



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

PAULO GUILHERME SILVA DE GÓES

**A TEORIA MATEMÁTICA DO ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO –
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES PARA A ENGENHARIA DAS REAÇÕES
QUÍMICAS**

Campina Grande – PB

2021

TESE DE DOUTORADO

A TEORIA MATEMÁTICA DO ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO – DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES PARA A ENGENHARIA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Paulo Guilherme Silva de Góes

Tese de doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) como parte dos requisitos complementares para obtenção do título de doutor em engenharia química.

Área: modelagem e simulação.

Orientador: Professor Doutor Wagner Brandão Ramos.

Campina Grande – PB

2021

G598t Góes, Paulo Guilherme Silva de.
A teoria matemática do índice de desempenho entrópico – desenvolvimento e aplicações para a engenharia das reações químicas / Paulo Guilherme Silva de Góes. – Campina Grande, 2021.
185 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos".
Referências.

1. Engenharia das Reações Químicas. 2. Entropia – Índice de Desempenho. 3. Reatores. 4. Teoria da Comunicação. 5. Modelagem e Simulação. I. Ramos, Wagner Brandão. II. Título.

CDU 66.011(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

Paulo Guilherme Silva de Góes

**A TEORIA MATEMÁTICA DO ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO –
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES PARA A ENGENHARIA DAS REAÇÕES
QUÍMICAS**

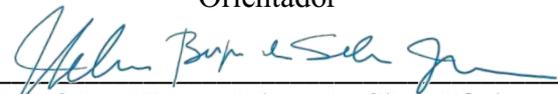
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do título de Doutor em Engenharia química. Área de concentração: Modelagem e Simulação.

Avaliada em 22 de Novembro de 2021.

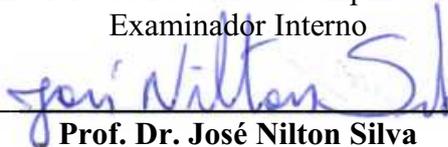
BANCA EXAMINADORA



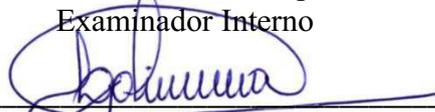
Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos
Universidade Federal de Campina Grande
Orientador



Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior
Universidade Federal de Campina Grande
Examinador Interno



Prof. Dr. José Nilton Silva
Universidade Federal de Campina Grande
Examinador Interno



Prof. Dr. Laercio Gomes de Oliveira
Universidade Federal de Campina Grande
Examinador Externo



Prof. Dr. Rodrigo Moura da Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

À minha família e a todos que estiveram ao meu lado durante essa jornada, em especial à minha companheira de todas as horas e amada esposa Jéssica Góes, ao meu pequeno cientista e primogênito Murilo Góes, a minha pequena cientista e filha que está na barriga de mamãe Manuela Góes, aos meus queridos pais, Alvanete e Petrônio, aos irmãos, Pedro e Daniel, a minha querida avó, Ozanete e a minha segunda família Jacinta e Tia Norma.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Manzi pela orientação e por compartilhar pensamentos únicos dos quais resultaram esta tese.

Ao Professor Wagner pela orientação e disponibilidade.

Aos demais professores da unidade acadêmica de engenharia química que tive o prazer de conviver durante essa etapa da minha formação, pelo apoio e por todos os conhecimentos transmitidos.

Ao líderes políticos que esse país um dia teve, os quais incentivaram o apoio financeiro para o desenvolvimento da educação e do ensino superior.

À Universidade Federal de Campina Grande.

“Estudar, como um dever revolucionário...”
Paulo Freire

RESUMO

A literatura científica tem mostrado bastante interesse na utilização de conceitos entrópicos na estrutura de metodologias para a análise e otimização de processos da engenharia das reações químicas, visto que as máximas transformações ocorrem quando se trabalha mais próximo da reversibilidade. Entretanto, a modelagem entrópica, especificamente, a metodologia da mínima taxa de produção de entropia, apresenta algumas dificuldades de implementação no meio industrial, principalmente devido a especificidade dos modelos obtidos para análise. Conseqüentemente, o índice de desempenho entrópico surge naturalmente como uma alternativa para contornar as problemáticas da metodologia entrópica. O objetivo desta pesquisa é apresentar o desenvolvimento de uma teoria matemática para o índice de desempenho entrópico, buscando interpretá-lo fisicamente a partir de elementos da teoria da comunicação. Assim, utilizando-se esforços matemáticos levando em consideração diferentes abordagens do conceito da entropia, foi possível estruturar a base teórica do índice de desempenho entrópico, o qual pode ser interpretado como uma propriedade que mede a similaridade entre duas condições físicas, as quais estão diretamente associadas ao desempenho de um sistema reacional. Posteriormente, demonstrou-se matematicamente o vínculo entre a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e o índice entrópico, expondo que o índice é uma ferramenta quantitativa que mostra a trajetória da mínima taxa de produção de entropia de processos da engenharia das reações químicas e, conseqüentemente, o máximo desempenho. Aplicando-se a metodologia desenvolvida a partir de exemplos práticos, observou-se a capacidade e simplicidade do índice de desempenho entrópico como uma ferramenta para a análise e otimização de sistemas reativos, verificando-se que a busca pela otimização de um sistema reativo pode ser caracterizada como esforços para maximizar o índice de desempenho entrópico (ou seja, minimizar a taxa de produção de entropia do sistema reativo), constatando-se um novo paradigma para a análise e otimização de processos da engenharia das reações químicas.

PALAVRAS-CHAVE: entropia, índice, desempenho, reatores, teoria da comunicação

ABSTRACT

The scientific literature has shown great interest in the use of entropic concepts in the structure of methodologies for the analysis and optimization of chemical reaction engineering process, since the maximum transformations occur when working closer to reversibility. However, the entropic modeling, specifically, the methodology of the minimum entropic production rate, presents some implementation difficulties in the industrial environment, mainly due to the specificity of the models obtained for analysis. Consequently, the entropic performance index appears naturally as an alternative to circumvent the problems of the entropic methodology. The objective of this research is to present the development of a mathematical theory for the entropic performance index, seeking to interpret it physically from elements of communication theory. Thus, using mathematical efforts taking into account different approaches to the concept of entropy, it was possible to structure the theoretical basis of the entropic performance index, which can be interpreted as a property that measures the similarity between two physical conditions, which are directly associated with the performance of a reactional system. Subsequently, the link between the minimum entropy production rate methodology and the entropic index was mathematically demonstrated, exposing that the index is a quantitative tool that shows the trajectory of the minimum entropic production rate of chemical reaction engineering process and, consequently, maximum performance. Applying the methodology developed from practical examples, it was observed the capacity and simplicity of the entropic performance index as a tool for the analysis and optimization of reactive systems, verifying that the search for the optimization of a reactive system can be characterized as efforts to maximize the entropic performance index (i.e., minimize the entropic production rate of the reactive system), demonstrating a new paradigm for the analysis and optimization of chemical reaction engineering process.

KEYWORDS: entropy, index, performance, reactors, communication theory

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um volume de controle bem misturado para aplicação do balanço de entropia.....	37
Figura 2 – Reator tanque CSTR com trocador de calor.....	45
Figura 3 – Esquema de um reator tubular com ganho ou perda de calor, análise entrópica. ...	47
Figura 4 – Reservatórios de volumes iguais separados por uma válvula.....	61
Figura 5 – Esquema genérico do envio de uma mensagem.	65
Figura 6 – Esquema ilustrativo de um canal de comunicação.	66
Figura 7 - Mensagem sobre o clima de Viena enviado para Cruzeta.	67
Figura 8 - Mensagem sobre o clima de Viena enviada para Cruzeta de maneira resumida. ...	67
Figura 9 - Mensagem enviada sobre o clima de Viena para Cruzeta através da utilização de um número binário.....	68
Figura 10 - Envio de mensagem sobre o clima de Viena para Cruzeta impossível de ser realizado ao considerar apenas 1 bit.	68
Figura 11 - Envio da mensagem sobre o clima de Viena para Cruzeta agora possível após aumentar o número de bits.	69
Figura 12 - Codificação do envio de mensagem sobre o clima de Viena para Cruzeta com retirada da redundância.	69
Figura 13 - Adicionando um terceiro bit para realizar a codificação do envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta.	70
Figura 14 - Distribuição de probabilidade dos dados do relatório meteorológico enviado de Viena para Cruzeta.....	71
Figura 15 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta com uma maior presença de "chuvoso " e "nevando".....	72
Figura 16 - Distribuição de probabilidade dos dados do relatório meteorológico enviado de Viena para Cruzeta com alteração da codificação, associando um menor número de bits para as mensagens mais frequentes.	73
Figura 17 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta sem codificação.....	74
Figura 18 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta, considerando 1 bit para “chuvoso”.	75

Figura 19 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta, trocando a codificação entre "chuvoso" e bom".	76
Figura 20 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta com codificação que apresenta o TMC mínimo.	77
Figura 21 - Distribuição de probabilidade de 8 tipos de mensagens normalmente distribuídas.	78
Figura 22 - Distribuição de probabilidade de oito tipos de mensagens codificadas por 3 bits.	78
Figura 23 - Conjunto de dados contendo cinco imagens de animais diferentes.	85
Figura 24 - Rótulo para a imagem de cada animal utilizando uma codificação quente.	85
Figura 25 - Distribuição de probabilidade observada para o número de dentes dos invertebrados.	89
Figura 26 - Distribuição de probabilidade aproximada, distribuição uniforme.	90
Figura 27 - Distribuição de probabilidade aproximada, distribuição binomial.	90
Figura 28 - Distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$	94
Figura 29 - Aproximação feita pela distribuição normal, $Q_x(x)$	95
Figura 30 –Aproximando a distribuição de probabilidade $Q_x(x)$ pela distribuição de probabilidade $P_x(x)$	95
Figura 31 – Reator CSTR em estado não-estacionário operado adiabaticamente,	107
Figura 32 – Estudo de caso um, reações paralelas operadas em um reator do tipo CSTR. ...	116
Figura 33 – Algoritmo para projeto de reatores isotérmicos para reações complexas.	117
Figura 34 - Reator semibatelada em que B é alimentado lentamente em uma grande quantidade de A.	122
Figura 35 - Estudo de caso dois, reações em série operadas em um reator do tipo CSTR. ...	123
Figura 36 - Estudo de caso dois, reações em série operadas em um reator do tipo PFR.	126
Figura 37 – Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$ e do tempo de residência τ (min).	131
Figura 38 – Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$ e do tempo de residência τ (min); (a) Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função do tempo de residência do reator τ (min) para uma temperatura de operação fixa de 380 K; (b) Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$, para um tempo de residência fixo em 0,5min. .	132

Figura 39 – Rendimento global do produto desejado (Y_D), variando em função da temperatura de operação do reator T (K) e do tempo de residência τ (min).	133
Figura 40 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação T (K) e do tempo de residência τ (min).	134
Figura 41 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$ e do tempo de residência τ (min); (a) Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$, para um tempo de residência fixo em 0,5 min; (b) Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator T (K), para um tempo de residência fixo em 10 min; (c) Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do reator τ (min), para uma temperatura fixa de 400 K.	135
Figura 42 - <i>Trade-off</i> entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$ e do tempo de residência τ (min).	136
Figura 43 – <i>Trade-off</i> entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$ e do tempo de residência τ (min). (a) <i>Trade-off</i> ($X_A + Y_D$), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$, para um tempo de residência fixo em 0,5 min; (b) <i>trade-off</i> ($X_A + Y_D$), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$, para um tempo de residência fixo em 10min; (c) <i>Trade-off</i> ($X_A + Y_D$), variando em função do tempo de residência do reator τ (min), para uma temperatura fixa em 370 K.	137
Figura 44 – Perfil de concentrações molares dos componentes A, B e U em função do tempo de operação do reator em semibatelada.	140
Figura 45 – Padrões de composição obtidos a partir da otimização de um sistema reacional.	142
Figura 46 - Conversão (X_A), do reagente A, variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$	143
Figura 47 - Seletividade global ($S_{B/c}$) variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$	144
Figura 48 - Rendimento global (Y_B) variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$	145

Figura 49 - <i>Trade-off</i> ($X_A + Y_B$) variando em função da temperatura de operação do reator T(K).	146
Figura 50 - <i>Trade-off</i> entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), variando em função da temperatura de operação do reator T(K).	147
Figura 51 - Índice de desempenho entrópico (g), variando em função da temperatura de operação do reator T(K).	148
Figura 52 - Composição do produto desejado (x_B), variando em função da temperatura de operação do reator T(K).	149
Figura 53 - Padrões de composições obtidos a partir da otimização do sistema reacional na primeira abordagem do estudo de caso dois.	151
Figura 54 - Conversão (X_A), do reagente A, variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	152
Figura 55 - Seletividade global ($S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	153
Figura 56 - Rendimento global (Y_B), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	154
Figura 57 - <i>Trade-off</i> ($X_A + S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	155
Figura 58 - <i>trade-off</i> ($X_A + Y_B$), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	155
Figura 59 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	156
Figura 60 - Composição do produto desejado (x_B), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).	157
Figura 61 - Padrões de composições obtidos a partir da otimização do sistema reacional da segunda abordagem do estudo de caso dois.	159
Figura 62 - Conversão (x_A) variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).	160
Figura 63 - Seletividade global ($S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).	161
Figura 64 - Rendimento global (Y_B), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).	162

Figura 65 - <i>Trade-off</i> ($X_A + S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).	163
Figura 66 - <i>Trade-off</i> ($X_A + Y_B$), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).	163
Figura 67 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).	164
Figura 68 - Composição (x_B), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h). ...	165
Figura 69 – Padrões de composições obtidos a partir da otimização do sistema reacional da terceira abordagem do estudo de caso dois.	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações de entrada, parâmetros cinéticos e termodinâmicos.....	116
Tabela 2 – Concentração de entrada, parâmetros cinéticos e termodinâmicos.	124
Tabela 3 - Resultados da aplicação do índice de desempenho entrópico (γ) e dos indicadores clássicos conversão (X_A) e rendimento (Y_D). A temperatura de operação do reator é T (K), o tempo de residência do reator é τ (min) e a fração molar do componente i é x_i	130
Tabela 4 – Resultados das quadro condições operacionais relatadas para o estudo de caso um, obtidas a partir da primeira e segunda abordagens.	139
Tabela 5 - Resultados dos perfis de composições obtidos para o estudo de caso um a partir das três abordagens realizadas.	141
Tabela 6 – Análise dos resultados obtidos na primeira abordagem do estudo de caso dois. .	149
Tabela 7 – Resultado dos perfis de composições obtidos na primeira abordagem do estudo de caso dois.	150
Tabela 8 – Resumo dos resultados obtidos a partir da segunda abordagem do estudo de caso dois.	158
Tabela 9 - Resultado dos perfis de composições obtidos na segunda abordagem do estudo de caso dois.	159
Tabela 10 – Resumo das condições operacionais e resultados obtidos a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois.....	166
Tabela 11 - Resultado dos perfis de composições obtidos a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois.	166

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{G}_i	Energia livre de Gibbs parcial molar (J.mol ⁻¹)
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor (J.s ⁻¹)
\bar{S}_i	Entropia parcial molar (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
\dot{W}_s	Taxa de trabalho de eixo (J.s ⁻¹)
\hat{a}_i	Atividade do componente i
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i em solução
\dot{m}	Vazão mássica (kg.s ⁻¹)
$\dot{\sigma}$	Taxa de produção de entropia (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
A	Área da transferência de calor (m ²)
c_{pi}	Calor específico da substância i (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$D_{KL}(P Q)$	Divergência de Kullback-Leibler
E_i	Energia de ativação do componente i (J.mol ⁻¹)
$E_{x\sim P}$	Esperança da variável aleatória x calculado a partir da fdm P_x
F_i	Vazão molar (mol.s ⁻¹)
f_i°	Fugacidade do componente i puro
$F_x(x)$	Função de densidade de probabilidade
$g(x_i)$	Função de uma variável aleatória
$H(P)$	Entropia de Shannon
$H(P,Q)$	Entropia cruzada
k_B	Constante de Boltzmann (J.K ⁻¹)
k_i	Constante de velocidade da reação i
N	Número total de componentes na mistura reacional
N_i	Número de mols do componente i (mol)
$P_x(x_i)$	Função de massa de probabilidade
r_i	Velocidade de formação da espécie i (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
S	Entropia de Boltzmann (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$S_{(B/C)}$	Seletividade global do componente B em relação ao componente C
S_i	Entropia molar (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	Temperatura (K)

t	Tempo (s)
U	Coefficiente global de transferência de calor ($\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
V	Volume (m^3)
V(P,W)	Entropia relativa
X _A	Conversão do reagente A
x _i	Fração molar do componente i
Y _D	Rendimento global do componente D
Δc_p	Variação global do calor específico por mol de reagente A ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
ΔG_{Ri}	Variação da energia livre de Gibbs da reação i (J.mol^{-1})
ΔH_{Ri}	Variação da entalpia da reação i (J.mol^{-1})
ΔS	Variação da entropia de uma mistura ideal ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
ΔS_{qi}	Variação de entropia da substância i resultante do aumento de temperatura ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$\Delta S_{R,i}$	Variação de entropia da reação i ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
K	Graus Kelvin
Ω	Número de microestados que geram o macro estado observado
γ	Índice de desempenho entrópico

LISTA DE SIGLAS

CSTR	“ <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> ” – Reator contínuo de tanque agitado.
PFR	“ <i>Plug flow reactor</i> ” – Reator de escoamento empistonado.
TMC	Tamanho médio de codificação.
fmp	Função de massa de probabilidade
fdp	Função de densidade de probabilidade

Sumário

CAPÍTULO 1	22
1. INTRODUÇÃO	22
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.2 JUSTIFICATIVAS	25
1.3 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	26
1.3.1 Objetivo Geral	26
1.3.2 Objetivos Específicos	26
1.3.3 Estrutura da Tese	27
1.4 CONTRIBUIÇÕES DA TESE	28
CAPÍTULO 2	29
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 METODOLOGIAS ENTRÓPICAS	30
CAPÍTULO 3	35
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
3.1 MODELAGEM ENTRÓPICA	36
3.1.1 Detalhando as taxas de entropia que entram e saem do volume de controle	38
3.1.2 Balanço de entropia em processos adiabáticos	43
3.1.3 Balanço de entropia para um CSTR com efeitos térmicos	44
3.1.4 Balanço de entropia para um PFR com efeitos térmicos	46
3.1.5 Balanço de entropia para reatores em estado não-estacionário	50
3.1.6 Balanço de entropia para reatores em batelada	54
3.1.7 Balanço de entropia para reatores ocorrendo reações múltiplas	54
3.1.7.1 Balanço de entropia para um reator PFR com reações múltiplas	54
3.1.7.2 Balanço de entropia para um reator CSTR com reações múltiplas	56
3.1.7.3 Balanço de entropia para um reator batelada com reações múltiplas	57
3.2 A ORIGEM TERMODINÂMICA-PROBABILÍSTICA DA ENTROPIA	57
3.2.1 Relacionando a entropia de Boltzmann com a termodinâmica através da quantificação da desordem	61
3.3 A ENTROPIA NA TEORIA DA INFORMAÇÃO	64

3.3.1 A entropia de Shannon	65
3.3.1.1 Realizando uma codificação eficiente sem perdas	66
3.3.1.2 Determinando o cálculo do tamanho médio de codificação	71
3.3.1.3 Determinando o menor tamanho médio de codificação.....	74
3.3.1.4 Cálculo da entropia de Shannon	77
3.3.2 Analogias sobre a entropia	80
3.3.3 Entropia cruzada.....	82
3.3.3.1 Estimando a entropia	83
3.3.3.2 Entropia cruzada \geq entropia	84
3.3.3.3 Entropia cruzada como função de perda	85
3.3.4 Divergência de Kullback-Leibler	88
3.3.4.1 A divergência de Kullback-Leibler é não negativa	93
3.3.4.1 A divergência de Kullback-Leibler é assimétrica.....	93
CAPÍTULO 4.....	96
4. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO	96
4.1 ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO	97
4.1.1 O índice de desempenho entrópico (γ) sob a ótica da teoria da informação.....	104
4.1.2 Aplicação teórica do índice de desempenho entrópico (γ).....	105
4.1.3 Relação do índice de desempenho entrópico com a metodologia da mínima taxa de produção de entropia	106
4.2 APLICAÇÕES DO ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO.....	115
4.2.1 Estudo de caso um – reações paralelas	116
4.2.1.1 Estudo de caso um – primeira abordagem.....	118
4.2.1.2 Estudo de caso um – segunda abordagem	119
4.2.1.3 Estudo de caso um – terceira abordagem	120
4.2.2 Estudo de caso dois – reações em série	123
4.2.2.1 Estudo de caso dois – primeira abordagem.....	124
4.2.2.2 Estudo de caso dois – segunda abordagem.....	125
4.2.2.3 Estudo de caso dois – terceira abordagem	125
CAPÍTULO 5.....	128
5. RESULTADO E DISCUSSÕES	128

5.1 ESTUDO DE CASO UM – REAÇÕES PARALELAS.....	129
5.1.1 Estudo de caso um – primeira abordagem.....	129
5.1.2 Estudo de caso um – segunda abordagem	130
5.1.3 Estudo de caso um – terceira abordagem	139
5.2 ESTUDO DE CASO DOIS – REAÇÕES EM SÉRIE.....	142
5.2.1 Estudo de caso dois – primeira abordagem	143
5.2.2 Estudo de caso dois – segunda abordagem.....	151
5.2.3 Estudo de caso dois – terceira abordagem	160
CAPÍTULO 6.....	168
6. CONCLUSÕES.....	168
6.1 CONCLUSÕES.....	169
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	171
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172
APÊNDICE A – Aplicando a Regra de L’Hôpital	177
APÊNDICE B – Planilha em Excel utilizada para realizar a simulação da primeira e segunda abordagens do estudo de caso um.	179
APÊNDICE C – Algoritmo utilizado para realizar a simulação da terceira abordagem do estudo de caso um, software Matlab®.	180
APÊNDICE D – Solução analítica da terceira abordagem do estudo de caso dois.	182

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Existe um amplo fomento para o desenvolvimento de pesquisas que buscam novas metodologias para a análise e otimização de reatores químicos. Essa procura se deve, em parte, às constantes necessidades para se obter processos cada vez mais competitivos financeiramente. Dentre as inúmeras possibilidades para se atingir tais objetivos, encontram-se as aplicações das metodologias de análise e otimização como uma alternativa para promover avaliações de natureza econômica e de operabilidade dos processos, visando a minimização das perdas e a manutenção da produtividade. Em virtude das políticas de globalização cada vez mais rígidas e dinâmicas, otimizar virou sinônimo de garantia de mercado ou extensão de sobrevivência do processo.

Entretanto, as metodologias clássicas de análise e otimização de reatores químicos são, em rigorosa maioria, fundamentadas única e exclusivamente na primeira lei da termodinâmica, resultando, em alguns casos, em condições subótimas ou até mesmo insatisfatórias. Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001), mostram que as metodologias clássicas simplesmente refletem o uso de balanços de massa e energia. É importante ressaltar que a primeira lei da termodinâmica pondera apenas a observação de que energia é conservada, mas não impõe restrições no que diz respeito à direção dos fluxos energéticos do processo.

Não obstante, inúmeras são as experiências que indicam a existência de restrições na direção dos fluxos energéticos de processos, como por exemplo: nenhum processo que consiste unicamente em transferir calor de um nível de temperatura mais baixo para um nível de temperatura mais alto é possível (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Essa observação é um dos enunciados da segunda lei da termodinâmica. Sendo, portanto, a segunda lei da termodinâmica responsável por impor uma restrição geral sobre os processos, bem como apontar as direções possíveis das transformações energéticas.

Fundamentados nessa e em outras observações, cientistas de diversos países começaram a integrar a segunda lei da termodinâmica nos métodos de análise e otimização de processos, tais como: termoeconômico, exergia, termodinâmica do tempo-finito, minimização da taxa de produção de entropia, entre outros. Andresen (2011) mostra em seu artigo várias abordagens nas quais informações sobre a segunda lei da termodinâmica são incluídas na estrutura da metodologia de análise e otimização de processos e, conseqüentemente, melhores resultados podem ser obtidos. Em outras palavras, através da utilização conjunta da primeira e segunda

leis da termodinâmica a direcionalidade das transformações energéticas são adequadamente examinadas de modo que pontos operacionais, dentre os quais o ótimo global, possam ser encontrados.

Refere-se ao ótimo global pois uma das consequências marcantes da segunda lei da termodinâmica é estabelecer um limite máximo físico alcançável pelo processo. Por exemplo, para dois reservatórios de calor dados, nenhuma máquina térmica possui uma eficiência superior à máquina de Carnot (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Isso se deve a capacidade da segunda lei em mensurar, através da propriedade entropia, a tendência de a energia fluir em uma determinada direção para que seja alcançada uma distribuição de energia mais uniforme (ou seja, $\Delta S^t \geq 0$). Tornando-se, assim, a entropia, uma propriedade de fundamental importância na análise de processos.

Estudo elaborado por Manzi e Carrazzoni (2008), demonstra uma metodologia direta e explícita na determinação das condições operacionais ótimas de um reator contínuo de tanque agitado (CSTR), a partir da minimização da taxa de produção de entropia do sistema. Essa metodologia de análise e otimização contém em sua estrutura a primeira e segunda leis da termodinâmica. Os citados autores, ao analisarem o sistema de reação a partir dos balanços de massa, energia e entropia, desenvolveram um modelo matemático que descreve o comportamento da taxa de produção de entropia do sistema reativo. Posteriormente, utilizando-se de procedimentos clássicos de otimização, determinaram uma importante relação entre a temperatura de alimentação e a temperatura de reação e, em seguida, encontraram a temperatura de operação do reator e o tempo de residência ótimos que minimizam a taxa de produção de entropia. Os resultados revelaram uma nova condição operacional para o sistema reativo, a qual atinge uma taxa de conversão altíssima.

Apesar do crescente número de aplicações de novas metodologias para a análise e otimização de processos reativos fundamentados na segunda lei da termodinâmica (SCHON; ANDRESEN, 1996; KJELSTRUP; ISLAND, 1999; MANZI; CARRAZZONI, 2008; ARAÚJO; VIANNA; SILVA JÚNIOR, 2009; GOMES T., 2013), todos os trabalhos apresentam um grande dificuldade em comum, ou seja, são modelos fenomenológicos robustos característicos apenas àquele estudo de caso específico. Sendo assim, caso seja necessário trocar o tipo de reator, por exemplo, toda a modelagem deve ser novamente desenvolvida.

Uma alternativa para contornar essa dificuldade é o desenvolvimento de um indicador (ou índice), também fundamentado na segunda lei da termodinâmica, capaz de apontar a região

ótima obtida a partir das metodologias entrópicas. Existem poucos artigos científicos desenvolvendo e/ou aplicando indicadores de desempenho também fundamentados na segunda lei da termodinâmica. Examinando essa lacuna, Góes (2016), a partir da análise de estudos da entropia em diferentes abordagens no campo da estatística, deparou-se com a notável capacidade dessa propriedade em identificar variáveis relevantes na aplicação de métodos classificatórios. Consequentemente, o citado autor, desenvolveu um indicador fundamentado na segunda lei da termodinâmica, denominado por índice de desempenho entrópico, o qual quantifica de maneira simples e direta o desempenho de um processo reacional.

Com o auxílio da teoria da comunicação, desenvolvida por Shannon (1948), é possível realizar uma abordagem matemática do índice de desempenho entrópico aplicado a sistemas reativos. Através da utilização das equações fundamentais dessa teoria, pode-se interpretar fisicamente o significado do índice de desempenho entrópico desenvolvido por Góes (2016).

O índice de desempenho entrópico, quando aplicada a estudos de casos (GÓES, 2016), tem produzido resultados satisfatórios, evidenciando o potencial analítico dessa ferramenta para a determinação de condições ótimas operacionais, salientando-se ainda a flexibilidade e facilidade de sua aplicação para sistemas reativos, além ser uma potencial ferramenta para contornar a singularidade da metodologia entrópica.

1.2 JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento e consolidação de um indicador fundamentado na segunda lei da termodinâmica para a análise e otimização de processos da engenharia das reações químicas é de fundamental importância, visto que o reator é o coração da indústria química. Ou seja, é a partir dos estudos de viabilidade das reações químicas que toda a planificação de uma unidade industrial é desenvolvida. Ao projetar um esquema de reatores altamente eficientes, muito pouco produto indesejado é formado, fazendo com que os custos de construção e operação dos processos subsequentes sejam minimizados.

Sabe-se que a taxa de produção de entropia em sistemas reativos é alta (NUMMEDAL; KJESTRUP; COSTEA, 2003), sendo considerada inevitável (SORIN; PARIS, 1999). Deve-se ter em mente que para tais processos a irreversibilidade termodinâmica é uma condição indesejável. Vale ressaltar que a irreversibilidade termodinâmica é diferente da irreversibilidade considerada na cinética química (HENRY; HOLLINGER; MICHAEL, 1991). Assim, a

irreversibilidade termodinâmica faz com que produtos indesejados (reagentes não consumidos, produtos paralelos e/ou consecutivos) apareçam no sistema final, implicando em custos adicionais severos. Conseqüentemente, o emprego da segunda lei da termodinâmica na estrutura das metodologias de análise e otimização é imprescindível.

Contudo, um dos principais problemas das metodologias entrópicas (especificamente, a mínima taxa de produção de entropia) é a particularidade dos modelos, algo que pode ser contornada a partir da utilização de um indicador entrópico. Portanto, o desenvolvimento da teoria matemática do índice de desempenho entrópico elaborado por Góes (2016) se faz necessário, isto é, a partir da utilização de esforços matemáticos levando em consideração diferentes abordagens do conceito da entropia na termodinâmica-clássica, na termodinâmica probabilística, na teoria da informação e no reconhecimento de padrões é possível determinar o significado físico-teórico do equacionamento. Além disso, a relação do índice de desempenho entrópico com a metodologia da mínima taxa de produção de entropia deve ser investigada.

1.3 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

1.3.1 Objetivo Geral

Esta tese tem como objetivo principal desenvolver uma teoria matemática para o índice de desempenho entrópico aplicado à engenharia das reações químicas, buscando interpretá-lo fisicamente a partir de elementos da teoria da comunicação.

1.3.2 Objetivos Específicos

Visando desenvolver uma metodologia robusta fundamentada na segunda lei da termodinâmica para análise e otimização de processos da engenharia das reações químicas, os objetivos específicos desta tese são:

- Obter o modelo da taxa de produção de entropia para os principais reatores da engenharia das reações químicas, contendo reações simples e múltiplas, com a finalidade de observar a particularidade da metodologia;
- Desenvolver a base teórica do índice de desempenho entrópico com o auxílio de elementos da termodinâmica e da teoria da comunicação;

-
- Demonstrar matematicamente o vínculo entre a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e o índice de desempenho entrópico;
 - Analisar sob a ótica do índice de desempenho entrópico a otimização de um processo a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia;
 - Utilizar o índice de desempenho entrópico como ferramenta para análise e otimização de processos reacionais, sem o auxílio de outras metodologias;
 - Realizar análise comparativas e críticas entre o índice de desempenho entrópico e os indicadores clássicos.

1.3.3 Estrutura da Tese

O corpo desta tese é constituída pela introdução, contendo a contextualização, justificativas, objetivos e contribuições esperados a partir do seu desenvolvimento.

Um breve relato das referências bibliográficas de metodologias fundamentadas na segunda lei da termodinâmica para análise e otimização de processos é apresentado no capítulo dois.

No capítulo três será apresentado toda a fundamentação teórica e metodológica necessária para a compreensão do desenvolvimento denotado nesta tese. Isto é, elementos fundamentais da engenharia das reações químicas, termodinâmica e teoria da informação. Nesta etapa, realiza-se a aplicação da modelagem da taxa de produção de entropia para os principais reatores discutidos na literatura clássica (considerando reações múltiplas), com o objetivo de analisar a sua particularidade.

No capítulo quatro o desenvolvimento teórico e metodológico é apresentado de maneira simples e direta, visando abordar a engenharia das reações químicas a partir da ótica da segunda lei da termodinâmica. Nesta etapa, desenvolve-se o índice de desempenho entrópico interpretando-o a partir da teoria da comunicação e, finalmente, a relação entre a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e o índice de desempenho entrópico é demonstrada.

