com base fenomenológica, as melhores condições de operação da planta quando considerado o custo de produção, eficiência energética e produtiva, para uma planta de produção de cloro-soda com tecnologia diafragma.

Com base nessa constatação, o objetivo deste trabalho é desenvolver modelos matemáticos, utilizando redes neurais, para simulação das etapas de eletrólise em células de diafragma e para a evaporação, visando um estudo para otimização das duas etapas do processo, quanto aos custos referentes ao consumo de energia elétrica e de vapor.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 Modelagem de processos químicos por redes neurais (RN)

5.1.1 Introdução

Redes neurais, RN, constituem-se em uma técnica de inteligência artificial utilizada no reconhecimento de padrões de informação. Tatibana; Kaetsu (2006) apresentam uma síntese do histórico de estudos para desenvolvimento de redes neurais, que será mostrado a seguir.

As primeiras informações mencionadas sobre neurocomputação datam de 1943, em artigos de McCulloch e Pitts, em que sugeriam a construção de uma máquina baseada ou inspirada no cérebro humano.

Em 1949, Donald Hebb escreveu um livro intitulado "The Organization of Behavior" (A Organização do Comportamento) que perseguia a idéia de que o condicionamento psicológico clássico está presente em qualquer parte dos animais pelo fato de que esta é uma propriedade de neurônios individuais. Em 1951, foi construído o primeiro neurocomputador por Mavin Minsky, que operava com sucesso a partir de um ponto de partida técnico, ajustando seus pesos automaticamente. Apesar de nunca ter executado qualquer função de processamento de informação interessante, serviu de inspiração para as idéias de estruturas que o sucederam.

Em 1956, no "Darthmouth College" nasceram os dois paradigmas da Inteligência Artificial, a simbólica e a connexionista. A Inteligência Artificial Simbólica tenta simular o comportamento inteligente humano, desconsiderando os mecanismos responsáveis por tal. Já a Inteligência Artificial Conexionista acredita que construindo-se um sistema que simule a estrutura do cérebro, esse sistema apresentará inteligência, ou seja, será capaz de aprender, assimilar, errar e aprender com seus erros. Frank Rosenblatt e Charles Wightman criaram em 1957 o neurocomputador Mark I Perceptron, voltado para o reconhecimento de padrões .

Em seguida, Bernard Widrow, com a ajuda de alguns estudantes, desenvolveu um novo tipo de elemento de processamento de redes neurais chamado de Adaline, equipado com uma poderosa lei de aprendizado, que diferentemente do Perceptron, ainda permanece em uso.

Os anos seguintes foram marcados pela falta de credibilidade dos estudos na área, devido à publicação de muitos artigos e livros que previam máquinas tão poderosas quanto o cérebro humano que surgiriam em um curto espaço de tempo.

A partir de 1980, muitos dos pesquisadores passaram a publicar diversas propostas para a exploração de desenvolvimento de redes neurais, bem como suas aplicações. Em 1986 foi dado um passo gigantesco na evolução da técnica de redes neurais, com o livro "Parallel Distributed Processing" (Processamento Distribuído Paralelo) editado por David Rumelhart e James McClelland (1986), iniciando um período de estudos e desenvolvimento que perdura até hoje.

Na engenharia química, sua utilização iniciou-se recentemente com trabalhos em detecção e diagnóstico de falhas (Hoskins; Himmelblau *et al.*, 1988, 1990; Venkatasubramanian *et al.*, 1990; Watanabe *et al.*, 1989), assim como em modelagem e controle de processos químicos (Bhat *et al.*, 1990; Bhat; McAvoy, 1990; Ungar *et al.*, 1990; Psychogios; Ungar, 1991; Su *et al.*, 1992).

Uma das virtudes da técnica de redes neurais é a característica de "aprender" com o que está ocorrendo no processo, contornando em muitos casos as dificuldades de obtenção de modelos fenomenológicos representativos do processo. As premissas para o sucesso da modelagem e controle de processos via rede neural são a necessidade do conhecimento das principais variáveis do processo, como também uma base de dados de qualidade, ou seja, que contenha todas as informações importantes do processo e o domínio desejado.

Geralmente são empregadas duas classes de rede: a rede de múltiplas camadas, cuja informação segue uma única direção ("multilayer feedforward network"), e a rede recursiva ("recurrent network"). Essas duas classes de rede são mostradas respectivamente nas Figuras 5.1 e 5.2.

No desenvolvimento de um modelo de rede neural podemos distinguir os seguintes passos: análise do processo e construção da base de dados, configuração de uma estrutura de rede neural e treinamento ou aprendizado da rede.

O aprendizado ou treinamento é um problema de otimização e freqüentemente exige a apresentação da base de dados à rede por milhares de vezes, deparando-se com as mesmas dificuldades associadas à otimização de processos, tais como: convergência, existência de mínimos locais, esforço computacional, entre outras.

Figura 5.1 - Rede de múltiplas camadas com sentido único (“multilayer feedforward network”).

Figura 5.2 - Rede recursiva (“recurrent network”).

O tipo de rede "feedforward network" é geralmente o mais utilizado na modelagem e simulação de processos químicos.

Nessa rede, os neurônios de uma camada são conectados a todos os neurônios da camada seguinte. Cada informação que sai de um neurônio de uma camada (i) é ponderada por um dado peso ($W_{i,j}$) e enviada a todos os neurônios da camada seguinte (j). A convergência da rede neural está ligada à melhor escolha possível do conjunto de pesos $\mathbf{W}$. A rede escolhida possui três camadas: a camada de entrada de dados, a camada oculta ("hidden layer") e a camada de saída. A camada de entrada não efetua nenhum processamento: apenas faz a normalização das variáveis. A fim de diminuir as dificuldades de convergência, todos os dados do conjunto de aprendizagem são normalizados entre zero e um. Além dos dados de entrada, alimenta-se também um valor de referência ("bias") à rede.

A Figura 5.3 apresenta um neurônio de uma camada j da estrutura da rede. Todas as variáveis de entrada X_i são ponderadas com um valor $W_{i,j}$ e somadas, conforme a Equação (5-1):

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i + W_{n+1,j} \quad (5-1)$$

A saída do neurônio, O_j , é, então, calculada a partir da expressão:

$$O_j = f(S_j) \quad (5-2)$$

A relação entre a entrada e a saída dos neurônios é dada por uma função ativadora sigmoidal, do tipo:

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (5-3)$$

Hunt *et al.* (1992) apresentam outras formas desta relação $f(z)$, utilizadas em modelagem e controle de processos químicos, bem como um apanhado de recomendações quanto à utilização de um ou outro tipo de rede neural.

Figura 5.3 - Representação de um neurônio j da estrutura da rede

5.1.2 Treinamento de redes neurais

O treinamento de uma rede neural (ou aprendizado) consiste de uma adaptação dos pesos, W_{ij} , aplicados sobre as informações entre as camadas de neurônios, de forma a minimizar o erro quadrático, expresso na forma da função ER , abaixo. Essa função representa o valor acumulado para todos os dados experimentais, (de 1 a δ), das somas dos erros quadráticos entre os valores experimentais e os calculados pela rede neural, para todas as saídas da rede (de 1 a p):

$$\min(ER) = \min \left(\sum_{m=1}^{\delta} \sum_{k=1}^p (Y_{k,calc}^{(m)} - Y_{k,exp}^{(m)})^2 \right) \quad (5-4)$$

Para se obter o conjunto de pesos (W_{ij}), é preciso ter, em primeiro lugar, um conjunto de dados formado por subconjuntos de pares (entrada e saída) do processo, que constituem o conjunto de aprendizado ("learning set"). Esse conjunto deve ser montado de tal forma que se contemplem todas as informações relevantes do processo. Tendo esse conjunto de dados, utiliza-se um algoritmo de otimização, a fim de se obter o conjunto de pesos que satisfaça um critério dado, por exemplo, pela Equação (5-4).

O algoritmo mais utilizado para determinar o conjunto de pesos ($\mathbf{W}$) é o de retropropagação ("backpropagation"), que é uma derivação do gradiente descendente (Rumelhart e McClelland, 1986). Este é obtido a partir da minimização do resíduo quadrático (ER) com respeito a W_{ij} . Desta forma, o gradiente $\delta ER / \delta W_{ij}$ pode ser calculado e, conseqüentemente, a direção a ser seguida no processo de minimização

do resíduo. Em cada passo da otimização, m , a atualização dos pesos pode ser dada pela equação:

$$W_{i,j}^{(m+1)} = W_{i,j}^{(m)} + \Delta W_{i,j}^{(m)} \quad (5-5)$$

Esta atualização pode ser feita, alternativamente, utilizando a técnica do “momento”, baseada na inclusão do termo de momento, α , proporcional à variação dos pesos, tal que $0 < \alpha < 1$:

$$W_{i,j}^{(m+1)} = (1 - \alpha)W_{i,j}^{(m)} + \alpha \cdot \Delta W_{i,j}^{(m)} \quad (5-6)$$

A diferença entre o método do gradiente descendente e o "backpropagation" é que este último usa apenas um subconjunto de dados entrada/saída de cada vez, enquanto o método do gradiente tradicional emprega todos os dados do conjunto de aprendizado.

Para a camada de saída, a variação dos pesos referentes ao neurônio de saída k , incidentes sobre a saída do neurônio j , da camada oculta, a cada iteração m , é dada por:

$$\Delta W_{j,k}^{(m)} = \eta \cdot f'(S_k) (Y_k^{(m)} - O_k^{(m)}) O_j^{(m)} \quad (5-7)$$

Para a camada oculta, a variação dos pesos referentes ao neurônio oculto j , incidentes sobre a entrada X_i , a cada iteração m , é dada por:

$$\Delta W_{i,j}^{(m)} = \eta \cdot f'(S_j) \left\{ \left[\sum_{k=1}^p f'(S_k) (Y_k^{(m)} - O_k^{(m)}) W_{j,k}^{(m-1)} \right] X_i^{(m)} \right\} \quad (5-8)$$

Nas Equações (7) e (8), f' é a derivada da função sigmoidal, dada por:

$$f'(z) = \frac{e^{-z}}{(1 + e^{-z})^2} \quad (5-9)$$

No algoritmo de retropropagação, em cada iteração, são calculadas inicialmente as saídas da camada oculta (O_j) e da camada de saída (O_k), com os pesos estimados na iteração anterior, pelas Eqs. (5-1) a (5-3), para os n neurônios da camada oculta e p neurônios da camada de saída; em seguida, as saídas da rede são utilizadas para o cálculo dos novos valores dos pesos, utilizando-se as Eqs. (5-9), (5-8) e (5-7) para as variações e a Eq. (5-5) ou (5-6) para os novos valores. Isso é feito para cada apresentação dos pontos experimentais. Assim, inicialmente os erros são propagados para trás, na rede, e utilizados para estimar os novos valores dos pesos nas camadas anteriores.

Uma vez determinado o conjunto de pesos ($\mathbf{W}$) que minimiza o resíduo (ER), para simular o processo basta multiplicar um conjunto de dados de entrada qualquer pelos respectivos pesos, respeitando a estrutura da rede, obtendo-se o conjunto de resultados após a camada de saída da rede.

Modelos baseados em redes neurais têm sido utilizados para várias finalidades na engenharia química, entre as quais podemos citar:

- otimização de processos industriais aplicando diferentes técnicas de otimização (Nascimento *et al.*, 2000);
- simulação da taxa de reações fotoquímicas (Gob *et al.*, 2000);
- processos industriais de polimerização (Nascimento *et al.*, 1999a)
- previsão de teores de ozônio na atmosfera em áreas urbanas (Guardani *et al.*, 2003; Guardani; Nascimento, 2003)
- identificação de dados suspeitos em sistemas multivariados (Alves; Nascimento, 2002).

5.2 Metodologia para otimização via redes neurais

Os modelos matemáticos baseados em redes neurais desenvolvidos no presente trabalho, com base no ajuste a dados de operação da unidade industrial, foram utilizados em um estudo voltado à otimização da operação do processo. Para isso, foi elaborada uma função objetivo correspondente ao custo horário de operação,

a qual foi utilizada em estudos de minimização. As restrições de igualdade e desigualdade dessa função objetivo são:

- a) Restrições de igualdade: equações de balanços de massa e de energia, associadas aos consumos de energia elétrica na etapa de eletrólise e de vapor na etapa de evaporação, sendo os modelos matemáticos de cada etapa representados por modelos de redes neurais.
- b) Restrições de desigualdade: representadas pelas faixas de validade dos modelos, para as variáveis de processo consideradas.

No presente trabalho, a metodologia de otimização adotada baseia-se no trabalho publicado por Nascimento; Giudici; Guardani (2000). Esses autores utilizaram modelos de processos baseados em redes neurais e adotaram um algoritmo de busca direta do mínimo global na faixa de validade dos modelos. Para isso, é constituída inicialmente uma malha de dimensão p para as p variáveis de otimização, com número de passos definido pelo usuário. A busca baseia-se no cálculo direto do valor da função objetivo em cada ponto da grade. Uma vez identificado o mínimo global, pode ser atribuída pelo usuário uma faixa de tolerância para o valor da função objetivo. O procedimento de busca é, então, repetido, sendo retidos todos os conjuntos de valores das variáveis de otimização para os quais o valor da função objetivo situa-se dentro da tolerância. No final do processo, é obtido um conjunto de valores das variáveis de otimização para os quais a função objetivo situa-se dentro da tolerância; cada um desses conjuntos corresponde a uma condição operacional. A decisão sobre qual (ou quais) dessas condições é mais favorável para operação da unidade industrial fica a critério do usuário. Essa decisão, muitas vezes, leva em consideração também aspectos qualitativos, não incluídos no modelo do processo.

Entre as vantagens apresentadas por esta metodologia podemos descrever as seguintes:

- Resultados são obtidos a partir da varredura de toda a malha de soluções possíveis do processo, em que as variáveis podem ser alteradas dentro da precisão da instrumentação.

- Fácil identificação de múltiplos pontos ótimos, pois toda a grade de resultados é calculada, evitando-se o problema de mínimos locais que surgem em vários métodos convencionais.

Uma vez definido e testado o modelo do processo a ser otimizado, o processo de otimização obedece às seguintes etapas em busca dos pontos que minimizem ou maximizem a função objetivo conforme a seguir. Alves (2003) também descreve o procedimento em busca do ótimo global utilizando a mesma metodologia.

1. Busca-se o mínimo ou máximo global, calculando-se toda a malha de valores para a função objetivo, sem estabelecer limites de tolerância para as variáveis dependentes e restrições para as variáveis independentes. Nesta etapa as variáveis são alteradas dentro da faixa de domínio.
2. Definir tolerância para as variáveis dependentes, de acordo com o mínimo ou máximo global encontrado, por exemplo, 5 ou 10%.
3. Definir restrições para as variáveis independentes. Estas restrições podem estar vinculadas a condições de segurança do processo, qualidade do produto ou quantidade de resíduo gerado. Outras variáveis independentes, que fazem parte do modelo, podem variar dentro da faixa de domínio.
4. Aplicando-se as tolerâncias e restrições estabelecidas anteriormente, calcula-se o conjunto de valores da função objetivo.
5. Uma vez definido todo o conjunto de resultados que atendam as condições de tolerância e restrições, são escolhidas as melhores de acordo com a função objetivo desejada.

5.3 Análise das correlações entre as variáveis de processo

A análise de correlações entre as variáveis de processo no presente trabalho foi baseada na análise de componentes principais (PCA), e é provavelmente a mais antiga técnica de análise multivariada.

O PCA é uma técnica de análise multivariável voltada a explicar a estrutura de variância e covariância de um conjunto de variáveis através de algumas combinações lineares dessas variáveis (Johnson, 1998).

