

MODELAGEM DO PODER DE SEPARAÇÃO DE ULTRACENTRÍFUGAS POR REGRESSÃO MULTIVARIADA COM MATRIZ DE COVARIÂNCIA

Elder Migliavacca¹, Delvonei Alves de Andrade²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN –SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
emgvacca@usp.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN –SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
delvonei@ipen.br

RESUMO

Neste trabalho são aplicados a metodologia de matrizes de covariância e o método de mínimos quadrados na determinação de uma curva de ajuste, para obter uma função de desempenho do poder de separação dU de uma ultracentrífuga, em função de variáveis experimentalmente controladas. Os dados experimentais consistem em um conjunto de 460 experimentos, obtidos no processo de separação isotópica de urânio por ultracentrifugação. São consideradas as incertezas experimentais associadas às variáveis utilizadas para o cálculo do poder de separação, determinando uma matriz de covariância dos dados experimentais. As variáveis de controle que exercem uma influência significativa nos valores de dU são o fluxo de alimentação F , o corte q e a pressão na linha de produto P_p . Após a validação da qualidade do ajuste do modelo obtido, é realizada a análise dos resíduos, sendo construídas as curvas de superfície do poder de separação dU , em função das variáveis de controle F , q , P_p , para a comparação do modelo ajustado em relação aos pontos experimentais e para a determinação de seus valores ótimos.

1. INTRODUÇÃO

O processo de separação isotópica por ultracentrifugação gasosa [1] utiliza o princípio da força centrífuga para criar um gradiente de densidade num gás contendo componentes de diferentes pesos moleculares. O efeito elementar de separação ocorre numa ultracentrífuga, Fig. (1), que separa o material de alimentação (UF_6), em duas frações, uma enriquecida (produto) e outra empobrecida (rejeito) no isótopo de interesse ($^{235}UF_6$). A avaliação do desempenho e da capacidade de produção da ultracentrífuga é feita, usualmente, através do trabalho necessário à separação de isótopos, que é proporcional à quantidade de material processado e ao grau de separação requerido. Denotando por F , P e W , os fluxos das correntes de alimentação, produto e rejeito, e por z , y e x , as respectivas composições do isótopo desejado $^{235}UF_6$, a variável dependente que melhor define a eficiência de separação de qualquer unidade de separação de isótopos é o poder ou capacidade de separação δU que é definido pela seguinte expressão:

$$dU = P * \frac{R_p - 1}{R_p + 1} * \ln R_p + W * \frac{R_w - 1}{R_w + 1} * \ln R_w - F * \frac{R_f - 1}{R_f + 1} * \ln R_f \quad (1)$$

onde as variáveis de operação são os fluxos de alimentação F , produto P e rejeito W e as variáveis de resposta do processo são as razões de abundância de produto $R_p = y/(1-y)$ e de rejeito $R_w = x/(1-x)$.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Introduzindo-se uma mistura gasosa binária no interior do rotor, Fig. 1, são estabelecidas distribuições de pressões diferentes para os dois componentes, decorrentes da ação do campo centrífugo sobre a mistura, evidenciando-se um aumento radial de pressão no sentido do eixo para a parede do rotor. Se a mistura binária for composta por $^{235}\text{UF}_6$ e $^{238}\text{UF}_6$, o aumento da pressão parcial do isótopo mais pesado é maior do que o do isótopo mais leve, no sentido eixo-parede do cilindro girante, ocorrendo um aumento da concentração do isótopo leve $^{235}\text{UF}_6$ nas proximidades do eixo do rotor e um aumento da concentração do outro isótopo mais distante do eixo, produzindo então uma separação parcial entre os dois isótopos. Este fato chama-se “efeito radial de separação elementar”, que é multiplicado através da indução de fluxos axiais de gás em contracorrente dentro do rotor, que deslocam a massa gasosa em equilíbrio radial no sentido vertical do rotor. Esse deslocamento de gás no sentido vertical vai continuamente perturbando as distribuições de equilíbrio das pressões e composições estabelecidas na direção radial por ação do campo centrífugo, o qual, prontamente atua no sentido de restabelecer o equilíbrio entre as correntes axiais, provocando então o transporte de massa entre as seções radiais, resultando o enriquecimento crescente da mistura isotópica no isótopo leve numa das extremidades do rotor e o empobrecimento crescente do mesmo isótopo na outra extremidade.