Apresenta-se no capítulo cinco os resultados obtidos nesta pesquisa, inicialmente o índice de desempenho entrópico é utilizado para analisar a otimização via mínima taxa de produção de entropia de um reator CSTR com reações paralelas. Posteriormente, analisa-se o mesmo estudo de caso considerando o índice de desempenho entrópico e indicadores clássicos. Em seguida, a teoria das reações múltiplas é aplicada no sistema reativo, o qual é analisado sob

a ótica do índice de desempenho entrópico. No estudo de caso dois, realiza-se uma abordagem semelhante para um sistema reativo contendo reações em série.

Por fim, no capítulo seis, as conclusões obtidas serão apresentadas e discutidas destacando-se as contribuições científicas desta tese.

1.4 CONTRIBUIÇÕES DA TESE

Esta tese apresenta uma contribuição aos métodos de análise e otimização fundamentados pela segunda lei da termodinâmica, ao contemplar, por exemplo, as deduções matemáticas da taxa de produção de entropia para os principais modelos de reatores da engenharia das reações químicas contendo reações simples e/ou múltiplas. Esta pesquisa servirá de referência para os futuros pesquisadores que percorrerão pelos mesmos caminhos.

Além do mais, relaciona de maneira simples a interdisciplinaridade do conceito da entropia. Apesar dessa propriedade ter surgido inicialmente na termodinâmica, seus conceitos foram expandidos para áreas diferentes das quais foram originalmente pensadas, ocasionando equívocos teóricos e metodológicos. Entretanto, seguindo na contramão do desenvolvimento científico, conseguiu-se utilizar conceitos entrópicos da teoria da comunicação para explicar uma formulação matemática da termodinâmica e aplicá-la à engenharia das reações químicas.

Por fim, sabendo-se da equivalência entre a mínima taxa de produção de entropia e a máxima conversão de um sistema reativo (SILVA JÚNIOR, 2014), ao demonstrar matematicamente o vínculo entre a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e o índice de desempenho entrópico, verifica-se que o índice de desempenho entrópico é uma ferramenta quantitativa, de cunho qualitativo, o qual contorna a problemática das metodologias entrópicas, mostrando caminho da mínima taxa de produção de entropia e, conseqüentemente, o máximo desempenho de um sistema reativo.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METODOLOGIAS ENTRÓPICAS

Via de regra, a análise clássica de processos químicos é conduzida mediante balanços de massa e energia (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001; FOGLER, 2006), sendo considerada por muitos estudiosos uma metodologia, até então, bem constituída do ponto de vista de análise e otimização, dispondo de ferramentas e cálculos bem definidos. Porém, há uma ausência em sua estrutura metodológica da segunda lei da termodinâmica, a qual é responsável por impor restrições bem como orientar os fluxos energéticos. Dessa forma, a segunda lei da termodinâmica passou a integrar vários métodos de análise e otimização de processos da engenharia.

Apesar de ocupar lugar de destaque recente nas metodologias de análise e otimização, a termodinâmica teve seu marco inicial estabelecido a partir dos estudos desenvolvidos por Carnot (1824), os quais abordam a maximização do trabalho fornecido por máquinas térmicas. Esses trabalhos serviram como base para estudos desenvolvidos por Clausius que no ano de 1865 utilizou pela primeira vez o termo entropia, para expressar a relação entre calor reversível e a temperatura (AURANI, 2015). Em seguida, a base mecânica estatística foi desenvolvida no ano de 1877 por Maxwell e Boltzmann, ampliando a conceituação entrópica a nível molecular em termos estatísticos (SILVA JÚNIOR, 2014).

Em 1901, o trabalho elaborado por Willard Gibbs consolidou o enfoque estatístico através dos conceitos desenvolvidos por Maxwell e Boltzmann, relacionando a entropia com o grau de desordem do sistema ou, como denominado pelo autor, capacidade de mistura. Shannon (1948) inseriu a entropia na teoria da comunicação ao tratar mensurações de incertezas e distúrbios em sistemas de informações, obtendo um equacionamento idêntico ao já desenvolvido por Boltzmann. Porém, foi através da aplicação dos trabalhos de Prigogine (1947) que nos anos 70 a termodinâmica dos processos irreversíveis teve seu maior impulso, sendo base para o desenvolvimento de diversos estudos relacionados como a análise da produção de entropia.

Desde então, numerosas pesquisas têm sido propostas utilizando as mais variadas técnicas para a análise e otimização de processos, fundamentados na segunda lei da termodinâmica. Contudo, os resultados obtidos são difíceis de serem implementados, principalmente devido ao grande dilema relacionado com a reestruturação dos equipamentos envolvidos nos processos, tornando-se os métodos apresentados limitados e de difícil aplicação

industrial. Observa-se, de maneira clara, a existência de uma defasagem metodológica no projeto de tais processos, isto é, as metodologias empregadas para o projeto desses processos se mostram ultrapassadas. Tal observação demonstra a necessidade de estudos mais avançados nessa área e a procura de novos paradigmas para uma profunda reformulação do pensamento crítico científico.

Para a engenharia das reações químicas, as metodologias de análise e otimização fundamentadas na segunda lei da termodinâmica tem se apresentado como uma alternativa promissora para a determinação das condições operacionais ótimas, uma vez que os procedimentos clássicos malogram propriedades diretamente relacionadas com os conceitos de reversibilidade/irreversibilidade, tais como a entropia, resultando em classificações subótimas.

Substancialmente, nos métodos clássicos de análise de processos reacionais encontrados nas principais literaturas que fundamentam a base curricular da engenharia química (LEVENSPIEL, 1974; CHARLES, 1977; FOGLER, 2006), verifica-se um grande conflito entre os conceitos de estado estacionário e reversibilidade. Como afirma Mauri (2013), a reversibilidade é um conceito da termodinâmica, enquanto que o estado estacionário é uma condição física relacionada ao tempo (ou seja, quando não há variação das propriedades ao longo do tempo). Logo, os procedimentos clássicos consideram apenas a condição de estado estacionário para determinar os parâmetros operacionais do sistema, resultando em pontos operacionais não-ótimos, em razão de o ótimo global estar associado a um estado reversível. Ou seja, existem infinitos estados estacionários, no entanto, apenas um estado reversível. Sendo, portanto, a inclusão da segunda lei da termodinâmica imprescindível para contornar essa problemática.

Diversos autores contribuíram significativamente para o progresso dos conceitos que evidenciam os princípios básicos para o entendimento da análise entrópica em processos da engenharia química, dentre eles, destaca-se Bejan (1982, 1987, 1996, 2002). Bejan (1982, 1987) descreve como a análise da produção de entropia pode ser efetivamente utilizada a partir de um tratamento matemático consistente entre as primeira e segunda leis da termodinâmica. Em suas pesquisas, explora-se tópicos tais como a otimização e irreversibilidade termodinâmica, incentivando a análise crítica para o entendimento da segunda lei da termodinâmica aplicada a sistemas da engenharia química, especificamente, sistemas térmicos.

Segundo Bejan (1996), uma revolução está transcorrendo no estudo da termodinâmica e isso equivale a preencher lacunas entre a termodinâmica e outras áreas de pesquisa. Hoje, uma

metodologia comum une diversas disciplinas aparentemente distintas. Em nível fundamental/pedagógico, o método de minimização entrópica está alterando a termodinâmica a partir da ótica do pensamento e da aplicação dos seus princípios. Os resultados obtidos revelam condições operacionais onde a taxa de produção de entropia é mínima, especificando também onde e como ela está sendo produzida, além de indicar o impacto da termodinâmica no desempenho do processo. Bejan (2002) afirma que a otimização termodinâmica deve ser utilizada nos estágios preliminares de um projeto do processo. Dessa forma, pode-se verificar as possíveis tendências e/ou inexistências de oportunidades para a melhoria do processo, visto que é através da termodinâmica que as irreversibilidades são constatadas.

Para processos reativos, Schon e Andresen (1996), determinaram uma relação entre o processo de produção e o consumo mínimo de trabalho (ou mínima produção de entropia), na qual a perda mínima de produto desejado pode ser alcançada. Nummedal, Kjelstrup e Costea (2003), apresentam um método numérico para a minimização da taxa de produção de entropia no processo de produção da amônia em um reator tubular. Os autores determinaram novas condições operacionais compatíveis com a exergia mínima perdida (ou mínima taxa de produção de entropia do sistema reativo).

Segundo Chen et al. (2009) e Cheng e Liang (2013), o princípio da mínima produção de entropia é a metodologia mais adequada para a análise e otimização de sistemas reativos, pois, essencialmente, em um sistema reativo ocorrem interações moleculares como rupturas de ligações químicas para a formação de produtos a partir da transformação da energia cinética das moléculas em trabalho de quebra. Como a metodologia da mínima taxa de produção de entropia é capaz de direcionar as condições operacionais ótimas de modo que a distribuição de Maxwell-Boltzmann exibe uma largura a meio pico mais estreita, quando comparada a condição originalmente proposta, indicando que as energias das moléculas são suficientemente próximas, favorecendo a quebra de ligações específicas, as quais favorecem o rendimento máximo do processo aumentando a produção do produto desejado (SILVA JÚNIOR, 2014), ela se torna uma ferramenta extremamente útil para a análise e otimização de processos reativos.

Um crescente número de aplicações da metodologia da mínima taxa de produção de entropia tem sido materializado em processos reacionais, onde os resultados obtidos demonstram a importância da análise e otimização desses processos sob a ótica entrópica. Silva Júnior, Silva e Araújo (2011), aplicaram a metodologia da mínima taxa de produção de entropia para o processo de transesterificação alcoólica operado num CSTR, cujo principal objetivo foi

determinar as condições operacionais ótimas que minimizavam a referente taxa. Como resultado, verificou-se um aumento na conversão do sistema de 50% para 80%.

Souza et al. (2012), utilizaram a metodologia da mínima taxa de produção de entropia em reações paralelas ocorridas num CSTR, onde os resultados obtidos enfatizaram a importância do emprego desse procedimento em sistemas reativos ocorrendo reações múltiplas. Nessa abordagem, as condições operacionais ótimas obtidas resultaram em altos níveis de conversão favorecendo o produto de principal interesse econômico.

Bispo et al. (2013), observando a associação direta e recorrente da aplicação da metodologia da mínima taxa de produção de entropia e a obtenção de altos níveis de conversão, realizaram um estudo da equivalência entre a mínima taxa de produção de entropia e a máxima conversão de sistemas reativos. Os resultados obtidos indicam que a máxima conversão pode ser considerada equivalente à mínima taxa de produção de entropia. Essa condição foi esclarecida a partir da aplicação da distribuição de Maxwell-Boltzmann para a caracterizar as velocidades das partículas dentro do reator, constatando que as moléculas do sistema reativo sob as condições que geram a mínima taxa de produção de entropia apresentam uma distribuição de energia com dispersão reduzida, obtendo uma melhor qualidade de colisão e, conseqüentemente, uma maior taxa de conversão.

Gomes (2016) analisou a influência do trabalho mecânico na metodologia da mínima taxa de produção de entropia aplicada a sistemas reativos. Ao considerar a contribuição do trabalho mecânico na modelagem entrópica, foi observado a não necessidade de reestruturação do equipamento. Isto é, sob a ótica da mínima taxa de produção de entropia sem considerar o trabalho mecânico, sistematicamente, a otimização implicará na reestruturação do reator, com a inclusão do trabalho mecânico esta reestruturação não foi necessária.

Souza (2017) examinou o comportamento da taxa de geração de entropia para reações de descarga em sistemas eletroquímicos chumbo-ácido, com a finalidade de direcionar estratégias de otimização que resultam na extensão da vida útil do sistema. Como resultado, determinou-se as condições operacionais que minimizam a taxa de geração de entropia, obtendo-se um melhor desempenho do sistema reacional.

Soares (2017) realizou a aplicação da metodologia da mínima taxa de produção de entropia a sistemas reativos complexos. Como resultado, observou-se que a taxa de produção de entropia do sistema analisado é minimizada aumentando o tempo de residência do reator e, conseqüentemente, o volume do reator.

Silva (2018) desenvolveu o modelo da taxa de produção de entropia para processos de cristalização. Através da abordagem realizada, determinou-se que a taxa de geração de entropia está diretamente relacionada com a distribuição final dos tamanhos dos cristais, tendo em vista que o aumento da desordem do sistema implicou em uma distribuição de cristais menos homogêneas.

Rosa (2018) elaborou o modelo da taxa de produção de entropia para um reator de escoamento empistonado (*“plug flow reactor – PFR”*), cujo principal objetivo foi projetar e avaliar o reator sob a ótica da mínima taxa de produção de entropia. Como desfecho, observou-se que o modelo da taxa de produção de entropia apresenta detalhes essenciais e decisivos para a análise e otimização do PFR.

Apesar do crescente número de trabalhos utilizando e/ou adaptando as mais variadas técnicas de análise e otimização fundamentadas na segunda lei da termodinâmica, tais metodologias apresentam algumas características que dificultam sua aplicação em processos industriais. Uma delas é a especificidade dos modelos desenvolvidos como comentando anteriormente na introdução. Consequentemente, a literatura científica têm mostrado a existência de potencial interesse na utilização de conceitos entrópicos para o desenvolvimento de indicadores que caracterizem o desempenho de processos reacionais, visto que um indicador é aplicado de maneira simples independentemente das características específicas dos processos.

Através dessa observação científica, Góes (2016) por meio da análise de estudos da aplicação de conceitos entrópicos em diferentes abordagens, como por exemplo no reconhecimento de padrões, deparou-se com a enorme capacidade da propriedade entropia em identificar e quantificar variáveis relevantes do processo. Posteriormente, o citado autor desenvolveu um indicador fundamentado na segunda lei da termodinâmica denominando por índice de desempenho entrópico, o qual quantifica de maneira simples e direta o desempenho de um sistema reacional.

CAPÍTULO 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MODELAGEM ENTRÓPICA

Nesta etapa, será aplicado teoricamente o balanço de entropia para os principais reatores utilizados na engenharia das reações químicas (CSTR, PFR e batelada), pois apesar do crescente desenvolvimento dos modelos entrópicos, observa-se uma inexistência de uma bibliografia coesa que aborde os casos gerais. A modelagem entrópica é obtida a partir da utilização conjunta dos balanços de massa, entalpia e entropia (MANZI; CARRAZZONI, 2008). Como os balanços de massa e entalpia estão bem fundamentados nas bibliografias clássicas da engenharia das reações químicas, será foco deste trabalho o balanço entrópico.

Da mesma forma que um balanço de energia pode ser escrito para processos nos quais há entrada, saída ou escoamento de fluido através de um volume de controle, também pode ser escrito um balanço de entropia. Há, contudo, uma importante diferença: a entropia não se conserva. A segunda lei da termodinâmica afirma que a variação de entropia total associada a qualquer processo tem que ser positiva, com um limite igual a zero para processos reversíveis (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Os reatores com escoamento contínuo que discutiremos nesta tese são considerados pela termodinâmica sistemas abertos (ou como definido por Fox, McDonald e Pritchard (2006), volume de controle) em que massa cruza suas fronteiras. Para um volume de controle em que alguma transferência de calor existe devido ao escoamento de massa através das fronteiras do sistema, o balanço de entropia é expresso como mostra a Equação (3.1) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

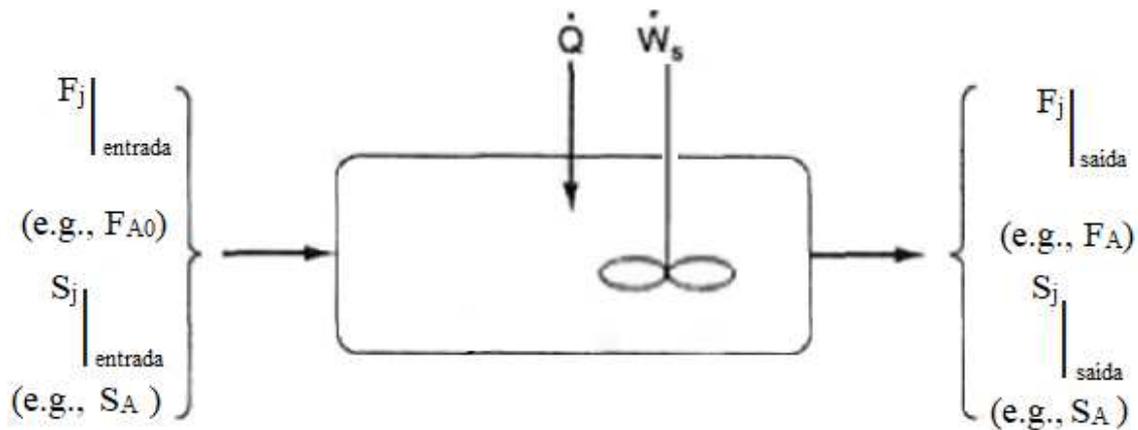
$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{l} \text{Taxa de variação} \\ \text{dinâmica da entropia} \\ \text{no volume de controle} \end{array} \right] \\ & = \left[\begin{array}{l} \text{taxa de entropia adicionada} \\ \text{ao sistema pela massa que esco} \\ \text{para dentro do volume de controle} \end{array} \right] \\ & - \left[\begin{array}{l} \text{taxa de entropia que sai} \\ \text{do volume de controle devido} \\ \text{ao escoamento de massa para fora} \end{array} \right] \\ & + \left[\begin{array}{l} \text{taxa dinâmica de variação de entropia} \\ \text{transferida para o volume de controle} \\ \text{a partir da vizinhança} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{taxa total} \\ \text{de produção} \\ \text{de entropia} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

As unidades típicas para cada termo na Equação (3.1) são expressas em (J.K⁻¹.s⁻¹). Consequentemente, o balanço de entropia para um volume de controle bem misturado, como mostra a Figura 1, que tenha n espécies, cada uma entrando e saindo com suas respectivas vazões molares F_i (mol.s⁻¹) e suas respectivas entropias molares S_i (J.mol⁻¹.K⁻¹), pode ser escrito, matematicamente, como mostra a Equação (3.2).

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = + \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i \Big|_{\text{entrada}} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i \Big|_{\text{saida}} + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} \quad (3.2)$$

onde \dot{Q}_j é taxa de transferência de calor em relação a uma parte particular da superfície de controle associada com T_{σ,j} onde subscrito σ,j indica uma temperatura na vizinhança, $\dot{\sigma}$ é a taxa de geração de entropia.

Figura 1 – Esquema de um volume de controle bem misturado para aplicação do balanço de entropia.



Fonte: Própria.

Para melhorar o entendimento das equações, o subscrito “0” representará as condições de entrada. Logo, as variáveis sem subscrito representam as condições na saída do volume de controle. Desse modo, a Equação (3.2) pode ser escrita como mostra a Equação (3.3).

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} \quad (3.3)$$

Será discutido cada um dos termos da Equação (3.3) nas próximas sessões.

3.1.1 Detalhando as taxas de entropia que entram e saem do volume de controle

Para dar continuidade ao desenvolvimento do balanço entrópico é necessário detalhar dois termos da Equação (3.3):

1. As vazões molares de entrada e saída, F_{i0} e F_i ;
2. As entropias molares de entrada e saída, $S_{i0} = S_i(T_0)$ e $S_i(T)$;

Considerando-se a operação em estado estacionário para os sistemas com escoamento, o balanço de entropia em estado estacionário é obtido estabelecendo, $dS_{VC}/dt = 0$, de modo a resultar na Equação (3.4).

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.4)$$

Com o objetivo de fazer certas manipulações para escrever a Equação (3.4) em termos da variação de entropia de reação, ΔS_R , considerou-se a reação generalizada como mostra a Equação (3.5).



Os termos do somatório de entrada e saída da Equação (3.4), podem ser expandidos como mostra as Equações (3.6) e (3.7).

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} = F_{A0} \cdot S_{A0} + F_{B0} \cdot S_{B0} + F_{C0} \cdot S_{C0} + F_{D0} \cdot S_{D0} \quad (3.6)$$

$$\sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i = F_A \cdot S_A + F_B \cdot S_B + F_C \cdot S_C + F_D \cdot S_D \quad (3.7)$$

Posteriormente, expressa-se as vazões molares em termos de conversão (X). De acordo com Fogler (2012), em geral, a relação entre a vazão molar da espécie i (F_i), para o caso de não haver acúmulo, é calculada como mostra a Equação (3.8).

$$F_i = F_{A0} \cdot (\Theta_i - \nu_i \cdot X) \quad (3.8)$$

onde X é a conversão do reagente limitante A, ν_i é o coeficiente estequiométrico do componente i e o parâmetro Θ_i é uma razão adimensional entre o número de moles do componente i na entrada do reator (N_{i0}) e o número de mols de componente A na entrada do reator (N_{A0}) ou entre a vazão molar do componente i na entrada do reator (F_{i0}) e a vazão molar do componente A na entrada do reator (F_{A0}).

Para a reação dada pela Equação (3.5), as vazões molares de saída dos componentes A, B, C e D podem ser calculadas como mostram as Equações (3.9).

$$\begin{aligned} F_A &= F_{A0} \cdot (1 - X) \\ F_B &= F_{A0} \cdot (\Theta_B - \nu_B \cdot X) \\ F_C &= F_{A0} \cdot (\Theta_C - \nu_C \cdot X) \\ F_D &= F_{A0} \cdot (\Theta_D - \nu_D \cdot X) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Substituindo as Equações (3.9) nas Equações (3.6) e (3.7), subtraindo-se a Equação (3.7) da Equação (3.6), tem-se,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i = \\ F_{A0} \cdot \left[(S_{A0} - S_A) + (S_{B0} - S_B) \cdot \Theta_B + (S_{C0} - S_C) \cdot \Theta_C + (S_{D0} - S_D) \cdot \Theta_D \right] \\ - \left(\frac{d}{a} \cdot S_D + \frac{c}{a} \cdot S_C - \frac{b}{a} \cdot S_B - S_A \right) \cdot F_{A0} \cdot X \end{aligned} \quad (3.10)$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), o último termo entre parênteses do lado direito da Equação (3.10) é chamado de variação de entropia da reação na temperatura de saída do volume de controle T, sendo designada por $\Delta S_R(T)$, como mostra a Equação (3.11).

$$\Delta S_R(T) = \sum_i \nu_i \cdot S_i \quad (3.11)$$

Para a reação generalizada, Equação (3.5), a variação de entropia da reação, $\Delta S_R(T)$, é calculada como mostra a Equação (3.12).

$$\Delta S_R(T) = \frac{d}{a} \cdot S_D(T) + \frac{c}{a} \cdot S_C(T) - \frac{b}{a} \cdot S_B(T) - S_A(T) \quad (3.12)$$

Todos os termos de entropia molar, S_i , são avaliadas na temperatura de saída do volume de controle, conforme mostra a Figura 1. Consequentemente, $\Delta S_R(T)$ é a variação de entropia da reação na temperatura de saída do volume de controle.

Substituindo a Equação (3.12) na Equação (3.10) e revertendo para notação de somatória para a espécie i , a Equação (3.10) pode ser escrita como mostra a Equação (3.13).

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i = F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot (S_{i0} - S_i) - \Delta S_R(T) \cdot F_{A0} \cdot X \quad (3.13)$$

Substituindo a Equação (3.13) na Equação (3.4), o balanço de entropia para um volume de controle em estado estacionário pode ser expresso como mostra a Equação (3.14).

$$F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot (S_{i0} - S_i) - \Delta S_R(T) \cdot F_{A0} \cdot X + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.14)$$

Dando continuidade ao desenvolvimento matemático, deve-se detalhar as entropias de entrada e saída da Equação (3.14). Nesta etapa, desprezou-se quaisquer variações da entropia resultantes da mistura, de modo que as entropias parciais molares são iguais às entropias molares dos componentes puros.

Segundo Smith, Van Ness e Abbot (2007), a entropia molar da espécie i numa dada temperatura e pressão, $S_i(T,P)$, é geralmente expressa em termos de entropia de formação da espécie i em alguma temperatura de referência T_R , $S_i^\circ(T_R)$, mais a variação de entropia, $\Delta S_{q,i}$, que resulta quando a temperatura é elevada da temperatura de referência, T_R , até a uma determinada temperatura T , como mostra a Equação (3.15).

$$S_i(T) = S_i^\circ(T_R) + \Delta S_{q,i} \quad (3.15)$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbot (2007), a variação de entropia em função da temperatura e pressão para fluidos homogêneos é calculada como mostra a Equação (3.16).

$$dS = C_P \cdot \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot dP \quad (3.16)$$

Para uma gás ideal, tem-se,

$$\left(\frac{\partial V^{gi}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad (3.17)$$

Substituindo a Equação (3.17) na Equação (3.16),

$$dS = C_P \cdot \frac{dT}{T} - R \cdot \frac{dP}{P} \quad (3.18)$$

Para qualquer substância *i* que esteja sendo aquecida de T_R até T , na ausência de mudança de fase e a pressão constante, a variação de entropia, $\Delta S_{q,i}$, é calculada como mostra a equação (3.19).

$$\Delta S_{q,i} = \int_{T_R}^T C_P \cdot \frac{dT}{T} \quad (3.19)$$

Substituindo a Equação (3.19) na Equação (3.15), a entropia molar da espécie *i* a uma dada temperatura e pressão é calculada como expressa a Equação (3.20).

$$S_i(T) = S_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^T C_{P,i} \cdot \frac{dT}{T} \quad (3.20)$$

Utilizando-se a Equação (3.20), determina-se de maneira direta a variação de entropia ($S_{i0} - S_i$), contida na Equação (3.14), quando o fluido reagente é aquecido sem mudança de fase da sua temperatura de entrada, T_{i0} , até uma temperatura T , como mostra a Equação (3.21).

$$S_i(T) - S_{i0}(T_0) = \int_{T_0}^T C_{P,i} \cdot \frac{dT}{T} \quad (3.21)$$

Considerando o C_P médio (ou seja, constante), tem-se,

$$S_{i0}(T_0) - S_i(T) = -C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} \quad (3.22)$$

Substituindo a Equação (3.22) na Equação (3.14), obtém-se,

$$-F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} - \Delta S_R(T) \cdot F_{A0} \cdot X + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.23)$$

Entretanto, para utilizar a Equação (3.23), necessita-se determinar a expressão da variação de entropia da reação na temperatura T , $\Delta S_R(T)$, a qual é calculada pela Equação (3.11). Para isso, substitui-se a Equação (3.20), considerando o $C_{P,i}$ médio, na Equação (3.11), resultando na Equação (3.24).

$$\Delta S_R(T) = \sum_i \nu_i \cdot S_i^\circ(T_R) + \sum_i \nu_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \quad (3.24)$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbot (2007), o primeiro conjunto de termos do lado direito da Equação (3.24) é a variação de entropia padrão da reação na temperatura de referência, $\Delta S_R^\circ(T_R)$. De acordo com Fogler (2012), o segundo termo do lado direito da Equação (3.24), representa a variação global do calor específico por mol de A reagido, ΔC_P , como mostra a Equação (3.25).

$$\Delta C_P = \sum_i \nu_i \cdot C_{P,i} \quad (3.25)$$

Consequentemente, utilizando-se dessas definições, a equação (3.24) pode ser expressa de acordo como mostra a equação (3.26).

$$\Delta S_R(T) = \Delta S_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot \ln \frac{T}{T_R} \quad (3.26)$$

Finalmente, substituindo-se a Equação (3.26) na Equação (3.23), o balanço de entropia em estado estacionário é agora calculado como mostra a Equação (3.27).

$$-F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} - \left[\Delta S_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot F_{A0} \cdot X + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.27)$$

Portanto, pode-se utilizar a Equação (3.27) que relaciona a temperatura e a conversão para analisar o comportamento da taxa de produção de entropia, $\dot{\sigma}$, para o volume de controle apresentado na Figura 1. Entretanto, a menos que a reação ocorra adiabaticamente, a Equação (3.27) é ainda difícil de avaliar, pois em reatores não adiabáticos o calor adicionado ou removido do sistema varia ao longo do comprimento do reator.

3.1.2 Balanço de entropia em processos adiabáticos

Reações industriais ocorrem frequentemente de maneira adiabática com aquecimento ou resfriamento fornecido a montante ou a jusante (Fogler, 2012). Consequentemente, analisar entropicamente reatores adiabáticos é uma tarefa necessária.

Na seção anterior, a Equação (3.27) foi deduzida, a qual relaciona a taxa de geração de entropia como a conversão, temperatura e com o calor adicionado/retirado do reator.

Segundo Fogler (2012), para um volume de controle, como expresso pela Figura 1, operado adiabaticamente ($\dot{Q} = 0$), a conversão pode ser relacionada com a temperatura a partir da utilização do balanço de energia, como mostra a Equação (3.28).

$$X = \frac{\sum_i C_{P,i} \cdot \Theta_i \cdot (T - T_{i0})}{-\left[\Delta H_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot (T - T_R) \right]} \quad (3.28)$$

O balanço entrópico, para a condição adiabática, pode ser reescrito como mostra a Equação (3.29).

$$-F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} - \left[\Delta S_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot F_{A0} \cdot X + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.29)$$

A Equação (3.28), aplicada a um CSTR, PFR e PBR (operados adiabaticamente, $\dot{Q}=0$), informa a relação explícita entre conversão (X) e temperatura (T), necessárias para utilizar em conjunto com o balanço molar de modo a resolver os problemas da engenharia das reações químicas. Entretanto, o balanço molar e o energético não apresentam fundamentações críticas para se escolher a condição de operação do sistema. Sendo assim, o balanço entrópico a partir da taxa de geração de entropia, Equação (3.29), é introduzido nesse conjunto de equações sugerindo uma condição ótima de operação, ou seja, a condição de mínima taxa de produção de entropia. Conseqüentemente, para processos adiabáticos contínuos, conhecendo-se T e X, a taxa de geração de entropia pode ser minimizada a partir da Equação (3.29).

Por exemplo, para um PFR adiabático, pode-se rearranjar a Equação (3.28) de modo a determinar a temperatura em função da conversão, como mostra a Equação (3.30).

$$T = \frac{X \cdot [-\Delta H_R^\circ(T_R)] + \sum_i C_{P,i} \cdot \Theta_i \cdot T_{i0} + X \cdot \Delta C_P \cdot T_R}{\sum_i C_{P,i} \cdot \Theta_i + X \cdot \Delta C_P} \quad (3.30)$$

De acordo com Fogler (2012), a Equação (3.30) é acoplada com o balanço molar diferencial dado pela Equação (3.31),

$$F_{A0} \cdot \frac{dX}{dV} = -r_A(X, T) \quad (3.31)$$

de modo a obter os perfis de temperatura, de conversão e de concentrações ao longo do comprimento do reator. Conseqüentemente, a partir da utilização do balanço de entropia, Equação (3.29), os perfis de temperatura, conversão e concentrações podem ser analisados sob ótica da mínima taxa de produção de entropia.

3.1.3 Balanço de entropia para um CSTR com efeitos térmicos

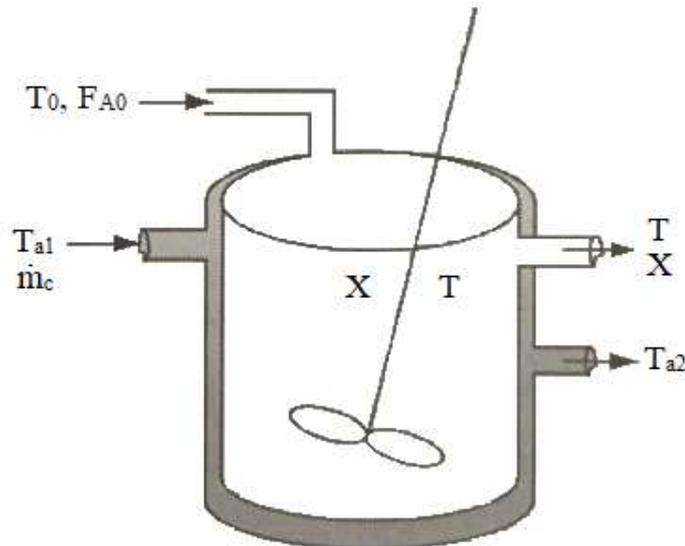
Nesta seção o balanço de entropia para um CSTR com efeitos térmicos será desenvolvido. Isto é, será demonstrado como os balanços molares, energético e entrópico são combinados para dimensionar um reator do tipo CSTR não-adiabático sob a ótica da segunda lei da termodinâmica.

A Figura 2 mostra o esquema de um CSTR com um trocador de calor. O fluido de transferência de calor entra no trocador com uma vazão mássica \dot{m}_c (Kg.s⁻¹) a uma temperatura T_{a1} e sai a uma temperatura T_{a2} . Segundo Fogler (2006), para altas vazões do refrigerante, a taxa de transferência de calor entre o reator e o fluido refrigerante pode ser calculada como mostra a Equação (3.32).

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot (T_a - T) \quad (3.32)$$

onde U é o coeficiente global de transferência de calor, A é a área de contato e $T_a \approx T_{a1} \approx T_{a2}$.