O objetivo principal na sua aplicação é reduzir o número de variáveis que representam um determinado processo, sendo que as variáveis originais devem ter uma certa dependência, enquanto que as novas variáveis, componentes principais, são independentes entre si. Outra característica quando utilizamos o PCA é a possibilidade de identificação de variáveis com maior significância no processo, porém a variância total do processo se mantém inalterada.

Se para representarmos a variabilidade de um determinado processo são requeridas p variáveis, podemos reduzir o número destas variáveis que representam o processo para k componentes principais, porém a quantidade e qualidade das informações existentes nestas novas variáveis é praticamente a mesma existente nas p variáveis originais. Se temos n medidas para p variáveis originais passaremos a n medidas para os k componentes principais.

Pode-se definir PCA como sendo uma combinação linear das p variáveis, representando o novo sistema de coordenadas obtido pela rotação do sistema de coordenadas originais, sendo que os novos eixos representam a máxima variabilidade e uma simplificação na descrição da estrutura de covariância. Observa-se que o PCA depende unicamente da matriz de covariância ou da matriz de correlação das variáveis $x_1, x_2, \dots, x_n$.

Considerando uma população representada pelo vetor randômico $\mathbf{x}$, em que

$$\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)^T \quad (5-10)$$

E a média da população, como

$$\mu_x = E\{\mathbf{X}\} \quad (5-11)$$

então, a matriz de covariância pode ser representada pela equação,

$$\mathbf{C}_x = E \{ (\mathbf{x} - \mu_x)(\mathbf{x} - \mu_x)^T \} \quad (5-12)$$

em que os elementos da matriz $\mathbf{C}_x$ representam as covariâncias entre as variáveis dos componentes x_i e x_j , e os elementos da diagonal principal, C_{ii} , representam a própria variância de cada variável.

A variância de uma variável indica a dispersão dos valores em torno de seu valor médio. Se duas variáveis x_i e x_j não são correlacionadas, então a covariância é zero ($C_{ij} = C_{ji} = 0$)

A matriz de covariância é simétrica. De uma matriz simétrica, tal como a matriz de covariância, pode-se calcular uma base ortogonal encontrando seus autovalores e autovetores. Os autovalores e os autovetores correspondentes são as soluções da equação

$$\mathbf{C}_x \mathbf{e}_i = \lambda_i \mathbf{e}_i, i = 1, \dots, n \quad (5-13)$$

Para uma matriz de covariância, que é positiva definida, os λ_i são distintos. Estes valores podem ser encontrados através das soluções da equação característica

$$|\mathbf{C}_x - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (5-14)$$

Em que $\mathbf{I}$ é a matriz identidade.

Se λ é o autovalor da matriz de covariância $\mathbf{C}_x$, existe um vetor $\mathbf{x}$ diferente de zero para o qual é válida a equação:

$$\mathbf{C}_x \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x} \quad (5-15)$$

dizemos então que $\mathbf{x}$ é o autovetor da matriz $\mathbf{C}_x$.

Supondo que o vetor $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$ tem a matriz de covariância $\mathbf{C}_x$ com os autovalores $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$ e aplicando a propriedade $\mathbf{C}_x \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x}$, tem-se

$$\begin{aligned}
Y_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1p}x_p \\
Y_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2p}x_p \\
&\vdots \\
Y_p &= a_{p1}x_1 + a_{p2}x_2 + \dots + a_{pp}x_p
\end{aligned}
\tag{5-16}$$

O primeiro componente principal é uma combinação linear com o máximo de variância, ou seja $\text{Var}(Y_1) = \mathbf{a}_1^T \mathbf{C}_x \mathbf{a}_1$ é máxima. Como a variância de Y_1 pode ser aumentada indefinidamente quando multiplicada por qualquer a_1 , adotam-se autovetores normalizados.

O segundo componente principal é uma combinação linear $\mathbf{a}_2^T \mathbf{X}$ que maximiza $\text{Var}(\mathbf{a}_2^T \mathbf{X})$ sujeito $\mathbf{a}_2^T \mathbf{a}_2 = 1$ e $\text{Cov}(\mathbf{a}_1^T \mathbf{X}, \mathbf{a}_2^T \mathbf{X}) = 0$

O i -ésimo componente principal é uma combinação linear $\mathbf{a}_i^T \mathbf{X}$ que maximiza $\text{Var}(\mathbf{a}_i^T \mathbf{X})$ sujeito $\mathbf{a}_i^T \mathbf{a}_i = 1$ e $\text{Cov}(\mathbf{a}_i^T \mathbf{X}, \mathbf{a}_k^T \mathbf{X}) = 0$ para $k < i$

5.4 - Análise discriminante

Com base na técnica análise discriminante, foi realizada a análise dos dados no capítulo 7 para identificação de grupos distintos.

Resumidamente a análise discriminante é uma técnica de análise multivariada, tendo como objetivo a separação de grupos distintos de observações e na alocação de novas observações em grupos previamente definidos. Os objetivos imediatos para as técnicas de discriminação e classificação são respectivamente os seguintes:

- Classificar as características diferenciadas de observações em populações conhecidas. A tentativa é encontrar discriminantes aos quais os valores numéricos são tais que as populações são separadas o tanto quanto possível.
- Separar observações dentro de duas ou mais classes previamente definidas. A ênfase é definir regras que podem ser utilizadas para agrupar novas observações em classes já definidas.

Johnson; Wichern (1998) descrevem a técnica de análise discriminante para identificação de grupos distintos e classificação de novas observações em grupos já definidos.

6. BASE DE DADOS

6.1 Sala de Células Diafragma

A análise dos dados foi realizada utilizando dois grupos de dados distintos. A primeira base de dados, denominada grupo I, foi constituída por registros coletados de cada uma das 407 células que operaram no período de 1995 a 2004, contemplando dois tipos de células, totalizando 8067 registros, sendo estes obtidos com frequência média de três vezes ao dia, coletados em três células diferentes, por exemplo, das células 1, 2 e 3. No dia seguinte são realizadas outras três coletas, células 4, 5 e 6, e assim por diante. Após cerca de 30 dias, totaliza-se a coleta dos registros em todas as células e volta-se a coletar amostras das células 1, 2 e 3.

Já a segunda base de dados foi formada com dados coletados de cada um dos dois circuitos existentes, no período de 1999 a 2005, denominada grupo II, totalizando 2996 registros. Cada um dos circuitos em questão é constituído por 46 células, dispostas paralelamente em dois grupos de 23. Logo os registros das variáveis analisadas são resultado da influência das 46 células. A frequência destes registros é diária para cada um dos dois circuitos.

Na tabela 6.1 são descritas as variáveis contempladas nos dois grupos de dados considerados para a eletrólise.

O estudo considerando as duas bases de dados foi motivado pelos seguintes fatores:

- no conjunto de dados por células foram incluídas as seguintes variáveis de entrada: peso do diafragma, tempo de vida da célula e nível de salmoura para ajuste da RN.
- com base em testes exploratórios, verificou-se maior sensibilidade entre variáveis de entrada e saída utilizando a base de dados por células;
- foi observada, também, menor sensibilidade entre variáveis de entrada e saída, porém menor influência de ruídos que não são características do processo quando utilizada a base de dados por circuito;

- a comprovação das características do processo através de duas bases de dados distintas e não de apenas uma;

Tabela 6.1. Variáveis de processo contempladas nos grupos de dados I e II da eletrólise.

Grupo	Sigla	Variáveis	Unidade
I	WT_{dia}	Peso do diafragma, (quantidade da mistura de teflon e amianto depositada sobre o catodo da célula)	kg
	DOL	Tempo de operação da célula	dia
	C_{NaOH-I}	Concentração de NaOH no licor (área catódica da célula)	g/L
	C_{NaCl}	Concentração de NaCl na salmoura de alimentação	g/L
	C_{NaCl-I}	Concentração de NaCl no licor (área catódica da célula)	g/L
	T_{licor}	Temperatura do licor (área catódica da célula)	°C
	I	Intensidade de corrente aplicada na célula	kA
	Q	Vazão de salmoura de alimentação	M ³
	L	Nível de salmoura (área anódica da célula)	cm
	C_{Ca}	Concentração de cálcio na salmoura de alimentação	mg/L
	C_{Mg}	Concentração de magnésio na salmoura de alimentação	mg/L
	C_{Fe}	Concentração de ferro na salmoura de alimentação	mg/L
	pH	Potencial hidrogeniônico	
	V	Voltagem da célula	V
II	ε	Eficiência de corrente, (relação entre massa de gás cloro produzido na célula e a massa de gás cloro que teoricamente se produz nas mesmas condições)	%
	C_{NaOH-I}	Concentração de NaOH no licor (saída do circuito)	g/L
	C_{NaCl}	Concentração de NaCl na salmoura de alimentação	g/L
	T_{licor}	Temperatura do licor (saída do circuito)	°C
	T_{sal}	Temperatura da salmoura de alimentação	°C
	I	Intensidade de corrente aplicada no circuito	kA
	C_{Ca}	Concentração de cálcio na salmoura de alimentação	mg/L
	C_{Mg}	Concentração de magnésio na salmoura de alimentação	mg/L
	pH	Potencial hidrogeniônico	
	CE	Consumo de energia elétrica no circuito	MWh
	ε	Eficiência de corrente, (relação entre massa de gás cloro produzido no circuito e a massa de gás cloro que teoricamente se produz nas mesmas condições)	%

Nas figuras 6.1 e 6.2 são mostrados o modelo de uma unidade de eletrólise diafragma e de uma célula eletrolítica e os pontos de coleta de cada variável no processo.

Figura 6.1 - Modelo de célula eletrolítica tipo diafragma

O objetivo de utilizar-se uma base de dados para um período tão extenso é verificar se houve mudanças de comportamento do processo ao longo dos anos utilizando ferramentas de análise estatística multivariada. Pesou também o fato da variável corrente elétrica empregada nas células eletrolíticas, com forte influência na voltagem, estar praticamente estabilizada já há alguns anos, desde 2002, após o racionamento de energia. Esse fato poderia alterar a influência desta variável quando do ajuste da rede neural.

Figura 6.2 - Modelo de unidade de eletrólise diafragma contendo dois circuitos de 46 células cada um.

Além disso, algumas variáveis possuem poucos registros devido à baixa frequência em que são analisadas, sendo necessários registros de vários anos para montagem de uma amostragem mais representativa, como as análises de cálcio, magnésio e ferro quando considerados dados do grupo I.

Inicialmente, foi realizado um trabalho de detecção e eliminação de “outliers” através de ferramentas de estatística básica, como análise de gráficos de linha e histogramas, incluindo aqui leituras medidas fora da escala de medição do instrumento. Também foram desconsiderados registros incompletos, ou seja, que não continham informações de uma ou mais variáveis consideradas importantes no processo.

Após eliminação de “outliers” o total de registros válidos para os grupos I e II foram 6867 e 2308, respectivamente.

6.2 Evaporação

Para o estudo da unidade de evaporação, foram coletados dados de processo organizados em apenas um grupo, contendo um total de 159 dados coletados num período de 5 meses. O número de registros ficou reduzido devido ao fato de algumas variáveis apresentarem pouca frequência de análise, como, por exemplo, a concentração de licor. Essa variável é analisada três vezes ao dia, ou seja, uma análise para cada oito horas de operação.

Para a constituição do banco de dados, optou-se por trabalhar com valores médios diários, estabelecendo uma mesma frequência para cada uma das variáveis que serão incluídas na obtenção do modelo. Outro recurso utilizado foi considerar registros para o banco de dados em regime estacionário de operação.

Tabela 6.2. Variáveis do processo de evaporação.

Sigla	Variáveis	Unidade
P_3	Pressão aplicada no evaporador do 3º efeito	mmHg
P_2	Pressão aplicada no evaporador do 2º efeito	mmHg
P_1	Pressão aplicada no evaporador do 1º efeito	mmHg
$T_{licor-3}$	Temperatura do licor (entrada 3º efeito)	°C
C_{NaOH-2}	Concentração de NaOH (entrada 3º efeito)	g/L
WT_{NaOH}	Produção de NaOH na evaporação (100% em peso)	t/h
WT_{vapor}	Consumo de vapor na evaporação	t/h

7. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DADOS

7.1 Sala de células diafragma

O objetivo da análise estatística dos dados da eletrólise foi a identificação de características relevantes nos dados de operação do processo que pudessem afetar a modelagem do mesmo.

Para os dados do grupo I, as análises estatísticas tiveram os seguintes objetivos:

- identificação de grupos por tipo de célula;
- identificação de grupos distintos por ano de operação;
- representatividade das variáveis de entrada e saída no processo;
- análise de correlação das variáveis de processo;

Para os dados do grupo II, as análises estatísticas tiveram os seguintes objetivos:

- identificação de grupos distintos por ano de operação;
- representatividade das variáveis de entrada e saída no processo;

7.1.1 Identificação de grupos distintos

7.1.1.1 Dados do grupo I

Foi realizada análise discriminante baseada na técnica de discriminante quadrático (Johnson e Wichern, 1998), a qual faz a classificação dos dados em grupos considerando que estes apresentem diferentes matrizes de covariância. Foram adotadas duas abordagens: a primeira para verificar se há diferença entre medidas das células tipos 1 e 2; a segunda para verificar se há diferenças nas medidas ao

longo do tempo de operação (o que poderia indicar alterações no regime operacional da unidade industrial).

A diferença entre as células tipo 1 e 2 são devido a constituição do diafragma. Nas células tipo 1 o diafragma é composto por uma mistura de fibras de amianto e teflon, enquanto que as células tipo 2 são constituídas por um diafragma a base de uma fibra sintética.

Tipo 1 *versus* Tipo 2

A fim de melhorar a precisão do resultado, foram utilizados apenas registros com datas coincidentes para os dois tipos de células. Desta forma, variáveis de concentração de salmoura na alimentação e corrente elétrica empregada nas células eletrolíticas, que são condições de processo e não característica do tipo de célula, são iguais para o conjunto de dados em estudo, totalizando 249 registros tanto para o tipo 1 como para tipo 2.

Tabela 7.1 A função discriminante resultante para cada um dos dois tipos de células considerando dez variáveis de processo.

Variável	Tipo 1	Tipo 2
Termo independente	-29568	-29549
DOL	-0	-0
C_{NaCl-I}	-2	-2
C_{NaOH}	-3	-3
Q	-296	-295
l	-0	-0
T_{licor}	34	34
C_{NaCl}	172	173
I	9	9
V	-61	-65
ε	10	10

Com estas duas funções discriminantes foram obtidos os resultados descritos a seguir.

Do total de 249 registros das células tipo 1, 188 foram corretamente agrupados como tipo 1 e 61 foram agrupados como tipo 2, gerando um índice de acerto de 75,5 %.

Do total de 249 registros das células tipo 2, 191 foram corretamente agrupados como tipo 2 e 58 foram agrupados como tipo 1, gerando um índice de acerto de 76,7 %.

Tabela 7.2 Análise discriminante, número de observações e porcentagem de classificação nos anos dentro de cada classe, utilizando 10 variáveis de processo.

Tipo de Célula	Total de registros	Registros corretos	(%)	Registros incorretos	(%)
1	249	188	75,5	61	24,5
2	249	191	76,7	58	23,3
Total	498	379	76,1	119	23,9

O resultado com índice de acerto de 76,1 % não evidencia a existência de dois grupos distintos, ou seja, as diferenças das características entre as células tipo 1 e 2 não ficaram caracterizadas na análise discriminante.

Comparativo Anual

Para esta análise foram resgatados 6006 dados de processo para células tipo 1. Dos anos observados, 1995 e 2004 foram os que apresentaram maiores índices de acerto no agrupamento pelas suas respectivas funções discriminantes: 80,6 e 79,2 % respectivamente. Porém estes anos são os que possuem menor tamanho da amostra, : 36 para 1995 e 53 para 2004.

O ano que apresentou o pior índice de acerto no agrupamento foi o ano de 2001 com 25,2 %, indicando grande índice de sobreposição em relação aos outros anos.