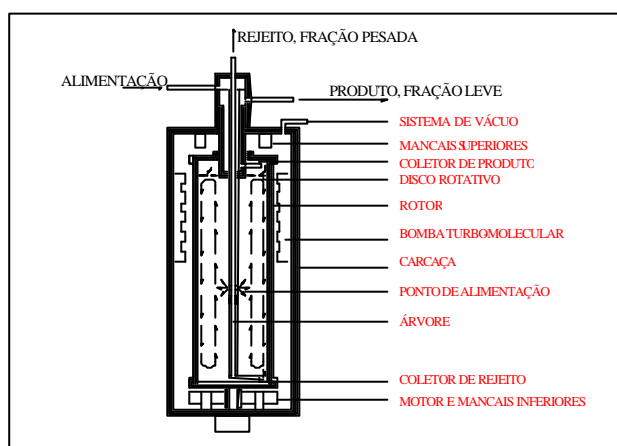


Figura 1. Esquema de uma centrífuga a contracorrente

3. METODOLOGIA

3.1 Montagem experimental

Um ensaio de separação isotópica em uma centrífuga é realizado em uma Estação de Ensaio Instrumentada (EEI), que pode ser esquematicamente representada pela Figura 2.

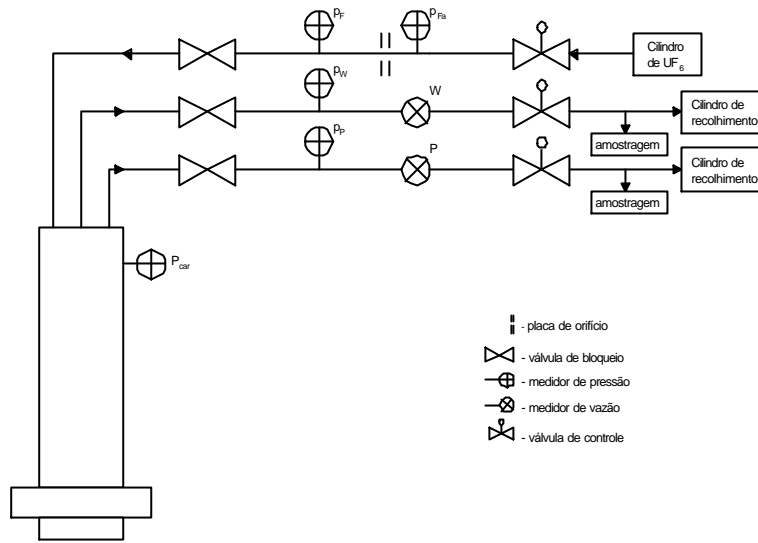


Figura 2 – Esquema de uma Estação de Ensaio Instrumentada

Numa determinada condição de pressão de produto, é realizado um ensaio onde a ultracentrífuga recebe um fluxo F de alimentação do gás de processo (UF_6) e promove a sua separação em duas correntes P de produto e W de rejeito, que têm suas composições analisadas por espectrometria de massas, resultando nos respectivos valores das razões de abundância R_p e R_w , permitindo o cálculo do dU através da Eq.(1). As incertezas σ_{R_p} e σ_{R_w} , relacionadas com as razões de abundância de produto e rejeito, são fornecidas diretamente pela análise efetuada por espectrometria de massas; as incertezas dos fluxos de produto e rejeito, σ_P e σ_W , são obtidas através de uma curva de calibração dos sensores de fluxo mássico. Essas incertezas são propagadas na fórmula empírica do dU , Eq.(1), para determinação da matriz de covariância dos dados experimentais.