Figura 2 – Reator tanque CSTR com trocador de calor.



Fonte: Fogler (2012).

Utilizando-se a metodologia apresentada na seção 3.1.1, o balanço de entropia aplicado a um reator CSTR como mostra a Figura 2, pode ser expresso de acordo com a Equação (3.33).

$$-F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} - \left[\Delta S_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot F_{A0} \cdot X + \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.33)$$

Segundo Fogler (2012), o balanço molar para um reator do tipo CSTR pode ser apresentado como mostra a Equação (3.34).

$$F_{A0} \cdot X = -r_A \cdot V \quad (3.34)$$

Utilizando-se o balanço molar para o CSTR, Equação (3.34), troca-se a expressão $(F_{A0} \cdot X)$ pelo termo $(-r_A \cdot V)$, na Equação (3.33), juntamente com o cálculo da taxa de transferência de calor expresso pela Equação (3.32). A substituição desses termos resulta no balanço de entropia em estado estacionário para um reator do tipo CSTR como mostra a Equação (3.35).

$$-F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} - \left[\Delta S_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_A) \cdot V + U \cdot A \cdot \frac{(T_a - T)}{T_\sigma} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.35)$$

É a partir desse equacionamento que a segunda lei da termodinâmica é introduzido na análise e otimização de um reator CSTR não-adiabático.

Segundo Fogler (2012), o balanço de energia para o reator CSTR como mostra a Figura 2 é calculado pela Equação (3.36), a qual relaciona a temperatura (T) e a conversão (X).

$$U \cdot A \cdot (T - T_a) + \dot{W}_s + F_{A0} \sum_i C_{P,i} \cdot \Theta_i \cdot (T - T_{i0}) + \left[\Delta H_R(T_R) + \Delta C_P \cdot (T - T_R) \right] \cdot (F_{A0} \cdot X) = 0 \quad (3.36)$$

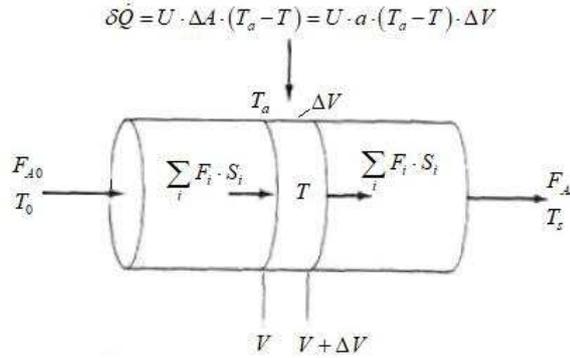
De acordo com as metodologias clássicas, existem algumas maneiras para especificar o tamanho de um CSTR. Especificando-se a conversão (X), determina-se (V e T); especificando-se a Temperatura (T), determina-se (X e V) e especificando-se o volume (V), determina-se (X e T). Entretanto, essas metodologias não apresentam uma explicação física do porquê tais condições deve ser utilizadas. Logo, com a utilização da segunda lei da termodinâmica, através da minimização da taxa de produção de entropia, Equação (3.35), é possível ter um ponto de referência a partir das condições operacionais ótimas utilizando conjuntamente os balanços molar, de energia e entropia.

3.1.4 Balanço de entropia para um PFR com efeitos térmicos

Nesta seção, será demonstrado o balanço de entropia para o PFR em que calor é adicionado ou removido pelas paredes cilíndricas do reator como mostra a Figura 3. Na

modelagem entrópica, supõe-se que não há gradientes radiais no reator e que o fluxo de calor pela parede por unidade de volume é dado conforme mostra a Equação (3.37) (FOGLER, 2009).

Figura 3 – Esquema de um reator tubular com ganho ou perda de calor, análise entrópica.



Fonte: Própria.

$$\delta\dot{Q} = U \cdot \Delta A \cdot (T_a - T) = U \cdot a \cdot (T_a - T) \cdot \Delta V \quad (3.37)$$

Realizando o balanço de entropia, em regime estacionário, para o elemento de volume ΔV do reator do tipo PFR como mostra a Figura 3, tem-se,

$$\sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i \Big|_V - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i \Big|_{V+\Delta V} + \frac{\delta\dot{Q}}{T_b} + \dot{\sigma}_{\Delta V} = 0 \quad (3.38)$$

onde $\dot{\sigma}_{\Delta V} = \dot{\sigma} \cdot \Delta V$.

Substituindo a equação da taxa de transferência de calor, Equação (3.37), na Equação (3.38), dividindo-se toda a equação por ΔV e tomando o limite quando $\Delta V \rightarrow 0$, obtém-se,

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left[U \cdot a \cdot \frac{(T_a - T)}{T_b} - \left(\frac{\sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i \Big|_{V+\Delta V} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i \Big|_V}{\Delta V} \right) + \dot{\sigma} \right] = 0 \quad (3.39)$$

Consequentemente,

$$U \cdot a \cdot \frac{(T_a - T)}{T_b} - \frac{d}{dV} \left(\sum_i F_i \cdot S_i \right) + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.40)$$

Efetuada a diferenciação do segundo termo da Equação (3.40),

$$U \cdot a \cdot \frac{(T_a - T)}{T_b} - \sum_i S_i \cdot \frac{dF_i}{dV} - \sum_i F_i \cdot \frac{dS_i}{dV} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.41)$$

Segundo Fogler (2012), o balanço molar para um reator do tipo PFR pode ser expresso como mostra a Equação (3.42).

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad \therefore \quad \frac{dF_i}{dV} = \nu_i (-r_A) \quad (3.42)$$

A variação de entropia em função da temperatura é dada como mostra a Equação (3.20), a qual, considerando-se a capacidade calorífica da substância constante, pode ser escrita como mostra a Equação (3.43).

$$S_i(T) = S_i^\circ(T_R) + C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \quad (3.43)$$

Diferenciando a Equação (3.43) em relação ao volume (V), tem-se,

$$\frac{dS_i}{dV} = C_{P,i} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dV} \quad (3.44)$$

Logo, substituindo as Equações (3.42) e (3.44) na Equação (3.41), obtém-se,

$$U \cdot a \cdot \frac{(T_a - T)}{T_b} - \sum_i S_i \cdot \nu_i (-r_A) - \sum_i F_i \cdot C_{P,i} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dV} + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.45)$$

De acordo com Fogler (2012), o balanço de energia para um reator do tipo PFR com transferência de calor é dado como mostra a Equação (3.46).

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\Delta H_R(T) \cdot (r_A) - U \cdot a \cdot (T - T_a)}{\sum_i F_i C_{P,i}} \quad (3.46)$$

Substituindo o balanço de energia, Equação (3.46), no balanço entrópico, Equação (3.45), e reorganizando os termos, obtém-se,

$$U \cdot a \cdot (T_a - T) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - \left[\frac{\Delta H_R(T)}{T} - \Delta S_R(T) \right] \cdot (r_A) + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.47)$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), a variação da energia livre de Gibbs da reação, $\Delta G_R(T)$, está relacionada com o calor de reação, $\Delta H_R(T)$, e a variação de entropia da reação, $\Delta S_R(T)$, como mostra a Equação (3.48).

$$\Delta G_R(T) = \Delta H_T(T) - T \cdot \Delta S_R(T) \quad (3.48)$$

Consequentemente, a partir da Equação (3.48), pode-se escrever a Equação do balanço de entropia como mostra a Equação (3.49).

$$U \cdot a \cdot (T_a - T) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - \frac{\Delta G_R(T)}{T} \cdot (r_A) + \dot{\sigma} = 0 \quad (3.49)$$

Portanto, a taxa de produção de entropia para um reator PFR é calculada como mostra a Equação (3.50).

$$\dot{\sigma} = U \cdot a \cdot (T - T_a) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - \frac{\Delta G_R(T)}{T} \cdot (-r_A) \quad (3.50)$$

Entretanto, para utilizar a Equação (3.50) na análise entrópica de um PFR, necessita-se determinar a expressão matemática para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs da reação, $\Delta G_R(T)$.

De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007), a seguinte relação pode ser escrita entre a variação da energia livre de Gibbs de uma reação, $\Delta G_R(T)$, e o calor de reação, $\Delta H_R(T)$, como mostra a Equação (3.51).

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_R(T)}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H_R(T)}{T^2} \quad (3.51)$$

Integrando ambos os lados da Equação (3.51) da temperatura de referência, T_R , até a temperatura de operação T , a força motriz do sistema reativo, $-\Delta G_R(T)$, é expressa matematicamente como mostra a Equação (3.52).

$$\frac{\Delta G_R(T)}{T} = \frac{\Delta G_R(T_R)}{T_R} - \Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \quad (3.52)$$

Substituindo a Equação (3.52) na Equação (3.50), o modelo da taxa de produção de entropia para um reator do tipo PFR é finalmente determinado como mostra a Equação (3.53).

$$\dot{\sigma} = U \cdot a \cdot (T - T_a) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - \left[\frac{\Delta G_R(T_R)}{T_R} - \Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot (-r_A) \quad (3.53)$$

Observa-se, a partir da Equação (3.53), que a taxa de produção de entropia para um reator do tipo PFR não depende das vazões de entrada e saída do reator. Isso ocorre devido à consideração do fluxo empistonado (ou seja, não há perdas entrópicas no modelo de fluxo empistonado). Essa característica do reator PFR é facilmente compreendida quando observado a sua distribuição de tempos de residência (FOGLER, 2009).

3.1.5 Balanço de entropia para reatores em estado não-estacionário

Será desenvolvido nesta seção o balanço de entropia em estado não-estacionário a partir do esquema considerado na Figura 1, o qual se aplica a reatores CSTRs operando em condição não-estacionária, bem como a reatores em batelada e semibatelada bem misturados.

Inicia-se relembando a forma não-estacionária do balanço entrópico desenvolvida na seção 3.1, como mostra a Equação (3.3).

$$\frac{dS_{VC}}{dt} = \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} \quad (3.3)$$

Concentra-se a atenção na avaliação do termo da variação de entropia em relação ao tempo, dS_{VC}/dt . De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007), a entropia total dentro do volume de controle é igual à soma dos produtos das entropias específicas, S_i , das várias espécies contidas no sistema pelo número de mols dessas espécies, como mostra a Equação (3.54).

$$S_{VC} = \sum_{i=1}^n N_i \cdot S_i \quad (3.54)$$

Substituindo a Equação (3.54) na Equação (3.3), tem-se,

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^n N_i \cdot S_i \right) = \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} \quad (3.55)$$

Realizando a diferenciação do lado esquerdo da Equação (3.55), obtém-se,

$$\sum_i N_i \cdot \frac{dS_i}{dt} + \sum_i S_i \cdot \frac{dN_i}{dt} = \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot S_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} \quad (3.56)$$

Mostrou-se na seção (3.1.4) que a variação da entropia em função da temperatura, considerando-se a capacidade calorífica constante, pode ser expressa matematicamente como mostra a Equação (3.43). Logo, Diferenciando a Equação (3.43) em relação ao tempo (t), tem-se,

$$\frac{dS_i}{dt} = C_{p,i} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.57)$$

De acordo com Fogler (2012), o balanço molar para a espécie i que entra, reage e sai no volume de controle de um sistema perfeitamente misturado como mostrado na Figura 1, pode ser escrito de acordo com a Equação (3.58).

$$F_{i0} - F_i + \nu_i \cdot (-r_A) \cdot V = \frac{dN_i}{dt} \quad (3.58)$$

Consequentemente, substituindo-se as Equações (3.57) e (3.58) na Equação (3.56), obtém-se,

$$\sum_i N_i \cdot C_{P,i} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} + \sum_i S_i \cdot \nu_i \cdot (-r_A) \cdot V = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot (S_i - S_{i0}) + \dot{\sigma} \quad (3.59)$$

De acordo com a Equação (3.11) a somatória do coeficiente estequiométrico (ν_i), vezes a entropia específica do componente i (S_i), é igual a variação de entropia da reação na temperatura de saída do volume de controle. Substituindo-se a Equação (3.11) na Equação (3.59), obtém-se,

$$\sum_i N_i \cdot C_{P,i} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} + \Delta S_R(T) \cdot (-r_A) \cdot V = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot (S_i - S_{i0}) + \dot{\sigma} \quad (3.60)$$

A variação de entropia, $S_i - S_{i0}$, é calculada como mostra a Equação (3.22). Substituindo-a na Equação (3.60), tem-se,

$$\sum_i N_i \cdot C_{P,i} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} + \Delta S_R(T) \cdot (-r_A) \cdot V = \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \sum_{i=1}^n F_{i0} \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T}{T_{i0}} + \dot{\sigma} \quad (3.61)$$

De acordo com Fogler (2012), o balanço de energia para um volume de controle bem misturado em estado não-estacionário como mostra a Figura 1, pode ser expresso matematicamente como mostra a Equação (3.62).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_i \dot{Q}_j + \dot{W}_s - \sum_i F_{i0} \cdot C_{P,i} \cdot (T - T_{i0}) + [\Delta H_R(T)] \cdot (r_A)}{\sum_i N_i \cdot C_{P,i}} \quad (3.62)$$

Substituindo o balanço de energia, Equação (3.62), no balanço de entropia, Equação (3.61), e desconsiderando o trabalho de eixo, \dot{W}_s , a taxa de produção de entropia pode ser expressa como mostra a Equação (3.63).

$$\sum_i \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_{\sigma,j}}{T \cdot T_{\sigma,j}} \right) - \sum_i F_{i0} \cdot C_{P,i} \cdot \left[\frac{(T - T_{i0})}{T} + \ln \frac{T_R}{T} \right] - \left[\frac{\Delta H_R(T)}{T} - \Delta S_R(T) \right] \cdot (r_A) \cdot V = \dot{\sigma} \quad (3.63)$$

A partir da Equação (3.48), a variação da energia livre de Gibbs da reação, $\Delta G_R(T)$, é adicionada na Equação (3.63), a qual pode ser reescrita como mostra a Equação (3.64).

$$\sum_i \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_{\sigma,j}}{T \cdot T_{\sigma,j}} \right) - \sum_i F_{i0} \cdot C_{P,i} \cdot \left[\frac{(T - T_{i0})}{T} + \ln \frac{T_R}{T} \right] + \left[-\frac{\Delta G_R(T)}{T} \right] \cdot (r_A) \cdot V = \dot{\sigma} \quad (3.64)$$

A Equação (3.64) é similar àquela desenvolvida por Silva Junior (2014).

A força motriz de um sistema reativo, $-\Delta G_R(T)$, pode ser substituída na Equação (3.64) a partir da Equação (3.52), conseqüentemente, a taxa de produção de entropia para um volume de controle perfeitamente misturado em estado não-estacionário pode ser finalmente expressa pela Equação (3.65), a qual se aplica ao reator em batelada, semibatelada e à operação em regime não-estacionário de um CSTR.

$$\dot{\sigma} = \sum_i \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_{\sigma,j}}{T \cdot T_{\sigma,j}} \right) - \sum_i F_{i0} \cdot C_{P,i} \cdot \left[\frac{(T - T_{i0})}{T} + \ln \frac{T_R}{T} \right] + \left[\frac{\Delta G_R(T_R)}{T_R} - \Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot (-r_A) \cdot V \quad (3.65)$$

3.1.6 Balanço de entropia para reatores em batelada

Um reator em batelada é geralmente bem misturado, de modo que podemos desconsiderar as variações espaciais de temperatura e das concentrações dos componentes (FOGLER, 2012). Sendo assim, o balanço de entropia para reatores em batelada pode ser determinado considerando-se F_{i0} igual a zero na Equação (3.65), como mostra a Equação (3.66).

$$\dot{\sigma} = \sum_i \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_{\sigma,j}}{T \cdot T_{\sigma,j}} \right) + \left[\frac{\Delta G_R(T_R)}{T_R} - \Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot (-r_A) \cdot V \quad (3.66)$$

A Equação (3.66) norteia, através da minimização da taxa de produção de entropia, os balanços molares e de energia para determinar as condições operacionais ótimas de um reator em batelada.

3.1.7 Balanço de entropia para reatores ocorrendo reações múltiplas

Raramente a reação de interesse é a única que ocorre em um reator químico. Tipicamente, reações múltiplas ocorrerão, algumas desejáveis e outras não. Um dos fatores chave para o sucesso econômico de uma planta química é a minimização das reações indesejadas que ocorrem juntamente com a reação desejada (FOGLER, 2012).

Nesta seção serão desenvolvidos os balanços entrópicos para os reatores PFR, CSTR e batelada onde ocorrem reações múltiplas.

3.1.7.1 Balanço de entropia para um reator PFR com reações múltiplas

Inicia-se lembrando o balanço de entropia para um reator PFR onde ocorre uma única reação, como mostra a Equação (3.53).

$$\dot{\sigma} = U \cdot a \cdot (T - T_a) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - \left[\frac{\Delta G_R(T_R)}{T_R} - \Delta H_R(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot (-r_A) \quad (3.53)$$

Quando q reações múltiplas ocorrem no reator PFR e há m espécies, mostra-se, arduamente, que a Equação (3.53) pode ser generalizada como mostra a Equação (3.67).

$$\dot{\sigma} = U \cdot a \cdot (T - T_a) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) \cdot \left[\frac{\Delta G_{Rij}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{Rij}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right]. \quad (3.67)$$

A variação da energia livre de Gibbs da reação, $\Delta G_{rij}(T)$, para a reação i tem que ser referenciada para a mesma espécie na velocidade de reação, r_{ij} , ou seja,

$$\begin{aligned} (-r_{ij}) \cdot \left[-\frac{\Delta G_{Rij}(T)}{T} \right] &= \left[\frac{\text{mols de } j \text{ reagidos na reação } i}{\text{volume} \cdot \text{tempo}} \right] \\ \left[\frac{\text{joules "livres" na reação } i}{\text{mols de } j \text{ reagidos na reação } i \cdot H} \right] &= \left[\frac{\text{joules "livres" na reação } i}{\text{volume} \cdot \text{tempo} \cdot K} \right] \end{aligned} \quad (3.68)$$

em que o subscrito j se refere à espécie, o subscrito i se refere à reação particular, q é o número de reações independentes e m é o número de espécies.

Para exemplificar a utilização da Equação (3.67), considera-se que a seguinte sequência de reações múltiplas, Equações (3.69) e (3.70), estejam sendo operadas em um reator do tipo PFR.



A taxa de produção de entropia para o PFR onde ocorre reações múltiplas pode ser escrito a partir da Equação (3.67), como mostra a Equação (3.71).

$$\dot{\sigma} = U \cdot a \cdot (T - T_a) \cdot \frac{(T - T_b)}{T \cdot T_b} - (-r_{1A}) \cdot \left[\frac{\Delta G_{R1A}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{R1A}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] - (-r_{2B}) \cdot \left[\frac{\Delta G_{R2B}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{R2B}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \quad (3.71)$$

3.1.7.2 Balanço de entropia para um reator CSTR com reações múltiplas

De maneira análoga, o balanço de entropia para um reator do tipo CSTR operado em estado estacionário no qual ocorre uma única reação é determinado como mostra a Equação (3.35).

$$\dot{\sigma} = -F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T_{i0}}{T} + \left[\Delta S_R^\circ(T_R) + \Delta C_P \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_A) \cdot V + U \cdot A \cdot \frac{(T - T_a)}{T_\sigma} \quad (3.35)$$

Para q reações múltiplas e m espécies, o balanço de entropia para o CSTR pode ser escrito como mostra a Equação (3.72).

$$\dot{\sigma} = -F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T_{i0}}{T} + \sum_{i=1}^q \left[\Delta S_{Rij}^\circ(T_R) + \Delta C_{Pij} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_{ij}) \cdot V + U \cdot A \cdot \frac{(T - T_a)}{T_\sigma} \quad (3.72)$$

Para exemplificar, como feito anteriormente para o PFR, o balanço de entropia para um reator do tipo CSTR onde ocorre reações múltiplas, Equações (3.69) e (3.70), pode ser expresso matematicamente como mostra a Equação (3.73).

$$\dot{\sigma} = U \cdot A \cdot \frac{(T - T_a)}{T_\sigma} - F_{A0} \sum_i \Theta_i \cdot C_{P,i} \cdot \ln \frac{T_{i0}}{T} + V \cdot \left[\Delta S_{R1A}^\circ(T_R) + \Delta C_{P1A} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_{1A}) + V \cdot \left[\Delta S_{R2B}^\circ(T_R) + \Delta C_{P2B} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_{2B}) \quad (3.73)$$

3.1.7.3 Balanço de entropia para um reator batelada com reações múltiplas

O balanço de entropia para um reator em batelada no qual ocorre uma única reação é mostrado pela Equação (3.66). Para q reações múltiplas e m espécies, o balanço de entropia para o reator em batelada pode ser escrito como mostra a Equação (3.74)

$$\dot{\sigma} = \sum_i \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_{\sigma,j}}{T \cdot T_{\sigma,j}} \right) + \sum_{i=1}^q (-r_{ij}) \left[\frac{\Delta G_{Rij}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{Rij}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot V \quad (3.74)$$

De maneira análoga as desenvolvidas nas seções anteriores, o balanço de entropia para o reator em batelada onde ocorre reações múltiplas, Equações (3.69) e (3.70), pode ser expresso como mostra a Equação (3.75).

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = \sum_i \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_{\sigma,j}}{T \cdot T_{\sigma,j}} \right) + (-r_{1A}) \cdot \left[\frac{\Delta G_{R1A}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{R1A}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot V \\ + (-r_{2B}) \cdot \left[\frac{\Delta G_{R2B}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{R2B}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot V \end{aligned} \quad (3.75)$$

Uma vez que a utilização conjunta das leis da termodinâmica para a análise e otimização de processos da engenharia das reações químicas tem apresentado resultados promissores, o desenvolvimento matemático dos modelos para os principais reatores, tais como: CSTR, PFR e batelada, onde ocorrem reações simples e múltiplas, é algo imprescindível. Consequentemente, a metodologia abordada nesta seção será aplicada juntamente com o índice de desempenho entrópico, além de utilizada diretamente para provar a relação matemática com o índice de desempenho entrópico. Além disso, com o desenvolvimento matemático aplicado nesta seção, observa-se a particularidade da metodologia entrópica.

3.2 A ORIGEM TERMODINÂMICA-PROBABILÍSTICA DA ENTROPIA

A entropia é um termo que originalmente se refere a um conceito físico-termodinâmico, num primeiro momento, remete-se aos trabalhos do físico alemão Rudolf Clausius durante a segunda metade do século XIX (AURANI, 2015). Didaticamente, em tempos atuais, a entropia

(S) desenvolvida por Clausius é uma função de estado relacionada com a passagem de calor reversível (δQ_{rev}) a uma determinada temperatura como mostra a Equação (3.76) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{Rev}}}{dT} \quad (3.76)$$

A opção pelo nome entropia que anteriormente havia sido chamado de “calor perdido irreversivelmente” e “valor equivalente”, deve-se a origem grega da palavra que significa transformação. Em 1926, Rudolf Clausius anunciou o teorema que diz que a soma algébrica de todas as variações de entropia das transformações ocorridas num processo cíclico é sempre positiva ou, para processos reversíveis, nula ($\Delta S^T \geq 0$), o qual corresponde a um dos enunciados da segunda lei da termodinâmica (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Com base nos trabalhos de Clausius, Von Helmholtz e outros pesquisadores, o físico estadunidense Josiah Williard Gibbs propôs em 1987 uma medida de “energia disponível” (ΔG), a qual é calculada subtraindo-se a “energia perdida” ($T \cdot \Delta S$), da energia total (ΔH). Implicando, obviamente, que a energia disponível no universo se reduz, visto que a entropia é sempre positiva ou, em casos ideais, nula.

Em 1877, uma definição alternativa da entropia, porém equivalente à anterior, foi formulada pelo austríaco Ludwig Boltzmann, utilizando-se a famosa expressão algébrica como mostra a Equação (3.77).

$$S = k_B \cdot \log \Omega \quad (3.77)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Ω é o número de microestados que geram o macroestado observado.

Para compreender claramente a relação dada pela Equação (3.77) com probabilidade, e relacioná-la com a termodinâmica, realiza-se um breve desenvolvimento do equacionamento.

Primeiramente, necessita-se esclarecer alguns conceitos:

1. Um macroestado é dado em função de propriedades macroscópicas da matéria (como por exemplo, pressão, temperatura e volume);

2. Um microestado (X), é especificado por meio de três coordenadas de posição e das três coordenadas de momento de cada partícula, N, (indistinguível) que compõe o sistema estudado;
3. O espaço de fase (W) é o espaço de 6xN dimensões de todas as possibilidades de microestados e W_E é a região de W que consiste em todos os microestados com energia constante E.

Segmentando o espaço de fase W_E em células w_1, w_2, \dots, w_k , de tamanho $(\delta w)^N$, há uma distribuição de partículas, dada pela quantidade de partículas em cada célula. Porém, diversas formas de arranjar as partículas nas células podem corresponder a mesma distribuição D, uma vez que as partículas são indistinguíveis.

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), a quantidade de arranjos $G(D_i)$, compatíveis com a distribuição D_i , é dada pela Equação (3.78).

$$G(D_i) = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} \quad (3.78)$$

onde n_1, n_2, \dots, n_k representam os números de partículas presentes nas células w_1, w_2 e w_3 .

Cada distribuição D_i corresponde a um macroestado Ω_{D_i} , cujo tamanho pode ser dado pelo número de arranjos compatíveis com D_i , multiplicado pelo tamanho da célula correspondente, como mostra a Equação (3.79).

$$\Omega(D_i) = G(D_i) \cdot (\delta w)^N \quad (3.79)$$

Substituindo a Equação (3.79), na Equação (3.77), tem-se,

$$\begin{aligned} S(\Omega_{D_i}) &= k_B \cdot \log \left[G(D_i) \cdot (\delta w)^N \right] \\ &= k_B \cdot \left[\log G(D_i) + \log (\delta w)^N \right] \\ &= k_B \cdot \log G(D_i) + \underbrace{k_B \cdot N \cdot \log (\delta w)}_{\text{constante}} \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$S(\Omega_{D_i}) = k_B \cdot \log G(D_i) + C$$

Substituindo a Equação (3.78) na Equação (3.80), obtém-se,

$$\begin{aligned}
 S(\Omega_{D_i}) &= k_B \cdot \log \left(\frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} \right) + C \\
 &= k_B \cdot \log N! - k_B \cdot \log n_1! - k_B \cdot \log n_2! - \dots - k_B \cdot \log n_k! + C
 \end{aligned}
 \tag{3.81}$$

Segundo Courant e Fritz (1965), a aproximação de Stirling pode ser escrita como mostra a Equação (3.82).

$$\log N! = N \cdot \log N - N \tag{3.82}$$

Utilizando-se a aproximação de Stirling, Equação (3.82), a Equação (3.81) pode ser reescrita como mostra a Equação (3.83).

$$S(\Omega_{D_i}) = -k_B \cdot \sum_{i=1}^k n_i \cdot \log n_i + C \tag{3.83}$$

Considerando-se $P_i = n_i/N$ a probabilidade de encontrar arbitrariamente o microestado i na célula w_i , a Equação (3.83) pode ser escrita como mostra a Equação (3.84).

$$S(\Omega_{D_i}) = -k_B \cdot N \cdot \sum_{i=1}^k P_i \cdot \log P_i + C \tag{3.84}$$

Considerando a constante nula ($C = 0$), usualmente, tem-se a entropia S para a distribuição D_i . Nessa equação, nota-se que a entropia é maximizada quando as probabilidades (P_i), são iguais a $1/N$. A expressão, $P \cdot \log P$, é considerada “por convenção” igual a zero quando $P=0$. Isso é facilmente provada desenvolvendo o limite, $\lim_{P \rightarrow 0^+} (P \cdot \log P)$, apêndice A.

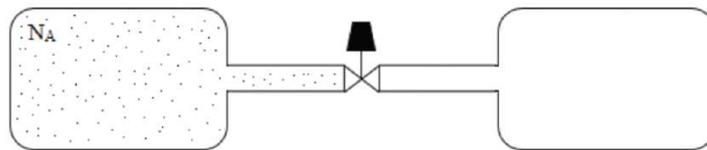
Esse desenvolvimento matemático-probabilístico foi ainda mais refinada por Gibbs. Para Boltzmann cada ponto do espaço de fase W representa um possível estado do sistema. Gibbs estende esse entendimento para um possível estado de um membro de um *ensemble*, cujo estado é dado por uma função densidade de probabilidade $p(x,y)$. Dessa forma, a entropia passa a ser calculada como mostra a Equação (3.85).

$$S(\Omega_{Di}) = -k_B \cdot \int_W p(x,t) \cdot \log p(x,t) \cdot dx \quad (3.85)$$

3.2.1 Relacionando a entropia de Boltzmann com a termodinâmica através da quantificação da desordem

Supõe-se um reservatório isolado dividido em duas seções com volumes iguais, como mostra a Figura 4. Em uma seção há N_A moléculas de um gás ideal e na outra não há moléculas presentes.

Figura 4 – Reservatórios de volumes iguais separados por uma válvula.



Fonte: Própria

Ao abrir a válvula, as moléculas rapidamente se distribuem uniformemente em todo o volume do sistema e o gás realiza um processo de expansão adiabática, onde não ocorre a realização de trabalho, nem troca de calor com o meio externo. Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), esse processo de expansão adiabática pode ser quantificado pela primeira lei da termodinâmica como mostra a Equação (3.86).

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \therefore \quad dU = 0 \quad (3.86)$$

Observa-se que a variação de energia interna do sistema é nula e, conseqüentemente, não há variação de temperatura no processo, pois segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), para um gás ideal a energia interna é função apenas da temperatura. Entretanto, o volume do gás aumenta e a variação de entropia pode ser determinada como mostra a Equação (3.87).

$$\int_{S_i}^{S_f} dS^{GI} = \int \frac{C_V}{T} \cdot dT + \int_{V_i}^{V_f} R \cdot \frac{dV}{V} \quad \therefore \quad \Delta S^{GI} = R \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (3.87)$$

Como o volume final é duas vezes o volume inicial ($V_f = 2 \cdot V_i$), tem-se,

$$\Delta S^{GI} = R \cdot \ln 2 \quad (3.88)$$

Logo, a partir da Equação (3.88), observa-se que o processo de expansão adiabática do gás ideal ocorre irreversivelmente, pois $\Delta S^{GI} > 0$.

No instante em que a válvula é aberta, as moléculas do gás ideal ocupam somente metade do volume total disponível. Neste estado inicial, as moléculas não estão aleatoriamente distribuídas em todo o volume do sistema. Nesse sentido, elas estão mais ordenadas do que no estado final do processo de expansão, onde as moléculas estarão aleatoriamente distribuídas em todo o volume do sistema. Dessa maneira, o estado final pode ser visualizado como um estado mais desordenado do que o estado inicial.

Geralmente, a partir desse exemplo, chega-se à conclusão de que aumentar a desordem do sistema significa aumentar a entropia do sistema.

Tradicionalmente, expressa-se quantitativamente a desordem de um sistema por meio da grandeza Ω , desenvolvida por Boltzmann e Gibbs, a qual é definida como o número de diferentes formas nas quais as partículas microscópicas podem estar distribuídas entre os “estados” a elas acessíveis, ou seja, o número de microestados que gera o macro estado observado. Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), essa grandeza é calculada como mostra a Equação (3.89).

$$\Omega_i = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} \quad (3.89)$$

onde N é o número total de partículas e n_1, n_2, \dots, n_k representam o número de partículas nos “estados” 1, 2, ..., k .

O termo “estado” significa as condições das partículas microscópicas e as aspas distingue a ideia de estado do significado usualmente adotado na termodinâmica, como o utilizado em um sistema macroscópico.

Voltando ao sistema representado pela Figura 4, há somente dois “estados”, representando a localização em uma metade ou na outra metade. O número total de partículas

é N_A , inicialmente todas as partículas estão num único “estado”, ou seja, $n_1 = N_A$ e $n_2 = 0$. A partir da Equação (3.89), tem-se,

$$\Omega_1 = \frac{N_A!}{(N_A!) \cdot (0!)} = 1 \quad (3.90)$$

Esse resultado confirma que, inicialmente, as moléculas podem ser distribuídas entre dois “estados” acessíveis de uma única forma. Ou seja, elas estão todas em um dado “estado”, todas em somente uma metade do vaso.