O índice de acerto global de classificação utilizando análise discriminante foi de 50,6 %. A análise discriminante apresentou índices de acerto baixos, conforme a tabela 7.3, não sendo possível a discriminação de algum grupo. Portanto, com base

nessa análise, não se evidenciam condições distintas de processo ao longo do período de 10 anos.

Tabela 7.3. Análise discriminante, número de observações e porcentagem de classificação.

Ano	Total de registros	Registros corretos	(%)	Registros incorretos	(%)
95	36	29	80,6	7	19,4
96	369	180	48,8	189	51,2
97	744	424	57,0	320	43,0
98	799	293	36,7	506	63,3
99	934	627	67,1	307	32,9
00	925	602	65,1	323	34,9
01	819	206	25,2	613	74,8
02	806	296	36,7	510	63,3
03	521	342	65,6	179	34,4
04	53	42	79,2	11	20,8
Total	6006	3041	50,6	2965	49,4

7.1.1.2 Dados do grupo II

Comparativo Anual

Utilizando análise discriminante quadrática, para dados do grupo II o índice geral de acerto para os anos entre 1999 e 2005 foi de 79,6 %.

Os anos de 2000, 2004 e 2005 foram os que apresentaram maiores índices, com 93,1, 96,6 e 100 % respectivamente de acerto. Entretanto apenas nos anos de 2004 e 2005 é verificado pequeno número de pontos de outros anos que podem ser agrupados para estes dois anos, com 13 pontos para 2004 e nenhum ponto para 2005 do total de 996.

O ano de 2002 foi o que apresentou o pior resultado, com apenas 56,5 % de acerto.

Tabela 7.4. Análise discriminante, número de observações e porcentagem de classificação nos anos dentro de cada classe, utilizando 12 variáveis de processo.

Ano	Total de registros	Registros corretos	(%)	Registros incorretos	(%)
99	168	141	83,9	27	16,1
00	217	202	93,1	15	6,9
01	214	152	71,0	62	29,0
02	207	117	56,5	90	43,5
03	190	144	75,8	46	24,2
04	118	114	96,6	4	3,4
05	31	31	100,0	0	0,0
Total	1145	901	78,7	244	21,3

A análise discriminante apresentou índices de acerto global de 78,7 % considerando o período de 1999 a 2005, conforme tabela 7.4, indicando que não se pode afirmar a caracterização de sete grupos distintos para o referido período. Entretanto, fica evidente a formação de grupos distintos se analisarmos isoladamente os anos de 2004 (96,6%) e 2005 com (100,0%).

7.1.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

7.1.2.1 Dados do grupo I

Utilizando os recursos de PCA do Minitab, objetivando reduzir o número de variáveis originais do processo com base na sua covariância, foi realizada a análise para todo o conjunto de variáveis de processo do grupo I, mas exclusivamente aqueles dados que tinham registros das variáveis C_{Ca} e C_{Mg} , totalizando 292 registros.

Esta análise se justifica, porque é conhecido que tais compostos podem aumentar a obstrução no diafragma alterando as características de rendimento e do tempo de vida das células.

Empregando-se o PCA, o número de variáveis pode ser reduzido de 15 para 10 variáveis, atingindo a proporção de 91,2 % da variância total.

Outro fato observado é que nenhum dos componentes principais apresentou forte influência na variância global, sendo o valor encontrado para o primeiro componente igual a 22,4 % (ver tabela 7.5).

Tabela 7.5. Autovalores, porcentagem da variância e proporção da variância acumulada obtidos na análise de componentes principais.

Componente Principal	Autovalores	(%)	(%) Acumulada
1	3.356	22.4	22.4
2	2.339	15.6	38.0
3	1.375	9.2	47.1
4	1.277	8.5	55.7
5	1.220	8.1	63.8
6	1.063	7.1	70.9
7	0.859	5.7	76.6
8	0.812	5.4	82.0
9	0.733	4.9	86.9
10	0.653	4.4	91.2
11	0.480	3.2	94.4
12	0.303	2.0	96.5
13	0.217	1.4	97.9
14	0.173	1.2	99.1
15	0.141	0.9	100.0

Para o componente principal 1 (Figura 7.1), com 22,4 % da variância, constata-se que as variáveis de maior influência são Q , T_{licor} , I e V .

Para o componente principal 2 (Figura 7.2), com 15,6 % da variância, constata-se que as variáveis de maior influência são C_{NaOH} , C_{NaCl-I} , T_{licor} e ε .

A seguir são representados graficamente os autovetores dos Componentes Principais 1 e 2.

Figura 7.1. Coeficientes das variáveis de processo para o 1º componente principal, dados grupo I, eletrólise diafragma

Figura 7.2. Coeficientes das variáveis de processo para o 2º componente principal, dados grupo I, eletrólise diafragma

Com base na observação dos 7 primeiros componentes principais do total de 15, representando variância total acumulada de 76,6 %, não se verifica-se claramente que alguma das variáveis de processo da eletrólise tenha influência destacada sobre qualquer dos componentes principais , conforme apresentado na tabela 7.6.

Tabela 7.6. Análise de Componentes Principais, Autovetores correspondentes aos 7 primeiros componentes principais e respectivos autovetores.

Variável	1	2	3	4	5	6	7
WT_{dia}	0,003	-0,037	-0,404	0,094	0,582	-0,104	0,530
pH	-0,204	0,042	-0,315	-0,251	0,039	0,389	-0,025
DOL	0,054	0,245	0,505	-0,479	0,052	0,13	0,235
C_{NaCl-I}	0,297	-0,388	0,171	-0,334	0,122	0,094	0,039
C_{NaOH}	-0,089	0,554	-0,109	0,267	-0,163	-0,022	-0,053
Q	0,383	-0,25	-0,042	-0,053	0,072	0,031	-0,002
l	0,209	0,054	-0,099	0,124	-0,396	0,212	0,701
T_{licor}	0,396	0,336	0,084	0,032	0,001	0,081	-0,063
C_{NaCl}	-0,099	0,07	-0,223	-0,294	-0,26	0,53	-0,005
I	0,478	0,152	-0,063	0,133	0,073	-0,008	-0,012
V	0,447	0,097	0,010	0,200	-0,014	0,193	-0,182
E	0,106	-0,461	-0,152	0,204	-0,416	0,021	-0,113
C_{Ca}	0,165	0,199	-0,147	-0,397	-0,125	-0,488	-0,032
C_{Mg}	0,103	0,024	-0,427	-0,367	-0,304	-0,368	0,002
C_{Fe}	0,157	0,102	-0,377	-0,135	0,316	0,26	-0,341

Pelos valores apresentados utilizando PCA não se consegue evidenciar a existência de um componente principal com alta representatividade na variância do processo. Quanto à redução do número de variáveis, para uma variância aceitável de cerca de 90%, o processo pode ser representado pelos 10 primeiros componentes principais contra as 15 variáveis originais.

Em função dos resultados verificados com PCA, optou-se em realizar os testes de modelagem utilizando todas as 15 variáveis originais, e não os componentes principais como uma combinação linear das variáveis originais.

7.1.2.2 Dados do grupo II

Utilizando o PCA, foi realizada análise de componentes principais para todo o conjunto de 10 variáveis do processo com dados do grupo II.

Foram realizados dois ensaios, o primeiro considerando todos os registros do grupo II e o segundo com os registros apenas do ano de 2004, denominados grupo II-04, devido aos resultados verificados na análise discriminante onde se evidenciou a formação de grupos distintos nos anos de 2004 e 2005.

Os resultados obtidos pela análise de componentes principais para os dois grupos de dados citados acima, mostraram que, para uma representatividade acima de 90% da variância, o número de variáveis pode ser reduzido de 10 para 8 variáveis para o grupo II e de 10 para 7 para o grupo II-04, não identificando nenhum componente principal com alta representatividade em ambos os grupos (tabela 7.7).

Tabela 7.7. Análise de Componentes Principais, proporção da variância e proporção da variância acumulada.

Componente Principal	Grupo II (%)	Grupo II (%) Acum.	Grupo II-04 (%)	Grupo II-04 (%) Acum.
1	24,8	24,8	20,7	20,7
2	22,4	47,2	15,9	36,5
3	11,5	58,7	12,9	49,4
4	10,4	69,1	10,3	59,7
5	9,3	78,4	9,2	68,8
6	8,2	86,7	9	77,8
7	6	92,6	7,6	85,5
8	3,9	96,5	5,7	91,1
9	2,9	99,5	5,4	96,5
10	0,5	100	3,5	100

Para o componente principal 1 do grupo II (Figura 7.3), com 24,8 % da variância, constata-se que as variáveis de maior influência são V , I e T_{licor} . Enquanto, que para o grupo II-04, as variáveis de maior influência são concentração C_{NaOH-I} , T_{licor} e ε . Esta distinção de resultados pode ser justificada devido ao fato de que, no ano de 2004, a corrente elétrica aplicada nas células ficou praticamente inalterada durante o ano inteiro, o que ocorreu com os dados do grupo II.

Figura 7.3. Coeficientes das variáveis de processo para o 1º componente principal para dados do grupo II.

Para os demais componentes principais também não se evidencia a mesma tendência quanto à influência das variáveis nos dois grupos de dados. Para o segundo componente do grupo II, as variáveis de maior influência foram C_{NaCl} , C_{Ca} e T_{sal} , enquanto que no grupo II-04 os maiores coeficientes foram V , I , C_{Ca} , C_{Mg} .

Pela análise de componentes principais não se conseguiu reduzir significativamente o número de variáveis, mantendo a representatividade em torno de 90 %, indicando uma dispersão na importância das variáveis do processo, ou melhor, por essa metodologia todas as variáveis devem ser consideradas para um estudo de modelagem.

7.1.3 Análise de Correlação

Analisando-se os coeficientes de correlação, com dados do grupo I, as variáveis de maior coeficiente de correlação para a eficiência de corrente foram DOL (-0,425) e C_{NaOH} (-0,328), porém estes não evidenciam estas correlações, ao observar os valores destes coeficientes. Na operação, células mais velhas operam com concentrações de NaOH mais altas, devido obstrução gradativa do diafragma, logo tendem a ter uma eficiência de corrente menor, conforme mencionado no item 3.1.8.

Para a voltagem os resultados foram T_{licor} (0,641) e I (0,582). Na operação a tanto a intensidade de corrente como a temperatura do licor influenciam na voltagem, conforme mencionado nos itens 3.1.5 e 3.1.3 respectivamente.

7.2 Evaporação

7.2.1 Análise de Componentes Principais

Aplicando-se a PCA para o conjunto de dados, conseguiu-se reduzir o número de variáveis de 7 para 3 com representatividade de 87,9 % da variância total do processo, sendo 48,9 %, 24,8 % e 14,2% a variância dos 1º, 2º e 3º componentes principais respectivamente (tabela 7.8).

Tabela 7.8 - Análise dos Componentes Principais, autovalores, proporção da variância e proporção da variância acumulada.

Componente Principal	Autovalores	(%)	(%) Acumulada
1	3,426	48,9	48,9
2	1,737	24,8	73,8
3	0,992	14,2	87,9
4	0,423	6,0	94,0
5	0,305	4,4	98,3
6	0,111	1,6	99,9
7	0,006	0,1	100,0

No primeiro componente (Figura 7.4), com 48,9% de variância, observa-se uma distribuição de importância entre 5 variáveis P_2 , P_3 , WT_{vapor} , WT_{NaOH} e $T_{licor-3}$.

Figura 7.4. Coeficientes das variáveis de processo para o 1º componente principal, evaporação

No segundo componente (Figura 7.5), com 24,8% de variância, observa-se também que das 7 variáveis originais 5 tem influência significativa P_1 , P_2 , P_3 , WT_{NaOH} e C_{NaOH-2} .

Figura 7.5. Coeficientes das variáveis de processo para o 2º componente principal, evaporação

Na Tabela 7.9 são representados os sete componentes principais e seus respectivos autovetores, onde os maiores autovetores de cada um dos componentes são representados com valores em negrito.

Tabela 7.9. Componentes principais e respectivos autovetores.

Variável	1	2	3	4	5	6	7
P_3	-0,479	-0,307	-0,010	-0,186	0,300	0,210	-0,713
P_2	-0,401	-0,476	-0,101	-0,268	0,139	0,237	0,674
P_1	0,242	-0,597	-0,179	-0,269	-0,585	-0,326	-0,175
$T_{licor-3}$	0,383	0,099	0,480	-0,750	0,212	0,076	0,000
WT_{vapor}	0,488	-0,154	-0,254	0,134	-0,050	0,805	-0,077
C_{NaOH-2}	-0,479	-0,307	-0,010	-0,186	0,300	0,210	-0,713
WT_{NaOH}	0,406	-0,340	-0,235	0,174	0,706	-0,368	0,020

Considerando uma variância aceitável de 87,9 %, podemos reduzir o número de variáveis utilizando análise de componentes principal principais de sete para três. Porém os coeficientes das variáveis originais indicam que, mesmo considerando apenas três componentes, todas as variáveis originais deverão ser consideradas em um estudo de modelagem do processo.

7.2.2 Análise de Correlação

Utilizando Análise de Correlação do Minitab, onde é calculado o coeficiente de correlação linear para cada par de variáveis, constata-se que os maiores coeficientes, em relação ao WT_{vapor} , foram P_1 , P_2 , P_3 , e WT_{NaOH} . As variáveis de entrada que indicaram maiores índices de correlação entre si foram P_2 e P_3 , P_1 e WT_{NaOH} , e $T_{licor-3}$ com P_2 e P_3 .

O resultado da influência das pressões no consumo de vapor se justifica, conforme pode ser verificado na figura 3-5.

A correlação do nível de produção de soda com o consumo de vapor está associada a uma maior quantidade de água a ser evaporada, o que implica maior o consumo de vapor.

Observando-se os coeficientes de correlação (tabela 7.1), a variável C_{NaOH-2} foi exceção aos resultados esperados, pois esta não indica correlação com o consumo de vapor. Porém sabe-se que quanto maior a concentração de licor, menor a quantidade de água a ser evaporada e menor será o consumo de vapor.

Tabela 7.10. Análise de Correlação , coeficientes de correlação entre variáveis.

Variável	P_3	P_2	P_1	$T_{licor-3}$	W_{vapor}	C_{NaOH-2}
P_3	*	*	*	*	*	*
P_2	0,949	*	*	*	*	*
P_1	-0,116	0,176	*	*	*	*
$T_{licor-3}$	-0,606	-0,559	0,174	*	*	*
WT_{vapor}	-0,711	-0,513	0,574	0,453	*	*
C_{NaOH-2}	0,104	0,155	0,283	0,208	0,019	*
WT_{NaOH}	-0,441	-0,253	0,599	0,350	0,795	0,145

8. RESULTADOS DO AJUSTE DE MODELOS DE REDES NEURAIS (RN)

Para a preparação dos dados, ajuste dos modelos de RN e análise de resultados foram utilizados programas desenvolvidos no LSCP-DEQ-EPUSP (Nascimento e Guardani, 2000).

8.1 Sala de Células Diafragma

Utilizando as bases de dados dos grupos I e II, foram adotadas as seguintes abordagens para ajuste de RN, de acordo com as variáveis de saída selecionadas: voltagem e eficiência de corrente.

Para os dados do grupo I, foram testadas inicialmente três abordagens para a RN, utilizando todos os registros disponíveis, com uma e duas saídas. O objetivo foi verificar qual a resposta inicial da rede em relação aos registros disponíveis.

Em seguida foram realizadas mais duas abordagens, porém exclusivamente com registros contendo análises de cálcio, magnésio e ferro, e com apenas uma saída na RN.

Também foram realizados testes utilizando registros do ano de 1998 e posteriormente registros de 2001, tendo-se somente uma saída. Desta forma seria verificado se restringindo o período de registros, o modelo testado apresentaria alterações significativas na resposta da rede.