3.2 Equacionamento do Método dos Mínimos Quadrados com Matriz de Covariância

As incertezas das medidas de R_p , R_w , P e W , se correlacionadas, determinam uma covariância entre elas e podem ser propagadas [2] na Eq.(1) para obter a incerteza final do dU através da expressão:

$$(\mathbf{s}_{dU})^2 \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial dU}{\partial x_i} \right)^2 \mathbf{s}_i^2 \quad (2)$$

onde x_i representa as variáveis R_p , R_w , P e W ; e σ_i^2 são as suas respectivas variâncias. Cada elemento da matriz de covariâncias dos dados experimentais do dU é calculado através da expressão:

$$(V_{dU})_{ij} = \sum_{l=1}^L \mathbf{r}_{ij} e_{il} e_{jl} \quad (i, j = 1, n) \quad (3)$$

onde e_{il} , e_{jl} são as magnitudes das incertezas parciais de cada variável R_p , R_w , P e W , e ρ_{ij} são os parâmetros de micro-correlação entre essas incertezas. A análise do processo permite determinar

valores para essas micro-correlações com segurança. O ajuste dos dados experimentais do dU através de uma função de desempenho do tipo $dU(F, \mathbf{q}, \text{variáveis internas})$ é feito através da relação entre dU e (F, \mathbf{q}, P_p) , que pode ser escrita segundo um polinômio de segunda ordem do tipo:

$$Y = \mathbf{b}_0 + \sum \mathbf{b}_i x_i + \sum \mathbf{b}_{ii} x_i^2 + \sum \mathbf{b}_{ij} x_i x_j + \sum \mathbf{b}_{iij} x_i^2 x_j + \sum \mathbf{b}_{ijj} x_i x_j^2 \quad i \neq j \quad (4)$$

onde Y é a resposta (dU), β_i são os coeficientes da equação e x_i e x_j são as variáveis controladas F, \mathbf{q}, P_p . Esta equação pode ser usada para avaliar os efeitos linear, quadrático e de interação entre essas variáveis, determinando a formação da matriz projeto A , que contém todas as variáveis explicativas do modelo ajustado. A expressão (4) é linear nos parâmetros β_i e, embora se possa proceder o ajuste por mínimos quadrados para qualquer função, os valores resultantes para o qui-quadrado e para os estimadores, possuem nesse caso propriedades desejáveis, a saber: os estimadores e sua variâncias podem ser obtidos analiticamente, os mesmos têm variância mínima, não importando o número de dados experimentos. A aplicação do método dos mínimos quadrados [3] com matriz de covariância equivale a obter o valor mínimo para a forma quadrática Q :

$$Q = (\mathbf{d}U_{\text{exp}} - \mathbf{d}U_{\text{calc}})^t * V_{dU}^{-1} * (\mathbf{d}U_{\text{exp}} - \mathbf{d}U_{\text{calc}}) \quad (5)$$

onde, $\mathbf{d}U_{\text{calc.}} = A \beta$, com β sendo o vetor das estimativas dos coeficientes da equação ajustada. Nas condições em que: (i) os dados experimentais do poder de separação (dU) são distribuídos de acordo com uma normal, com matriz de covariância conhecida, permitindo-se utilizar a estatística qui-quadrado; (ii) a função de ajuste representada pela Eq.(4) linear nos coeficientes β_i , possibilitando a obtenção de uma solução analítica para a Eq.(5) e (iii) a forma funcional correta da função de ajuste, permitindo obter o desvio mínimo entre os valores experimentais e os valores preditos, então a forma quadrática Q segue uma distribuição qui-quadrado que permite avaliar a qualidade do ajuste obtido [2]. Minimizando a Eq.(5), o vetor β é obtido através da expressão matricial:

$$\mathbf{b} = V_b A^t V_{dU}^{-1} \mathbf{d}U_{\text{exp}} \quad (6)$$

onde a matriz de covariância da solução β é dada através da expressão:

$$V_b = (A^t V_{dU}^{-1} A)^{-1} \quad (7)$$

permitindo obter as variâncias e covariâncias das estimativas dos coeficientes da curva ajustada aos pontos experimentais. A obtenção da curva de ajuste é feita com um programa em linguagem FORTRAN [4].