Após o processo de expansão, condição final, admite-se que a distribuição das moléculas entre os vasos é uniforme, isto é, $n_1 = n_2 = N_A/2$. Consequentemente, a partir da Equação (3.89), tem-se,

$$\Omega_2 = \frac{N_A!}{\left(\frac{N_A!}{2}\right)^2} \quad (3.91)$$

A Equação (3.91) fornece um número muito grande para Ω_2 , indicando que as moléculas podem ser uniformemente distribuídas entre dois “estados” de diversas maneiras possíveis. Outros valores para Ω_2 são possíveis, cada um deles está associado a uma distribuição não-uniforme das moléculas entre as duas metades do vaso. A razão entre um valor particular de Ω_2 e a soma de todos os valores possíveis é a probabilidade dessa distribuição de partículas.

A conexão estabelecida por Boltzmann entre a entropia (S) e Ω , é expressa pela Equação (3.77). A constante de Boltzmann (k_B) é igual a R/N_A . Substituindo as Equações (3.90) e (3.91), na Equação (3.77), a diferença de entropia entre os estados 1 e 2, final e inicial, é calculada como mostra a Equação (3.92).

$$S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \cdot \left[\ln N_A! - 2 \cdot \ln \left(\frac{N_A!}{2} \right) \right] \quad (3.92)$$

Como $N_A!$ é um número muito grande, a fórmula de Stirling, Equação (3.82), pode ser utilizada para realizar uma aproximação. Consequentemente, a Equação (3.92) pode ser reescrita como mostra a Equação (3.93).

$$S_2 - S_1 = \frac{R}{N_A} \cdot (N_A \cdot \ln 2) \quad \therefore \quad \Delta S = R \cdot \ln 2 \quad (3.93)$$

Esse valor para a variação da entropia do processo de expansão calculado pela Equação (3.77), é o mesmo fornecido pela Equação (3.87), obtida a partir das leis da termodinâmica. Portanto, consegue-se relacionar de maneira simples e direta a termodinâmica clássica com a teoria de Boltzmann e, conseqüentemente, relacionar ordem e desordem de um sistema com o cálculo da entropia.

3.3 A ENTROPIA NA TEORIA DA INFORMAÇÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os conceitos da entropia sob a ótica da teoria da informação, fundamentando-se, principalmente, nas ideias desenvolvidas por Claude Shannon (1948; 1956). Percorre-se os conceitos básicos observando as principais diferenças com o conceito físico-termodinâmico da entropia, até o surgimento da divergência de Kullback-Leibler (ou similaridade), a qual é utilizada para interpretar matematicamente o índice de desempenho entrópico que será tratado no capítulo quatro.

Claude Elwood Shannon (1948), foi um pioneiro ao considerar a comunicação como um problema matemático rigorosamente embasado na estatística, criando assim um ramo da teoria da probabilidade e da estatística chamado de teoria da informação. Apesar de ser originalmente desenvolvida para informações perdidas na compreensão e transmissão de mensagens com ruídos em um canal de comunicação, sua aplicabilidade se expandiu para outros domínios da engenharia, informática, estatística e economia.

Entretanto, sua similaridade com o conceito físico de entropia e seu uso em áreas distintas das quais foram originalmente pensadas, pode ocasionar alguns equívocos teóricos e metodológicos. Somando-se a isso, existe uma vasta escassez literária.

A teoria da informação é um ramo da teoria matemática da probabilidade e da estatística, como tal, suas formulações abstratas são aplicáveis a qualquer sistema de observações probabilísticas. Conseqüentemente, encontra-se a teoria da informação aplicada em uma grande variedade de áreas. Ela desempenha um papel importante na teoria da comunicação moderna, a qual formula um sistema de comunicação como um processo estocástico.

Na área do reconhecimento de padrões, o interesse se volta para a teoria da informação devido a sua enorme capacidade de identificação das variáveis relevantes e da sua utilização em métodos classificatórios. Isso se dá, a princípio, por meio do conceito denominado por entropia (SHANNON, 1948). Nesse contexto, a entropia funciona como uma medida de incerteza de variáveis aleatórias isoladas ou combinadas.

Tuller (1950), observa que a teoria estatística das comunicações é frequentemente chamada de teoria da informação. Rothstein (1951), definiu a teoria da informação como “matemática abstrata que lida com conjuntos mensuráveis, com escolhas alternativas de natureza não especificada”. Pierce (1956), considera sinônimos a teoria da comunicação e a teoria da informação. Gilbert (1958) diz que, “a informação será medida de tempo ou custo de um tipo que é de uso particular para o pesquisador em seu papel de projetista de um experimento”. A natureza matemática e estatística essencial da teoria da informação tem sido enfatizada por três grandes pesquisadores, em grande parte responsáveis pelo seu desenvolvimento, Fisher (1956), Shannon (1948) e Winer (1956).

3.3.1 A entropia de Shannon

Shannon (1948), introduziu o conceito de entropia da informação em seu artigo “*A mathematical theory of communication*”, enquanto pesquisava uma maneira eficiente para enviar mensagens sem perder nenhuma informação, a partir de um esquema genérico do envio de mensagens como mostra Figura 5.

Figura 5 – Esquema genérico do envio de uma mensagem.



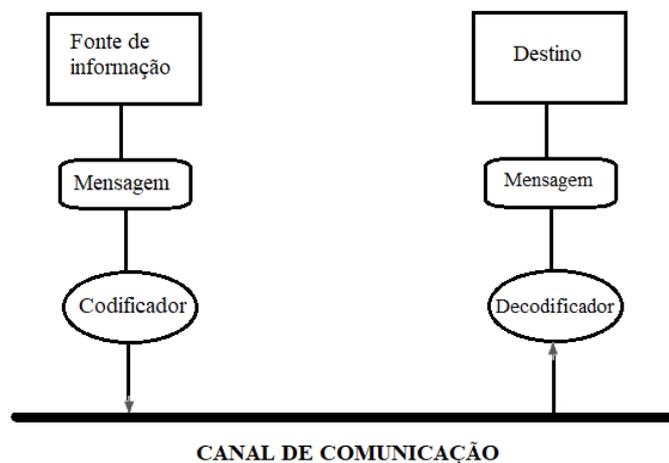
Fonte: Própria.

Shannon (1948), mediu essa eficiência em termos de tamanho médio de mensagem, ao refletir em como codificar uma mensagem original na menor estrutura de dados possível,

exigindo-se que não houvesse perda de informação. Como tal, o decodificador no destino final deveria ser capaz de reestruturar a mensagem original sem perdas, como sugere a Figura 6.

Shannon (1948), definiu a entropia como o menor tamanho médio possível de codificação sem perdas das mensagens enviadas da origem para o destino. Ele mostrou como calcular a entropia, a qual é de grande utilidade para saber como fazer o uso eficiente de um canal de comunicação. A seguir, alguns tópicos serão abordados para compreender o significado de enviar mensagens de forma eficiente e sem perdas, ou seja, compreender o significado da entropia da informação.

Figura 6 – Esquema ilustrativo de um canal de comunicação.

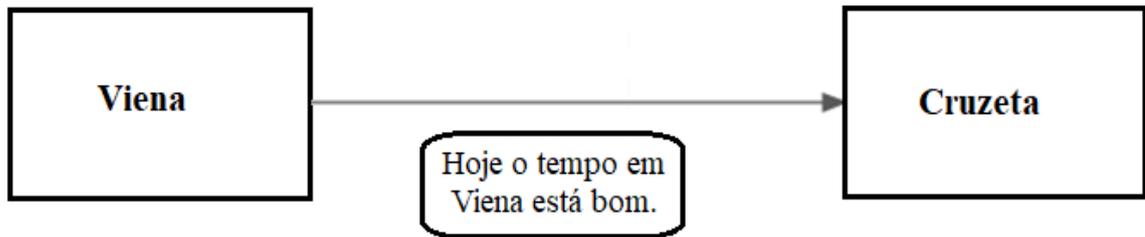


Fonte: Própria.

3.3.1.1 Realizando uma codificação eficiente sem perdas

Supõe-se que uma mensagem deve ser enviada de Viena, capital da Áustria, para Cruzeta, uma longínqua cidade da região do Seridó no Rio Grande do Norte – Brasil, referente ao clima de hoje de Viena como mostra a Figura 7.

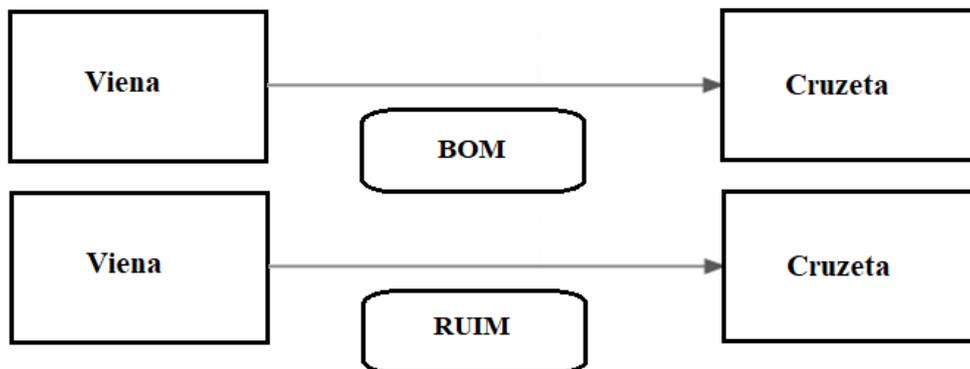
Figura 7 - Mensagem sobre o clima de Viena enviado para Cruzeta.



Fonte: Própria.

Nesse cenário, o remetente em Viena e o receptor em Cruzeta sabem que só estão comunicando as condições climáticas de hoje em Viena, portanto, não é necessário enviar as palavras “hoje”, “Viena” e “tempo”. Consequentemente, necessita-se comunicar apenas “bom” ou “ruim”, como exemplifica a Figura 8.

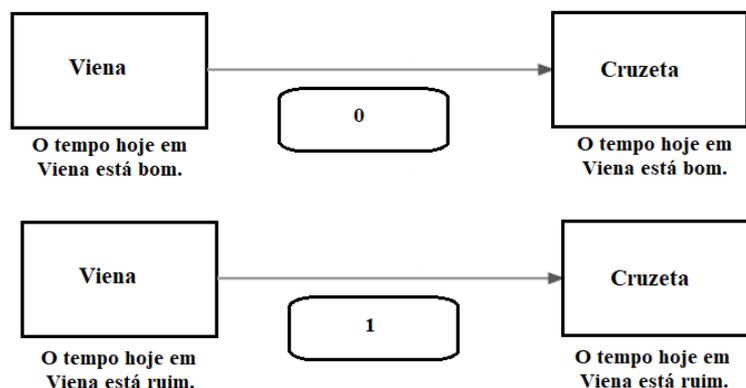
Figura 8 - Mensagem sobre o clima de Viena enviada para Cruzeta de maneira resumida.



Fonte: Própria.

Observa-se que a mensagem enviada na Figura 8 é bem mais curta do que a mensagem enviada na Figura 7. Entretanto, é possível diminuí-la, isto é, nota-se que só é necessário dizer “sim” ou “não” que pode ser representado por um binário. Sendo requerido, precisamente, 1 byte (dígito binário - bit) para codificar as mensagens acima. Logo, utilizando-se 0 para “bom” e 1 para “ruim”, a mensagem pode ser codificada como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Mensagem enviada sobre o clima de Viena para Cruzeta através da utilização de um número binário.

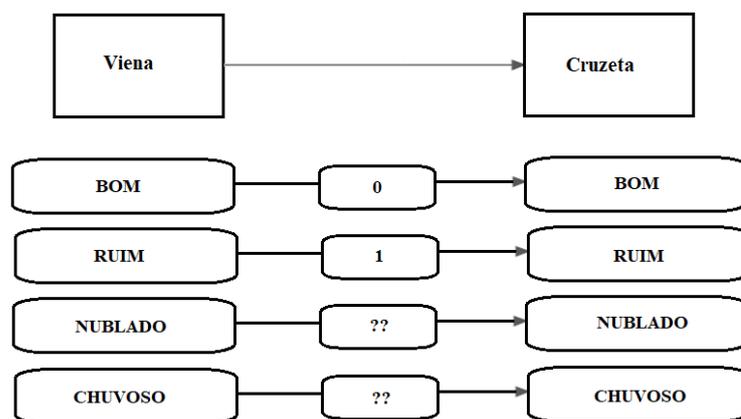


Fonte: Própria.

O envio representado pela Figura 9 é considerado sem perdas, pois, pode-se codificar e decodificar a mensagem sem perder nenhuma informação uma vez que só temos dois tipos de mensagens possíveis “bom” ou “ruim”.

Entretanto, caso seja necessário comunicar que o clima está “nublado” ou “chuvoso”, a codificação de 1 bit não poderá cobrir todos os casos, como mostra a Figura 10.

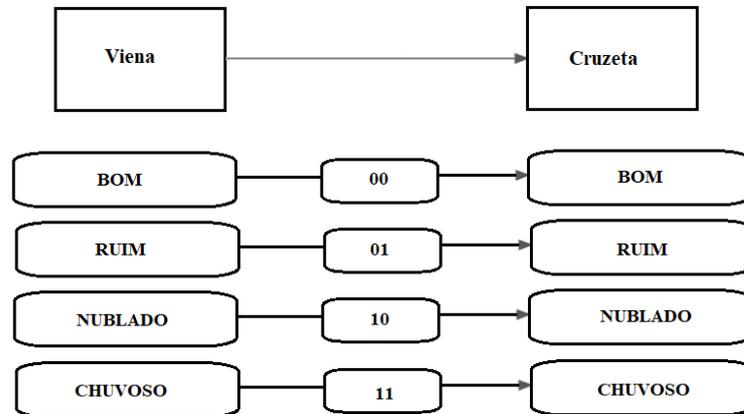
Figura 10 - Envio de mensagem sobre o clima de Viena para Cruzeta impossível de ser realizado ao considerar apenas 1 bit.



Fonte: Própria.

No entanto, a utilização de 2 bits, como mostra a Figura 11, é suficiente para codificar a mensagem.

Figura 11 - Envio da mensagem sobre o clima de Viena para Cruzeta agora possível após aumentar o número de bits.

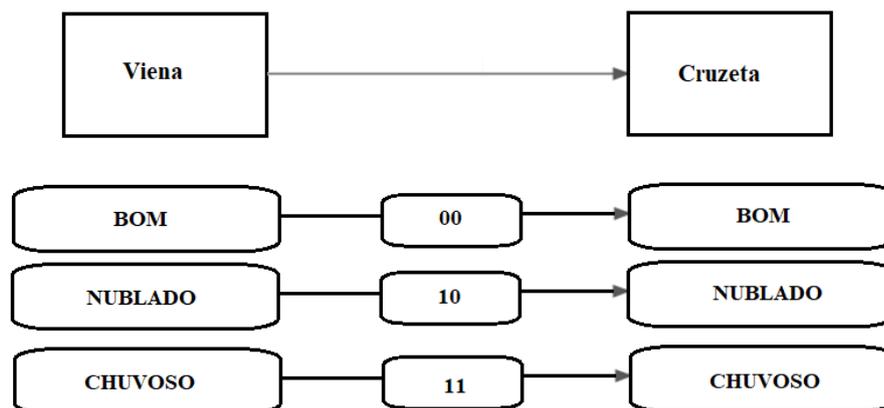


Fonte: Própria.

Agora é possível expressar todos os casos utilizando-se apenas 2 bits para codificar e enviar as mensagens. Porém, há algo de errado nessa codificação. Semanticamente, “nublado” e “chuvoso” são ambas condições climáticas “ruim”. Logo, a condição “ruim” é redundante. Sendo assim, remove-se a mensagem “ruim” como mostra a Figura 12.

Na codificação representada pela Figura 12, o primeiro bit significa “bom” ou “ruim”, e o segundo bit “nublado” ou “chuvoso”.

Figura 12 - Codificação do envio de mensagem sobre o clima de Viena para Cruzeta com retirada da redundância.

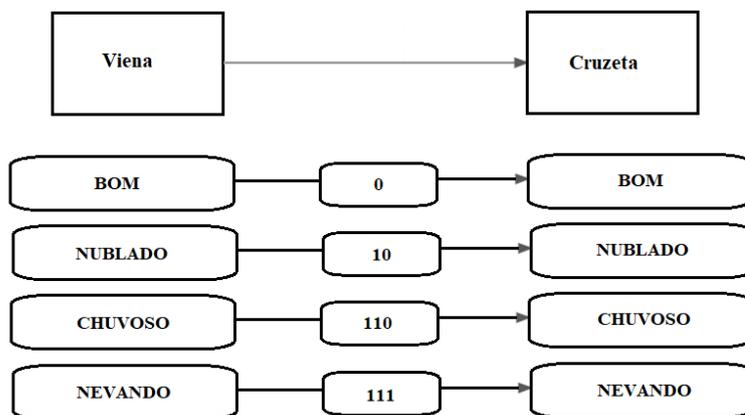


Fonte: Própria.

Porém, ainda há um problema referente ao envio e codificação de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta. Pode nevar em Viena e não é possível comunicar essa condição

com a codificação mostrada pela Figura 12. Para solucionar essa questão, um terceiro bit é utilizado representando as condições “chuvoso” e “nevando”, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Adicionando um terceiro bit para realizar a codificação do envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta.



Fonte: Própria.

Da Figura 12 para a Figura 13, mudou-se a condição “chuvoso” de 11 para 110 e foi adicionado “nevando” como 111, porque 110 é distintamente diferente de 111, mas 11 é ambíguo quando múltiplas codificações são enviadas uma após a outra. Por exemplo, utilizando-se 11 para “chuvoso” e 111 para “nevando”, um valor de 5 bits (11111) pode significar: “chuvoso, nevando” ou “nevando, chuvoso”. Por causa disso, utiliza-se 110 para “chuvoso”, conseqüentemente, ao enviar 10111, tem-se: “nublado, nevando”; e 11110 significa: “nevando, nublado”. Não há ambigüidade.

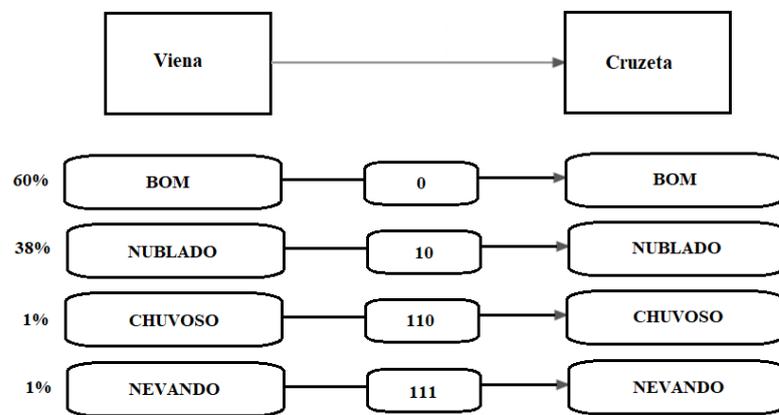
Então, a codificação agora utiliza o primeiro bit para “bom” ou “ruim”, o segundo bit para “nublado” ou “outros” e o terceiro bit para “chuvoso” ou “nevando”. Por exemplo, 010110111 significa, “bom, nublado, chuvoso, nevando”, enquanto 110010111 significa, “Chuvoso, bom, nublado, nevando”. Observando-se, mais uma vez, a ausência de ambigüidade, sendo considerada uma codificação sem perdas e eficiente.

Na próxima seção será determinado o cálculo do tamanho médio de codificação ao utilizar a codificação eficiente e sem perdas da Figura 13.

3.3.1.2 Determinando o cálculo do tamanho médio de codificação

Supõe-se que Viena esteja enviando mensagens meteorológicas para Cruzeta frequentemente (digamos a cada hora), utilizando-se a codificação eficiente e sem perdas da Figura 13. Assim, pode-se acumular dados do relatório meteorológico para determinar a distribuição de probabilidade dos tipos de mensagens enviadas de Viena para Cruzeta. A Figura 14 apresenta a distribuição de probabilidade das mensagens enviadas de Viena para Cruzeta.

Figura 14 - Distribuição de probabilidade dos dados do relatório meteorológico enviado de Viena para Cruzeta.



Fonte: Própria.

Embora uma distribuição de probabilidade constitua uma descrição completa de uma variável aleatória, em geral é interessante procurar um conjunto de números simples que ressaltam as características dominantes da variável (SOONG, 1986). Um dos momentos mais importantes de uma variável aleatória é o primeiro momento, o qual apresenta o valor médio da variável. De acordo com Soong (1986), para o caso discreto, a média μ , pode ser calculada como mostra a Equação (3.94).

$$\mu = \sum_i g(x_i) \cdot p_x(x_i) \quad (3.94)$$

onde $g(x_i)$ é uma função com valores reais de uma variável aleatória X e $p_x(x_i)$ é uma função de massa de probabilidade (fmp) da variável aleatória X .

Para o caso de uma variável aleatória contínua, onde f_x é a função densidade de probabilidade (fdp), a média μ é calculada como mostra a Equação (3.95).

$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \cdot f_x(x) \quad (3.95)$$

Assim, pode-se calcular o número de bits necessários para enviar mensagens de Viena para Cruzeta, utilizando-se a Equação (3.94) a partir das informações contidas na Figura 14. Isto é, o tamanho médio de bits utilizados para enviar as mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta é calculado como mostra a Equação (3.96).

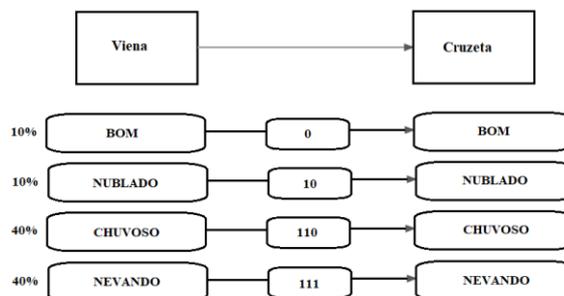
$$\text{Tamanho Médio de bits} = 0,6 \cdot 1 \text{ bit} + 0,38 \cdot 2 \text{ bits} + 0,01 \cdot 3 \text{ bit} + 0,01 \cdot 3 \text{ bit} \quad (3.96)$$

$$\text{Tamanho Médio de bits} = 1,42 \text{ bits}$$

Consequentemente, a codificação apresentada na Figura 14 juntamente com a distribuição de probabilidades observada, utiliza 1,42 bits em média por mensagem. A partir da Equação (3.96), observa-se que o número médio de bits depende da distribuição de probabilidade e da codificação da mensagem (isto é, de quantos bits é utilizado para cada tipo de mensagem).

Por exemplo, caso se tenha uma distribuição de probabilidades diferente daquela apresentada na Figura 14, onde “chuvoso” e “nevando” estão mais presentes, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta com uma maior presença de "chuvoso " e "nevando".



Fonte: Própria.

Nesse caso, o tamanho médio de codificação (TMC) calculado a partir da Equação (3.94) é dado como mostra a Equação (3.97).

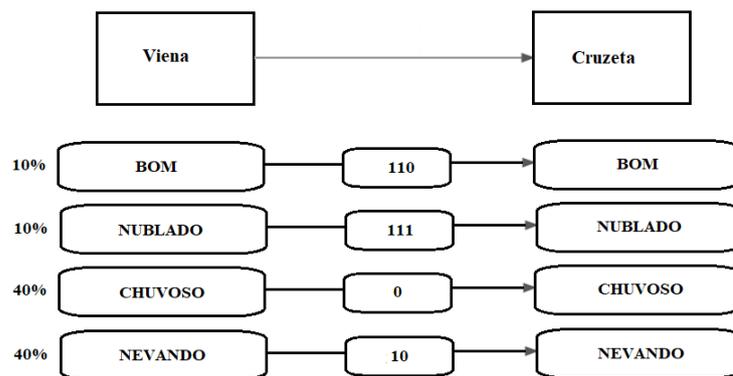
$$TMC = 0,1 \cdot 1 \text{ bit} + 0,1 \cdot 2 \text{ bits} + 0,4 \cdot 3 \text{ bit} + 0,4 \cdot 3 \text{ bit} \quad (3.97)$$

$$TMC = 2,7 \text{ bits}$$

Logo, necessita-se de 2,7 bits, em média, para enviar as mensagens codificadas de acordo com a Figura 15.

Pode-se reduzir o TMC alterando a codificação, isto é, utilizando-se menos bits para os casos com maior probabilidade de ocorrência. Assim, colocando-se menos bits para as mensagens “chuvoso” e “nevando, como mostra a Figura 16.

Figura 16 - Distribuição de probabilidade dos dados do relatório meteorológico enviado de Viena para Cruzeta com alteração da codificação, associando um menor número de bits para as mensagens mais frequentes.



Fonte: Própria.

Tem-se um TMC calculado como mostra a Equação (3.98).

$$TMC = 0,1 \cdot 3 \text{ bit} + 0,1 \cdot 3 \text{ bits} + 0,4 \cdot 1 \text{ bit} + 0,4 \cdot 2 \text{ bit} \quad (3.98)$$

$$TMC = 1,8 \text{ bits}$$

A codificação expressa na Figura 16, requer, em média, 1,8 bits. O qual é um tamanho menor do que o requerido pela codificação realizada na Figura 15. Embora essa nova

configuração produza um TMC menor, perde-se o agradável significado semântico que tinha no esquema de codificação original. Entretanto, a codificação continua eficiente e sem perdas.

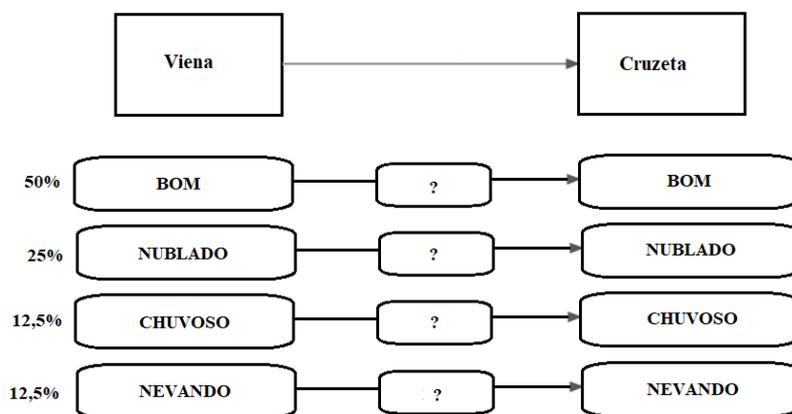
Agora já se sabe como determinar o TMC, porém, é necessário conhecer se a codificação realizada é aquela que atinge o menor TMC. Essa abordagem será realizada na próxima seção.

3.3.1.3 Determinando o menor tamanho médio de codificação

Supõe-se que se tem a seguinte distribuição de probabilidades como mostra a Figura 17. Algumas questões devem ser realizadas:

1. Como calcular o TMC sem perdas para cada tipo de mensagem?
2. Qual é o TMC mínimo?
3. Quantos bits se deve utilizar para codificar esses dados?

Figura 17 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta sem codificação.

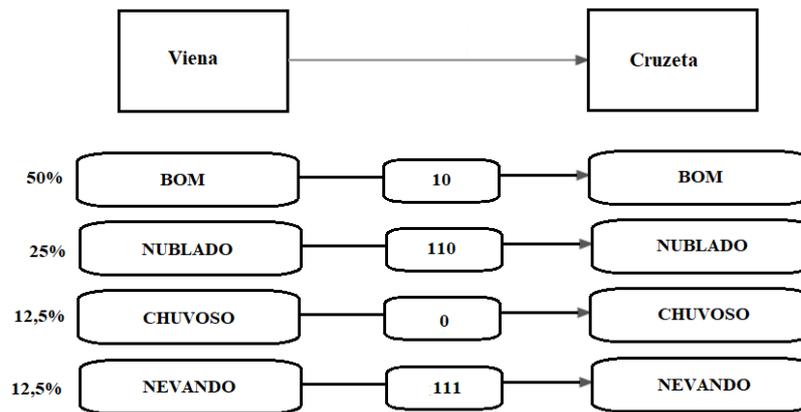


Fonte: Própria.

Para responder essas questões, supõe-se que será utilizado 1 bit para codificar “chuvoso”, o qual será representado por 0. Nesse caso, tem-se que utilizar pelo menos 2 bits para os outros tipos de mensagens para tornar a codificação completa e não-ambígua. Entretanto, essa abordagem para a codificação não é a ideal, uma vez que tipos de mensagens como “bom” e “nublado”, ocorrem com maior frequência.

Assim, deve-se reservar a codificação de 1 bit para as condições “bom” e “nublado”, para que eles tornem o TMC menor. Para compreender melhor esse raciocínio, será utilizado 1 bit para codificar “chuvoso” como mostra a Figura 18.

Figura 18 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta, considerando 1 bit para “chuvoso”.



Fonte: Própria.

O TMC para a codificação apresentada pela Figura 18 é calculada como mostra a Equação (3.99).

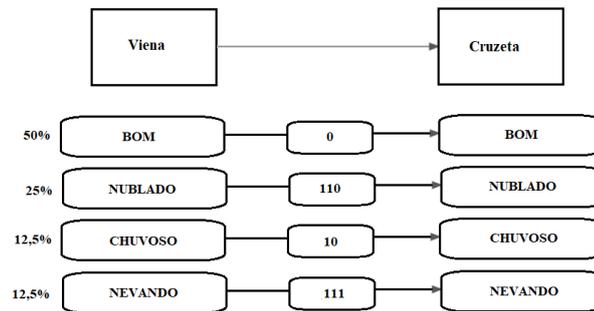
$$TMC = 0,5 \cdot 2 \text{ bit} + 0,25 \cdot 3 \text{ bits} + 0,125 \cdot 1 \text{ bit} + 0,125 \cdot 3 \text{ bit} \quad (3.99)$$

$$TMC = 2,25 \text{ bits}$$

A codificação dada pela Figura 18 requer, em média, 2,25 bits.

Agora, para observar o impacto da codificação no TMC, será considerado 2 bits para “chuvoso”, trocando as codificações entre “chuvoso” e “bom” como mostra a Figura 19.

Figura 19 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta, trocando a codificação entre "chuvoso" e bom".



Fonte: Própria.

O TMC para a codificação mostrada na Figura 19 é calculado como mostra a Equação (3.100).

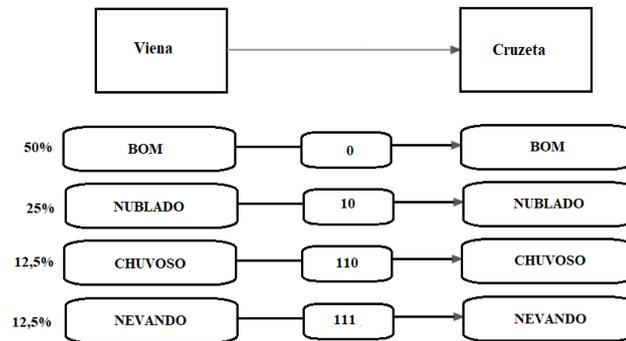
$$TMC = 0,5 \cdot 1bit + 0,25 \cdot 3bits + 0,125 \cdot 2bit + 0,125 \cdot 3bit \quad (3.100)$$

$$TMC = 1,875 bits$$

Logo, a codificação dada pela Figura 19 requer, em média, 1,875 bits. Entretanto, a codificação apresentada na Figura 19 apresenta o mesmo problema observado na codificação representada pela Figura 18, porque está sendo utilizado mais bits para tipos de mensagens com maior frequência, como por exemplo, 3 bits para “nublado”.

Na verdade, para a distribuição de probabilidade observada nas Figuras 17, 18 e 19, utilizando-se 1 bit para “bom”, 2 bits para “nublado” e 3 bits para “chuvoso” e “nevando”, como mostra a Figura 20, obtém-se o TMC mínimo, como mostra a Equação (3.101).

Figura 20 - Distribuição de probabilidade dos dados referente ao envio de mensagens sobre o clima de Viena para Cruzeta com codificação que apresenta o TMC mínimo.



Fonte: Própria.

$$TMC_{\text{mínimo}} = 0,5 \cdot 1\text{bit} + 0,25 \cdot 2\text{bits} + 0,125 \cdot 3\text{bit} + 0,125 \cdot 3\text{bit} \quad (3.101)$$

$$TMC_{\text{mínimo}} = 1,75\text{bits}$$

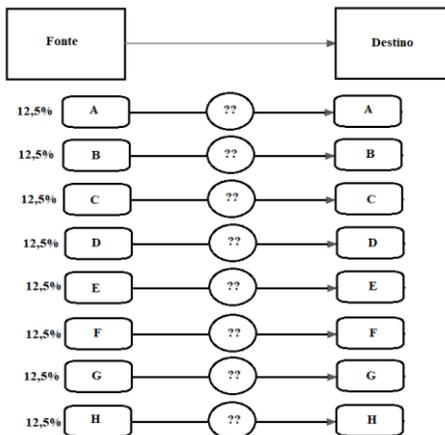
Nesta seção, determinou-se o TMC mínimo para uma dada distribuição de probabilidade dos dados, entretanto esse processo envolveu uma técnica de tentativa e erro desgastante.