Nos últimos testes realizados com dados do grupo I, em vez de utilizar registros de todas as células, foram utilizados registros de apenas uma célula, tendo modelos de RN com uma única saída e posteriormente evoluindo para um modelo de três saídas, onde a concentração de NaOH no licor passou de variável de entrada para variável de saída. Com estes ensaios, contendo dados de uma única célula, seria verificado a influência das variáveis relativas a diferenças na montagem das células, peso e espessura do diafragma por exemplo, sobre o ajuste da RN.

Para os dados do grupo II, foram utilizados todos os registros, obtidos com dados coletados de cada um dos circuitos, grupo de 46 células, para os testes da RN,

porém tendo como variável de saída o consumo de energia e eficiência de corrente. Neste caso, uma outra base de dados seria testada, contemplando registros por circuito (conjunto de 46 células). Na tabela 8.1 são mostradas as diferentes abordagens para as RN testadas.

Tabela 8.1. Abordagens para as RN testadas.

Grupo	Entrada	Saída	Registro	Abordagem
<u>I</u>	WT_{dia} DOL C_{NaOH-1} C_{NaCl} C_{NaCl-1} T_{licor} I Q L C_{Ca} C_{Mg} C_{Fe} pH	ε	todos	1
			com Ca, Mg e Fe	2
			por ano	3
		V	todos	5
			com Ca, Mg e Fe	6
			por ano	7
		V , ε	todos	9
	DOL C_{NaOH-1} C_{NaCl-1} T_{licor} I Q L	ε	por célula	4
		V	por célula	8
<u>II</u>	DOL C_{NaCl-1} T_{licor} I Q	C_{NaOH-1} V E	por célula	12
	C_{NaOH-1} C_{NaCl-1} T_{licor} I T_{sal} C_{Ca} C_{Mg} pH	CE	todos	10
		E	todos	11

Resultados

A sequência das abordagens testadas foi estabelecida de forma a se obter o modelo mais simples possível que pudesse representar o processo em estudo, sendo que para cada abordagem foram realizados ensaios com diferentes números de neurônios de acordo com os resultados apresentados. Para os modelos que apresentaram resultados mais promissores, foram realizados ensaios variando-se a configuração da rede entre 4 e 10 neurônios.

A primeira abordagem testada foi a número 9, no qual buscava-se, a partir do conjunto de dados de todas as células, obter um único modelo que representasse as variáveis eficiência de corrente e voltagem. O resultado foi a falta de concordância entre os valores calculados pela RN e os dados de processo para as duas variáveis em questão.

As abordagens testadas em seguida foram a 1 e 5, nas quais foi utilizado o mesmo conjunto de dados, porém considerando apenas uma única variável de saída. Não houve ajuste da RN para prever a eficiência de corrente nem para a voltagem.

O próximo passo foi testar as abordagens 2 e 6, em que foram incluídas as variáveis de concentração de cálcio, magnésio e ferro na salmoura. Porém devido a se tratarem de análises de laboratório, o conjunto de dados para ajuste da RN diminuiu consideravelmente para cerca de 300. Também nestas abordagens não se verificou ajuste da RN para as duas variáveis em questão.

Buscou-se então reduzir o período de dados coletados do processo de dez para um ano, admitindo-se a hipótese de que alterações nas condições de processo em um período tão longo poderiam dificultar o ajuste da RN. Foram realizados ensaios isoladamente com dados de 1998 e 2001. O resultado foi que as duas abordagens, testadas, 3 e 7, não apresentaram concordância entre os valores calculados pela RN e os dados de processo.

Em função da falta de bons resultados obtidos nas abordagens anteriores, foi feita a opção de trocar o conjunto de dados obtidos a partir de cada célula pelo conjunto de dados obtidos a partir de cada um dos dois circuitos, em que os dados de processo resultam das condições de operação de 46 células. Outra alteração adotada foi a substituição da variável voltagem pelo consumo de energia que é medida por

circuito. Para a eficiência de corrente, abordagem 11, não houve ajuste da RN, mas para o consumo de energia, abordagem 10, ocorreu ajuste da RN até valores de 580 MWh, sendo que para valores maiores verificou-se falta de concordância entre os resultados calculados pela RN e os dados de processo.

Por último foram testadas as abordagens 4, 8 e 12, nas quais foram utilizados apenas dados de processo de uma única célula buscando-se um melhor ajuste da RN. Foram realizados testes com três células, em que todos os dados coletados no processo, cerca de 30 por célula, foram utilizados para treinamento da RN.

A seguir são apresentados os resultados das abordagens na sequência 4, 8, 12 e 10.

Abordagem 4

Os resultados para esta abordagem indicaram ajuste entre os valores calculados de eficiência de corrente pela RN e os dados de processo. Entretanto, este resultado foi obtido tomando como referência o ajuste da RN de treinamento, motivado pela pequena quantidade de registros, 30, disponíveis para cada célula.

Para esta abordagem, como também para as abordagens 8 e 12, foram utilizados os dados coletados durante a vida de operação de três células, escolhidas aleatoriamente, porém em períodos de operação distintos.

Nos três ensaios verificou-se concordância entre os valores calculados de eficiência de corrente pela RN e os dados de processo.

Verifica-se comportamento semelhante do erro quadrático para as três células, com queda acentuada até 1000 apresentações e uma redução menos acentuada a partir deste ponto, atingindo valores próximos a zero no final das 10000 apresentações.

Na comparação entre os valores calculados de eficiência de corrente pela RN e os dados de processo observa-se que o coeficiente angular da reta de ajuste, assim como o coeficiente de determinação, estão sempre acima de 0,97 para a RN com NH igual a 4. Para NH igual a 6 e 8 praticamente ocorre a repetição dos resultados.

Nas figuras 8.1.a e 8.1.b são representados os erros quadráticos e a comparação dos valores calculados de eficiência de corrente pela RN e dados de processo, para NH igual a 4.

Como o número de dados testados é inferior a 40, para os testes de consistência da RN na análise dos erros entre os valores calculados e dados de processo, foi utilizada a representação gráfica da função distância para verificação

do comportamento dos desvios em relação aos valores de processo, em vez do gráfico de distribuição das diferenças, quando o número de dados testados deve ser superior a 40.

Na representação gráfica da função distância das diferenças entre os valores calculados de voltagem pela RN e os dados de processo, observa-se o efeito de simetria nos três modelos testados e resultados semelhantes para as três células, conforme pode ser observado nas figuras 8.2-a, 8.2-b e 8.2-c.

Figura 8.2-a Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula I, NH igual a 4.

Figura 8.2-b Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula II, NH igual a 4.

Figura 8.2-c Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula III, NH igual a 4.

Abordagem 8

Analisando-se agora a variável de saída voltagem, verificou-se ajuste dos modelos das três células quando comparados os valores calculados pela RN e os dados de processo. Nesta abordagem também se repete o problema do pequeno número de dados disponíveis para ajuste dos modelos. Por isso, todos os dados foram alocados no conjunto de aprendizado (LS). O perfil da variação do erro quadrático para as três células apresentou diferenças no transcorrer das apresentações, porém apresentando valores próximos de zero quando do final das 10000 apresentações.

Comparando os valores calculados de voltagem pela RN e os dados de processo observa-se que os coeficientes angulares e de determinação estão acima de 0,96 para a RN com NH igual a 4. Para NH igual a 6 e 8 não ocorreu melhora acentuada no ajuste da RN. Nas figuras 8.3-a e 8.3-b são representados os erros quadráticos e a comparação dos valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo, para NH igual a 4.

Representando graficamente a função distância das diferenças entre os valores calculados de voltagem pela RN e os dados de processo, observa-se o efeito de simetria mais acentuado nos modelos das células I e III e em menor grau no modelo da célula II, devido ao erro no valor de 0,09.

Nas figuras 8.4-a, 8.4-b e 8.4-c são representadas a função distância das diferenças entre os valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para NH igual a 4.

Figura 8.4-a Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula I, NH igual a 4.

Figura 8.4-b Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula II, NH igual a 4.

Figura 8.4-c Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula III, NH igual a 4.

Abordagem 12

Buscando-se simplificar o modelo de ajuste, foram realizados testes com esta abordagem, segundo a qual um único modelo seria capaz de representar a eficiência de corrente e a voltagem. Além disso foi reduzido o número de variáveis de entrada

de sete para cinco, sendo retirada do modelo a variável nível de célula e alterada a concentração de NaOH para variável de saída na RN. Essa estrutura é coerente com as informações do próprio processo de eletrólise, pois o NaOH é um produto da reação; as variáveis de entrada nesse modelo correspondem àquelas controladas na operação do processo.

Foram testados modelos com 2, 4 e 6 neurônios e 50.000 apresentações, sendo constatados melhores resultados no ajuste da RN para modelos com NH igual a 6. Como ocorrido nas abordagens 4 e 8, devido ao pequeno número de dados, todos os dados disponíveis foram alocados no conjunto de treinamento. Na tabela 8.2 são mostrados os resultados dos ajustes.

Tabela 8.2. Resultados do ajuste dos modelos de RN com três saídas para as células I, II e III.

Célula	NH	Erro Quadrático	Variável de saída	Coefficiente angular	Coefficiente de determinação
I	2	0,055	Conc. NaOH	0,177	0,175
			Voltagem	0,741	0,804
			Eficiência	0,822	0,810
	4	0,015	Conc. NaOH	0,894	0,890
			Voltagem	0,893	0,881
			Eficiência	0,910	0,877
	6	0,005	Conc. NaOH	1,000	0,984
			Voltagem	1,000	0,921
			Eficiência	1,000	0,960
II	2	0,052	Conc. NaOH	0,564	0,519
			Voltagem	0,877	0,921
			Eficiência	0,697	0,730
	4	0,013	Conc. NaOH	0,968	0,890
			Voltagem	0,974	0,968
			Eficiência	0,937	0,947
	6	0,006	Conc. NaOH	1,000	0,952
			Voltagem	1,000	0,981
			Eficiência	1,000	0,975
III	2	0,029	Conc. NaOH	0,545	0,538
			Voltagem	0,807	0,749
			Eficiência	0,905	0,899
	4	0,014	Conc. NaOH	0,626	0,626
			Voltagem	0,976	0,976
			Eficiência	0,962	0,969
	6	0,004	Conc. NaOH	0,999	0,963
			Voltagem	1,000	0,947
			Eficiência	1,000	0,977

Com base nos resultados mais promissores, são apresentados a seguir os resultados dos testes de consistência de ajuste da RN para modelos com NH igual a 6 para as células I, II e III.

Na comparação do ajuste da RN para as três variáveis de saída verificou-se que tanto o coeficiente angular da reta de ajuste quanto o de determinação ficaram acima de 0,92 para os modelos das três células.

Para o modelo da célula I observa-se redução significativa no erro quadrático, fig. 8.5-a, e um melhor ajuste da RN para a concentração de licor com coeficientes acima de 0,98, conforme pode ser observado quando comparados os valores calculados pela RN com os dados de processo, fig. 8.5-b, 8.5-c e 8.5-d.

No modelo da célula II, observa-se também redução significativa no erro quadrático, fig. 8.6-a, porem resultados semelhantes para os coeficientes de angular da reta de ajuste e de determinação, acima de 0,95, para as três variáveis de saída conforme pode ser observado nas figuras fig. 8.6-b, 8.6-c e 8.6-d.

Quanto ao modelo da célula III, há uma redução menos acentuada do erro quadrático no transcorrer das apresentações em comparação com as células I e II, necessitando de cerca de 40.000 apresentações para se estabilizar na mesma faixa de erro, fig 8.7-a. Quanto aos coeficientes angular da reta de ajuste e de determinação verifica-se semelhança com os resultados obtidos no ajuste das células I e II, acima de 0,94 para as três variáveis de saída conforme pode ser observado nas figuras fig. 8.7-b, 8.7-c e 8.7-d.

Analisando a função distância das diferenças entre os valores calculados pela RN e os dados de processo para as células I, II e III, verifica-se simetria na

representação gráfica para a três variáveis de saída, concentração de NaOH, voltagem e eficiência de corrente nas para os modelos das células I, II e III, indicando consistência no ajuste da RN.

Nas figuras 8.8, 8.9 e 8.10 são representadas a função distância das diferenças entre os valores calculados pela RN e dados de processo dos modelos das células I, II e III respectivamente, para cada variável de saída.

Figura 8.8-a Função distância entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN e dados de processo para célula I, NH igual a 6.

Figura 8.8-b Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula I, NH igual a 6.

Figura 8.8-c Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula I, NH igual a 6.

Figura 8.9-a Função distância entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN e dados de processo para célula II, NH igual a 6.

Figura 8.9-b Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula II, NH igual a 6.

Figura 8.9-c Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula II, NH igual a 6.

Figura 8.10-a Função distância entre valores calculados de concentração de NaOH pela RN e dados de processo para célula III, NH igual a 6.

Figura 8.10-b Função distância entre valores calculados de voltagem pela RN e dados de processo para célula III, NH igual a 6.

Figura 8.10-c Função distância entre valores calculados de eficiência pela RN e dados de processo para célula III, NH igual a 6.

Análises estatísticas também foram utilizadas para testar a consistência destes modelos, comparando os valores calculados pela RN com os dados de processo de cada uma das variáveis de saída. Foram utilizadas as ferramentas estatísticas do Minitab, “One-Way Analysis of Variance” para comparação das médias e “Regression>Regression” para verificar se a regressão é significativa.

Para utilizarmos a ferramenta “One-Way Analysis of Variance” é necessário assegurar que os grupos formados pelos conjuntos de dados calculados pela RN e pelos dados de processo tenham a mesma variância. Para tanto foi realizado o teste “ANOVA> Test for Equal Variances” para os dois conjuntos de dados, verificando se apresentam a mesma variância. Uma vez confirmada que as variâncias são estatisticamente iguais é realizado o teste para as médias dos dois grupos.

A hipótese fundamental testada é “p-value” $> 0,05$, ou seja com grau de incerteza de 5%, para grupos com variâncias estatisticamente iguais. Os ensaios realizados mostraram que os modelos das três células indicaram a mesma variância na comparação entre os valores calculados pela RN com os dados de processo para as três variáveis de saída.

Na tabela 8.3 são mostrados os valores de “p-value”, para teste de igual variância, na comparação entre os valores calculados pela RN de cada modelo e os dados de processo.

Tabela 8.3. Teste ANOVA para hipótese de variância estatisticamente iguais entre os valores calculados pela RN e dados de processo.

Célula	Variável de Saída	Valor de p
I	Concentração NaOH no licor	1,00
	Voltagem	0,98
	Eficiência de corrente	0,95
II	Concentração NaOH no licor	0,70
	Voltagem	0,71
	Eficiência de corrente	0,49
III	Concentração NaOH no licor	0,60
	Voltagem	0,82
	Eficiência de corrente	0,83

Comprovada as variâncias iguais para cada par de conjunto de dados, valores calculados pela RN e dados de processo, foi realizado o teste “One-Way Analysis of Variance” para comparação das médias. Neste teste verificou-se em todas as comparações realizadas que as médias são estatisticamente iguais, confirmando a consistência dos modelos utilizados, conforme mostrado na tabela 8.4.

Tabela 8.4. Teste ANOVA, para hipótese de médias estatisticamente iguais entre os valores calculados pela RN e dados de processo.

Célula	Variável de Saída	Valor de p
I	Concentração NaOH no licor	1,00
	Voltagem	0,98
	Eficiência de corrente	0,95
II	Concentração NaOH no licor	1,00
	Voltagem	0,95
	Eficiência de corrente	0,97
III	Concentração NaOH no licor	0,99
	Voltagem	0,97
	Eficiência de corrente	0,94

Por último, foi utilizada a ferramenta “Regression” para comprovar se uma equação do primeiro grau, $Y = A X + B$, pode representar o modelo de variação entre os conjuntos de valores calculados pela RN e os dados de processo para as variáveis de saída. Adotando grau de incerteza de 5%, as hipóteses testadas foram se a

regressão é significativa, “p-value”<0,05, ou a regressão não é significativa, “p-value”>0,05.