4. RESULTADOS

4.1- Obtenção dos Dados Experimentais

O banco de dados, após filtragem, dos experimentos com insuficiência de material para amostras, dos incongruentes nos valores das incertezas nas razões isotópicas e os que não fecharam o balanço material, reduziu-se a um total de 460 experimentos. Devido ao caráter sigiloso inerente ao desenvolvimento do processo tecnológico, os dados sensíveis dos experimentos foram descaracterizados. Na Tab. (1), estão apresentados alguns valores experimentais das razões isotópicas

R_F , R_P e R_W , dos fluxos F, P e W, com as respectivas incertezas, e do poder de separação dU e corte q . Na Tab. (2), estão apresentadas as estimativas dos coeficientes da equação ajustada, os valores das suas variâncias e covariâncias no triângulo superior, suas correlações no triângulo inferior, os valores do qui-quadrado e qui-quadrado reduzido, juntamente com a probabilidade de exceder esse valor. Ainda são apresentados os coeficientes de correlação e determinação, úteis na avaliação da qualidade do ajuste efetuado.

Tabela 1. Valores codificados das variáveis de processo e suas incertezas

exp	R_F (x10 ⁰⁴)	R_P (x10 ⁰³)	R_W (x10 ⁰⁴)	S_{RF} (x10 ⁰⁶)	S_{Rp} (x10 ⁰⁷)	S_{Rw} (x10 ⁰⁷)	P	W	s _P	s _w	q	dU
1	9.8086	1.1982	8.9588	1.1900	4.2337	4.1101	67.478	75.853	0.124	0.734	0.4631	1.02
2	9.8114	1.1622	9.0964	2.3143	12.1834	0.7963	98.048	102.216	0.112	0.675	0.4995	1.01
3	9.8114	1.1645	9.0994	2.3143	15.8560	8.6754	97.547	102.216	0.112	0.675	0.4945	1.03
4	9.8114	1.1619	9.1356	2.3143	6.6741	28.5177	98.048	102.216	0.112	0.675	0.4922	0.98
5	9.8014	1.1784	9.0483	2.0429	18.4626	1.3692	86.021	90.278	0.116	0.700	0.4790	1.04
6	9.8014	1.1779	9.0272	2.0429	6.7377	12.4331	85.018	91.273	0.117	0.698	0.4837	1.05
7	9.8014	1.1729	9.0604	2.0429	19.3306	5.8728	86.021	90.278	0.116	0.700	0.4863	0.99
...
460	9.8971	1.0970	8.1057	0.5257	1.5282	5.0529	80.5081	22.1319	0.118	0.883	0.7863	0.50

Tabela 2. Estimativas dos coeficientes do modelo final com suas variâncias e covariâncias, no triângulo superior e suas correlações no triângulo inferior

Coef.	Variável	Estimativa	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{223}	b_{1133}	b_{2233}
b_0	constante	0,1711	0,002	-0,003	0,001	-0,001	0,001	8,7E-9	-1,2E-9	1,8E-8
b_1	q	2,8038	-0,614	0,011	0,000	1,0E-4	-0,005	-5,43E-8	9,5E-9	-2,5E-6
b_2	Pp	0,3830	0,631	0,042	4,0E-04	-7,6E-4	0,000	-1,68E-9	2,5E-9	-8,5E-7
b_{11}	q ²	-3,3685	-0,705	0,038	-0,897	0,002	-6,8E-4	-3,18E-10	4,1E-10	-9,0E-8
b_{22}	Pp ²	-2,75E-05	0,382	-0,548	-0,054	-0,019	0,006	-2,93-8	3,8-9	-1,2E-6
b_{223}	Pp ² F	3,5177E-03	0,173	-0,465	-0,083	-0,006	-0,339	1,21E-12	-1,7E-13	4,3E-11
b_{1133}	q ² F ²	3,9860E-06	-0,065	0,228	0,346	0,022	0,121	-0,386	1,6E-13	-4,5E-11
b_{2233}	Pp ² F ²	-9,5467E-06	0,003	-0,205	-0,390	-0,017	-0,133	0,337	-0,970	1,42E-8
R	0,9627	c ₂	418,76	c _{2,red}	0,94	P(c ² >418,76)	84,38%	R ²	0,9268	