Dada uma distribuição de probabilidade, existe uma maneira fácil de calcular o TMC mínimo sem perdas das mensagens enviadas da origem para o destino, essa formulação é conhecida como entropia da informação (SHANNON, 1948).

3.3.1.4 Cálculo da entropia de Shannon

Supõe-se que existe oito tipos de mensagens, cada uma com probabilidade $P_x(x_i) = 1/N$ (isto é, $P_x(x_i) = 0.125$), como mostra Figura 21. Necessita-se determinar o número mínimo de bits para codificar essas mensagens sem qualquer ambiguidade.

Figura 21 - Distribuição de probabilidade de 8 tipos de mensagens normalmente distribuídas.

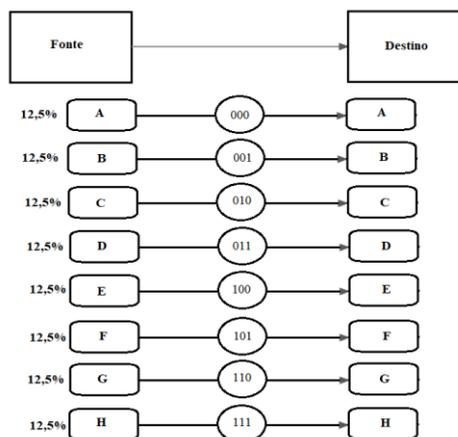


Fonte: Própria.

Tem-se que 1 bit pode codificar dois valores (0 e 1), adicionando outro bit a capacidade de codificação é dobrada, ou seja, para 2 bits quatro valores podem ser codificados (por exemplo: 00, 01, 10 e 11). Consequentemente, para codificar oito valores são necessários 3 bits (por exemplo: 000, 001, 010, 011, 100, 101, 110 e 111).

Portanto, para codificar oito valores são necessários a utilização de 3 bits como mostra a Figura 22. Não é possível reduzir nenhum bit, fazendo-se isso causará ambiguidade. Além disso, não é preciso mais do que 3 bits para codificar 8 valores diferentes.

Figura 22 - Distribuição de probabilidade de oito tipos de mensagens codificadas por 3 bits.



Fonte: Própria.

De acordo com Shannon (1948), quando se necessita codificar N valores expressos em bits, o número de bits, N_B , será determinado como mostra a Equação (3.102).

$$2^{N_B} = N \quad (3.102)$$

Aplicando-se logaritmo na base 2 na Equação (3.102) e reorganizando os termos, o número de bits necessários, N_B , para codificar N valores distintos é dado como mostra a Equação (3.103).

$$N_B = \log_2 N \quad (3.103)$$

N_B expresso na Equação (3.103), representa o número mínimo de bits necessários para codificar N valores distintos. Por exemplo, para $N = 8$, o número de bits necessários é calculado como mostra a Equação (3.104).

$$N_B = \log_2 8 \therefore N_B = 3 \text{ bits} \quad (3.104)$$

Em outras palavras, se um tipo de mensagem ocorre 1 de N vezes, Equação (3.103) fornecerá o número mínimo de bits necessários para a sua codificação sem ambiguidade. Como $P_x(x_i) = 1/N$ é a probabilidade da ocorrência da mensagem i , pode-se expressar a Equação (3.103) da seguinte maneira como mostra a Equação (3.105).

$$\log_2 N = -\log_2 \frac{1}{N} \therefore \log_2 N = -\log_2 P_x(x_i) \quad (3.105)$$

Combinando o conhecimento expresso pela Equação (3.105) (isto é, $-\log P_x(x_i)$ como sendo o número mínimo de bits necessários para codificar N valores distintos), com o cálculo do TMC, Equação (3.94). O TMC mínimo (em bits), o qual é denominado de entropia de Shannon, é calculado como mostra a Equação (3.106).

$$\begin{aligned}
 H(P) &= \sum_{i=1}^n (\text{probabilidade de } i) \times (\text{número mínimo de bits}) \\
 &= \sum_{i=1}^n P_x(x_i) \cdot [-\log P_x(x_i)]
 \end{aligned} \tag{3.106}$$

$$H(P) = -\sum_{i=1}^n P_x(x_i) \cdot \log P_x(x_i)$$

onde $P_x(x_i)$ é a probabilidade de ocorrência da i -ésima mensagem e $H(P)$ é a entropia de Shannon.

Necessita-se refletir sobre a simplicidade e beleza da Equação (3.106). Não há mágica, calcula-se apenas o tamanho médio de codificação (TMC), utilizando-se o número mínimo de bits necessários para codificar N valores, resultando no TMC mínimo, simplesmente definida como entropia de Shannon.

Utilizando-se o exemplo dado na seção 3.3.1.3, sobre os dados do cenário climático como mostra a Figura 17, a solidificação e compreensão da entropia da Shannon é realizada como mostra a Equação (3.107).

$$\begin{aligned}
 H(P) &= - \left[\begin{array}{l} P_{bom} \cdot \log P_{bom} + P_{nublado} \cdot \log P_{nublado} \\ + P_{chuvoso} \cdot \log P_{chuvoso} + P_{nevando} \cdot \log P_{nevando} \end{array} \right] \\
 &= - \left[\begin{array}{l} 0,5 \cdot \log 0,5 + 0,25 \cdot \log 0,25 \\ + 0,125 \cdot \log 0,125 + 0,125 \cdot \log 0,125 \end{array} \right]
 \end{aligned} \tag{3.107}$$

$$H(P) = 1,75 \text{ bits}$$

Portanto, a entropia definida por Shannon (1948), como mostra a Equação (3.106), representa o tamanho médio de codificação mínimo sem perdas das mensagens enviadas da origem para o destino.

3.3.2 Analogias sobre a entropia

Há muitas analogias utilizadas para o termo entropia, dentre elas: desordem, incerteza, surpresa, imprevisibilidade, quantidade de informação e assim por diante. Na abordagem

desenvolvida por Shannon (1948), mostrada de maneira simples na seção (3.3.1), se a entropia é alta (isto é, o TMC mínimo é alto), isso significa que se tem muitos tipos de mensagens com pequenas probabilidades. Logo, toda vez que uma mensagem nova chegar, espera-se um tipo diferente daquela que veio anteriormente. Essa característica pode ser associada a uma incerteza, desordem ou imprevisibilidade.

Quando uma mensagem com baixa probabilidade ocorre, parece uma surpresa, pois, em média, espera-se que outros tipos de mensagens com maior probabilidade ocorram. Além disso, um tipo de mensagem com baixa probabilidade tem mais informações do que mensagens com alta probabilidade, pois ela elimina muitas outras probabilidades e nos informa um conteúdo mais específico.

Se a entropia for alta, o TMC mínimo é considerável, significa que cada mensagem tende a ter mais informações. Novamente, é por essa razão que a alta entropia está associada a desordem, incerteza, surpresa, imprevisibilidade e etc. Por outro lado, entropia baixa significa que na maioria das vezes se está recebendo informações mais específicas, o que significa menor desordem, menor incerteza, menor surpresa, mais previsibilidade e menos quantidade de informação.

Originalmente, Shannon não chamou a Equação (3.106) de entropia, mas de “informação faltante”. A sugestão de chamá-la de entropia foi dada por John Von Neumann, o qual lhe disse: “em primeiro lugar, um desenvolvimento matemático muito próximo já existe na mecânica estatística de Boltzmann e, em segundo lugar, ninguém entende muito bem o que é entropia, então, em qualquer discussão, você estará sempre em posição de vantagem” (AVERY, 2003).

A nível multidisciplinar e de um ponto de vista matemático-estatístico, algumas conexões podem ser feitas entre as propriedades da entropia. A primeira, é a clara semelhança das expressões e das consequências matemáticas derivadas disso, como suas propriedades.

Ambas também estão relacionadas com o grau de organização de um sistema, com a entropia sendo máxima quando a desordem é máxima e uma diminuição da entropia implicando numa maior organização do sistema sob análise. É através dessa conexão que surge o índice de desempenho entrópico, o qual segue o caminho inverso daquele sugerido por John Von Neumann, isto é, utiliza-se conhecimentos da entropia aplicada a teoria da informação, especificadamente, do reconhecimento de padrões, na termodinâmica da engenharia das reações químicas.

3.3.3 Entropia cruzada

Como verificado na seção (3.3.1), Shannon (1948) definiu a entropia para calcular o TMC mínimo no envio de mensagens, pois o autor buscava uma maneira eficiente de enviar mensagens sem perder nenhuma informação. Para uma dada distribuição de probabilidade, $P_x(x_i)$, a entropia de Shannon, para o caso discreto, é calculada como mostra a Equação (3.106).

Para variáveis contínuas, fundamentando-se nos princípios probabilísticos abordados por Soong (1986), a entropia pode ser escrita utilizando a fórmula integral como mostra a Equação (3.108).

$$H(P) = - \int_{-\infty}^{\infty} P_x(x) \cdot \log P_x(x) \cdot dx \quad (3.108)$$

onde x é a variável aleatória contínua e $P_x(x)$ é sua função densidade de probabilidade (fdp).

Para variáveis discretas ou contínuas, Equações (3.106) e (3.108), calcula-se a esperança, ou seja, a média do logaritmo negativo da probabilidade que representa o TMC mínimo teórico da informação do evento x .

De acordo com a teoria probabilística expressa por Soong (1986), a fórmula da entropia dada pelas Equações (3.106) e (3.108), podem ser reescritas no formato de esperança como mostra a Equação (3.109).

$$H(P) = E_{x \sim P} [-\log P_x(x)] \quad (3.109)$$

onde $x \sim P$ significa que a esperança está sendo calculada a partir da distribuição de probabilidade $P_x(x)$.

Desde que seja conhecido a distribuição de probabilidade de quaisquer dados, pode-se calcular a entropia facilmente. Caso não seja conhecido a distribuição de probabilidade, não é possível calcular a entropia. Sendo, portanto, necessário estimar a distribuição de probabilidade e, conseqüentemente, a entropia.

O significado de estimar a entropia e quão precisa é essa estimativa resulta, naturalmente, na definição de entropia cruzada como será visto na próxima seção.

3.3.3.1 Estimando a entropia

Supõe-se que as mensagens sobre o clima de Viena estão sendo relatadas para Cruzeta e deseja-se codificá-las no menor tamanho médio possível. Entretanto, não se conhece a distribuição de probabilidade dos dados. Por questões didáticas, supõe-se que é possível encontrar a distribuição de probabilidade depois de observar o clima de Viena por algum tempo.

Como inicialmente não se conhece a distribuição de probabilidade sobre o clima de Viena, estima-se que seja $Q_x(x)$, por exemplo, para calcular o TMC necessário para transmitir o boletim meteorológico de Viena para Cruzeta.

Utilizando-se a distribuição de probabilidade $Q_x(x)$, a entropia estimada é calculada como mostra a Equação (3.110).

$$\text{Entropia estimada} = E_{x \sim Q}[-\log Q(x)] \quad (3.110)$$

Se $Q_x(x)$ for igual a distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$, a estimativa representada pela Equação (3.110) fornece o TMC mínimo, igualando-se à Equação (3.109).

No entanto, existem dois tipos de incertezas envolvidas na fórmula da entropia estimada, Equação (3.110). O primeiro, tal como o indicado por $x \sim Q$ é a utilização da distribuição de probabilidade estimada, $Q_x(x)$, para calcular a esperança que seria diferente da distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$. O segundo é a estimativa do número mínimo de bits, $-\log Q_x(x)$, calculando-se com base na distribuição de probabilidade estimada, $Q_x(x)$. Por esses motivos, a estimativa não será exata.

Como a distribuição de probabilidade estimada, $Q_x(x)$, afeta tanto a estimativa da esperança quanto a estimativa do número mínimo de bits para a codificação, a entropia estimada pode ser muito errada. Alternativamente, pode estar próxima da entropia real por coincidência, então, comparar a entropia real com a entropia estimada pode não significar nada.

Como discutido por Shannon (1948), a principal preocupação no envio de mensagens é tornar o tamanho médio de codificação (TMC) o menor possível, logo, deseja-se comparar o TMC real com o TMC mínimo teórico baseado no cálculo da entropia.

Caso se conheça a distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$, após a observação do clima de Viena por um certo período de tempo, pode-se então calcular o TMC mínimo utilizando a distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$, a partir da Equação (3.109) e o TMC estimado baseado

em $[-\log Q_x(x)]$, o qual foi utilizado durante o início do envio de mensagens do relatório climático.

Esse último cálculo é chamando de entropia cruzada entre as distribuições de probabilidades $P_x(x)$ e $Q_x(x)$, sendo determinado como mostra a Equação (3.111).

$$H(P, Q) = E_{x \sim P} [-\log Q_x(x)] \quad (3.111)$$

Utilizando-se a entropia cruzada $H(P, Q)$ e a entropia $H(P)$, Equações (3.111) e (3.109), respectivamente, compara-se a codificação estimada utilizada para o envio de mensagens com a codificação mínima teórica.

3.3.3.2 Entropia cruzada \geq entropia

Para o caso discreto, a entropia cruzada, $H(P, Q)$, é dada como mostra a Equação (3.112).

$$H(P, Q) = -\sum_{i=1}^n P_x(x_i) \cdot \log Q_x(x_i) \quad (3.112)$$

$H(P, Q)$ significa que está se calculando a esperança utilizando a distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$, e o número mínimo de bits para codificação, utilizando-se a distribuição de probabilidade estimada, $Q_x(x)$. Consequentemente, $H(P, Q)$ e $H(Q, P)$ não são necessária iguais, exceto quando $Q_x(x) = P_x(x)$, caso em que a entropia cruzada, $H(P, Q)$, torna-se a entropia, $H(P)$.

Esse é um ponto sutil, porém essencial. Para o cálculo da esperança, deve-se utilizar a distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$. Para o número de bits utilizados na codificação, deve-se utilizar a distribuição de probabilidade estimada, $Q_x(x)$. Consequentemente, como a entropia, $H(P)$, apresenta o TMC mínimo, a entropia cruzada, $H(P, Q)$, é sempre maior ou igual à entropia, $H(P)$, porém nunca menor (ou seja, entropia cruzada \geq entropia).

Em outras palavras, caso a estimativa de codificação seja perfeita, $Q_x(x) = P_x(x)$, tem-se, portanto, $H(P, Q) = H(P)$. Caso contrário, $Q_x(x) \neq P_x(x)$, $H(P, Q) > H(P)$, como mostra a Equação (3.113).

$$H(P,Q) \geq H(P) \tag{3.113}$$

Na próxima seção será abordado maneiras de como utilizar a entropia cruzada, $H(P,Q)$, como função de perda de classificação.

3.3.3.3 Entropia cruzada como função de perda

Imagina-se que exista um conjunto de dados contendo a imagem de cinco animais diferentes como mostra a Figura 23.

Figura 23 - Conjunto de dados contendo cinco imagens de animais diferentes.



Fonte: Própria.

Cada imagem é rotulada com o animal correspondente, utilizando-se uma codificação quente (“*one-hot encoding*”), como mostra a Figura 24.

Uma codificação quente pode ser tratada como uma distribuição de probabilidade para cada imagem.

A distribuição de probabilidade da primeira imagem sendo um cachorro é 1 (100%), como mostra a Equação (3.114).

Figura 24 - Rótulo para a imagem de cada animal utilizando uma codificação quente.

Animal	Rótulo
Cachorro	[1 0 0 0 0]
Gato	[0 1 0 0 0]
Cavalo	[0 0 1 0 0]
Préa	[0 0 0 1 0]
Vaca	[0 0 0 0 1]

Fonte: Própria.

$$\begin{aligned}
P_1(\text{cachorro}) &= 1; & P_1(\text{gato}) &= 0; \\
P_1(\text{cavalo}) &= 0; & P_1(\text{preá}) &= 0; \\
P_1(\text{vaca}) &= 0
\end{aligned}
\tag{3.114}$$

Para a segunda imagem, o rótulo nos diz que é um gato com 100% de certeza a partir da Equação (3.115), e assim sucessivamente para os outros animais.

$$\begin{aligned}
P_1(\text{cachorro}) &= 0 \\
P_1(\text{gato}) &= 1 \\
P_1(\text{cavalo}) &= 0 \\
P_1(\text{preá}) &= 0 \\
P_1(\text{vaca}) &= 0
\end{aligned}
\tag{3.115}$$

Como tal, a entropia de cada imagem é zero como mostra a Equação (3.116).

$$\begin{aligned}
H(P_1) &= 0 \\
H(P_2) &= 0 \\
H(P_3) &= 0 \\
H(P_4) &= 0 \\
H(P_5) &= 0
\end{aligned}
\tag{3.116}$$

Em outras palavras, os rótulos codificados de uma distribuição quente dizem qual animal cada imagem possui com 100% de certeza. Não é como a primeira imagem ser um cachorro para 90% e um gato para 10%, é sempre um cachorro e não haverá surpresa.

Para exemplificar, considere-se que exista um modelo de aprendizagem de máquina o qual classificará as imagens. Enquanto não estiver treinado adequadamente, o modelo pode classificar a primeira imagem (cachorro), com a seguinte distribuição de probabilidade estimada como mostra a Equação (3.117).

$$Q_1 = [0,4 \quad 0,3 \quad 0,05 \quad 0,05 \quad 0,02]
\tag{3.117}$$

O modelo expresso pela Equação (3.117) diz que a probabilidade da primeira imagem ser um cachorro é de 40%, de ser um gato é 30%, de ser um cavalo é 5%, de ser um preá é 5% e de ser uma vaca é 2%. Essa primeira estimativa sobre qual animal contém a primeira imagem não é muito confiante.

Em contratos, o rótulo informa a distribuição exata da classe do animal contido na primeira imagem, isto é, ele nos diz que a imagem representa um cachorro com 100% de certeza, como mostra a Equação (3.118).

$$P_1 = [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0] \quad (3.118)$$

Assim, a seguinte questão pode ser formulada: quão bem foi a previsão realizada pelo modelo a partir da distribuição de probabilidade estimada, Q_1 , exibida na Equação (3.117). Para responder esse questionamento, utiliza-se a entropia cruzada, $H(P_1, Q_1)$, como mostra a Equação (3.119).

$$\begin{aligned} H(P_1, Q_1) &= -\sum_{i=1}^5 P_i \cdot \log Q_i \\ &= -\left[1 \cdot \log 0,4 + 0 \cdot \log 0,3 + 0 \cdot \log 0,05 \right. \\ &\quad \left. + 0 \cdot \log 0,05 + 0 \cdot \log 0,02 \right] \end{aligned} \quad (3.119)$$

$$H(P_1, Q_1) = 0,916$$

Esse valor é bem maior do que a entropia do rótulo como mostra a Equação (3.116), $H(P_1) = 0$, porém ainda não se tem uma noção intuitiva do que significa esse valor. Assim, será analisado outro valor de entropia cruzada para comparar com a Equação (3.119).

Após um período de aprendizagem o modelo estará bem treinado, podendo-se produzir uma previsão mais precisa para a primeira imagem como mostra a Equação (3.120).

$$Q_1 = [0,98 \ 0,01 \ 0 \ 0 \ 0,01] \quad (3.120)$$

Utilizando-se a entropia cruzada, Equação (3.112), analisa-se o quão bem foi a previsão do modelo dada pela distribuição Q_1 , Equação (3.120), como mostra a Equação (3.121).

$$\begin{aligned}
 H(P_1, Q_1) &= -\sum_{i=1}^5 P_i \cdot \log Q_i \\
 &= -\left[\begin{array}{l} 1 \cdot \log 0,98 + 0 \cdot \log 0,01 + 0 \cdot \log 0 \\ + 0 \cdot \log 0 + 0 \cdot \log 0,01 \end{array} \right] \quad (3.121)
 \end{aligned}$$

$$H(P_1, Q_1) = 0,02$$

Logo, o valor da entropia cruzada para a nova distribuição de probabilidade estimada pelo modelo é muito menor do que aquela apresentada na Equação (3.119).

Portanto, a entropia cruzada pode ser utilizada para comparar a previsão de um modelo com o rótulo, o qual contém a verdadeira distribuição de probabilidade. A entropia cruzada, comparando-a com uma codificação quente, diminui à medida que a previsão se torna mais exata, tornando-se zero se a previsão for perfeita.

Dessa maneira, a entropia cruzada pode ser utilizada como uma função de perda para treinar um determinado modelo de classificação.

3.3.4 Divergência de Kullback-Leibler

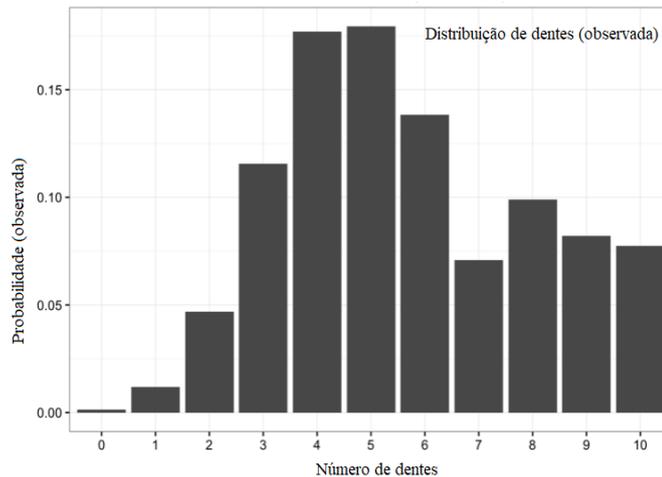
A divergência de Kullback-Leibler é ferramenta quantitativa cujo objetivo é comparar duas distribuições de probabilidades (KULLBACK; LEIBLER, 1951). Frequentemente, em probabilidade e estatística, deseja-se substituir os dados observados ou uma distribuição de probabilidade complexa por uma distribuição mais simples e aproximada. Em suma, a divergência de Kullback-Leibler ajuda a medir o quanto de informação é perdida quando se utiliza uma distribuição de probabilidade aproximada.

Para uma melhor compreensão dessa ferramenta, será realizado uma exemplificação, na qual se deseja aproximar uma determinada distribuição de probabilidade observada por uma distribuição de probabilidade conhecida.

Considera-se que um grupo de cientistas está explorando um planeta muito distante da terra. Nessa exploração, observou-se uma espécie de invertebrados que possuem 10 dentes, mas por causa da mastigação ao longo da vida, muitos deles acabam perdendo alguns dentes. Depois de coletar muitas amostras, chegou-se a uma determinada distribuição de probabilidade observada do número de dentes em cada invertebrado como mostra a Figura 25.

Embora esses dados sejam suficientes, tem-se um pequeno problema. Os cientistas estão muito distantes da terra e enviar dados é muito caro. Logo, necessita-se reduzir a quantidade de dados enviados por um modelo simples com apenas um ou dois parâmetros.

Figura 25 - Distribuição de probabilidade observada para o número de dentes dos invertebrados.

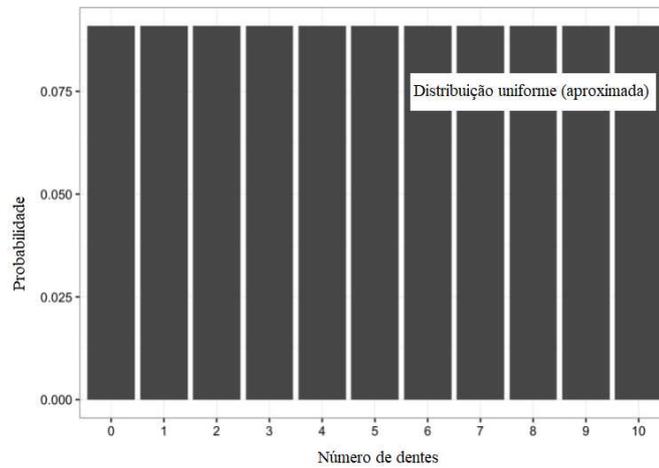


Fonte: Própria.

Uma boa opção para reduzir a quantidade de dados enviados é aproximar a distribuição dos dentes dos invertebrados a partir de uma distribuição uniforme. Sabe-se que existem 11 valores possíveis e se pode atribuir a probabilidade $P_x(x_i) = 1/11$ para cada um desses valores, como mostra a Figura 26.

Claramente, analisando-se a Figura 25, os dados observados não são uniformemente distribuídos, mas também não se parecem com nenhuma distribuição comum. Outra opção possível é tentar aproximar os dados observados utilizando-se uma distribuição binomial. Nesse caso, tudo que se precisa fazer é estimar os parâmetros n e p da distribuição binomial.

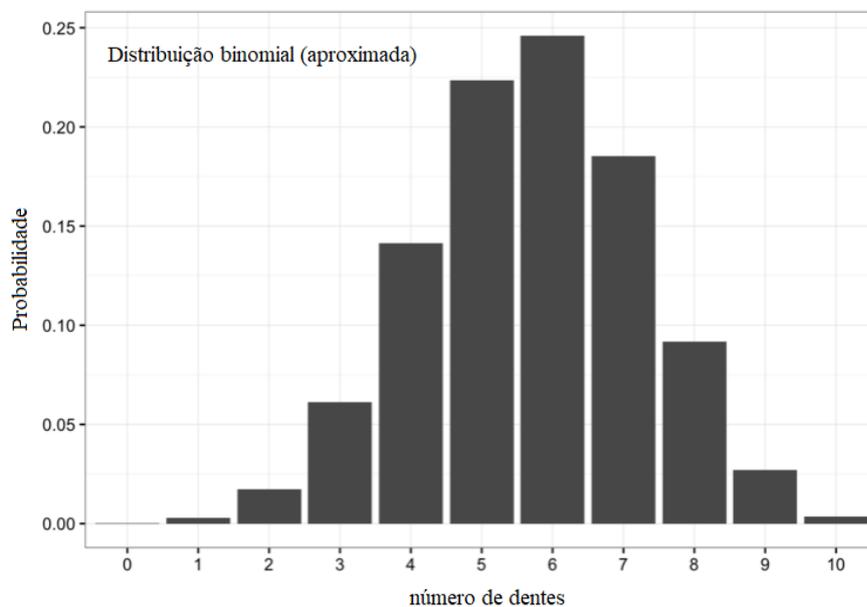
Figura 26 - Distribuição de probabilidade aproximada, distribuição uniforme.



Fonte: Própria.

Uma distribuição binomial é completamente especificada, informando-se o número n de ensaios e a probabilidade p (SOONG, 1986). Supõe-se que para os dados observados tem-se $n = 10$ e $p = 0.57$, isso fornece uma distribuição de probabilidade binomial como mostra a Figura 27.

Figura 27 - Distribuição de probabilidade aproximada, distribuição binomial.



Fonte: Própria.

Comparando os dois modelos aproximados com os dados originais (isto é, a distribuição uniforme e a distribuição binomial com a distribuição observada), observa-se que nenhuma delas é o par perfeito. Então, pergunta-se, qual delas é a melhor?

Existem muitas métricas de erro, porém, o foco da teoria da informação é minimizar a quantidade de informação que se deve enviar. Ambos os modelos reduzem a quantidade de informação para dois parâmetros, número de dentes e uma probabilidade. Sendo assim, o melhor teste é perguntar qual distribuição de probabilidade conserva mais informações da fonte original de dados. Nesse momento, entra em cenário a divergência de Kullback-Leibler.

A divergência de Kullback-Leibler tem suas origens na teoria da informação. Como observado nas seções anteriores, o principal objetivo da teoria é quantificar as informações contidas em dados amostrais onde a métrica mais importante é a entropia, Equação (3.106).

Utilizando-se \log_2 para o cálculo, interpreta-se a entropia como o TMC mínimo em bits necessários para codificar os dados. Nesta seção, a informação seria cada observação de contagem de dentes dos dados amostrais. Conseqüentemente, com o auxílio da entropia, tem-se uma maneira de quantificar exatamente as informações contidas nos dados observados.

Agora que se pode quantificar os dados observados, necessita-se mensurar quanta informação é perdida quando substitui-se a distribuição observada, $P_x(x)$, por uma distribuição aproximada $Q_x(x)$.

A divergência de Kullback-Leibler diz quão bem a distribuição de probabilidade, $Q_x(x)$, aproxima-se da distribuição de probabilidade, $P_x(x)$, calculando-se a diferença entre a entropia cruzada, $H(P,Q)$, e a entropia, $H(P)$, como mostra a Equação (3.122).

$$D_{KL}(P \parallel Q) = H(P,Q) - H(P) \quad (3.122)$$

Para o caso de variáveis discretas, substituindo-se as Equações (3.106) e (3.112) na Equação (3.122), e reorganizando os termos, tem-se

$$D_{KL}(P \parallel Q) = \sum_{i=1}^N P_i \cdot \log\left(\frac{P_i}{Q_i}\right) \quad (3.123)$$

onde a equação (3.123) representa a divergência de Kullback-Leibler entre as distribuições de probabilidade real, $P_x(x_i)$, e aproximada, $Q_x(x_i)$.

A divergência de Kullback-Leibler também pode ser expressa na forma de esperança, como mostra a Equação (3.214).

$$D_{KL}(P \parallel Q) = E_{x \sim P} \left[\log \left(\frac{P_i}{Q_i} \right) \right] \quad (3.124)$$

Essencialmente, observa-se que a divergência de Kullback-Leibler é igual a esperança da diferença entre o logaritmo da probabilidade dos dados observados e o logaritmo da probabilidade dos dados aproximados. Mais uma vez, pensando-se em termos de \log_2 , pode-se interpretar a divergência de Kullback-Leibler como a quantidade em bits de informação que se espera perder ao realizar a aproximação.

Consequentemente, a grandeza da divergência de Kullback-Leibler mede a similaridade (ou dissimilaridade) entre duas distribuições de probabilidade. Ou seja, a partir dela, pode-se calcular exatamente quanta informação é perdida ao aproximar uma distribuição de probabilidade por outra.

Voltando ao exemplo da distribuição dos dentes nos invertebrados, pode-se ir mais adiante calculando a divergência de Kullback-Leibler para as duas aproximações sugeridas pelas Figuras (26) e (27), como mostram as Equações (3.125) e (3.126), respectivamente.

$$D_{KL}(\textit{observado} \parallel \textit{uniforme}) = 0,338 \quad (3.125)$$

$$D_{KL}(\textit{observado} \parallel \textit{binomial}) = 0,477 \quad (3.126)$$

Observa-se que a informação perdida utilizando-se a distribuição binomial, Equação (3.126), é maior do que a obtida pela utilização da distribuição uniforme, Equação (3.125). Portanto, caso seja necessário escolher uma aproximação para representar os dados observados, utiliza-se a distribuição uniforme por apresentar uma maior similaridade com a distribuição observada.

3.3.4.1 A divergência de Kullback-Leibler é não negativa

Na seção 3.3.3.2, viu-se que a entropia cruzada, $H(P,Q)$, é sempre maior ou igual a entropia, $H(P)$, como mostra a Equação (3.113).

Consequentemente, subtraindo-se $H(P)$ em ambos os lados da Equação (3.113), obtém-se:

$$\underbrace{H(P,Q) - H(P)}_{D_{KL}(P||Q)} \geq \underbrace{H(P) - H(P)}_{=0} \quad \therefore D_{KL}(P||Q) \geq 0 \quad (3.127)$$

- Se $Q_x(x) = P_x(x)$, a divergência de Kullback-Leibler é igual a zero;
- Se $Q_x(x) \neq P_x(x)$, a divergência de Kullback-Leibler é maior do que zero;

Portanto, a divergência de Kullback-Leibler é um valor não negativo que indica o quão próxima duas distribuições de probabilidades estão, ela soa como uma medida de distância, mas não é.