Alem disso também é analisado o coeficiente de determinação, r^2 , indicando se a porcentagem de variação dos valores calculados pela RN é explicada pela variação dos dados de processo.

Os resultados apresentaram “p-value” sempre igual a zero e r^2 maiores que 92,0% em todas as análises realizadas, indicando consistência dos três modelos para prever as variáveis de concentração de NaOH, voltagem e eficiência de corrente, conforme mostrado na tabela 8.5.

Tabela 8.5. Teste Análise de Regressão para hipótese de correlação entre os valores calculados pela RN e dados de processo.

Célula	Variável de Saída	Valor de p	r^2 (%)
I	Concentração NaOH no licor	0,00	98,4
	Voltagem	0,00	92,1
	Eficiência de corrente	0,00	96,0
II	Concentração NaOH no licor	0,00	95,2
	Voltagem	0,00	98,1
	Eficiência de corrente	0,00	97,5
III	Concentração NaOH no licor	0,00	96,3
	Voltagem	0,00	94,7
	Eficiência de corrente	0,00	97,7

Abordagem 10

Os resultados obtidos para esta abordagem, utilizando dados do grupo II, apresentaram ajuste entre os valores calculados pela RN e os dados de processo apenas para uma determinada faixa de valores de consumo de energia.

Observa-se que, para o conjunto de dados do circuito I, o comportamento do erro quadrático para o conjunto de treinamento e para o conjunto de teste foi praticamente o mesmo.

Para os dados do circuito II, os conjuntos de dados de treinamento e de teste da RN apresentaram praticamente a mesma diferença no erro quadrático durante a evolução das 10000 apresentações, estabilizando-se a partir de 1000 apresentações para NH igual a 4 e 3000 apresentações para NH igual a 6.

Na figura 8.11 são representados os erros quadráticos para os dados do circuito I e II para NH igual a 4 e 6.

Figura 8.11 Erro quadrático em função do numero de apresentações para dados do grupo II, circuito I e II, para $NH = 4$ e 6.

Comparando-se os valores de consumo de energia calculados pela RN e os dados de processo, observou-se um melhor ajuste da RN para NH igual a 4 e 6 em ambos os circuitos considerando dados de consumo de energia até 580 MWh aproximadamente.

Acima de 580 MWh verifica-se piora considerável nos resultados em todos os casos analisados, indicando a necessidade de utilizarem-se duas RN em vez de uma: a primeira para valores abaixo de 580 MWh e a segunda para valores acima desse nível. A causa do não ajuste da RN para valores superiores a 580 MWh pode estar associada ao fato da corrente elétrica estar praticamente estabilizada no patamar máximo desde 2002, concentrando uma grande quantidade de dados com consumo de energia acima de 580 MWh dificultando o ajuste da RN para todos os pontos.

Devido aos resultados pouco promissores destes modelos para prever o consumo de energia, não foi dado prosseguimento aos testes de consistência.

Na figura 8.12 são apresentados os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, circuitos I e II, com $NH = 4$ e 6.

Figura 8.12. Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, circuitos I e II, com $NH = 4$ e 6.

Observando os resultados obtidos na abordagem 10, verificou-se a necessidade de mais testes com o mesmo grupo de dados, porém com algumas alterações.

Em vez de se testar o ajuste de um único modelo de RN para toda a faixa de dados, foi realizada a tentativa com dois modelos, o primeiro para consumos de energia até 580 MWh e o segundo para consumos superiores a esse montante.

Além da iniciativa de se trabalhar com dois modelos nesta abordagem foram expurgados do conjunto de dados os valores que se caracterizaram como condições

transientes do processo, ou seja, para treinamento da RN só foram considerados dados claramente identificados com regime estacionário da unidade industrial.

Os resultados obtidos nestes novos ensaios praticamente se repetiram, com os modelos configurados para valores de consumo de energia até 580 MWh apresentando um melhor ajuste entre os valores calculados e os dados de processo, enquanto que o modelo para valores acima de 580 MWh apresentou diferenças acentuadas entre os valores calculados pela RN e os dados de processo.

Na figura 8.13 são representadas as comparações dos valores calculados de consumo de energia pela RN, ajustada somente com valores abaixo de 580 MWh, e os dados de processo, para ambos os circuitos considerando NH igual a 4 e 6.

Figura 8.13. Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, consumo de energia até 580 MWh, circuitos I e II, com $NH = 4$ e 6.

Na figura 8.14 são representadas as comparações dos valores calculados de consumo de energia pela RN, ajustada somente com valores acima de 580 MWh, e os dados de processo, para ambos os circuitos considerando NH igual a 4 e 6.

Figura 8.14. Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela RN para dados do Grupo II, consumo de energia maior que 580 MWh, circuitos I e II, com $NH = 4$ e 6.

Em função dos resultados obtidos, optou-se em utilizar o modelo da abordagem 12, com 3 saídas, concentração de NaOH, voltagem e eficiência de corrente, a ser utilizado no estudo de otimização, apesar destes modelos terem sido ajustados a partir de uma pequena base de dados.

8.2 Evaporação

Para o desenvolvimento do modelo da unidade de evaporação para prever a variável consumo de vapor foram realizados estudos utilizando duas metodologias, a primeira por modelo fenomenológico e a segunda utilizando modelos obtidos por

RN. Este procedimento foi adotado devido à ausência de registros das variáveis em pontos considerados importantes do processo, podendo comprometer desta forma a obtenção de um modelo fenomenológico consistente para esse processo.

A seguir serão discutidos os resultados dos modelos fenomenológico e por RN.

Modelo Fenomenológico

O primeiro passo foi definir um adequado volume de controle no qual o maior número de variáveis de entrada e saída fossem conhecidas, ou seja, variáveis monitoradas no processo. Este procedimento foi necessário devido ao grande número de ciclos e interligações dentro da unidade em que não são monitoradas as variáveis de processo, impossibilitando a conciliação das entradas e saídas em todos os pontos do referido processo.

Estabelecido o volume de controle foram equacionadas as relações entre as variáveis de processo com base no fluxograma simplificado da unidade, utilizando-se conceitos de balanço de massa e energia a fim de se obter a função objetivo para o consumo de vapor. O estudo de equacionamento desse modelo é mostrado no anexo I deste trabalho.

No modelo fenomenológico, a variável consumo de vapor é função das vazões mássicas, entalpias e composição nas várias correntes do processo, e da perda de calor para o ambiente de toda a unidade.

Utilizando a função para cálculo de consumo vapor, equação 5 do anexo I, pode-se calcular a perda de calor. As variáveis consumo de vapor e vazão mássica de soda líquida a 50% são obtidas em leituras no processo. Os valores de entalpia são obtidos a partir da composição de cada corrente do processo, porém essas não são medidas, mas podem ser obtidas através de tabelas relativas às propriedades físicas da solução de NaOH saturada em NaCl, apresentadas por Diamond (1973).

Antes de iniciar o cálculo da perda de calor na unidade, foi realizado teste para verificação da consistência entre os valores tabelados de composição e os dados de processo. Foi utilizada para comparação a corrente de soda concentrada, saída do

efeito "flash", devido à existência de dados de análise dessa corrente, pois trata-se de um indicador de especificação do produto final.

A partir dos dados de temperatura e pressão no "flash" coletados com base nos horários de análises registrados pela operação, são obtidos os valores tabelados para a concentração de NaOH. Comparando-se esses valores com os valores obtidos do processo verifica-se uma diferença de cerca de 7% a mais para os valores tabelados. Por exemplo, para um dado de análise laboratorial de 49,3% encontra-se um valor tabelado de 53%, sendo que o intervalo de operação, em condição normal, situa-se entre 49,2 e 50,0%. As possíveis causas desses desvios podem ser erros de leitura do instrumento para pressão e temperatura, falta de calibração, como também defasagem entre a hora da análise de concentração de NaOH registrada pela operação e a realmente ocorrida, ou ainda efeito de outros componentes presentes no sistema, os quais não são previstos nas correlações para equilíbrio.

Desta forma, o desvio apresentado no resultado de concentração de NaOH na saída do efeito "flash" pode ocorrer também nos efeitos 1, 2 e 3. Porém essa variável não é monitorada pela operação nos três efeitos, impossibilitando uma análise destes possíveis desvios entre os valores tabelados e os dados de processo.

Assim sendo, o modelo fenomenológico para cálculo do consumo de vapor pode ficar comprometido, pois para obtenção do consumo de vapor são necessárias as vazões entre os efeitos, que dependem da composição dessas correntes. Se os valores tabelados divergem dos valores obtidos a partir dos dados de processo, as variáveis cujos cálculos dependem desses dados apresentarão os mesmos desvios em um futuro estudo de otimização.

Outro fator a ser considerado, que pode prejudicar a qualidade da resposta do modelo fenomenológico é por este ser baseado em um fluxograma no qual não são considerados os ciclos dentro da unidade. As variáveis dessas correntes, como vazão, composição e temperatura, não são medidas pela operação nesses pontos, impossibilitando a sua determinação por meio de balanço de massa e energia. Através de uma reconciliação de dados esses valores poderiam ser encontrados, porém aumentando a complexidade do modelo como também a incerteza da qualidade do resultado.

Portanto, em virtude dos fatores citados anteriormente que caracterizam incerteza na qualidade do resultado, não foi dado prosseguimento no desenvolvimento desse modelo, optando-se pelo modelo obtido por RN conforme mostrado a seguir.

Modelo de Redes Neurais

Foram utilizadas duas abordagens para obtenção do modelo utilizando redes neurais. A primeira considerando como variável de saída o consumo de vapor e a segunda considerando a relação entre o consumo de vapor e a produção de NaOH. Esta segunda abordagem se justifica pela tentativa de eliminar o efeito da variação de produção da unidade durante o período da coleta de dados.

Na tabela 8.6 são apresentadas as variáveis de entrada e saída das duas abordagens.

Tabela 8.6 Abordagens para as RN testadas

Entrada	Saída	Abordagem
P_3 P_2 P_1 $T_{licor-3}$	WT_{vapor}	1
C_{NaOH-2} WT_{NaOH}	WT_{vapor} / WT_{NaOH}	2

Das duas abordagens propostas, a abordagem 1 apresentou melhores resultados de ajuste entre os valores calculados pela RN e os valores de processo em relação à abordagem 2. Portanto, a seguir serão discutidos os resultados da primeira abordagem, apenas.

Abordagem 1

No ajuste da RN para este modelo foram realizados ensaios com NH igual a 2, 4, 6 e 8, constatando-se melhor resultado para NH igual a 6. Na figura 8.15 é representada a evolução do erro quadrático em função do número de apresentações para as redes de treinamento e de teste.

Figura 8.15 Erro quadrático em função do número de apresentações, evaporação, para $NH = 6$.

Na comparação entre os valores calculados pela RN e os dados de processo verifica-se que o ajuste da RN foi satisfatório para o conjunto de dados disponibilizados para treinamento da RN, pois os coeficientes de determinação e o angular da reta de ajuste ficaram próximos de 0,87 e de 1,00, respectivamente.

Para o conjunto de dados disponibilizados para teste, na comparação entre os valores calculados pela RN e os dados de processo, os coeficientes de determinação e o angular da reta de ajuste ficaram próximos de 0,83 e de 0,93 respectivamente, indicando ajuste da RN para este conjunto de dados.

Nas figuras 8.16 e 8.17 são mostrados os comparativos entre os valores de calculados pela RN e dados de processo para os conjuntos de dados de treinamento e teste respectivamente.

Figura 8.16 Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela *RN* para dados de treinamento, evaporação, para $NH = 6$.

Figura 8.17 Comparação entre os valores de processo e os valores calculados pela *RN* para dados de teste, evaporação, para $NH = 6$.

A distribuição das diferenças entre valores calculados pela *RN* e dados de processo para NH igual a 6, para os conjuntos de dados de treinamento e de teste, apresentaram comportamento semelhante, indicando nos dois casos uma distribuição normal. Isto foi verificado utilizando a ferramenta do Minitab “Normality Test”, com grau de incerteza de 5%. Foram obtidos os valores de 0,29 para os dados de treinamento e 0,34 para os dados de teste, indicando curvas normais para os dois testes realizados, pois “p-value” > 0,05, confirmando consistência no ajuste da *RN*.

Na figura 8.18 são representadas a distribuição das diferenças entre os valores calculados de consumo de vapor pela *RN* e dados de processo para NH igual a 6.

Figura 8.18 – Distribuição das diferenças entre dados de processo e valores calculados pela RN para os conjuntos de dados de treinamento e teste, evaporação, para $NH = 6$.

9. SIMULAÇÃO COM OS MODELOS DE REDES NEURAIIS

9.1 Sala de Células Diafragma

Para os ensaios de simulação foram utilizados os três modelos de RN ajustados para as células I, II e III com três saídas, concentração de NaOH no licor, eficiência de corrente e voltagem, e NH igual a 6.

Nas simulações, apenas uma das variáveis de entrada foi alterada em cada vez, mantendo-se as demais variáveis de entrada em seus valores centrais na faixa. O critério utilizado foi analisar o efeito das variáveis de entrada que apresentem menor dependência em relação à outra, pois todas apresentam certa dependência entre si. Para as variáveis de saída concentração de NaOH e eficiência de corrente foi alterada a variável vazão de salmoura, enquanto que para a voltagem foi alterada a intensidade de corrente.

A seguir serão discutidas as simulações realizadas com os modelos de RN para as três variáveis de saída, sendo discutidos os resultados em relação às tendências esperadas, com base na experiência da operação da unidade industrial. Para isso, foram selecionados conjuntos de dados de operação do processo nos quais somente a variável de processo estudada apresenta maior variação, com as demais em valores próximos. Esses dados foram utilizados também como entradas dos modelos de RN. Os resultados calculados pelos modelos de RN para as variáveis de saída do modelo são então comparados com os dados de processo.

9.1.1 Concentração de NaOH e eficiência de corrente

Influência da vazão de salmoura

O resultado esperado quando há um incremento na vazão de salmoura é uma redução na concentração de NaOH e aumento na eficiência de corrente, pois vazões maiores na célula indicam diafragma menos obstruído e efeito menor de migração contrária de íons OH^- , do catodo para o anodo, logo uma eficiência de corrente maior, conforme mencionado no item 3.1.8. Além disso, a maior vazão de salmoura

implica menor tempo de residência nas células, o que resulta em menor quantidade de NaOH formada.

A representação gráfica dos dados de processo quando observadas as curvas de tendência das células I, II e III, figura 9.1, indicam redução na concentração NaOH com aumento na vazão de salmoura. A mesma tendência é observada quando analisamos o resultado utilizando os modelos de RN, figura 9.2, porém indicando um intervalo maior de variação na concentração de NaOH.

Os resultados apresentados a seguir são mostrados normalizados, de acordo com o intervalo entre o máximo e o mínimo observados na operação para as variáveis em questão.

Figura 9.1. Dados de processo normalizados, concentração de NaOH em função da vazão de salmoura.

Figura 9.2. Valores calculados normalizados a partir dos modelos de RN com NH=6, concentração de NaOH em função da vazão de salmoura.

Para a eficiência de corrente são observadas as mesmas tendências de variação nas células quando comparados os dados de processo com os resultados das

simulações. Nas figuras 9.3 e 9.4 são representados os gráficos de variação de eficiência de corrente em função da vazão de salmoura para os dados de processo e para valores calculados pelas RN respectivamente.

Figura 9.3 Dados de processo normalizados, eficiência de corrente em função da vazão de salmoura.