4.1 Qualidade do ajuste do modelo final

A matriz de variância-covariância dos coeficientes apresentou valores pequenos das variâncias dos coeficientes, implicando em pequena variabilidade do modelo representativo dos dados experimentais. As covariâncias entre as estimativas dos coeficientes também determinam uma situação ideal de independência entre os mesmos. O coeficiente de correlação, (R=0,9627), representa uma boa correspondência linear entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo. O coeficiente de determinação, (R²=0,9268), traduz a quantidade de 92,68% da variância total dos dados experimentais a serem explicados pelo modelo, com o restante atribuído à variabilidade dos dados. Como verificação adicional de possível existência de correlação serial entre os resíduos do modelo, premissa que não deve ser atendida na estimação por mínimos quadrados, foi construído o gráfico da

Fig. 3(a), onde se nota uma distribuição dos resíduos em valores positivos e negativos em torno de zero, caracterizando um espalhamento aleatório.

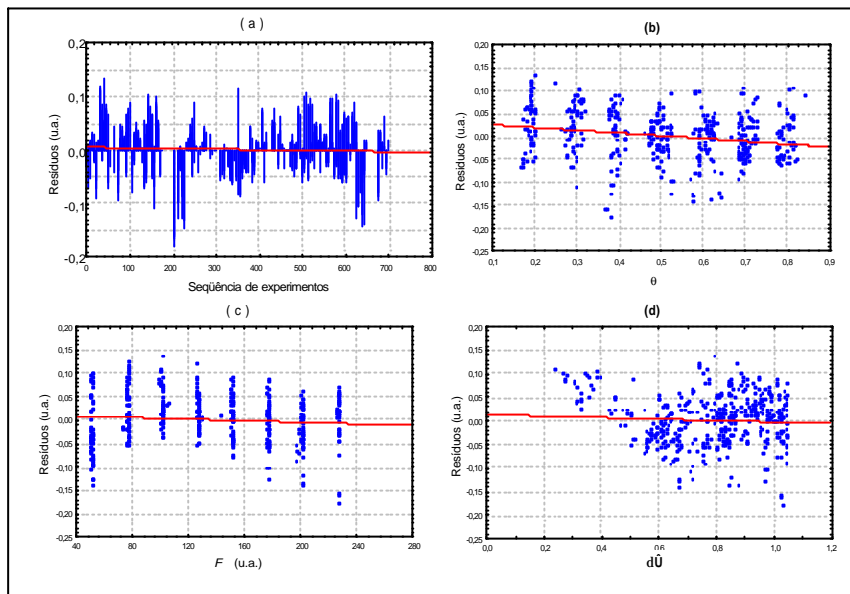


Figura 3- Resíduos em função: (a) da seqüência de experimentos, (b) do corte q , (c) do fluxo de alimentação F e (d) dos valores preditos do poder de separação $d\hat{U}$.

Na Fig. 3, também estão apresentados os gráficos dos resíduos em função das variáveis controladas, (b) e (c), e em função dos valores preditos da variável dependente, (d), permitindo avaliar o grau de heteroscedasticidade [4] dos resíduos do modelo de regressão. Na Fig 4(a) e na Fig. 4(b), pode-se verificar o quão satisfatoriamente a curva teórica se ajusta aos pontos experimentais, e finalmente estão mostrados os gráficos das superfícies de resposta do dU em função de q e P_p , Fig. 5(a), e em função de F e q , Fig.5(b), que permitem visualizar o comportamento do poder de separação dU , em função das variáveis de controle no processo da ultracentrifugação e estimar os seus valores ótimos.