3.3.4.1 A divergência de Kullback-Leibler é assimétrica

Pode-se pensar na divergência de Kullback-Leibler como uma métrica de distância, no entanto, não se pode utilizar a divergência para mediar a distância entre duas distribuições de probabilidade. A razão para isso é que a divergência de Kullback-Leibler não é simétrica, ou seja,

$$D_{KL}(P||Q) \neq D_{KL}(Q||P) \quad (3.128)$$

Isso pode ser deduzido pelo fato de que a entropia cruzada em si ser assimétrica, $H(P,Q) \neq H(Q,P)$, como observado na seção 3.3.3.2. Ou seja, a entropia cruzada, $H(P,Q)$, utiliza a distribuição de probabilidade $P_x(x)$ para calcular a esperança, enquanto que a entropia cruzada $H(Q,P)$ utiliza a probabilidade $Q_x(x)$ para o cálculo da esperança, como mostram as Equações (3.129) e (3.130).

$$H(P,Q) = E_{x \sim P}[-\log Q_{(x)}] \quad (3.129)$$

$$H(Q, P) = E_{x \sim Q} [-\log P_{(x)}] \quad (3.130)$$

Consequentemente,

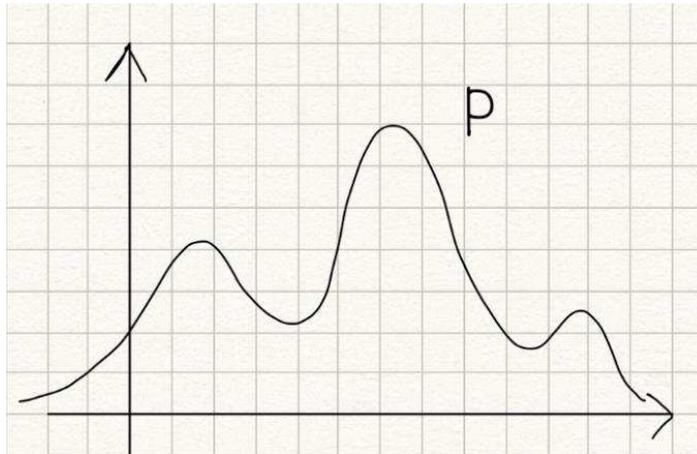
$$D_{KL}(P \parallel Q) \neq D_{KL}(Q \parallel P) \quad (3.131)$$

Logo, a divergência de Kullback-Leibler não pode ser uma medida de distância, uma vez que a medida de distância deve ser simétrica.

Essa natureza assimétrica da divergência de Kullback-Leibler é uma característica crucial, a qual será explorada a partir de dois exemplos para compreendê-la intuitivamente.

Supõe-se que exista uma distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$, a qual é mostrada pela Figura 28.

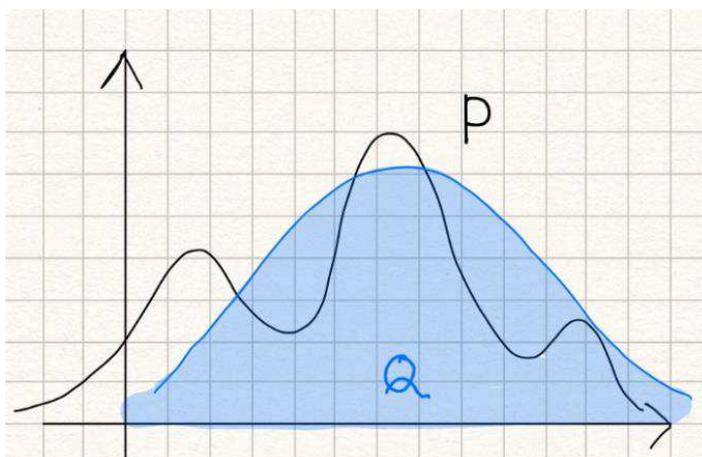
Figura 28 - Distribuição de probabilidade real, $P_x(x)$.



Fonte: Própria.

Deseja-se aproximar essa distribuição real, $P_x(x)$, por uma distribuição normal, $Q_x(x)$ como mostra a Figura 29.

Figura 29 - Aproximação feita pela distribuição normal, $Q_x(x)$.

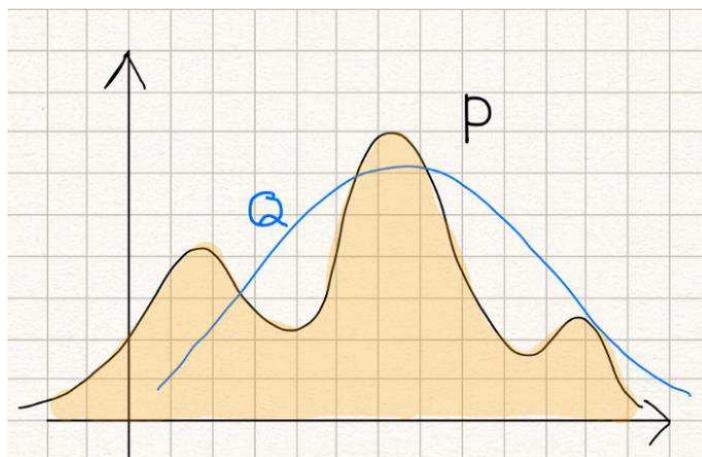


Fonte: Própria.

A divergência de Kullback-Leibler é a medida da ineficiência na utilização da distribuição de probabilidade normal, $Q_x(x)$, ao tentar aproximar da verdadeira distribuição de probabilidade, $P_x(x)$.

Calculando-se, $D_{KL}(Q \parallel P)$, trocando-se P e Q, significando que a distribuição de probabilidade normal, $Q_x(x)$, será aproximada pela distribuição de probabilidade $P_x(x)$, como mostra a Figura 30.

Figura 30 –Aproximando a distribuição de probabilidade $Q_x(x)$ pela distribuição de probabilidade $P_x(x)$.



Fonte: Própria.

Ambos os casos, Figura (29) e (30), medem a similaridade entre as distribuições de probabilidade $P_x(x) \parallel Q_x(x)$ e $Q_x(x) \parallel P_x(x)$, respectivamente. Entretanto, ambos podem ser inteiramente diferentes e úteis.

CAPÍTULO 4

4. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

4.1 ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO

A literatura científica tem mostrado bastante interesse na utilização de conceitos entrópicos na estrutura de metodologias para análise e otimização de processos reacionais. Tal entusiasmo surge visto que as máximas transformações, comprovadamente, ocorrem em processos que trabalham de maneira mais próxima da reversibilidade, ou seja, próximo a condição de mínima taxa de produção de entropia. Entretanto, a modelagem entrópica apresenta algumas dificuldades como por exemplo a complexidade dos modelos, os quais necessitam de informações específicas de difícil acesso no meio industrial. Uma alternativa para auxiliar na metodologia entrópica e contornar a dificuldade de modelagem é o desenvolvimento de indicadores também fundamentados na segunda lei da termodinâmica.

A execução dessa ideia, ou seja, o desenvolvimento do índice de desempenho entrópico, tornou-se possível a partir da análise da aplicação de conceitos entrópicos em diferentes abordagens no campo da estatística, em especial, na área de reconhecimento de padrões. Watanabe (1981), mostrou que muitos algoritmos para a análise do reconhecimento de padrões podem ser caracterizados como esforços para minimizar a entropia dos dados. Em suas análises, o autor, reconhece que o meio de forma “estruturado” implica sempre em pequenos valores de entropia. Logo, o autor definiu o reconhecimento de padrões, em termos matemáticos, como sendo uma busca pela mínima entropia.

Uma equação matemática desenvolvida por Watanabe (1981), chamou bastante atenção, principalmente pela sua semelhança com equações conhecidas da teoria da informação e da termodinâmica. Tal equação foi utilizada pelo autor para realizar a caracterização do grau de organização de um determinado conjunto de dados, comparando-os com um conjunto de dados “não-estruturados”.

Denominada por Watanabe (1981) de entropia relativa, $V(P,W)$, ela determina o grau de desvio da distribuição de probabilidade, $P_x(x_i)$, a partir de uma distribuição de probabilidade padrão não-estruturada, $W_x(x_i)$, como mostra a Equação (4.1).

$$V(P, W) = - \sum_{i=1}^N P_x(x_i) \cdot \log \left[\frac{P_x(x_i)}{W_x(x_i)} \right] \quad (4.1)$$

A partir dos princípios da teoria da informação, seção (3.3), observa-se que a entropia relativa, Equação (4.1), apresenta uma certa semelhança com a divergência de Kullback-Leibler, Equação (3.123).

Utilizando-se propriedades logarítmicas para reescrever a entropia relativa, Equação (4.1), tem-se,

$$\begin{aligned}
 V(P, W) &= -\sum_{i=1}^N P_x(x_i) \cdot [\log P_x(x_i) - \log W_{(xi)}] \\
 &= \underbrace{-\sum_{i=1}^N P_x(x_i) \cdot \log P_x(x_i)}_{H(P)} - \left[\underbrace{-\sum_{i=1}^N P_x(x_i) \cdot \log W_x(x_i)}_{H(P,W)} \right]
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Logo, utilizando-se das equações fundamentais derivadas da teoria da informação, especificamente, a entropia de Shannon, $H(P)$, e a entropia cruzada, $H(P, W)$, como mostram as Equações (3.106) e (3.112), respectivamente. Pode-se reescrever a entropia relativa, $V(P, W)$, como mostra a Equação (4.3).

$$V(P, W) = H(P) - H(P, W) \tag{4.3}$$

Observa-se, a partir da Equação (4.3), que a entropia relativa, $V(P, W)$, definida por Watanabe (1981), é igual a diferença entre a entropia de Shannon, $H(P)$, e a entropia cruzada, $H(P, W)$. Consequentemente, a entropia relativa, $V(P, W)$, é igual ao negativo da divergência de Kullback-Leibler, definida pela Equação (3.123), como mostra a Equação (4.4).

$$V(P, W) = -D_{KL}(P \parallel W) \tag{4.4}$$

A partir da teoria da informação, sabe-se que a divergência de Kullback-Leibler é um valor não negativo como mostra a Equação (3.127). Dessa forma, a entropia relativa, $V(P, W)$, é menor ou igual a zero, como mostra a Equação (4.5).

$$V(P, W) \leq 0 \tag{4.5}$$

De acordo com a teoria da informação, a entropia reativa, $V(P,W)$, assim como a divergência de Kullback-Leibler, informa à similaridade entre a distribuição de probabilidade, $P_x(x_i)$, e a distribuição de probabilidade, $W_x(x_i)$.

O sinal negativo foi utilizado por Watanabe (1981) na Equação (4.1), com o objetivo de associar diretamente os conceitos da propriedade entropia, $H(P)$, à equação da entropia relativa, $V(P,W)$, como observado a seguir.

Watanabe (1981), considera que uma distribuição “não-estruturada” tem uma distribuição de probabilidade uniforme (isto é, $W_x(x_i) = 1/N$ para $i = 1, 2, \dots, N$). Condição esta que é provada por Gomes (2013), onde o autor demonstra que para certas restrições uma distribuição uniforme é uma distribuição de máxima entropia.

Logo, a entropia relativa, $V(P,1/N)$, é igual à diferença entre a entropia dos dados, $H(P)$, e a máxima entropia, $\log N$, conforme observa-se na Equação (4.6).

$$\begin{aligned}
 V(P,1/N) &= -\sum_{i=1}^N P_{(xi)} \cdot \log \left[\frac{P_{(xi)}}{1/N} \right] \\
 &= -\sum_{i=1}^N P_{(xi)} \cdot \left[\log P_{(xi)} - \log(1/N) \right] \\
 &= -\sum_{i=1}^N P_{(xi)} \cdot \log P_{(xi)} - \left[-\log(1/N) \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^N P_{(xi)}}_{=1} \right] \\
 &= \underbrace{-\sum_{i=1}^N P_{(xi)} \cdot \log P_{(xi)}}_{H(P)} - \left[-\log(1/N) \right] \\
 V(P,1/N) &= H(P) - \log N
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Analisando-se a Equação (4.6), observa-se que quanto menor for a entropia relativa, $V(P,W)$, maior será o grau de estruturação (ou organização) do conjunto de dados. Caso contrário, a entropia relativa se torna máxima, $V(P,W) = 0$, caso $P_x(x_i) = W_x(x_i) = 1/N$ para $i = 1, 2, \dots, N$, e, conseqüentemente, o conjunto de dados terá o menor grau de estruturação, ou seja, apresentará uma distribuição “não-estruturada”.

A partir da análise da Equação (4.6), observa-se uma total coerência do comportamento referente à organização de um conjunto de dados e o conceito termodinâmico-probabilístico da entropia alusivo à “ordem/desordem”, como visto na seção (3.2).

Isto é,

- Quanto menor for a entropia do sistema, $H(P)$, maior será o grau de estruturação dos dados e menor será a entropia relativa, $V(P,W)$, (maior organização) = (menor entropia);
- Caso contrário, quanto maior for a entropia do sistema, $H(P)$, menor será o grau de estruturação do conjunto de dados e maior será a entropia relativa, $V(P,W)$, (menor organização) = (maior entropia).

Uma observação excepcionalmente significativa, do ponto de vista da termodinâmica, surgiu a partir da análise da simplicidade da Equação (4.6). Isto é, a Equação (4.6) expressa a organização do sistema a partir de uma medida quantitativa entre a entropia do sistema, $H(P)$, e a máxima entropia, $\log N$. Portanto, utilizando-se do mesmo raciocínio, isto é, da quantificação do grau de estruturação de um conjunto de dados a partir do conhecimento, somente, de uma distribuição “não-estruturada”, foi possível idealizar o pensamento para o desenvolvimento do índice de desempenho entrópico para aplicação em sistemas reativos, uma vez que a organização final de um sistema reativo é algo fortemente desejado.

De partida para o desenvolvimento do índice, segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), sabe-se que a variação de entropia de uma mistura ideal a temperatura e pressão constantes, pode ser calculada como mostra a Equação (4.7).

$$\Delta S = -R \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \quad (4.7)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i na mistura e R é a constante universal dos gases.

A Equação (4.7), em sua análise clássica, revela o aumento da desordem induzida pelo processo de mistura. Como condição fundamental, a caracterização da ordem de um sistema reativo pode ser utilizada como um critério de desempenho e a Equação (4.7) pode ser utilizada para quantificar esse objetivo. Para isso, vamos analisá-la quantitativamente.

Considerando-se um sistema binário, isto é, uma mistura contendo apenas dois componentes, $N = 2$, a Equação (4.7) pode ser escrita como mostra a Equação (4.8).

$$\Delta S = -R \cdot (x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2) \quad (4.8)$$

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), o somatório das composições molares de uma mistura contendo N componentes é igual a um ($\sum_{i=1}^N x_i = 1$), conseqüentemente, para um sistema binário, tem-se,

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (4.9)$$

Substituindo a Equação (4.9) na Equação (4.8), tem-se,

$$\Delta S = -R \cdot [x_1 \cdot \ln x_1 + (1 - x_1) \cdot \ln(1 - x_1)] \quad (4.10)$$

Pode-se, então, determinar o ponto crítico da Equação (4.10), a partir da diferenciação em função de x_1 , como mostra a Equação (4.11).

$$\frac{d\Delta S}{dx_1} = -R \cdot \ln\left(\frac{x_1}{1 - x_1}\right) \quad (4.11)$$

Igualando a Equação (4.11) a zero, obtém-se que o ponto crítico ocorre em $x_1 = 1/2$, como mostra a Equação (4.12).

$$-R \cdot \ln\left(\frac{x_1}{1 - x_1}\right) = 0 \quad \therefore \quad \frac{x_1}{1 - x_1} = 1 \quad \therefore \quad x_1 = \frac{1}{2} \quad (4.12)$$

Conseqüentemente, substituindo x_1 na Equação (4.9), tem-se,

$$x_2 = 1 - \frac{1}{2} \quad \therefore \quad x_2 = \frac{1}{2} \quad (4.13)$$

Para determinar se o ponto crítico ($x_1 = x_2 = 1/2$) é um ponto de máximo ou mínimo, deve-se analisar o valor da segunda derivada da Equação (4.8) avaliada no ponto crítico. Assim, a derivada segunda da Equação (4.8) é dada como mostra a Equação (4.14).

$$\frac{d^2\Delta S}{dx_1^2} = -R \cdot \left(\frac{1}{x_1 - x_1^2}\right) \quad (4.14)$$

Substituindo a condição do ponto crítico ($x_1 = x_2 = 1/2$) na Equação (4.14), conhecendo-se que R é um valor positivo, tem-se,

$$\frac{d^2\Delta S}{dx_1^2} = -R \cdot \left[\frac{1}{1/2 - (1/2)^2} \right] \quad \therefore \quad \frac{d^2\Delta S}{dx_1^2} = -4 \cdot R \quad \therefore \quad \frac{d^2\Delta S}{dx_1^2} < 0 \quad (4.15)$$

De acordo com a Equação (4.15), a segunda derivada da Equação (4.8) avaliada no ponto crítico apresenta um valor negativo, conseqüentemente, segundo Thomas (2009), caracteriza-se como um ponto de máximo.

De maneira análoga, realizando-se o mesmo desenvolvimento matemático para uma mistura ternária, $N = 3$, encontra-se que a máxima entropia ocorre em $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$. Portanto, por equivalência, para uma mistura contendo N componentes, a máxima entropia ocorrerá em $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_N = 1/N$.

Dessa forma, observa-se que a máxima entropia para um sistema multicomponente está relacionada diretamente à distribuição uniforme ($1/N$), uma vez que o intervalo da fração molar é restrito a zero e um (0,1), concordando com Gomes (2013), o qual provou que para certas restrições à distribuição uniforme é uma distribuição de máxima entropia.

Logo, pode-se escrever a condição de máxima entropia substituindo a distribuição uniforme (isto é, $x_1 = x_2 = \dots = x_N = 1/N$), na Equação (4.7), a qual resultará na Equação (4.16).

$$\Delta S_{\text{máximo}} = -R \cdot \ln(1/N) \quad (4.16)$$

Partindo-se desse agrupamento de conceitos aqui expostos (isto é, termodinâmica clássica, termodinâmica-probabilística, teoria da informação e reconhecimento de padrões), onde se verificou a capacidade da propriedade entropia em identificar comportamentos relevantes a partir das principais variáveis do processo, desenvolveu-se a teoria necessária para a elaboração do índice de desempenho entrópico, o qual utiliza em sua formulação a condição de máxima entropia para quantificar o desempenho de um processo reativo (reator químico), conforme mostra a Equação (4.17).

$$[\text{Índice de desempenho entrópico}] = \frac{[\text{máxima produção de entropia}] - [\text{produção de entropia}]}{[\text{máxima produção de entropia}]} \quad (4.17)$$

ou, simplesmente,

$$[\text{Índice de desempenho entrópico}] = 1 - \frac{[\text{produção de entropia}]}{[\text{máxima produção de entropia}]} \quad (4.18)$$

Da Equação (4.18), pode-se realizar as seguintes ponderações:

- Quando a produção de entropia do sistema for mínima (isto é, tendendo a zero), a razão $[\text{produção de entropia}] / [\text{máxima produção de entropia}]$, também tenderá para zero. Consequentemente, o índice de desempenho entrópico assumirá o valor unitário (1), representando a máxima organização e correspondendo ao máximo desempenho do sistema reativo sob análise;
- De maneira oposta, quando a produção de entropia do sistema for máxima, a razão $[\text{produção de entropia}] / [\text{máxima produção de entropia}]$, tenderá ao valor unitário (1), fazendo com que o índice de desempenho entrópico assumira o valor zero (0), representando a mínima organização do sistema e correspondendo ao mínimo desempenho do sistema reativo sob análise.

Para quantificar esse pensamento teórico, substituiu-se a produção de entropia e a máxima produção de entropia, Equações (4.7) e (4.16), respectivamente, na Equação (4.18). Dessa maneira, a avaliação do desempenho de um sistema reativo pode ser calculada pelo índice de desempenho entrópico (γ), como mostra a Equação (4.19).

$$\gamma = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i}{\ln(1/N)} \quad (4.19)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i na saída do reator (reatores com escoamento) ou na mistura final (reatores em batelada e semibatelada) e N é o número total de componentes presentes no sistema.

O índice de desempenho entrópico (γ), Equação (4.19), utiliza a condição básica da máxima entropia, inerente a todos os processos multicomponentes, para relacionar o quão eficientemente se processou uma determinada reação química de modo a atingir a máxima

organização e, conseqüentemente, a máxima produção de um determinado componente do sistema reativo.

4.1.1 O índice de desempenho entrópico (γ) sob a ótica da teoria da informação

O ponto chave que diferencia o índice de desempenho entrópico (γ), de qualquer indicador clássico encontrado na literatura está contido na diferença [máxima produção de entropia] - [produção de entropia], como mostrada na Equação (4.17). A qual, de acordo com a teoria da informação, representa o cálculo da similaridade entre a produção de entropia do sistema e a máxima produção de entropia.

Utilizando-se as equações fundamentais da teoria da informação, pode-se provar que dentro do equacionamento do índice de desempenho entrópico existe o cálculo da similaridade entre duas condições que se deseja comparar. Isto é, a partir da Equação (4.19), pode-se provar matematicamente que o índice de desempenho entrópico (γ), é escrito como mostra a Equação (4.20).

$$\gamma = \frac{V(x_i, 1/N)}{\ln(1/N)} \quad (4.20)$$

onde $V(x_i, 1/N)$ representa a entropia relativa dada pela Equação (4.1), a qual é um valor negativo. Como N é sempre maior do que zero, o logaritmo da fração $1/N$ será sempre negativo, conseqüentemente, o índice de desempenho entrópico (γ), será sempre positivo.

A partir da Equação (4.4), o índice de desempenho entrópico (γ), pode ser escrito em função da divergência de Kullback-Leibler, como mostra a Equação (4.21).

$$\gamma = \frac{-D_{KL}(x_i || 1/N)}{\ln(1/N)} \quad (4.21)$$

Portanto, o índice de desempenho entrópico (γ), segundo a teoria da informação, quantifica a similaridade das condições analisadas, determinando-se a entropia dos dados a partir da variável composição (x_i) e comparando-a com a condição de máxima entropia ($1/N$).

Conseqüentemente, quando a aproximação é exata, tem-se que os dados analisados estão na condição de máxima entropia e o índice será mínimo.

Segundo Aitchison (1986), em estatística, dados composicionais são descrições quantitativas das partes de algum todo, que transmitem exclusivamente informações de forma relativa ao todo. Medições que envolvem probabilidades, proporções e porcentagens podem ser pensados como dados composicionais. A característica mais marcante desse tipo de dados é que sua soma sempre é igual a uma constante (1 para proporções e 100 para porcentagens). Conseqüentemente, a aparição da composição molar (x_i) no cálculo da entropia relativa, Equação (4.20) e na divergência de Kullback-Leibler, Equação (4.21), não inviabiliza o significado original dos equacionamentos.

4.1.2 Aplicação teórica do índice de desempenho entrópico (γ)

Para compreender a lógica do índice de desempenho entrópico aplicado a um processo reacional, nesta seção será realizado um exemplo teórico. Supõe-se a realização de uma reação química, Equação (4.22), em um determinado tipo de reator.



Ao projetar um reator para o processamento dessa reação, o principal objetivo a ser alcançado é a máxima transformação dos reagentes em produto desejado. Na condição ideal, obtém-se as seguintes composições finais: $x_A = 0$, $x_B = 0$ e $x_C = 1$.

Substituindo-se esses valores no cálculo do índice de desempenho entrópico, Equação (4.19), obtém-se,

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 - \frac{x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B + x_C \cdot \ln x_C}{\ln(1/3)} \\ &= 1 - \frac{0 \cdot \ln 0 + 0 \cdot \ln 0 + 1 \cdot \ln 1}{\ln(1/3)} \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\gamma = 1$$

Na Equação (4.23), considera-se que $0 \cdot \ln 0 = 0$, como mostra o APÊNDICE A.

Portanto, a partir desse simples exemplo, pode-se relacionar o objetivo principal de uma reação química (isto é, a máxima transformação de reagentes em produto desejado), com a máxima organização do sistema final e, conseqüentemente, com o máximo desempenho.

O índice de desempenho entrópico, Equação (4.19), consegue quantificar as seguintes condições:

- Quando o nível de organização final do processo reativo é máximo (isto é, mínima produção de entropia), o índice de desempenho entrópico se torna máximo, $\gamma = 1$;
- Quando o nível de organização final do processo reativo é mínimo (isto é, máxima produção de entropia), o índice de desempenho entrópico se torna mínimo, $\gamma = 0$.

4.1.3 Relação do índice de desempenho entrópico com a metodologia da mínima taxa de produção de entropia

O índice de desempenho entrópico, Equação (4.19), surge da necessidade de simplificar a aplicação da metodologia entrópica na otimização de reatores químicos. A partir dos estudos de Bispo et al. (2013), observa-se a equivalência entre a mínima taxa de geração de entropia e a máxima conversão de um sistema reativo, conseqüentemente, realizando-se a comprovação de que o índice de desempenho entrópico caminha na mesma direção da metodologia de mínima taxa de produção de entropia, pode-se otimizar um sistema reativo utilizando-se somente o indicador entrópico.

Para provar o vínculo entre a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e a estratégia de elaboração do índice de desempenho entrópico, realiza-se o desenvolvimento matemático para obtenção do modelo que representa a taxa de produção de entropia de um sistema reativo. Posteriormente, mostra-se a dificuldade em utilizar essa equação para a obtenção de índice de desempenho entrópico, como solução, uma modelagem alternativa e equivalente é realizada, onde o índice de desempenho entrópico é finalmente obtido ao deduzir que a produção de entropia do sistema pode ser calculada pela Equação (4.7), evidenciando, portanto, como as duas metodologias caminham na mesma direção, ainda que qualitativamente.

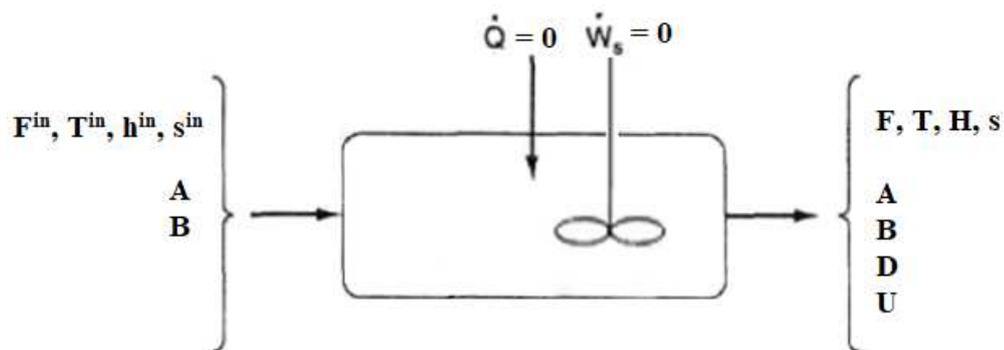
Para o desenvolvimento do modelo matemático, considerou-se o estudo de caso de um sistema reativo que consiste em múltiplas reações genéricas, conforme apresentam as Equações (4.24) e (4.25).



onde A e B são os reagentes (com temperaturas de entrada iguais), D é o produto desejado, U é o produto indesejado, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade das reações 1 e 2, respectivamente.

O sistema reacional é conduzido em um reator de mistura perfeita (CSTR), operando em estado estacionário e adiabaticamente, como mostra a Figura 31.

Figura 31 – Reator CSTR em estado não-estacionário operado adiabaticamente,



Fonte: Própria.

Como deduzido matematicamente na seção 3.1.7.2, a taxa de produção de entropia para um reator do tipo CSTR operando adiabaticamente onde ocorrem reações múltiplas, Equações (4.24) e (4.25), é calculado como mostra a Equação (4.26).

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = & -F_{A0} \cdot (C_{P,A} + \Theta_B \cdot C_{P,B}) \cdot \ln \frac{T^{in}}{T} + V \cdot \left[\Delta S_{R1A}^{\circ}(T_R) + \Delta C_{P1A} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_{1A}) \\ & + V \cdot \left[\Delta S_{R2A}^{\circ}(T_R) + \Delta C_{P2A} \cdot \ln \frac{T}{T_R} \right] \cdot (-r_{2A}) \end{aligned} \quad (4.26)$$

De acordo com a metodologia utilizada por Manzi et. al (2008, 2009), as condições necessárias para se atingir a mínima taxa de produção de entropia são determinadas quando $\partial\dot{\sigma}/\partial T$ e $\partial\dot{\sigma}/\partial V$ são aproximadas de zero.

Entretanto, observa-se, a partir da Equação (4.26), que a abordagem da mínima taxa de produção de entropia para processos reais apresenta algumas dificuldades, principalmente envolvendo o modelo da cinética reacional, o qual em muitas casos são estabelecidos empiricamente, além do desenvolvimento de uma modelagem específica para cada estudo de caso. Foi a partir dessas observações que se pensou no desenvolvimento de um indicador que caminhasse na mesma direção da mínima taxa de produção de entropia, exigindo-se que em sua formulação contenha variáveis básicas comuns a todos os processos.

Desse modo, como observado na seção 4.1, após a análise dos estudos de Watanabe (1981), o qual utilizou a entropia no reconhecimento de padrões, juntamente com elementos da teoria da informação, concretizou-se a elaboração do índice de desempenho entrópico, o qual utiliza a condição de máxima entropia em sua estrutura para quantificar o desempenho de um processo reativo conforme mostra a Equação (4.18).

Utilizando-se a taxa de produção de entropia obtida para o sistema representado pela Figura 31, Equação (4.26), ou àquelas desenvolvidas anteriormente para os modelos CSTR, PFR ou batelada como apresentadas na seção 3.1, o índice de desempenho entrópico pode ser calculado como mostra a Equação (4.27).

$$\gamma = 1 - \frac{\dot{\sigma}}{\dot{\sigma}_{Máx}} \quad (4.27)$$

O índice representado pela Equação (4.27), a partir do desenvolvimento metodológico desenvolvido neste trabalho, medirá a similaridade da taxa de produção de entropia do sistema com a condição de máxima produção de entropia e, conseqüentemente, o desempenho do sistema reativo.

Por exemplo, quando a taxa de produção de entropia for máxima ($\dot{\sigma} = \dot{\sigma}_{MÁX}$), o desempenho do sistema reativo será mínimo ($\gamma = 0$). Caso contrário, quando a taxa de produção de entropia for mínima ($\dot{\sigma} = 0$), o índice de desempenho do sistema reativo será máximo ($\gamma = 1$). Isto é, quando o sistema se aproxima da reversibilidade o desempenho do sistema reacional

é máximo, concordando com os estudos apresentados por Bispo et al. (2013) e com toda a teoria termodinâmica da segunda lei.

Porém, a utilização do modelo da taxa de produção de entropia representada pela Equação (4.26), torna o índice de desempenho entrópico, Equação (4.27), muito complexo, pois para cada estudo de caso específico é necessário o desenvolvimento de um novo modelo e, conseqüentemente, uma condição de máxima entropia sempre diferente. Inviabilizando-o, visto que o princípio básico para a elaboração de qualquer indicador é a simplicidade em utilizá-lo.

Entretanto, a partir da análise da teoria da informação, seção 3.3.1, na qual se observou uma expressão matemática muito semelhante à desenvolvida por Boltzmann e Gibbs, viu-se a oportunidade de encaixá-la, Equação (4.7), na estrutura do índice de desempenho entrópico.

Para realizar esse procedimento e conectar o índice de desempenho entrópico a metodologia da mínima taxa de produção de entropia, aplicou-se mais uma vez o balanço de entropia para o sistema representado pela Figura 31, sob uma ótica diferente. De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007) e também observado na seção 3.1, o balanço de entropia para o sistema relativo mostrado na Figura 31 pode ser expresso como mostra a Equação (4.28).

$$\frac{dS^t}{dt} = \sum_i \dot{m} \cdot s \Big|_{\text{entrada}} - \sum_i \dot{m} \cdot s \Big|_{\text{saída}} + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} + \dot{\sigma} \quad (4.28)$$

A qual pode ser reescrita como mostra a Equação (4.29).

$$\Delta(\dot{m} \cdot S) + \frac{dS^t}{dt} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{\sigma} \quad (4.29)$$

Onde o Δ significa: (saída – entrada).

Para um processo com escoamento em estado estacionário, a massa e a entropia do fluido no volume de controle são constantes, logo a Equação (4.29), pode ser escrita como mostra a Equação (4.30).

$$\dot{m} \cdot \Delta S - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{\sigma} \quad (4.30)$$

Segundo Fox et al. (2006), para a condição de escoamento em estado estacionário, do balanço de massa, tem-se que a vazão mássica que entra no sistema é igual a vazão mássica que saí do sistema, $\dot{m}|_{entrada} = \dot{m}|_{saída} = \dot{m}$. Consequentemente, dividindo-se a Equação (4.30) pela vazão mássica, tem-se,

$$\Delta S - \sum_j \frac{Q_j}{T_{\sigma,j}} = \sigma \quad (4.31)$$

Para um processo adiabático, como mostra a Figura 31, tem-se,

$$\Delta S = \sigma \quad (4.32)$$

De acordo com a Equação (4.32), a produção de entropia do processo está diretamente relacionado com a variação de entropia das correntes de entrada e de saída do reator. Para o sistema sob análise, Figura 31, a variação de entropia pode ser calculada como mostra a Figura (4.33).

$$\Delta S = S|_{saída} - S|_{entrada} \quad (4.33)$$

A Equação (4.33) é uma equação de estado, suas propriedades não dependem da história passada pelo processo, nem dos meios pelos quais ele atinge um determinado estado, ela depende apenas das condições iniciais e finais, quaisquer que sejam os meios para alcançá-las (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

A entropia de entrada, considerando uma mistura ideal, segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), é calculada como mostra a Equação (4.34).

$$S|_{entrada} = \sum_i x_i \cdot S_{i0}^{\circ} \quad (4.34)$$

onde x_i é a composição molar do componente i e S_{i0}° é a entropia do componente i puro na entrada do reator.