Figura 9.4. Valores calculados normalizados a partir dos modelos de RN com NH=6, eficiência de corrente em função da vazão de salmoura.

9.1.2 Voltagem

Influência da intensidade de corrente

O incremento na intensidade de corrente está diretamente associado ao aumento na voltagem, conforme mencionado no item 3.1.3. Esse incremento pode ser maior ou menor de acordo com a resistência interna da célula. Outra consequência do aumento da intensidade de corrente é em relação a aumento da

temperatura do licor, devido ao aumento do calor dissipado na célula, gerando aumento de temperatura. Desta forma, para minimizar os erros devido às condições operacionais distintas, as simulações foram realizadas incrementando simultaneamente a intensidade de corrente e a temperatura do licor para verificação do efeito na voltagem da célula.

Verifica-se tendência de incremento na voltagem com aumento da intensidade de corrente tanto nos dados de processo como nos valores calculados pelos modelos da RN. Para as células I e III os dados de processo apresentam maior intensidade de variação da voltagem do que para a célula II. Para o modelo de RN, para a célula II esta característica ficou mais evidenciada. Nas figuras 9.5 e 9.6 são apresentados estes resultados.

Figura 9.5. Dados de processo normalizados, voltagem em função da intensidade de corrente.

Figura 9.6. Valores calculados a partir dos modelos de RN com NH=6, voltagem em função da intensidade de corrente.

Os resultados obtidos nas simulações realizadas com os três modelos apresentaram consistência mais acentuada em alguns casos e menos em outros. Os motivos para esses desvios são descritos a seguir.

Com a relação de dependência entre si das variáveis de entrada, fica difícil verificar o efeito de uma única variável de entrada sobre qualquer variável de saída. Podem-se citar as seguintes dependências:

- vazão de salmoura e tempo de operação: células novas possuem diafragmas mais permeáveis em relação a células mais velhas, pois à medida em que aumenta o tempo de vida da célula verifica-se uma maior obstrução do diafragma, sendo necessária uma redução na vazão de salmoura, ou aumento no nível da célula.
- intensidade de corrente e temperatura de licor: aumento na intensidade de corrente ocasiona maior geração de calor na célula, produzindo aumento na temperatura de licor.
- vazão de salmoura e temperatura de licor: variação da vazão de salmoura pode gerar alteração na temperatura da célula, pois a mesma quantidade de calor dissipada passa a aquecer uma maior ou menor quantidade de solução (salmoura e licor).

Algumas condições para os ensaios de simulação não foram apresentadas para treinamento da RN dentro da faixa de domínio no desenvolvimento dos modelos, devido ao pequeno número de registros disponíveis no processo. Para um melhor ajuste da RN, é necessária uma amostra com maior número de registros, possibilitando maior representatividade do modelo e a validação do mesmo.

Em função do exposto, os resultados das simulações realizadas com os modelos das três células apresentam comportamentos distintos, indicando respostas diferentes de cada um dos modelos de RN.

Dando prosseguimento ao desenvolvimento deste trabalho, os modelos aqui analisados serão utilizados no desenvolvimento do algoritmo de otimização da eletrólise diafragma e da unidade de evaporação. Entretanto, a utilização dos modelos para eletrólise deve ser vista com cuidado, tendo em vista os aspectos discutidos anteriormente.

9.2 Evaporação

Utilizando o modelo obtido por RN, com NH igual a 6, para simular o consumo de vapor, foram realizadas simulações em que as variáveis de entrada, produção de NaOH, pressão nos três efeitos, temperatura e concentração de NaOH no licor, são alteradas isoladamente verificando-se o efeito no consumo de vapor.

Para as simulações, uma vez escolhida a variável a ser alterada, foram utilizados dez pontos situados no intervalo de variação entre os valores mínimo e máximo dos valores obtidos a partir dos dados de operação da variável analisada, enquanto as variáveis de entrada restantes foram mantidas constantes no seu valor médio.

Os resultados das simulações, Fig. 9.7, indicam consistência nos resultados em comparação com os observados no processo. Observa-se que o aumento nas pressões dos três efeitos, ou no nível de produção, provoca aumento no consumo de vapor. Em contrapartida temperaturas e concentrações de NaOH mais elevadas na entrada do 3º efeito resultam em menor consumo de vapor. Outro fato é a maior sensibilidade de variação no consumo de vapor quando são alterados o nível de produção ou as pressões nos efeitos.

Os resultados apresentados a seguir são mostrados normalizados, de acordo com o intervalo entre o máximo e o mínimo observados na operação para as variáveis em questão.

Figura 9.7 Resultados de simulações normalizados: consumo de vapor em função das variáveis de entrada para o modelo da evaporação, para NH = 6.

10 - OTIMIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados resultados do estudo voltado a identificação de condições operacionais da unidade industrial que representem maximização do ganho financeiro, associando eficiência de produção e consumo de energia. São consideradas no modelo do processo apenas as etapas associadas a praticamente todo o consumo de energia, ou seja: eletrólise e evaporação. Inicialmente é apresentada a função objetivo adotada no estudo (ganho financeiro), assim como as equações do modelo do processo. Em seguida é apresentada a estratégia de otimização e, finalmente, exemplos de resultados, com discussão.

10.1 Função objetivo

O ganho financeiro, GF , em R\$ ao longo de um período de tempo t , é a função objetivo a ser maximizada, sendo obtida através da seguinte equação:

$$GF = GP - CFE - CVE \quad (10-1)$$

Em que GP é o ganho, para uma determinada taxa de produção, CFE é o custo com energia elétrica na eletrólise e CVE é o custo de vapor na evaporação, sendo as três variáveis expressas em R\$.

Ganho de produção

A variável GP pode ser obtida a partir da relação:

$$GP = PP * t * PV \quad (10-2)$$

Sendo PP a taxa de produção em t/h, t o tempo em horas e PV o preço de venda em R\$. Como na eletrólise são produzidos simultaneamente o cloro, a soda e o hidrogênio a variável GP é representada por

$$GP = GP_{Cl_2} + GP_{NaOH} + GP_{H_2} = PP_{Cl_2} * t * PV_{Cl_2} + PP_{NaOH} * t * PV_{NaOH} + PP_{H_2} * t * PV_{H_2} \quad (10-3)$$

Como a taxa de produção de hidrogênio é pouco representativa quando comparada com as taxas de cloro e soda, foi desprezada sua parcela de ganho. Por estequiometria, vale a seguinte relação na eletrólise entre as taxas de produção de cloro e soda,

$$PP_{NaOH} = 1,12 * PP_{Cl_2} \quad (10-4)$$

Logo, GP pode ser obtido da seguinte forma,

$$GP = PP_{Cl_2} * t * (PV_{Cl_2} + 1,12 * PV_{NaOH}) \quad (10-5)$$

A partir da equação 3-1, é estabelecida a seguinte equação para a taxa de produção horária,

$$PP_{Cl_2} = (I * \varepsilon) / 756 \quad (10-6)$$

Sendo I a intensidade de corrente em kA e ε a eficiência de corrente (em %). Combinando as equações 10-5 e 10-6, obtém-se o ganho de produção a partir da intensidade de corrente,

$$GP = I * \varepsilon * t * (PV_{Cl_2} + 1,12 * PV_{NaOH}) / 756 \quad (10-7)$$

Custo de energia elétrica

O custo financeiro de energia elétrica, em R\$, é definido como o produto do consumo de energia CE , em MWh, e do preço da energia TR , em R\$/MWh,

$$CFE = (CE) * TR \quad (10-8)$$

O consumo de energia pode ser obtido a partir da equação para corrente contínua

$$CE = V * I * t / 1000 \quad (10-9)$$

Em que V é a voltagem da célula em volts. Combinando as equações 10-6, 10-8 e 10-9, obtém-se

$$CFE = (756 * V * PP * t) / \varepsilon * TR / 1000 \quad (10-10)$$

Custo de vapor

O custo de vapor, em R\$, é obtido pelo produto do consumo de vapor, W , em toneladas, pelo seu preço unitário, PR , em R\$/t,

$$CVE = WT_{vapor} * PR \quad (10-11)$$

Modelo para otimização

O esquema proposto para otimização entre as unidades de eletrólise e evaporação é representado a seguir, na figura 10.1. Nesse esquema, duas células são admitidas no circuito I e uma no circuito II.

Figura 10.1 – Fluxograma proposto para otimização das unidades de eletrólise e evaporação

A produção na eletrólise é dada pela soma das produções das três células,

$$PP = PP_1 + PP_2 + PP_3 \quad (10-12)$$

Se for admitido que, no lugar das três células, há três grupos de células, a equação 10-12 passa a ser representada por

$$PP = N_1 * PP_1 + N_2 * PP_2 + N_3 * PP_3 \quad (10-13)$$

Sendo N_1 , N_2 e N_3 o número de células em cada um dos grupos.

Logo o ganho para uma taxa de produção pode ser representado em uma única equação,

$$GP = I * t * (PV_{Cl_2} + 1,12 * PV_{NaOH}) * (N_1 * \varepsilon_1 + N_2 * \varepsilon_2 + N_3 * \varepsilon_3) / 756 \quad (10-14)$$

O custo de energia considerando as três células pode expresso por,

$$CE = 756 * PP * t * (N_1 * V_1 / \varepsilon_1 + N_2 * V_2 / \varepsilon_2 + N_3 * V_3 / \varepsilon_3) * TR / 1000 \quad (10-15)$$

Pelo esquema proposto, a mesma salmoura alimenta todas as células, então a variável concentração de NaCl é também igual. Quanto à intensidade de corrente, seguindo o modo de operação adotado na unidade industrial, será admitida igual para os dois circuitos, logo será também igual para todas as células.

Admitindo essas duas premissas, os modelos de RN das células I, II e III, para cálculo de voltagem, eficiência de corrente e concentração de NaOH no licor, podem ser representados da seguinte forma,

$$V_1, \text{efic}_1, C_{NaOH-1,1} = f(DOL_1, Q_1, T_{licor,1}, C_{NaCl}, I) \quad (10-16)$$

$$V_2, \text{efic}_2, C_{NaOH-1,2} = f(DOL_2, Q_2, T_{licor,2}, C_{NaCl}, I) \quad (10-17)$$

$$V_3, \text{efic}_3, C_{NaOH-1,3} = f(DOL_3, Q_3, T_{licor,3}, C_{NaCl}, I) \quad (10-18)$$

Sendo DOL o tempo de vida, em dias, Q a vazão de salmoura na célula, m^3/h , T_{licor} a temperatura do licor na célula, $^{\circ}C$, C_{NaCl} a concentração de salmoura, g/L , e I a intensidade de corrente, kA .

Combinando as equações 10-14 e 10-15 com 10-16, 10-17 e 10-18 são determinados o GP e CFE .

Quanto ao consumo de vapor na unidade de evaporação, t/h, o modelo de RN ficou definido da seguinte forma,

$$WT_{vapor} = f(WT_{NaOH}, P_1, P_2, P_3, T_{licor-3}, C_{NaOH-2}) \quad (10-19)$$

Em que WT_{NaOH} é a taxa de produção de soda base 100% em massa, t/h, P_1 , P_2 e P_3 são as pressões dos três efeitos, mmHg, $T_{licor-3}$ e C_{NaOH-2} são a temperatura, °C, e concentração, g/L, do licor na alimentação do terceiro efeito.

As variáveis $T_{licor,-3}$ e C_{NaOH-2} podem ser calculadas a partir da T_{licor} e C_{NaOH-1} das três células utilizando-se Q para obtenção da média ponderada,

$$T_{licor-3} = \frac{N_1 * T_{licor,1} * Q_1 + N_2 * T_{licor,2} * Q_2 + N_3 * T_{licor,3} * Q_3}{N_1 * Q_1 + N_2 * Q_2 + N_3 * Q_3} + \Delta T \quad (10-20)$$

$$C_{NaOH-2} = \frac{N_1 * C_{NaOH-1,1} * Q_1 + N_2 * C_{NaOH-1,2} * Q_2 + N_3 * C_{NaOH-1,3} * Q_3}{N_1 * Q_1 + N_2 * Q_2 + N_3 * Q_3} \quad (10-21)$$

Em que ΔT é a variação de temperatura no licor entre a saída da eletrólise e entrada do 3º efeito, tendo um valor aproximado de 10 °C.

Combinando-se as equações, 10-11, 10-19, 10-20 e 10-21 determina-se o custo de vapor CVE .

Conhecidos GP , CFE e CVE determina-se a função objetivo da otimização GF .

10.2 Resultados da otimização

Utilizando a metodologia de otimização descrita no Capítulo 5, foi elaborado um algoritmo e um programa computacional em linguagem Fortran 77 para busca do ótimo global de GF e de condições operacionais que satisfazem uma dada tolerância em torno desse ótimo.

O algoritmo de otimização foi elaborado da seguinte forma:

Primeiramente são definidos valores dos parâmetros do modelo, como preços de venda, custos, número de células em cada um dos grupos, tolerância em relação ao ótimo global, Estipulam-se níveis de operação para as variáveis controladas de acordo com as condições desejadas.

Além disso, é definido o número de passos desejados para variação de cada uma das variáveis entre os seus valores mínimos e máximos.

O procedimento de busca consiste em se calcular as equações do modelo do processo, Eqs. 10-2 a 10-21, e a função objetivo, Eq. 10-1, sendo arquivado o caso de maior ganho financeiro, ou seja, o ótimo global. Em seguida, é admitida uma tolerância em torno do ótimo global e o procedimento é repetido, sendo feita a varredura de toda a grade de valores, sendo retidos os casos em que o ganho financeiro (função objetivo) satisfizer o critério de tolerância.

Para o estudo de otimização, são consideradas seis variáveis alteradas independentemente, cinco da eletrólise (tempo de vida, vazão de salmoura, temperatura licor, concentração de NaCl na salmoura e intensidade de corrente) e uma da evaporação (pressão no 3º efeito).

Para as variáveis de processo – intensidade de corrente, tempo de operação e concentração de NaCl - foram definidos valores com base nos critérios de operação da unidade industrial.

- Intensidade de corrente (I): associada ao nível de produção desejado.
- Tempo de operação da célula (DOL): as células são substituídas individualmente de acordo com o seu rendimento, logo os tempos de vida de cada célula são diferentes, para um determinado período de operação.
- Concentração de NaCl na salmoura (C_{NaCl}): valor definido de acordo com as condições de operação da unidade de salmoura.

Para as variáveis de entrada, temperatura de licor (T_{licor}) e vazão de salmoura (Q) para eletrólise, e pressão do primeiro efeito (P_1) para evaporação, foram estabelecidos critérios de acordo com os valores máximos e mínimos encontrados no processo.

As demais variáveis de entrada da unidade de evaporação são calculadas a partir dos valores das variáveis da eletrólise, taxa de produção de NaOH a 100%

(WT_{NaOH}) , concentração (C_{NaOH-2}) e temperatura ($T_{licor-3}$) no licor. Quanto às pressões do segundo e terceiro efeitos (P_2 , P_3) são obtidas a partir da pressão do primeiro efeito (P_1), pois em condição estacionária do processo de evaporação foi observada relação fixa entre essas variáveis.

Os resultados apresentados a seguir, a título de exemplo, referem-se a uma margem de tolerância em relação ao ponto ótimo global igual a 0,2%, com o número de níveis para a grade das variáveis de otimização igual a 10, e o número de células de eletrólise para cada um dos tipos de célula (I, II e II) igual a 30, 30 e 32, respectivamente, totalizando 92 células.

Na prática, o número total de combinações das variáveis de otimização (10^6 possibilidades) foi reduzido para 10^3 , após definidos valores para as variáveis intensidade de corrente, tempo de operação e concentração de NaCl.