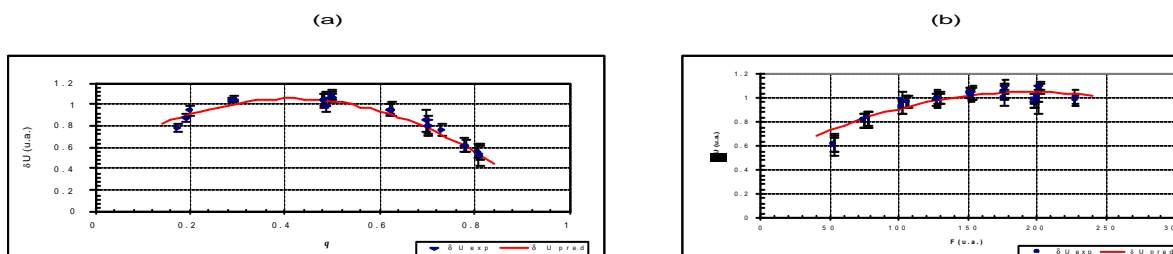


Figura 4. Curva de resposta do poder de separação dU em função: (a) do corte q , (b) do fluxo de alimentação F .

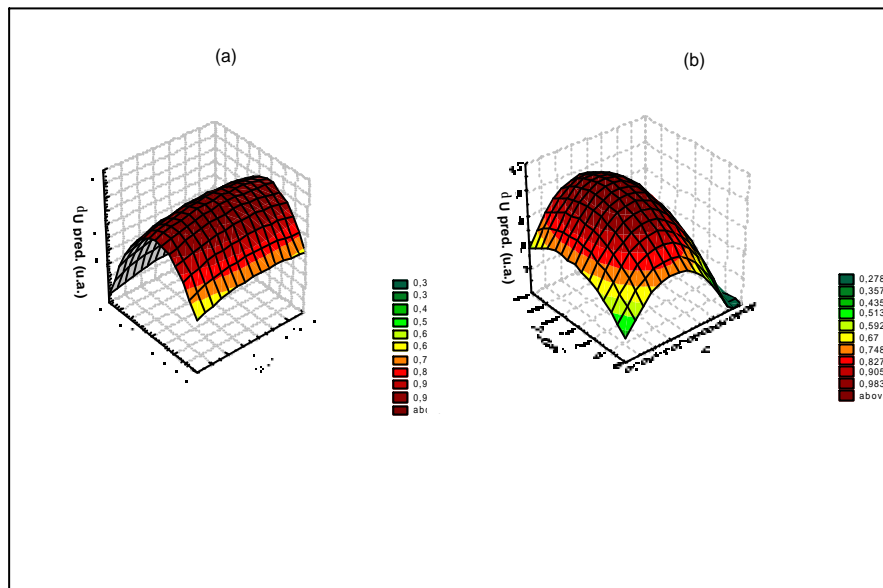


Figura 5. Superfície de resposta do poder de separação dU em função: (a) do corte q e da pressão de produto P_p , com F constante, e (b) do fluxo de alimentação F e do corte q , com P_p constante.

5. CONCLUSÕES

O método de mínimos quadrados com matriz de covariância demonstrou ser uma ferramenta eficiente na determinação de uma curva de ajuste do poder de separação de uma ultracentrífuga, em função de variáveis experimentalmente controladas. O valor do qui-quadrado reduzido obtido indicou uma boa concordância entre a dispersão dos dados experimentais do dU e as estimativas das incertezas contidas na sua matriz de covariância. Na Figura 3, (b), (c) e (d), foi possível verificar que não há padrões visíveis dos resíduos com as variáveis de controle e com os valores preditos pelo modelo. Na Figura 4, (a) e (b), os gráficos das curvas de respostas também permitiram aceitar o modelo teórico obtido.

REFERÊNCIAS

1. Jordan, I. "Separação dos isótopos de urânio pelo processo da centrifugação em fase gasosa", Informação IPEN 3 - IPEN-Inf-3, 1980.
2. Cowan, G. "Statistical data analysis", New York, N.Y.: Oxford University Press, 1998.
3. Smith, D.L. "Covariance Matrices and Applications to the Field of Nuclear Data. Data and Measurements Series", Argonne National Laboratory. Nov. 1981. (ANL/NDM-62).
4. Migliavacca, E. "Modelagem do Comportamento Separativo de Ultracentrífugas por Regressão Multivariada com Matriz de Covariância", São Paulo, SP, 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.