A entropia de saída de um sistema bem misturado é idêntica àquela no interior do reator, a qual segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), é calculada como mostra a Equação (4.35).

$$S|_{saída} = \sum_i x_i \cdot \bar{S}_i \quad (4.35)$$

onde \bar{S}_i é a entropia parcial molar do componente i no interior do reator.

Substituindo as Equações (4.34) e (4.35) na Equação (4.33), tem-se,

$$\Delta S = \sum_i x_i \cdot (\bar{S}_i - S_i^o) \quad (4.36)$$

Da termodinâmica, de acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007), pode-se escrever as seguintes relações,

$$\left(\frac{\partial G_i^o}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -S_i^o \quad (4.37)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -\bar{S}_i \quad (4.38)$$

Substituindo-se as Equações (4.37) e (4.38) na Equação (4.36), obtém-se,

$$\Delta S = -\sum_i x_i \cdot \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_i^o)}{\partial T} \right]_{P, x_i} \quad (4.39)$$

Quando a energia livre de Gibbs é representada como função de suas variáveis canônicas, ela assume o papel de uma função de geração, fornecendo os meios para o cálculo de todas as outras propriedades termodinâmicas, por meio de operações algébricas simples (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Da termodinâmica, como mostra Smith, Van Ness e Abbott (2007), a energia livre de Gibbs pode ser expressa como mostra a Equação (4.40).

$$d\bar{G}_i = R \cdot T \cdot d \ln \hat{f}_i \quad (4.40)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na solução.

Integrando-se a Equação (4.40), do estado padrão do componente i puro, até o estado de mistura na mesma T e P, tem-se,

$$\int_{G_i^\circ}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = \int_{f_i^\circ}^{\hat{f}_i} R \cdot T \cdot d \ln \hat{f}_i \quad \therefore \quad \bar{G}_i - G_i^\circ = R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (4.41)$$

onde f_i° é a fugacidade do componente i puro.

O conceito de atividade foi introduzido por Lewis em 1913, baseado no estudo das variações da energia livre de Gibbs parcial molar, resultado de variações dessa fugacidade do componente i na mistura.

A atividade do componente i em uma mistura real, como mostra Smith, Van Ness e Abbott (2007), é definida como a razão entre a fugacidade do componente i na mistura, \hat{f}_i , e a fugacidade do componente i puro, f_i° , conforme mostra a Equação (4.42).

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (4.42)$$

Para uma solução ideal, como mostra Smith, Van Ness e Abbott (2007), a regra de Lewis/Randall é calculada de acordo com a Equação (4.43).

$$\hat{f}_i = f_i^\circ \cdot x_i \quad (4.43)$$

Conseqüentemente, a atividade de uma solução ideal é calculada substituindo a Equação (4.43) na Equação (4.42), como mostra a Equação (4.44).

$$\hat{a}_i^{ID} = \frac{f_i^\circ \cdot x_i}{f_i^\circ} \quad \therefore \quad \hat{a}_i^{ID} = x_i \quad (4.44)$$

A atividade do componente i na solução é uma função termodinâmica que pode ser interpretada como uma composição ou concentração efetiva resultante das interações entre as moléculas de uma solução real (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Para uma solução ideal, conforme observa-se na Equação (4.44), a atividade é simplesmente a composição molar.

Substituindo-se a Equação (4.42) na Equação (4.41), obtém-se,

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = R \cdot T \cdot \ln \hat{a}_i \quad (4.45)$$

Consequentemente, substituindo-se a Equação (4.45) na Equação (4.39), tem-se,

$$\Delta S = - \sum_i x_i \cdot \left[\frac{\partial (R \cdot T \cdot \ln \hat{a}_i)}{\partial T} \right]_{P, x_i} \quad (4.46)$$

Realizando a diferenciação da Equação (4.46), obtém-se,

$$\Delta S = - \sum_i x_i \cdot \left[R \cdot \ln \hat{a}_i + R \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right] \quad (4.47)$$

Considerando-se a solução ideal para o sistema representado pela Figura 31, a Equação (4.47) pode ser reescrita, a partir do conhecimento da Equação (4.44), como mostra a Equação (4.48).

$$\Delta S^{ID} = - \sum_i x_i \cdot \left[R \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln x_{ii}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right] \quad (4.48)$$

Ou simplesmente,

$$\Delta S^{ID} = -R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (4.49)$$

Assim, substituindo-se a Equação (4.49) na Equação (4.32), para o sistema reativo representado pela Figura 31, tem-se,

$$\sigma \approx -R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (4.50)$$

Da Equação (4.16), prova-se facilmente que,

$$\sigma_{Máx} \approx -R \cdot \ln \frac{1}{N} \quad (4.51)$$

Portanto, substituindo-se as Equações (4.50) e (4.51) no índice de desempenho entrópico cálculo pela Equação (4.27), obtém-se,

$$\gamma = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i}{\ln(1/N)} \quad (4.52)$$

onde x_i é a fração molar do componente i na mistura final e N é o número total de componentes.

O índice de desempenho entrópico (γ), Equação (4.52), utiliza a condição básica de máxima produção de entropia, inerente a todos os processos multicomponentes reais, para relevar o quão eficientemente o processo químico, em particular o sistema reativo, processou-se de modo a atingir a máxima organização (mínima produção de entropia) e, conseqüentemente, a máxima produção de um determinado produto desejado.

Ressalta-se que o índice de desempenho entrópico possui um aspecto fortemente qualitativo, expressando-se uma tendência de um a zero.

Portanto, de maneira árdua e compreensiva, é demonstrado a ligação entre a metodologia do índice de desempenho entrópico e a metodologia entrópica da mínima taxa de produção de entropia a partir da Equação (4.52).

É importante destacar que o índice de desempenho entrópico é apenas uma ferramenta qualitativa que mostra a trajetória da mínima taxa de produção de entropia e, conseqüentemente, o máximo desempenho de um sistema reativo. Além do mais, provou-se que a Equação (4.7), pode ser utilizada para representar a produção de entropia do sistema reativo.

4.2 APLICAÇÕES DO ÍNDICE DE DESEMPENHO ENTRÓPICO

Para exemplificar os possíveis tipos de aplicações da metodologia desenvolvida nesta tese, isto é, a utilização do índice de desempenho entrópico no auxílio de outras metodologias para a análise e otimização de reatores químicos (como por exemplo, a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e a teoria das reações múltiplas), além da utilização somente do índice de desempenho entrópico para analisar e otimizar reatores químicos, dois estudos de casos foram abordados.

No primeiro estudo de caso, onde duas reações paralelas ocorrem em um reator do tipo CSTR, realizou-se três abordagens distintas. Inicialmente, determinou-se as condições operacionais ótimas a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia do sistema reativo e, posteriormente, aplicou-se o índice de desempenho entrópico para análise dos resultados. Na segunda abordagem, utilizou-se o índice de desempenho entrópico para analisar e otimizar o sistema reativo, comparando-o criticamente com os indicadores clássicos encontrados na literatura da engenharia das reações químicas. Por fim, utilizou-se a teoria das reações múltiplas para otimizar o sistema reativo e com o auxílio do índice de desempenho entrópico se analisou os resultados obtidos.

Observando-se que o índice de desempenho entrópico caminha na mesma direção da metodologia da mínima taxa de produção de entropia, como mostra a seção 4.1.3, no segundo estudo de caso, onde o sistema reativo é composto por duas reações em série, abordou-se o sistema considerando o índice de desempenho entrópico em três situações distintas. Na primeira abordagem, considerou-se um reator do tipo CSTR para operar o sistema de reações em séries, aplicou-se o índice de desempenho entrópico juntamente com os indicadores clássicos para determinar a temperatura de operação ótima. Na segunda abordagem, determinou-se o tempo de residência ótimo para um reator do tipo CSTR, considerando-se o índice de desempenho entrópico, os indicadores clássicos e a teoria das reações múltiplas. Por fim, considerou-se um reator do tipo PFR para operar o sistema de reações em séries, aplicou-se o índice de desempenho entrópico, os indicadores clássicos e a teoria das reações múltiplas para determinar o tempo de residência ótimo.

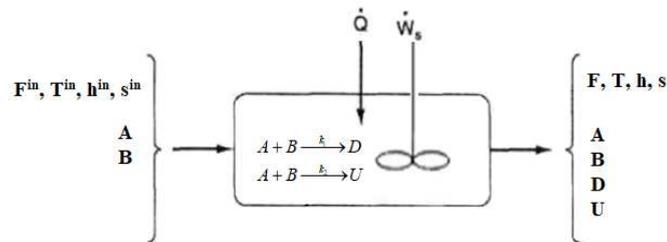
4.2.1 Estudo de caso um – reações paralelas

O estudo de caso um, conforme abordado por Fogler (2006), constitui-se de um sistema reativo onde duas reações paralelas, Equações (4.53) e (4.54), são operadas em um reator do tipo CSTR, conforme mostra a Figura 32.



A reação desejada, Equação (4.53), é de primeira ordem em relação ao reagente A e de ordem zero em relação ao reagente B. A reação indesejada, Equação (4.54), é de ordem zero em relação ao reagente A e de primeira ordem em relação ao reagente B. A taxa de alimentação é equimolar (isto é, $F_{A0}/F_{B0} = 1$). A vazão molar do reagente A, entrando no reator, é de $60 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 32 – Estudo de caso um, reações paralelas operadas em um reator do tipo CSTR.



Fonte: Própria.

Os dados cinéticos, parâmetros do modelo e propriedades termodinâmicas, como as condições normais de operação para o sistema reacional, estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações de entrada, parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

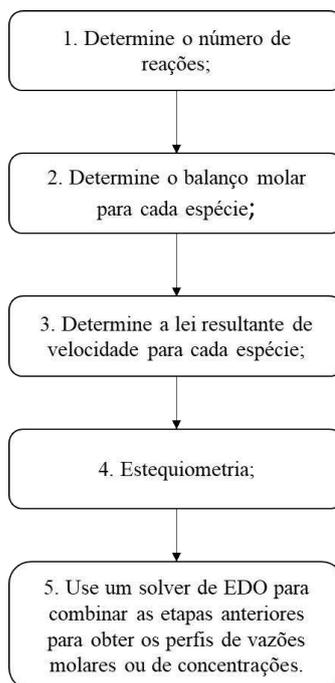
Parâmetros	Valor [unidade]
C_{A0} – concentração de entrada do reagente A	0.01 [mol. dm^{-3}]
C_{B0} – concentração de entrada do reagente B	0.01 [mol. dm^{-3}]
k_1 – constante de velocidade da reação 1	$1000 \cdot \exp\left(\frac{-2000}{T}\right)$ [min^{-1}]
k_2 – constante de velocidade da reação 2	$2000 \cdot \exp\left(\frac{-3000}{T}\right)$ [min^{-1}]

Tabela 1 – Concentrações de entrada, parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

C_{PA} – calor específico de A	20 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
C_{PB} – calor específico de B	30 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
C_{PD} – calor específico de D	50 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
C_{PU} – calor específico de U	40 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\Delta H_{R,1}(300\text{ K})$ – calor de reação 1	-3000 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\Delta H_{R,2}(300\text{ K})$ – calor de reação 2	-5000 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T (K) – Temperatura de entrada	300 K

Segundo Fogler (2012), a resolução de reações complexas é obtida como mostra o algoritmo representado na Figura 33.

Figura 33 – Algoritmo para projeto de reatores isotérmicos para reações complexas.



Para o esquema mostrado na Figura 32, onde duas reações em paralelo, Equações (4.53) e (4.54), ocorrem em um reator CSTR, aplicando-se o algoritmo representado pela Figura 33,

obtem-se o seguinte sistema de equações não-lineares como mostram as Equações (4.55) à (4.58).

$$C_A = C_{A0} - k_1 \cdot C_A \cdot \tau - k_2 \cdot C_B \cdot \tau \quad (4.55)$$

$$C_B = C_{B0} - k_1 \cdot C_A \cdot \tau - k_2 \cdot C_B \cdot \tau \quad (4.56)$$

$$C_D = k_1 \cdot C_A \quad (4.57)$$

$$C_U = k_2 \cdot C_B \quad (4.58)$$

onde C_{i0} representa a concentração molar do componente i na entrada do reator, C_i representa a concentração molar do componente i na saída do reator, τ é o tempo de residência do reator (h) e k_i a constante de velocidade específica da reação i , a qual, segundo Fogler (2012), é função da temperatura de operação como mostra a Equação (4.59).

$$k_i(T) = k_i(T_0) \cdot e^{\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \quad (4.59)$$

Consequentemente, fixando-se a temperatura de operação do reator $T(K)$, e o tempo de residência τ (min), tem-se o perfil de concentração de cada componente na saída do reator.

4.2.1.1 Estudo de caso um – primeira abordagem

Na primeira abordagem do estudo de caso um, determinou-se as condições operacionais ótimas a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia, aplicando-se, posteriormente, o índice de desempenho entrópico para análise dos resultados.

As condições operacionais para o procedimento padrão ($T = 400$ K e $\tau = 0,632$ min), foram obtidos a partir da literatura clássica, Fogler (2006).

De acordo com a metodologia entrópica, seção 3.1, a taxa de produção de entropia para um reator do tipo CSTR operando isotermicamente onde ocorrem reações múltiplas, Equações (4.53) e (4.54), é calculado como mostra a Equação (4.60).

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} = \dot{Q}_j \cdot \left(\frac{T - T_\sigma}{T \cdot T_\sigma} \right) - F_{A0} \cdot C_{P,A} \cdot \left[\frac{(T - T_{A0})}{T} + \ln \frac{T_R}{T} \right] - F_{B0} \cdot C_{P,B} \cdot \left[\frac{(T - T_{B0})}{T} + \ln \frac{T_R}{T} \right] \\ + \left[\frac{\Delta G_{R1A}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{R1A}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot (-r_{1A}) \cdot V \\ + \left[\frac{\Delta G_{R2A}(T_R)}{T_R} - \Delta H_{R2A}(T) \cdot \left(\frac{T - T_R}{T \cdot T_R} \right) \right] \cdot (-r_{2A}) \cdot V \end{aligned} \quad (4.60)$$

As condições operacionais que geram a mínima taxa de produção de entropia ($T = 388$ K e $\tau = 5$ min), foram obtidas por Bispo et al. (2011), utilizando-se a metodologia apresentada por Manzi e Carrazzoni (2008).

Com essas duas condições estabelecidas (isto é, a condição padrão da literatura clássica e a condição de mínima taxa de produção de entropia), aplicou-se o índice de desempenho entrópico (γ), Equação (4.19), juntamente com indicadores clássicos da literatura clássica como mostra Fogler (2006), conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), e os resultados se encontram no capítulo 5.

4.2.1.2 Estudo de caso um – segunda abordagem

Na segunda abordagem, utilizou-se o índice de desempenho entrópico para analisar e otimizar o sistema reativo, comparando os resultados obtidos com aqueles alcançados a partir dos indicadores clássicos encontrados na literatura da engenharia das reações químicas.

A partir do contexto analítico das reações múltiplas, exige-se no mínimo a utilização de dois indicadores clássicos para uma análise completa dos resultados. No estudo de caso um, utilizou-se a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_D).

A conversão (X_A), segundo Fogler (2012), é definida como a razão entre o número de moles do reagente A que reagiram e o número de moles do reagente A alimentados ao sistema. Para um sistema em escoamento, como mostra a Figura 32, onde F_{A0} é a vazão molar do reagente A na entrada do reator e F_A é a vazão molar do reagente A na saída do reator, a conversão (X_A), é calculada como mostra a Equação (4.61).

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (4.61)$$

Já o rendimento global (Y_D), segundo Fogler (2012), é definido como a razão entre o número de mols do produto desejado D formado no final do reator e o número de mols do reagente A que foram consumidos. Para um sistema em escoamento, como mostra a Figura 32, onde F_D é a vazão molar do produto desejado D na saída do reator, o rendimento global (Y_D) é calculado como mostra a Equação (4.62).

$$Y_D = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A} \quad (4.62)$$

Logo, para o estudo de caso um, como mostra a Figura 32, ao definir a temperatura de operação T(K) e o tempo de residência τ (min), os valores das concentrações molares de saída do reator são diretamente calculados pelo sistema de Equações (4.55) à (4.58). Assim, para uma análise mais robusta dos dados, foram realizadas cento e oitenta simulações de condições operacionais, as quais a temperatura de operação do reator variou de 370K à 650 K e o tempo de residência do reator variou de 0,5 min à 10 min.

Com os resultados simulados, aplicou-se o índice de desempenho entrópico e observou-se as condições operacionais que o maximizam. Os resultados serão apresentados no capítulo 5.

Para a simulação dos dados da primeira e segunda abordagem do estudo de caso um, utilizou-se o software Excel® como mostra o apêndice B.

4.2.1.3 Estudo de caso um – terceira abordagem

Por fim, para o estudo de caso um, utilizou-se a teoria das reações múltiplas para otimizar o sistema reativo e com o auxílio do índice de desempenho entrópico se analisou os resultados obtidos.

Especificamente, utilizou-se a propriedade seletividade instantânea a qual diz como um produto é favorecido em relação a outro quando se tem reações múltiplas. Segundo Fogler (2012), a seletividade instantânea do produto desejado (D) com relação ao produto indesejado (U) é a razão entre a velocidade de formação do produto desejado (r_D) e a velocidade de formação do produto indesejado (r_U), como mostra a Equação (4.63).

$$\bar{S}_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} \quad (4.63)$$

Afirmou-se no enunciado do estudo de caso um, seção 4.2.1, que a reação desejada, Equação (4.53), é de primeira ordem em relação ao reagente A e de ordem zero em relação ao reagente B. Já a reação indesejada, Equação (4.54), é de ordem zero em relação ao reagente A e de primeira ordem em relação ao reagente B. Consequentemente, utilizando-se a metodologia da lei de velocidade resultante de reação, como mostra Fogler (2012), as velocidades de formação resultantes para os componentes A, B, D, e U podem ser escritas como mostram as Equações (4.64) à (4.65), respectivamente.

$$r_A = -k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (4.64)$$

$$r_B = -k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (4.65)$$

$$r_D = k_1 \cdot C_A \quad (4.66)$$

$$r_U = k_2 \cdot C_B \quad (4.67)$$

Logo, substituindo as Equações (4.66) e (4.67), na Equação (4.63), obtém-se,

$$\bar{S}_{D/U} = \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2 \cdot C_B} \quad (4.68)$$

De acordo com a teoria das reações múltiplas, segundo Folger (2012), pode-se utilizar a propriedade seletividade, Equação (4.68), para determinar o tipo de reator e as condições operacionais que minimizam a produção do produto indesejado (U).

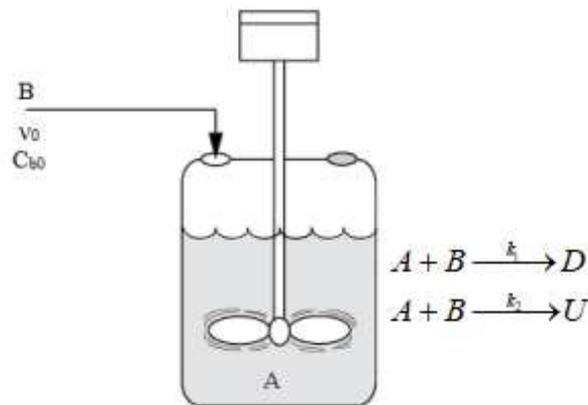
Portanto, analisando-se a Equação (4.68), para minimizar a produção do produto indesejado (U), deve-se manter uma concentração alta do reagente A e uma concentração baixa do reagente B. Para alcançar esse objetivo, pode-se utilizar as seguintes opções:

1. Um reator em semibatelada em que o reagente B é alimentado lentamente para uma grande quantidade de A;
2. Um reator com membrana ou um reator tubular com correntes laterais de B continuamente alimentados no reator;

3. Uma série de pequenos CSTR's com A alimentado somente no primeiro reator e pequenas quantidades de B alimentados em cada reator.

A partir das opções disponíveis, escolheu-se que o sistema de reações múltiplas, Equações (4.53) e (4.54), fossem conduzidas em um reator semibatelada operado isotermicamente, em que B é alimentado lentamente para uma grande quantidade de A como mostra a Figura 34.

Figura 34 - Reator semibatelada em que B é alimentado lentamente em uma grande quantidade de A.



Fonte: Própria.

De acordo com o Fogler (2012), deve-se determinar o balanço de massa global e o balanço molar por componente para que um sistema de equações diferenciais ordinárias seja obtido e, conseqüentemente, resolvido para estabelecer como variam as concentrações dos componentes A, B, D e U em relação ao tempo.

Assim, aplicando-se a metodologia segundo mostra Fogler (2012), obtém-se o seguinte sistema de equações algébricas e diferenciais, como mostra as Equações (4.69) à (4.73).

$$V = V_0 + v_0 \cdot t \quad (4.69)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{v_0}{V} \cdot C_A \quad (4.70)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + \frac{v_0}{V} \cdot (C_{B0} - C_B) \quad (4.71)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D - \frac{v_0}{V} \cdot C_D \quad (4.72)$$

$$\frac{dC_U}{dt} = r_U - \frac{v_0}{V} \cdot C_U \quad (4.73)$$

A Equação (4.69) deriva do balanço de massa global, onde o volume do reator (V) é igual à soma do volume inicial de reagente contido no reator no tempo zero V_0 (m^3) com o produto entre a vazão volumétrica de entrada v_0 (m^3/min) e o tempo de reação t (min).

Já o sistema de equações diferenciais, Equações (4.70) à (4.73), derivam do balanço molar aplicado a cada componente. Os parâmetros necessários para a resolução das Equações (4.69) à (4.73), juntamente com o algoritmo utilizado no software Matlab®, encontram-se no apêndice C.

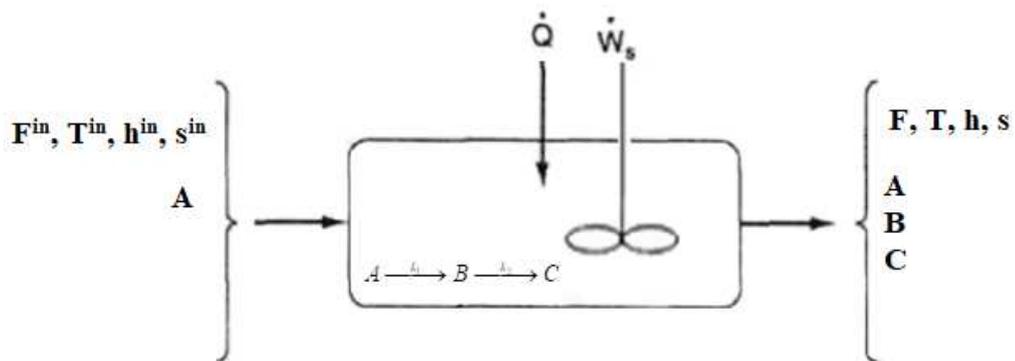
Por conseguinte, com o resultados simulados, aplicou-se o índice de desempenho entrópico, onde os resultados estão discutido no capítulo 5.

4.2.2 Estudo de caso dois – reações em série

Para o estudo de caso dois, considerou-se a reação elementar em série e em fase líquida conforme mostra a Equação (4.74), a qual é operada inicialmente em um reator do tipo CSTR com tempo de residência de 0,5 horas, conforme mostra a Figura 35.



Figura 35 - Estudo de caso dois, reações em série operadas em um reator do tipo CSTR.



Fonte: Própria.

A concentração molar do reagente A na entrada do reator é de $1,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. O produto desejado é o componente B, a separação do produto indesejado C é muito difícil e dispendiosa.

A Tabela 2 apresenta os dados cinéticos, parâmetros do modelo e propriedades termodinâmicas, bem como as condições iniciais de operação para o estudo de caso dois.

Tabela 2 – Concentração de entrada, parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Parâmetros	Valor [unidade]
C_{A0} – Concentração inicial do reagente A	1,6 [mol. dm ⁻³]
k_1 – constante de velocidade da reação 01	0,4 [h ⁻¹]
k_2 – constante de velocidade da reação 02	0,01 [h ⁻¹]
E_1 (373,15 K) – Energia de ativação reação 01	10000 cal.mol ⁻¹
E_2 (373,15 K) – Energia de ativação reação 02	20000 cal.mol ⁻¹

Para o esquema mostrado na Figura 35, onde uma reação em série, Equação (4.74), ocorre em um reator do tipo CSTR, aplicando-se o algoritmo representado pela Figura 33, obtém-se o seguinte sistema de equações lineares, conforme mostram as Equações (4.75) à (4.77).

$$C_{A0} - C_A + \tau \cdot (-k_1 \cdot C_A) = 0 \quad (4.75)$$

$$-C_B + \tau \cdot (k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_B) = 0 \quad (4.76)$$

$$-C_C + \tau \cdot (k_2 \cdot C_B) = 0 \quad (4.77)$$

onde C_{i0} representa a concentração molar do componente i na entrada do reator, c_i representa a concentração molar do componente i na saída do reator, τ o tempo de residência do reator (h) e k_i a constante de velocidade específica da reação i , a qual é função da temperatura de operação como mostra a Equação (4.59).

Consequentemente, para o esquema representado pela Figura 35, especificando-se a temperatura de operação do reator $T(K)$, e o tempo de residência τ (h), determina-se de maneira simples e direta os valores das concentrações molares de saída do sistema.

4.2.2.1 Estudo de caso dois – primeira abordagem

Na primeira abordagem do estudo de caso dois, para o reator do tipo CSTR com tempo de residência igual a 0,5 horas, determinou-se o intervalo de temperatura entre 430 K e 465K,

o qual corresponde ao intervalo onde o componente em maior quantidade formado é o produto desejado B. Isto é, abaixo da temperatura de 430 K o componente predominante na mistura final é o reagente não reagido A e acima da temperatura de 465 K o componente predominante na mistura final é o produto indesejado C.

Posteriormente, avaliou-se o sistema reativo a partir das variáveis clássicas encontradas na literatura da engenharia das reações químicas (conversão, seletividade global e rendimento global) e sob a ótica do índice de desempenho entrópico.

Os resultados obtidos e suas discussões se encontram no capítulo 5.

4.2.2.2 Estudo de caso dois – segunda abordagem

Segundo Fogler (2012), a partir da teoria das reações múltiplas, observa-se que para reações em série a variável mais importante é o tempo (tempo espacial para um reator com escoamento e tempo real para um reator em batelada). Consequentemente, na segunda abordagem para o estudo de caso dois, fixou-se a temperatura de operação do reator em 373,15 K e variou-se o tempo de residência do CSTR τ (h), com o objetivo em determinar o tempo de residência ótimo de operação.

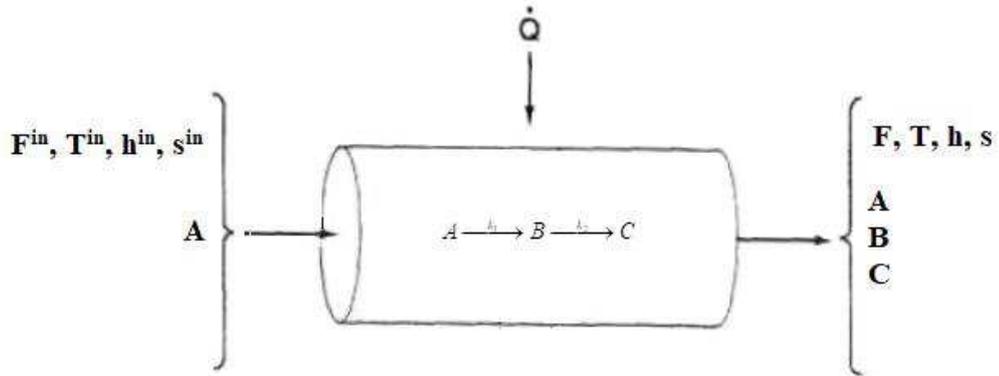
Para atingir esse objetivo, utilizou-se as variáveis clássicas encontradas na engenharia das reações químicas (conversão, seletividade global, rendimento global e composição) e o índice de desempenho entrópico. Obtendo-se como principal resultado, uma análise crítica entre os indicadores clássicos e o indicador entrópico desenvolvido nesta tese.

Os resultados obtidos e suas discussões se encontram no capítulo 5.

4.2.2.3 Estudo de caso dois – terceira abordagem

Por fim, na terceira abordagem do estudo de caso dois, considerou-se que as reações em série, Equação (4.74), operariam em um reator do tipo PFR, como mostra a Figura 36.

Figura 36 - Estudo de caso dois, reações em série operadas em um reator do tipo PFR.



Fonte: Própria.

Para o esquema mostrado na Figura 36, onde uma reação em série, Equação (4.74), ocorre em um reator do tipo PFR, aplicando-se o algoritmo representado pela Figura 33, obtém-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias, conforme mostram as Equações (4.78) à (4.80).

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A \quad (4.78)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (4.79)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \quad (4.80)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias representado pelas Equações (4.78) à (4.80), é facilmente solucionado numericamente utilizando um *solver* de EDO. Entretanto, nesta tese, preferiu-se obter a solução analítica como mostra o apêndice D, obtendo-se o seguinte perfil de concentrações como mostram as Equações (4.81), (4.82) e (4.83).

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \quad (4.81)$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}) \quad (4.82)$$

$$C_C = \frac{C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot [k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot \tau})] \quad (4.83)$$

Consequentemente, na terceira abordagem para o estudo de caso dois, fixou-se a temperatura de operação do reator 373,15 K e variou-se o tempo de residência τ (h) do reator PFR, com o objetivo em determinar o tempo de residência ótimo de operação.

Para atingir esse objetivo, utilizou-se as variáveis clássicas encontradas na engenharia das reações químicas (conversão, seletividade global, rendimento global e composição) e o índice de desempenho entrópico.

Os resultados obtidos e suas discussões encontram-se no capítulo 5.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADO E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos através da aplicação da metodologia de análise e otimização desenvolvidos no capítulo quatro, referente ao índice de desempenho entrópico na engenharia das reações químicas serão analisados e discutidos neste capítulo.

5.1 ESTUDO DE CASO UM – REAÇÕES PARALELAS

O estudo de caso um, conforme discutido na seção 4.2.1, constitui-se de um sistema reativo onde duas reações paralelas, Equações (4.53) e (4.54), são operadas em um reator do tipo CSTR, como mostra a Figura 32.

Nessa primeira configuração, realizou-se duas abordagens distintas, conforme mostram as seções 5.1.1 e 5.1.2, posteriormente, utilizou-se a teoria das reações múltiplas, seção 4.2.1.3, mudando-se a configuração do sistema reacional e realizando a terceira abordagem para o estudo de caso um, como mostra 5.1.3.

5.1.1 Estudo de caso um – primeira abordagem

Na primeira abordagem do estudo de caso um, determinou-se as condições operacionais ótimas a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia, aplicando-se, posteriormente, o índice de desempenho entrópico para análise dos resultados.

Os resultados para o procedimento padrão foram obtidos a partir da literatura clássica, Fogler (2006), enquanto que as condições operacionais que geram a mínima taxa de produção de entropia foram obtidas por Bispo et al. (2012), seguindo a metodologia apresentada por Manzi e Carrazzoni (2008).

O índice de desempenho entrópico (γ), Equação (4.19), foi aplicado para avaliar os resultados obtidos a partir do procedimento padrão ($T = 400$ K e $\tau = 0,63249$ min) e a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia ($T = 388$ K e $\tau = 5$ min). Na análise dos resultados, foram inseridos também os indicadores clássicos conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), Equações (4.61) e (4.62), respectivamente.

Substituindo-se as condições operacionais (temperatura e tempo de residência) na planilha em Excel®, como mostra o Apêndice B, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados da aplicação do índice de desempenho entrópico (γ) e dos indicadores clássicos conversão (X_A) e rendimento (Y_D). A temperatura de operação do reator é T (K), o tempo de residência do reator é τ (min) e a fração molar do componente i é x_i .