Para análise dos resultados da otimização foram escolhidos os casos em que o ganho financeiro é analisado em função das variáveis vazão de salmoura e intensidade de corrente. A vazão de salmoura tem maior influência na eficiência de corrente e na concentração de licor e a intensidade de corrente tem relação direta com a voltagem e nível de produção. Para essas simulações, as variáveis controladas foram definidas em um único valor, tempo de operação da célula em 300 dias e concentração de NaCl na salmoura em 320 g/L.

A primeira análise é feita para avaliação do ganho financeiro em função da vazão média de salmoura nas três células, com intensidade de corrente fixada em 145 kA, resultando em 508 casos.

Separados os grupos por média da vazão de salmoura das três células, acrescida das restrições de igual pressão nos efeitos e temperatura de licor na evaporação entre 85 e 86 °C foram selecionados 28 casos. Ao selecionar casos de igual pressão e uma faixa restrita de temperatura o objetivo foi evitar a possibilidade do efeito dessas variáveis sobre os resultados dessa análise. Quanto à escolha do intervalo de temperatura se deu devido a maior quantidade de casos disponibilizados pelo algoritmo e situando-se próximo a média observada nos dados de operação.

A seguir são discutidos os resultados obtidos no estudo de otimização, sendo apresentados no anexo II o conjunto de valores das variáveis consideradas nesse estudo e seus respectivos ganhos financeiros.

Verifica-se que, com o aumento da vazão de salmoura nas três células há uma tendência de aumento no ganho financeiro até a vazão de 70% da faixa, mantendo-se num mesmo patamar para vazões de 70 a 100% da faixa. O aumento no ganho financeiro com aumento de vazão está em concordância com o resultado esperado, pois vazões mais elevadas estão associadas a células com maior eficiência de corrente (maior taxa de produção).

Outro fato relevante é referente a ganhos diferentes em vazões de salmoura muito próximas. Isto se deve a diferenças nas vazões individuais de cada uma das células quando comparados os dois casos.

Figura 10.2 - Ganho financeiro em função da vazão média de salmoura.

Utilizando-se dos mesmos casos selecionados para a vazão de salmoura, foi calculado o ganho financeiro ótimo em para diferentes níveis da concentração de NaOH no licor. Observa-se concordância dos resultados com o observado na operação, figura 10.3, pois concentrações elevadas indicam baixa eficiência de corrente, ou seja, menor taxa de produção. É observada sobreposição de pontos, indicando que casos de concentração próximos mostram praticamente igual ganho financeiro.

Figura 10.3 - Ganho financeiro em função da concentração de NaOH na evaporação.

A avaliação do efeito da intensidade de corrente sobre o ganho financeiro apresentou concordância em relação ao resultado esperado, pois esta variável está diretamente relacionada à taxa de produção.

Para esta avaliação foram utilizados os pontos ótimos de oito níveis de operação diferentes, porém mantendo-se constantes apenas as variáveis tempo de operação das células e concentração de NaCl na salmoura. Os pontos ótimos encontrados para o ganho financeiro indicaram incremento contínuo quando a intensidade de corrente é elevada, conforme mostrado na figura 10.4.

Figura 10.4 – Ganho financeiro em função da intensidade de corrente

11. CONCLUSÃO

Na busca de modelos baseados em redes neurais para simulação do processo de eletrólise em diafragma verificaram-se resultados mais promissores para modelos com 6 neurônios na camada oculta, obtidos a partir dos dados de operação de uma única célula, tendo, como variáveis de saída, a eficiência de corrente, voltagem e concentração de NaOH no licor. Os modelos mostraram que a vazão de salmoura tem influência significativa na eficiência de corrente e na concentração de NaOH, enquanto a intensidade de corrente tem maior impacto sobre a voltagem.

Entretanto, devido à pequena quantidade de dados de operação da unidade industrial, há necessidade de cuidados na interpretação destes resultados, pois para algumas condições de operação estes modelos não foram testados. Estes modelos podem ser melhorados se as RN forem treinadas utilizando-se um número maior de dados de operação disponíveis para cada célula.

Para os modelos de RN representando grupos de células não se verificou consistência nos resultados, mesmo quando testados modelos com uma única saída (eficiência de corrente ou voltagem), indicando falta de ajuste da RN. Possivelmente a falta de melhores resultados nesses casos se deve à ocorrência de sobreposição dos efeitos individuais das células, respostas divergentes para condições de operação parecidas, reduzindo sensivelmente o efeito das variáveis de entrada sobre as variáveis de saída. Na análise de componentes principais o mesmo problema pode ter dificultado a obtenção de componentes com maior representatividade no processo. Além disso, a ausência de mudanças significativas nas condições de operação da planta, conforme verificado na análise discriminante, quando comparados grupos de dados anuais, também pode ter influenciado no resultado.

Para a unidade de evaporação, o modelo de RN com 6 neurônios na camada oculta apresentou os melhores resultados para simular o consumo de vapor. As variáveis de entrada com maior influência foram a taxa de produção e pressão nos efeitos. Na análise de componentes principais essas três variáveis apresentaram altos coeficientes nos dois primeiros componentes principais, que apresentaram representatividade acima de 70% sobre a variância do processo.

Na utilização da metodologia via redes neurais no estudo de otimização, tendo como função objetivo a ser maximizada o ganho financeiro envolvendo as unidades de eletrólise diafragma e evaporação, foi possível identificar um conjunto de condições operacionais próximas do mínimo global da função objetivo, expressada em termos de ganho financeiro horário na unidade.

A tendência verificada foi que, ao incrementar a vazão das células ocorre aumento no ganho financeiro, quando comparados casos para uma mesma intensidade de corrente na eletrólise e pressão nos efeitos. Desta forma, conclui-se que o ganho financeiro gerado pelo incremento na eficiência de corrente devido à elevação na vazão de salmoura se sobrepõe ao gasto adicional de energia térmica, custo de vapor, necessária para evaporar uma maior quantidade de água. Esta conclusão é importante neste tipo de processo, pois mostra que concentrações menores de NaOH no licor das células, devido a vazões maiores nas células, tendem a incrementar o ganho financeiro.

Na prática, as vazões maiores são conseguidas em células mais novas, deste modo conhecida a influência da vazão de salmoura sobre a eficiência de corrente é facilmente identificado o melhor momento para substituição da célula, bastando incluir no cálculo do ganho financeiro o custo de substituição da célula dividido pelo tempo de operação.

Como era esperado, o aumento da intensidade de corrente produz incremento no ganho financeiro, mostrando ainda que, mesmo quando há alteração de outras variáveis, esta relação de proporcionalidade não sofre influência significativa.

Resumindo, o presente trabalho mostra que a modelagem e otimização via redes neurais de um processo de produção de cloro e soda tipo diafragma, apresentaram resultados indicando que os modelos obtidos podem simular os processos de eletrólise e evaporação, como também identificar as melhores condições de operação do ponto de vista de maximizar o ganho financeiro nas duas etapas principais do processo estudado.

Como trabalhos futuros para prosseguimento deste estudo podemos citar :

- melhoria dos modelos de RN a partir de uma maior base de dados;
- evoluir para um modelo fenomenológico a partir de uma célula piloto;

- aprimorar os modelos de RN representando circuitos de células, com a inclusão de outras variáveis não contempladas neste estudo, como também partir de uma base de dados com maior precisão nas leituras.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, R.M.B. Otimização de um processo de produção de isopreno via redes neurais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2003. Tese de Doutorado.
- ALVES, R.M.B., NASCIMENTO, C.A.O. Gross error detection of industrial data by neural network and clusters techniques. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 19 (4): 483-489, 2002.
- BHAT, N.V.; MCAVOY, T. Use of neural nets for dynamic modeling and control of chemical process systems. Computers & Chemical Engineering, 14 (4/5), p. 573-583, 1990.
- BHAT, N.V.; MINDERMAN JR, P.A.; MCAVOY, T.; WANG, N. S. Modeling chemical process systems via neural computation, IEEE Control Systems Magazine, 4 p. 24-30, 1990.
- DIAMOND, S.C. Caustic Soda Handbook, USA, 1973.
- ELTECH SYSTEMS CORPORATION. Technical Data Manual, Ohio, 1982.
- GARDINER, W.C. Electrochemical. Technology. 1, 71, 1963.
- GOB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMAN, S.H.; BRAUN, A.M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Optimization of the photochemically enhanced Fenton oxidation of 2,4-dimethylaniline applying artificial neural networks. Journal Inf. Recording, 25: 447-454, 2000.
- GRAY, A.; WALLACE, G.A. Principles and Practice of Eletrical Engineering, 7ª edition, Mc Graw Hill Book Company; Inc., EEUU, 1958.

- GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A. O.; ONIMARU, R.S. Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction: tests with different particle systems. Powder Technology, 126 (1): 42-50, 2002.
- GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Neural network-based study for predicting ground-level ozone concentration in large urban areas, applied to the Metropolitan Area. Int. J. Environmental Pollution, 2003.
- GUARDANI, R.; AGUIAR, J.L.; NASCIMENTO, C. A. O.; LACAVA, C.I.V.; YANAGI, Y. Ground-level ozone mapping in large urban areas using multivariate statistical analysis: application to the São Paulo Metropolitan Area. J. Air and Waste Management Association, 53: 553-559, 2003.
- HINE, F.. Handbook of Chlor-Alkali Technology, Springer, New York, 2004
- HINE, F.. Electrode Processes and Electrochemical Engineering, Plenum Press, New York, 1985.
- HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M. Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering, Computers & Chemical Engineering, v. 12(9/19), p. 881-890, 1988.
- HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M. Fault detection and diagnosis using artificial neural networks, In Artificial Intelligence in Process Engineering, (M. L. Mavrouniotis, ed.), N.Y., Academic Press, p 123-160, 1990.
- HUNT, J.K.; SBARBARO, D.; ZBIKOWSKI, R.; GAWTHROP, P.J. Neural networks for control systems - A survey, Automatica, Vol. 28 (6), p 1083-1112, 1992.
- JOHNSON, R.A., D.W.WICHERN. Applied Multivariate Statistical Analysis, Prentice Hall, New Jersey, 1998.

- LOPES, M.D. A importância das inovações tecnológicas e a indústria de cloro-soda. GETIQ, São Paulo, 2003. Monografia de especialização.
- KERN, D. Q. Process Heat Transfer, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1950.
- KNOWLTON, A.E. Standard Handbook for Electrical Engineers, 7^a edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1941.
- MacMULLIN, R.B.; MILLS, K.L.; RUEHLEN, F.N. Journal of Electrochemistry Society, 118, 1582, 1971.
- McCABE, WARREN L.; SMITH, JULIAN C., Unit Operations of Chemical Engineering, 3^a edição, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1976.
- NASCIMENTO, C.A.O., GIUDICI, R., GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. Computers and Chemical Engineering 24 (2000) 2303–2314.
- NASCIMENTO, C.A.O., GUARDANI, R. Programas PREP e NEURO 16 B – documentação LSCP – Laboratório de Simulação e Controle de Processos, EPUSP, São Paulo, 2000.
- NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R.; SCHERBAKOFF, N. Modeling of industrial nylon-6,6 polymerization process in a twin-screw extruder reactor. II. Neural networks and hybrid models. Journal of Applied Polymer Science, 72: 905-912, 1999a
- PERRY, John H., Chemical Engineers Handbook, 3^a edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1950.
- PSICHOGIOS, D. C.; UNGAR, L. H. Direct and indirect model based control using artificial neural networks, Ind. Eng. Chem. Res., v. 30, p. 2564-2573, 1991.

RUMELHART, D.; MCCLELLAND, J. Parallel distributed processing explorations in the microstruture of cognition, v. 1, cap. 8, MIT, Cambridge, Mass., 1986.

SCONCE, J.S. Chlorine - Its Manufacture, Properties And Uses, Robert E. Krieger Publishing Co., Inc., New York, 1962.

SU, H. T.; MCAVOY, T.; WERBOS, P. Long-term predictions of chemical processes using recurrent neural networks: A parallel training approach., Ind. Eng. Chem. Res., v. 31, p. 1338-1352, 1992.

TATIBANA, C.Y.; KAETSU, D.Y. Redes Neurais. Disponível em www.din.uem.br/ia/neurais. Acesso em 30.jan.2006

TOBIAS, C.W. Journal Electrochem. Soc. , 106, 833, 1959.

UNGAR, L. H.; POWELL, B. A.; KAMENS, S. N. Adaptative networks for fault diagnosis and process control, Computers & Chemical Engineering, v. 14(4/5), p. 651-572, 1990.

VENKATASUBRAMANIAM, V.; VAIDYANATHAN, R; YAMAMOTO, Y. Process fault detection and diagnosis using neural networks - I. Steady state process, Computers & Chemical Engineering, v. 14(7), p. 699-712 , 1990.

WATANABE, K.; MATSURA, I.; KUBOTA, M.; HIMMELBLAU, D. M.; Incipient fault diagnosis of chemical processes via artificial neural networks, Aiche Journal, v. 35(11), p. 1803-1812, 1989.

BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

DE LA RUE, R.E.; TOBIAS, C. Journal of Electrochemistry Society, 106, 827, 1959.

GLASSTONE, SAMUEL Tratado de Química Física, 2ª edition, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1957.

HODGMAN, C. D., Handbook of Chemistry and Physics, the Chemical Rubber Publishing CO., 4ª edition, Ohio, 1962.

JOSEPH, B.; WANG, F.H.; SHIEH, D.S.S. Exploratory data analysis: a comparison of statistical methods with artificial neural networks. Computers & Chemical Engineering, v. 16(4), p. 413-423, 1992.

KOVÁCS, Z.L. Redes Neurais Artificiais: fundamentos e aplicações. Acadêmica, São Paulo, 1996.

MOORE, W. J.; Physical Chemistry, 4ª edition, Prentice-Hale Englewood Cliffs, N.J., 1963.

NELSON, M.M.; ILLINGWORTH, W.T. A Practical Guide to Neural Nets, Addison-Wesley Publishing Company, 1991.

POLLARD, J. F.; BROUSSARD, M. R.; GARRISON, D. B.; SAN, K. Y.; Process identification using neural networks, Computers & Chemical Engineering, v. 16(4), p. 253-270, 1992.

SHEREVE, R. NORRIS; BRINK JR, Joseph A. Indústria de Processos Químicos, 4ª edição, McGraw-Hill, New York, 1977.

SHARMA, S.; Applied Multivariate Techniques, John Wiley & Sons, New York, 1996.

ANEXO I

MODELO FENOMENOLÓGICO PARA UNIDADE DE EVAPORAÇÃO

De acordo com fluxograma de processo simplificado da unidade de evaporação, figura 1, foram estabelecidas relações para determinação do consumo de vapor.

Para desenvolvimento deste estudo foram adotadas as seguintes nomenclaturas:

Massa de sal retirada no 1º efeito = Sal_1

Massa de sal retirada no 2º efeito = Sal_2

Massa de sal retirada no 3º efeito = Sal_3

Massa de sal retirada no Flash = Sal_F

Vazão de Condensado Primário do 1º efeito = CP_1

Vazão de Condensado Secundário 2º efeito = CS_1

Vazão de Condensado Secundário 3º efeito = CS_2

Vazão de Licor Entrada 1º efeito = LE_1

Vazão de Licor Entrada 2º efeito = LE_2

Vazão de Licor Entrada 3º efeito = LE_3

Vazão de Soda Líquida Concentrada = SC

Vazão de Soda Líquida Diluída = S

Vazão de Vapor Primário 1º efeito = VP_1

Vazão de Vapor Secundário 1º efeito = VS_1

Vazão de Vapor Secundário 2º efeito = VS_2

Vazão de Vapor Secundário 3º efeito = VS_3

Vazão de Vapor Secundário efeito Flash = VS_F

A equação de balanço de massa global para o licor é definida por:

$$LE_3 = VS_3 + CS_1 + CS_2 + SC + Sal_1 + Sal_2 + Sal_3 + Sal_F \quad (1)$$

como

$$CS_1 = VS_1 \text{ e } CS_2 = VS_2 \quad (2)$$

tem-se,

$$LE_3 = VS_3 + VS_1 + VS_2 + VS_F + SC + Sal_1 + Sal_2 + Sal_3 + Sal_F \quad (3)$$

Balanço de massa global para o vapor:

$$VP_1 = CP_1 \quad (4)$$

Com o balanço de energia global licor-vapor define-se a equação para o consumo de vapor primário,

$$VP_1 = (VS_3 * H_{VS_3} + VS_F * H_{VS_F} + VS_2 * H_{CS_3} + VS_1 * H_{CS_2} + SC * H_{SC} + Sal_1 * H_{Sal_1} + \\ + Sal_2 * H_{Sal_2} + Sal_3 * H_{Sal_3} + Sal_F * H_{Sal_F} - LE_3 * H_{LE_3} + P) / (H_{VP_1} - H_{CP_1}) \quad (5)$$

Em que H é a entalpia do componente ou solução nas diversas correntes do sistema. Por exemplo, H_{VS_3} é a entalpia do vapor secundário do evaporador do 3º efeito, H_S é a entalpia do licor na saída do evaporador do 1º efeito, e assim por diante. O termo P é a quantidade de energia perdida pelo sistema em forma de calor.

Das variáveis que compõem a equação, têm seus valores conhecidos pelo processo direta ou indiretamente apenas as variáveis SC e LE_3 .

Realizando o balanço de massa global e por componente para cada um dos evaporadores contemplados no sistema licor, obtemos as seguintes relações:

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de evaporação para obtenção da soda líquida a 50% em peso

Flash

Balanço de massa para água:

$$S * \%H_2O_S = VS_F + Sal_F * \%H_2O_{Sal_F} + SC * \%H_2O_{SC} \quad (6)$$

As variáveis percentuais referem-se à fração percentual de um dado componente em uma determinada corrente do processo. Por exemplo, $\%H_2O_S$ corresponde à fração percentual da água na corrente S, $H_2O_{LE_1}$ corresponde à fração percentual da água na corrente LE_1 , e assim por diante.

Balanço de massa para a soda:

$$S * \%NaOH_S = Sal_F * \%NaOH_{Sal_F} + SC * \%NaOH_{SC} \quad (7)$$

Balanço de massa para o sal:

$$S * \%NaCl_S = Sal_F * \%NaCl_{Sal_F} + SC * \%NaCl_{SC} \quad (8)$$

As relações obtidas das equações para o efeito Flash são as seguintes:

$$Sal_F = \frac{SC * (\%NaOH_S * \%NaCl_{SC} - \%NaOH_{SC} * \%NaCl_S)}{(\%NaOH_{Sal_F} * \%NaCl_S - \%NaOH_S * \%NaCl_{Sal_F})} \quad (9)$$

$$S = \left(\frac{SC * (\%NaOH_S * \%NaCl_{SC} - \%NaOH_{SC} * \%NaCl_S)}{\%NaOH_{Sal_F} * \%NaCl_S - \%NaOH_S * \%NaCl_{Sal_F}} \right) * \frac{\%NaCl_{Sal_F} + SC * \%NaCl_{SC}}{\%NaCl_S} \quad (10)$$

Utilizando o balanço de massa licor no efeito Flash define-se VS_F em função das variáveis já calculadas Sal_F e S, equações 9 e 10 respectivamente:

$$VS_F = S - Sal_F - SC \quad (11)$$

1º efeito

Balanço de massa para a água:

$$LE_1 * \%H_2O_{LE_1} = VS_1 + Sal_1 * \%H_2O_{Sal_1} + S * \%H_2O_S \quad (12)$$

Balanço de massa para a soda:

$$LE_1 * \%NaOH_{LE_1} = Sal_1 * \%NaOH_{Sal_1} + S * \%NaOH_S \quad (13)$$

Balanço de massa para o sal:

$$LE_1 * \%NaCl_{LE_1} = Sal_1 * \%NaCl_{Sal_1} + S * \%NaCl_S \quad (14)$$

As relações obtidas das equações para o evaporador do 1º efeito são as seguintes:

$$Sal_1 = \frac{S * (\%NaOH_{LE_1} * \%NaCl_S - \%NaOH_S * \%NaCl_{LE_1})}{(\%NaOH_{Sal_1} * \%NaCl_{LE_1} - \%NaOH_{LE_1} * \%NaCl_{Sal_1})} \quad (15)$$

$$LE_1 = \left(\frac{S * (\%NaOH_{LE_1} * \%NaCl_S - \%NaOH_S * \%NaCl_{LE_1})}{\%NaOH_{Sal_1} * \%NaCl_{LE_1} - \%NaOH_{LE_1} * \%NaCl_{Sal_1}} \right) * \frac{\%NaCl_{Sal_1} + S * \%NaCl_S}{\%Sal_{LE_1}} \quad (16)$$

Em que S é conhecida quando do balanço do efeito flash, equação 8-10.

Utilizando o balanço de massa licor neste evaporador define-se VS_1 em função das variáveis já calculadas Sal_1 e LE_1 , equações 15 e 16 respectivamente:

$$VS_1 = LE_1 - Sal_1 - S \quad (17)$$

2º efeito

Balanço de massa para a água:

$$LE_2 * \%H_2O_{LE_2} = VS_2 + Sal_2 * \%H_2O_{Sal_2} + LE_1 * \%H_2O_{LE_1} \quad (18)$$

Balanço de massa para a soda:

$$LE_2 * \%NaOH_{LE_2} = Sal_2 * \%NaOH_{Sal_2} + LE_1 * \%NaOH_{LE_1} \quad (19)$$

Balanço de massa para o sal:

$$LE_2 * \%NaCl_{LE_2} = Sal_2 * \%NaCl_{Sal_2} + LE_1 * \%NaCl_{LE_1} \quad (20)$$

As variáveis LE_1 e Sal_2 são obtidas pelas expressões

$$Sal_2 = \frac{LE_1 * (\%NaOH_{LE_2} * \%NaCl_{LE_1} - \%NaOH_{LE_1} * \%NaCl_{LE_2})}{(\%NaOH_{Sal_2} * \%NaCl_{LE_2} - \%NaOH_{LE_2} * \%NaCl_{Sal_2})} \quad (21)$$

e

$$LE_2 = \left(\left(\frac{LE_1 * (\%NaOH_{LE_2} * \%NaCl_{LE_1} - \%NaOH_{LE_1} * \%NaCl_{LE_2})}{(\%NaOH_{Sal_2} * \%NaCl_{LE_2} - \%NaOH_{LE_2} * \%NaCl_{Sal_2})} \right) * \right. \\ \left. * \%NaCl_{Sal_2} + LE_1 * \%NaCl_{LE_1} \right) / (\%Sal_{LE_2}) \quad (22)$$

Em que LE_1 é conhecida pelo balanço do evaporador do 1º efeito, equação 14.

Pelo balanço de massa no licor calcula-se a variável VS_2 em função das variáveis já conhecidas LE_1 , Sal_2 , LE_2 , equações 16, 21 e 22 respectivamente.

$$VS_2 = LE_2 - Sal_2 - LE_1 \quad (23)$$

3º efeito

Balanço de massa para a água:

$$LE_3 * \%H_2O_{LE_3} = VS_3 + Sal_3 * \%H_2O_{Sal_3} + LE_2 * \%H_2O_{LE_2} \quad (24)$$

Balanço de massa para a soda:

$$LE_3 * \%NaOH_{LE_3} = Sal_3 * \%NaOH_{Sal_3} + LE_2 * \%NaOH_{LE_2} \quad (25)$$

Balanço de massa para o sal:

$$LE_3 * \%NaCl_{LE_3} = Sal_3 * \%NaCl_{Sal_3} + LE_2 * \%NaCl_{LE_2} \quad (26)$$

As variáveis LE_1 e Sal_2 são obtidas pelas expressões

$$Sal_3 = \frac{LE_2 * (\%NaOH_{LE_3} * \%NaCl_{LE_2} - \%NaOH_{LE_2} * \%NaCl_{LE_3})}{(\%NaOH_{Sal_3} * \%NaCl_{LE_3} - \%NaOH_{LE_3} * \%NaCl_{Sal_3})} \quad (27)$$

e

$$LE_3 = \left(\frac{LE_2 * (\%NaOH_{LE_3} * \%NaCl_{LE_2} - \%NaOH_{LE_2} * \%NaCl_{LE_3})}{(\%NaOH_{Sal_3} * \%NaCl_{LE_3} - \%NaOH_{LE_3} * \%NaCl_{Sal_3})} \right) * \frac{\%NaCl_{Sal_3} + LE_2 * \%NaCl_{LE_2}}{(\%Sal_{LE_3})} \quad (28)$$

Em que LE_2 é conhecida quando do balanço do evaporador do 2º efeito, equação 22.

Pelo balanço de massa do licor calcula-se VS_3 em função das variáveis já conhecidas LE_2 , Sal_3 e LE_3 , e equações 22, 27 e 28 respectivamente.

$$VS_3 = LE_3 - Sal_3 - LE_2 \quad (29)$$

Desta forma, as variáveis Sal_1 , Sal_2 , Sal_3 , Sal_F , VS_1 , VS_2 , VS_3 e VS_F são calculadas a partir da corrente “SC” e dos percentuais de cada componente nas diversas correntes do processo. Logo para o consumo de vapor VP_1 , equação 5, fica dependendo apenas determinar o valor de perda de calor na unidade P .

Para calcular a variável P , utiliza-se valores obtidos no processo a partir das variáveis medidas, como VP_1 e SC , e de valores tabelados de entalpia nas várias correntes.

Entretanto, os valores de entalpia dependem da composição de cada uma das correntes do processo, cujas composições não são conhecidas, mas que podem ser obtidas através de consultas em tabelas relativas a propriedades físicas de solução de NaOH saturada em sal, Diamond (1973).

Uma vez determinado o valor de perda de calor, P , definimos a função objetivo para determinação do consumo de vapor, equação 5, admitindo que a quantidade de perda de calor é constante no processo.

ANEXO II - RESULTADOS DE OTIMIZAÇÃO

Tabela II-a Resultados obtidos no estudo de otimização para o ganho financeiro, em unidades arbitrárias, ordenados de acordo com incremento na vazão total de salmoura.

CÉLULA I										CÉLULA II										CÉLULA III										Evaporação						
DOL	Q	T _{Licor}	C _{NaCl}	I	C _{NaOH}	V	ε	DOL	Q	T _{Licor}	C _{NaCl}	I	C _{NaOH}	V	ε	DOL	Q	T _{Licor}	C _{NaCl}	I	C _{NaOH}	V	ε	W _{NaOH}	P1	P2	P3	T _{Licor}	C _{NaOH}	WT	GF					
0.34	0.10	0.50	0.74	0.90	1.01	0.82	0.12	0.34	0.50	0.10	0.37	0.86	0.35	0.41	0.76	0.43	0.10	0.10	0.58	0.86	0.99	0.53	0.65	0.46	0.10	0.37	0.36	0.47	0.97	0.52	725.91					
0.34	0.50	0.50	0.74	0.90	0.56	0.50	0.77	0.34	0.10	0.10	0.37	0.86	0.98	0.10	0.51	0.43	0.50	0.10	0.58	0.86	0.83	0.67	0.82	0.48	0.10	0.37	0.36	0.47	0.85	0.45	810.39					
0.34	0.50	0.74	0.90	0.56	0.50	0.77	0.34	0.50	0.10	0.37	0.86	0.35	0.41	0.76	0.43	0.50	0.10	0.58	0.86	0.83	0.67	0.82	0.48	0.10	0.37	0.36	0.47	0.74	0.40	828.03						
0.34	0.58	0.10	0.74	0.90	0.18	0.37	0.84	0.34	0.58	0.42	0.37	0.86	0.39	0.69	0.79	0.43	0.74	0.10	0.58	0.86	0.65	0.67	0.89	0.48	0.10	0.37	0.36	0.45	0.50	0.35	848.09					
0.34	0.74	0.10	0.74	0.90	0.14	0.39	0.85	0.34	0.50	0.42	0.37	0.86	0.44	0.59	0.73	0.43	0.82	0.10	0.58	0.86	0.62	0.65	0.91	0.48	0.10	0.37	0.36	0.44	0.45	0.36	847.80					

Tabela II-b Resultados obtidos no estudo de otimização para o ganho financeiro, em unidades arbitrárias, ordenados de acordo com incremento na concentração de NaOH.

CÉLULA I																	CÉLULA II																	CÉLULA III																	Evaporação																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
TABELA 1-9 Resultados				Cálculo do estado de equilíbrio				Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o ganho de um litro de água					Cálculo para o gan				

Tabela II-c Resultados obtidos no estudo de otimização para o ganho financeiro, em unidades arbitrárias, ordenados de acordo com incremento na intensidade de corrente.

CÉLULA I										CÉLULA II										CÉLULA III										Evaporação			
DOL	Q	T _{Licor}	C _{NaCl}	I	C _{NaOH}	V	ε	DOL	Q	T _{Licor}	C _{NaCl}	I	C _{NaOH}	V	ε	DOL	Q	T _{Licor}	C _{NaCl}	I	C _{NaOH}	V	ε	W _{NaOH}	P1	P2	P3	T _{Licor}	C _{NaOH}	WT _{Vapor}	GF		
0.34	0.50	0.10	0.74	0.10	0.00	0.03	1.00	0.34	0.82	0.10	0.37	0.10	0.87	0.50	0.65	0.43	0.82	0.10	0.58	0.10	0.00	0.11	1.00	0.28	0.10	0.10	0.10	0.41	0.08	0.24	194.39		
0.34	0.50	0.10	0.74	0.21	0.00	0.03	1.00	0.34	0.82	0.10	0.37	0.21	0.92	0.49	0.65	0.43	0.74	0.10	0.58	0.21	0.00	0.19	1.00	0.31	0.10	0.10	0.10	0.41	0.10	0.27	291.45		
0.34	0.50	0.10	0.74	0.33	0.00	0.04	1.00	0.34	0.82	0.10	0.37	0.32	0.93	0.49	0.66	0.43	0.74	0.10	0.58	0.32	0.00	0.29	1.00	0.34	0.10	0.10	0.10	0.41	0.10	0.30	387.29		
0.34	0.58	0.10	0.74	0.44	0.00	0.06	1.00	0.34	0.82	0.10	0.37	0.42	0.93	0.50	0.66	0.43	0.82	0.10	0.58	0.42	0.00	0.43	0.99	0.37	0.10	0.10	0.10	0.41	0.09	0.33	481.56		
0.34	0.58	0.10	0.74	0.56	0.00	0.10	0.99	0.34	0.82	0.10	0.37	0.53	0.93	0.51	0.67	0.43	0.82	0.10	0.58	0.53	0.30	0.44	0.96	0.40	0.10	0.10	0.10	0.41	0.30	0.31	579.73		
0.34	0.66	0.10	0.74	0.67	0.01	0.18	0.98	0.34	0.42	0.10	0.37	0.64	0.47	0.26	0.69	0.43	0.82	0.10	0.58	0.64	0.87	0.47	0.93	0.43	0.10	0.10	0.10	0.40	0.62	0.33	675.71		
0.34	0.66	0.10	0.74	0.79	0.04	0.27	0.93	0.34	0.50	0.10	0.37	0.75	0.39	0.39	0.74	0.43	0.82	0.10	0.58	0.75	0.77	0.58	0.91	0.46	0.10	0.10	0.10	0.40	0.54	0.33	767.47		
0.34	0.66	0.10	0.74	0.90	0.16	0.37	0.85	0.34	0.66	0.10	0.37	0.86	0.39	0.57	0.79	0.43	0.82	0.10	0.58	0.86	0.61	0.66	0.91	0.49	0.10	0.10	0.10	0.41	0.46	0.35	852.86		