T (K)	τ (min)	x_A	x_B	x_D	x_U	(γ)	(X_A)	(Y_D)
400	0,632	0,144	0,144	0,612	0,101	0,215	0,832	0,859
388	5	0,028	0,028	0,819	0,124	0,549	0,971	0,868

Observa-se claramente, a partir da Tabela 3, que as melhores condições operacionais são aquelas obtidas a partir da aplicação da metodologia da mínima taxa de produção de entropia (isto é, $T = 388\text{K}$ e $\tau = 5$ min). Esse resultado pode ser melhor compreendido, observando-se o aumento do valor do índice de desempenho entrópico de 0,215 para 0,549.

Verifica-se, como já previsto pela seção 4.1.3, que a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e o índice de desempenho entrópico caminham na mesma direção, isto é, ao otimizar um sistema reativo utilizando a metodologia da mínima taxa de produção de entropia, obtém-se um índice de desempenho entrópico mais próximo da unidade conforme mostra os resultados da Tabela 3.

Nesta primeira abordagem, os indicadores clássicos conversão (X_A) e rendimento global (Y_D) mostram aumentos em seus valores, Tabela 3, concordando com o índice de desempenho entrópico de que as melhores condições operacionais são aquelas obtidas a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia.

5.1.2 Estudo de caso um – segunda abordagem

Na segunda abordagem, utilizou-se o índice de desempenho entrópico para analisar e otimizar o sistema reativo, comparando os resultados obtidos com aqueles alcançados a partir dos indicadores clássicos encontrados na literatura da engenharia das reações químicas.

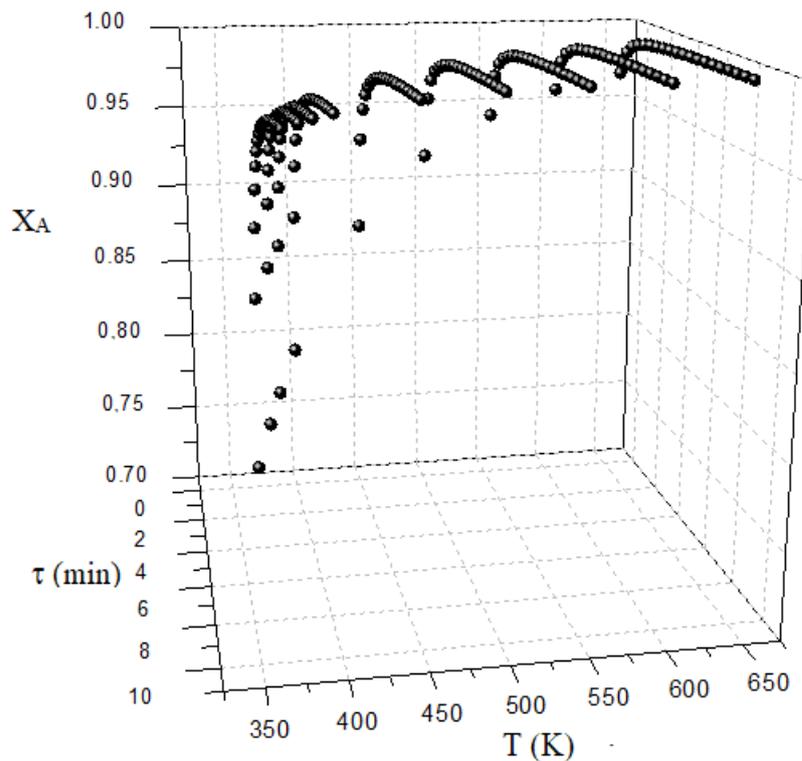
Nesta etapa, foram realizadas cento e oitenta simulações de condições operacionais, nas quais a temperatura de operação do reator variou de 370K à 650 K e o tempo de residência do reator variou de 0,5 min À 10 min.

No contexto analítico, antes de examinar os resultados obtidos sob a ótica do índice de desempenho entrópico, utilizou-se dois parâmetros da literatura da engenharia das reações

químicas, conversão (X_A) e rendimento (Y_D), para uma análise clássica dos pontos operacionais simulados.

A Figura 37, mostra como a conversão (X_A), do reagente limitante A, varia em função da temperatura de operação do reator T(K) e do tempo de residência τ (min), através de uma configuração em três dimensões.

Figura 37 – Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função da temperatura de operação do reator T(K) e do tempo de residência τ (min).

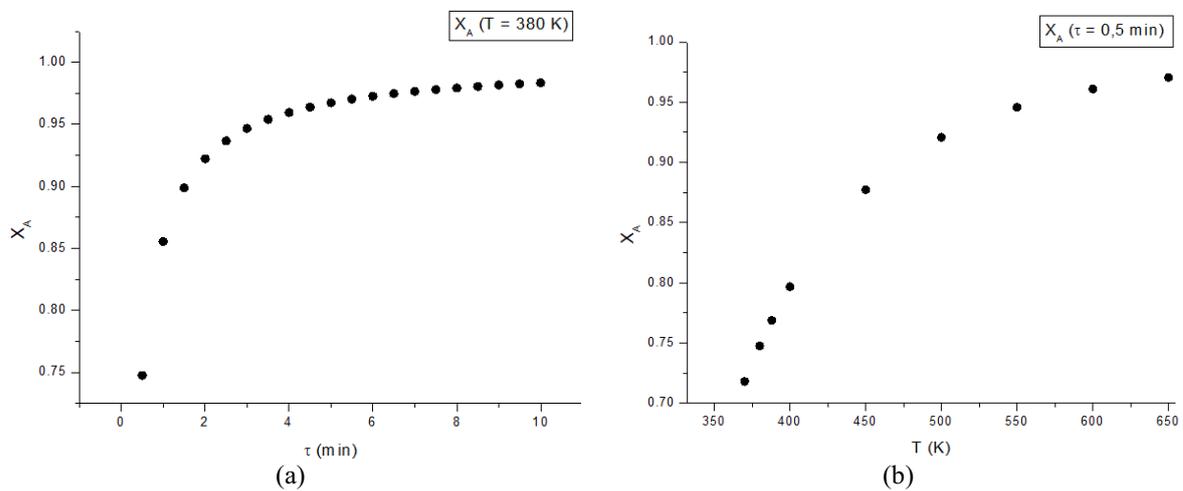


Observa-se, a partir da Figura 37, que a conversão (X_A), do reagente A em produtos, aumenta significativamente quando a temperatura de operação do reator T(K) e o tempo de residência τ (min) são aumentados. Esse comportamento é mais facilmente analisado em gráficos de duas dimensões como mostra a Figura 38(a) e 38(b).

A Figura 38(a), mostra como a conversão (X_A), do reagente limitante A, varia em função do tempo de residência do reator τ (min), para uma temperatura fixa em 380 K. Observa-se, que a conversão (X_A) aumenta com o aumento do tempo de residência do reator, esse comportamento é análogo para outras temperaturas como se observa na Figura 37.

A Figura 38(b), mostra como a conversão (X_A), do reagente limitante A, varia em função da temperatura de operação do reator T(K), para um tempo de residência fixo em 0,5 min. Observa-se que a conversão (X_A) aumenta com o aumento da temperatura de operação do reator T(K), esse comportamento é análogo para outros tempos de residência como se observa na Figura 37.

Figura 38 – Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função da temperatura de operação do reator T(K) e do tempo de residência τ (min); (a) Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função do tempo de residência do reator τ (min) para uma temperatura de operação fixa de 380 K; (b) Conversão (X_A), do reagente limitante A, variando em função da temperatura de operação do reator T(K), para um tempo de residência fixo em 0,5min.

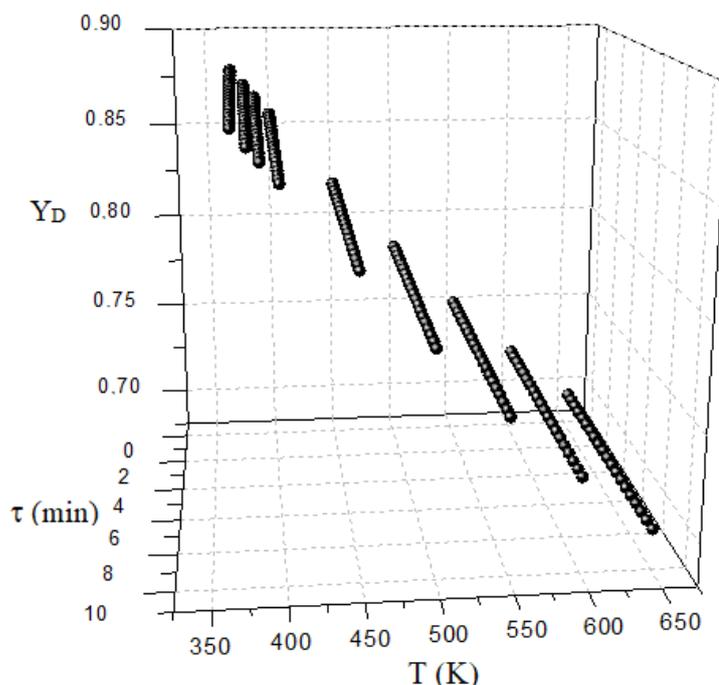


Entretanto, como a conversão, por si só, não especifica em quais tipos de produtos o reagente A está sendo transformado (ou seja, para reações múltiplas a conversão é uma variável de análise insuficiente quando observada sozinha), necessita-se utilizar outra variável para auxiliar na escolha das condições operacionais. Na segunda abordagem do estudo de caso um, utilizou-se como variável auxiliar o rendimento global do produto desejado (Y_D), conforme mostra a Equação (4.62).

A Figura 39, mostra como o rendimento global do produto desejado (Y_D), varia em função da temperatura de operação do reator T (K) e do tempo de residência τ (min). Observa-se que o rendimento global (Y_D) independe do tempo de residência τ (min). Entretanto, o rendimento global (Y_D) é significativamente reduzido quando a temperatura de operação do

reator T (K) aumenta (isto é, o aumento de temperatura favorece a formação do produto indesejado).

Figura 39 – Rendimento global do produto desejado (Y_D), variando em função da temperatura de operação do reator T (K) e do tempo de residência τ (min).



Assim, ao analisar as variáveis clássicas conversão (X_A) e rendimento global (Y_D) separadamente, não é possível selecionar de maneira clara o ponto operacional ótimo, principalmente no que diz respeito à variável temperatura de operação do reator T (K). Isso porque, ao aumentar a temperatura de operação do reator T(K), a conversão (X_A) aumenta, Figura 37 e 38(b), contudo, o rendimento global (Y_D) diminui, Figura 39.

Em outras palavras, ao aumentar a temperatura de operação do reator T(K), mais reagente é convertido em produtos, entretanto, mais produto indesejado é formado. Conseqüentemente, as duas variáveis clássicas apontam para direções opostas. Logo, para escolher a condição operacional ótima a partir das duas variáveis clássicas, visando o máximo desempenho do sistema reativo na obtenção do produto desejado (D), deve-se realizar um *trade-off* (isto é, uma compensação), entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_D). Esse procedimento analítico não apresenta um embasamento teórico forte, isto é, é apenas uma padronização das variáveis como será mostrado a seguir.

No entanto, essa problemática dos indicadores clássicos pode ser facilmente contornada pela utilização do índice de desempenho entrópico (γ), Equação (4.19), na análise e otimização do sistema reativo.

Com os resultados simulados, utilizando-se a planilha do APÊNDICE B, aplicou-se o índice de desempenho entrópico (γ). A Figura 40, mostra como o índice de desempenho entrópico (γ), varia em função da temperatura de operação T (K) e do tempo de residência τ (min).

Analisando-se a temperatura de operação do reator T (K), para pequenos valores de tempo de residência (por exemplo, $\tau = 0,5$ min), como mostra a Figura 41(a), o índice de desempenho entrópico (γ) aumenta com o aumento da temperatura T (K). Contudo, para um valor de tempo de residência mais alto (por exemplo, $\tau = 10$ min), o índice de desempenho entrópico (γ), aumenta até um valor máximo e, subsequentemente, diminui com o aumento da temperatura de operação do reator T (K), como mostra a Figura 41(b).

Analisando-se o tempo de residência do CSTR τ (h), considerando-se uma determinada temperatura fixa (por exemplo, $T = 400$ K), como mostra a Figura 41(c), o índice de desempenho entrópico (γ), aumenta com o aumento do tempo de residência do reator τ (min). Esse comportamento é análogo para todas as temperaturas simuladas como é possível observar na Figura 40.

Figura 40 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação T (K) e do tempo de residência τ (min).

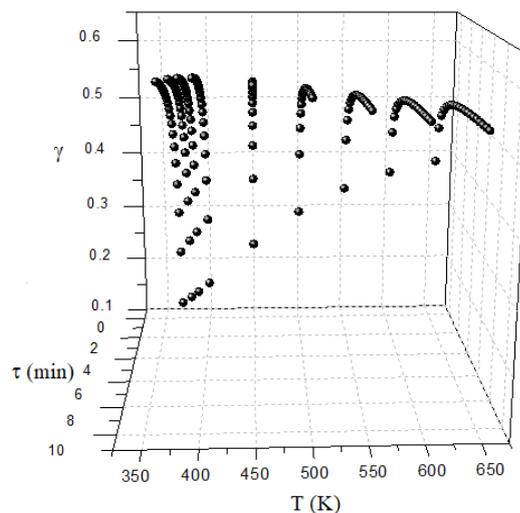
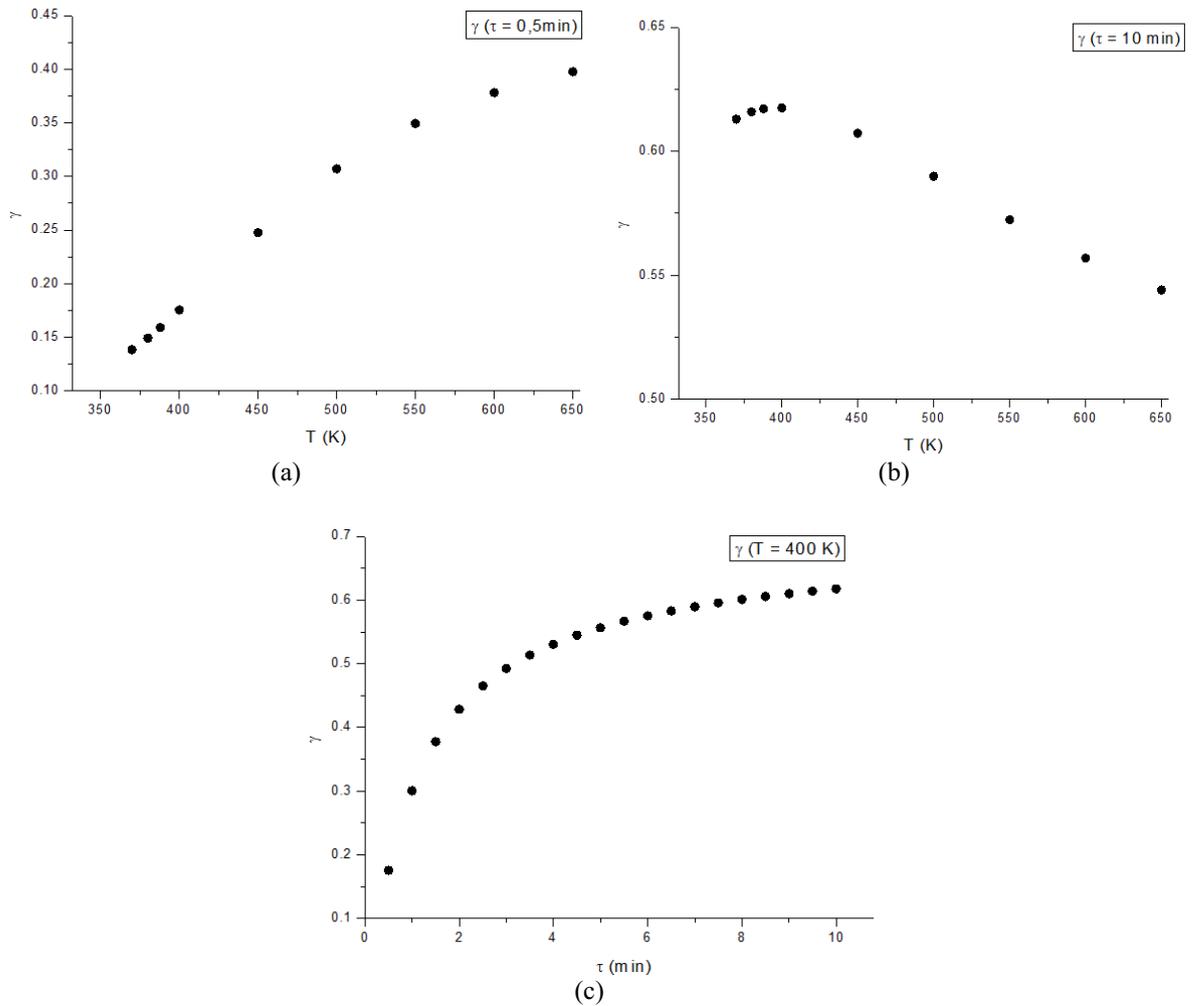


Figura 41 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator T(K) e do tempo de residência τ (min); (a) Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator T(K), para um tempo de residência fixo em 0,5 min; (b) Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator T (K), para um tempo de residência fixo em 10 min; (c) Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do reator τ (min), para uma temperatura fixa de 400 K.



Portanto, ao analisar a Figura 40, com o auxílio da Figura 41(b), observa-se que é possível identificar uma região onde estão presentes as condições operacionais ótimas que maximizam o índice de desempenho entrópico (γ). Tal região, conforme mostra a Figura 40, ocorrem em baixas temperaturas e altos valores de tempo de residência. Desse modo, o índice de desempenho entrópico (γ), mapeia de maneira simples e direta o comportamento do sistema reativo, de modo que as condições operacionais ótimas são facilmente visualizadas.

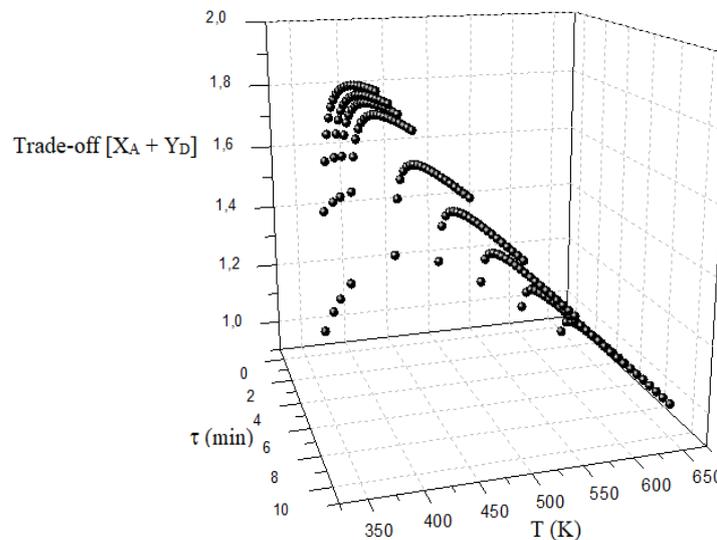
De acordo com os resultados simulados, aplicando-se o índice de desempenho entrópico, Equação (4.19), nos cento e oitenta pontos operacionais, as condições que maximiza o índice, são: temperatura de operação do reator de 400 K e tempo de residência de 10 min, conforme mostra a Figura 41(b).

Voltando para os indicadores clássicos, conforme mencionado anteriormente, ao analisar o sistema reativo sob a ótica das variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), separadamente, não é possível selecionar uma condição operacional ótima. Sendo assim, a realização de um *trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_D), faz-se necessário.

Por conseguinte, realizou-se o procedimento de *trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_D), a partir da padronização das variáveis clássicas no intervalo de zero a um (ou seja, para o maior valor alcançado pela variável conversão (X_A), atribui-se o número um e para o menor valor alcançado pela variável conversão (X_A), atribui-se o valor zero, o restante dos valores são padronizados entre zero e um). Realizou-se um procedimento de padronização análogo para a variável rendimento global (Y_D). O objetivo dessa padronização é fazer com que ambas as variáveis tenham a mesma parcela de contribuição no processo de *trade-off*. Em seguida, somou-se as duas variáveis padronizadas, onde o resultado dessa soma representa o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D).

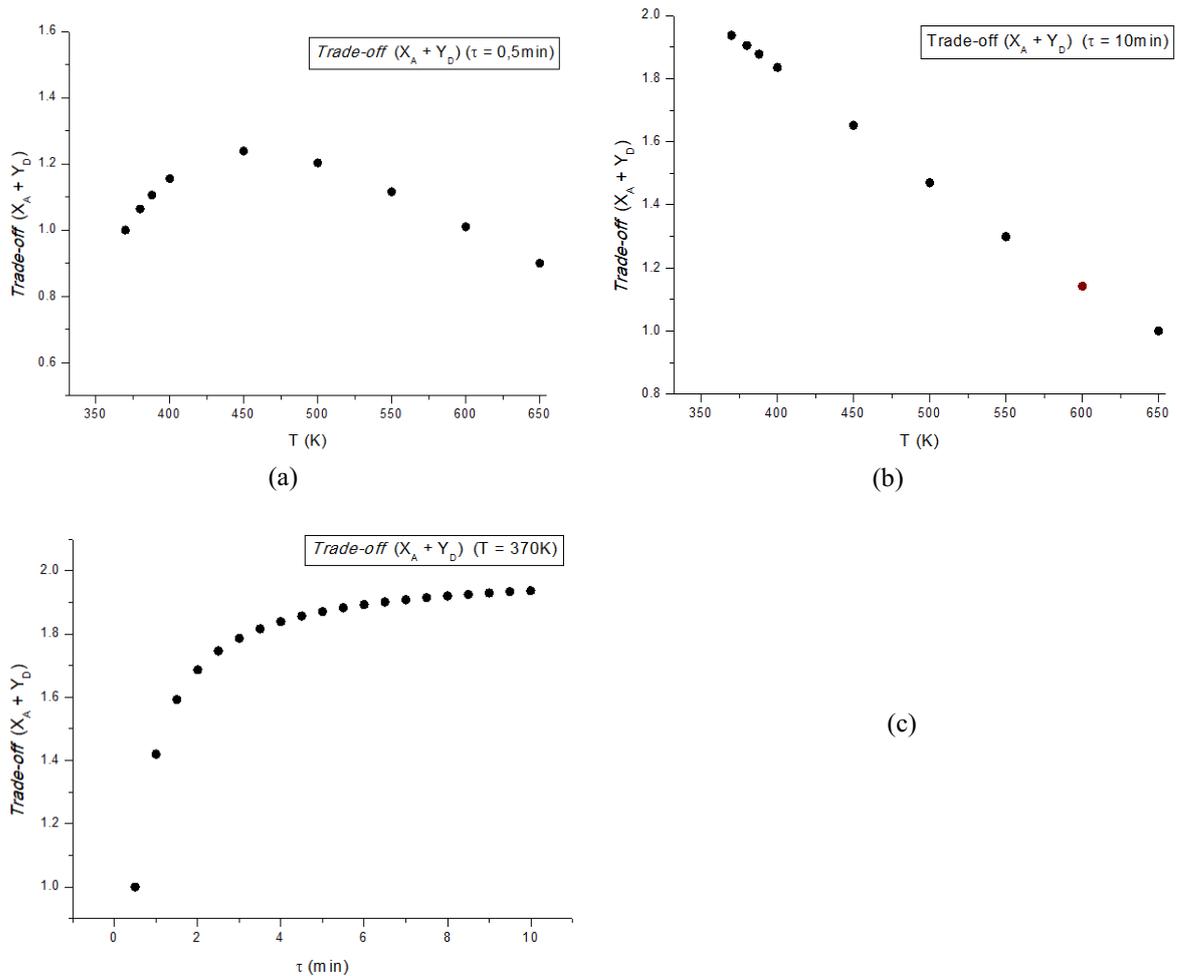
A Figura 42 mostra como o *trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_D), varia em função da temperatura de operação $T(K)$ e o tempo de residência τ (min).

Figura 42 - *Trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$ e do tempo de residência τ (min).



Observa-se, que para pequenos valores de tempo de residência (por exemplo, $\tau = 0,5\text{min}$), como mostra a Figura 43(a), o *trade-off* ($X_A + Y_D$) aumenta até um máximo e, em seguida, diminui com o aumento da temperatura de operação do reator T(K). Contudo, para valores elevados de tempo de residência (por exemplo, $\tau = 10\text{min}$), conforme mostra a Figura 43(b), o *trade-off* ($X_A + Y_D$) diminui com o aumento da temperatura de operação do reator T(K). Esse comportamento observado na Figura 42, é devido a junção das variáveis conversão (X_A) e rendimento Global (Y_D), conforme mostram, separadamente, as Figuras 38 e 39.

Figura 43 – *Trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D), variando em função da temperatura de operação do reator T(K) e do tempo de residência τ (min). (a) *Trade-off* ($X_A + Y_D$), variando em função da temperatura de operação do reator T(K), para um tempo de residência fixo em 0,5 min; (b) *trade-off* ($X_A + Y_D$), variando em função da temperatura de operação do reator T(K), para um tempo de residência fixo em 10min; (c) *Trade-off* ($X_A + Y_D$), variando em função do tempo de residência do reator τ (min), para uma temperatura fixa em 370 K.



Para uma determinada temperatura fixa (por exemplo, $T = 370\text{K}$), como mostra a Figura 43(c), o *trade-off* ($X_A + Y_D$) aumenta com o aumento do tempo de residência do reator τ (min). Esse comportamento é análogo para todas as temperaturas simuladas, como é possível observar na Figura 42.

A partir da análise da Figura 42, observa-se que a região que contém as condições operacionais ótimas é a mesma daquela apontada pelo índice de desempenho entrópico (γ), conforme mostra a Figura 40. Porém, de acordo com a análise realizada através do *trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_D), as condições operacionais ótimas, são: temperatura de operação do reator de 370K e tempo de residência de 10min , conforme observa-se na Figura 43(b).

Por conseguinte, a Tabela 4 apresenta os resultados para as quatro condições operacionais relatadas até o presente momento para o estudo de caso um (duas referente a primeira abordagem e duas referente a segunda abordagem). O ponto 1 ($T = 400\text{K}$ e $\tau = 0,632\text{min}$), representa as condições operacionais obtidas a partir da literatura clássica (FOGLER, 2006). O ponto 2 ($T = 388\text{K}$ e $\tau = 5\text{min}$), representa as condições operacionais ótimas encontradas a partir da metodologia da mínima taxa de produção de entropia aplicada por Bispo et al. (2011). O ponto 3 ($T = 400\text{K}$ e $\tau = 10\text{min}$), representa as condições operacionais ótimas que maximizam o índice de desempenho entrópico (γ). Finalmente, o ponto 4 ($T = 370\text{K}$ e $t = 10\text{min}$), representa as condições operacionais ótimas obtidas a partir do *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_D).

De forma reduzida,

1. Literatura clássica do Fogler ($T = 400\text{ K}$ e $\tau = 0,63249\text{min}$);
2. Mínima taxa de produção de entropia ($T = 388\text{ K}$ e $\tau = 5\text{min}$);
3. Índice de desempenho entrópico ($T = 400\text{ K}$ e $\tau = 10\text{min}$);
4. *Trade-off* ($X_A + Y_D$) ($T = 370\text{ K}$ e $\tau = 10\text{min}$).

Analisando-se a Tabela 4, observa-se que as condições operacionais do ponto 3 apresenta o maior valor para o índice de desempenho entrópico. Comparando o ponto 3 com o ponto 4, a partir dos dados obtidos nas simulações realizadas, observa-se que a quantidade de reagente não reagido diminui em 34%, a quantidade de subproduto formado aumenta em 16% e a quantidade de produto desejado diminui em 1,9%. Essa condição indica vantagens

competitivas do ponto de vista econômico, pois os resíduos de reagentes possuem, geralmente, um custo operacional elevado, enquanto que o subproduto geralmente tem um valor agregado.

Tabela 4 – Resultados das quadro condições operacionais relatadas para o estudo de caso um, obtidas a partir da primeira e segunda abordagens.

	T (K)	τ (min)	x_A	x_B	x_D	x_U	(γ)	(X_A)	(Y_D)
1	400	0.632	0,144	0,144	0,612	0,101	0,215	0,832	0,860
2	388	5	0,028	0,028	0,819	0,124	0,549	0,971	0,870
3	400	10	0,012	0,012	0,838	0,138	0,617	0,987	0,860
4	370	10	0,019	0,019	0,848	0,114	0,613	0,981	0,880

Entretanto, o principal resultado obtido a partir da segunda abordagem do estudo de caso um está no fato de que utilizando somente o índice de desempenho entrópico (γ), chega-se às mesmas regiões apontadas pelos indicadores clássicos e pela metodologia da mínima taxa de produção de entropia.

Ressalta-se que tais manipulações realizadas com as variáveis clássicas (isto é, o *trade-off* entre as variáveis conversão e rendimento global), não apresentam grandes fundamentações científicas, sendo oposto ao índice de desempenho entrópico (γ), no qual existe toda uma teoria robusta em sua formulação.

5.1.3 Estudo de caso um – terceira abordagem

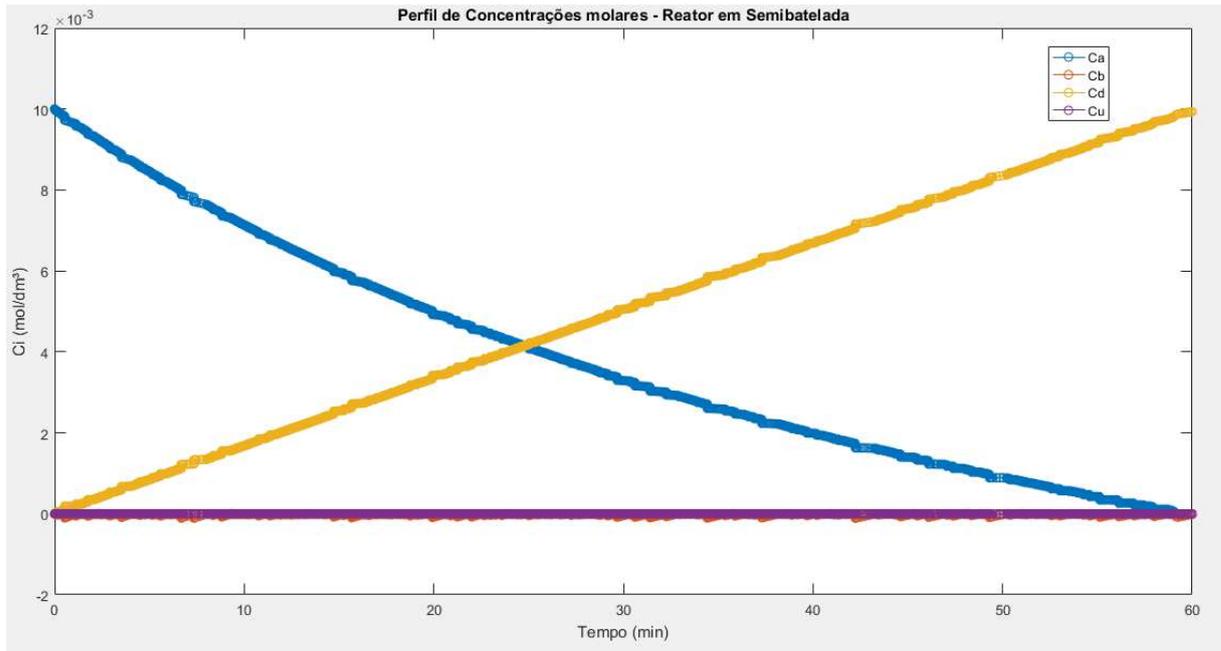
Na terceira e última abordagem para o estudo de caso um, utilizou-se a teoria das reações múltiplas, especificamente, a propriedade seletividade instantânea, Equação (4.63), para selecionar o tipo de reator que maximiza a seletividade do produto desejado ($\bar{S}_{D/U}$) e, consequentemente, o índice de desempenho entrópico.

Utilizando-se o algoritmo, como mostra o APÊNDICE C, ao simulá-lo em software *Matlab*®, obtém-se o perfil de concentração dos componentes A, B, D e U em função do tempo de operação do reator semibatelada t (min), conforme mostra a Figura 44.

Operando-se o sistema de reações em paralelo, Equações (4.53) e (4.54), em um reator do tipo semibatelada, conforme mostra a Figura 34, observa-se, a partir da Figura 44, que a reação indesejada é suprimida do sistema reacional. Isto é, todo o reagente B que entra no reator

é instantaneamente consumido para produzir apenas o produto desejado (D). Isso ocorre devido a constante de velocidade da reação desejada (k_1), ser maior do que a constante de velocidade de reação indesejada (k_2), para a temperatura de operação de 400K.

Figura 44 – Perfil de concentrações molares dos componentes A, B e U em função do tempo de operação do reator em semibatelada.



Portanto, para essa nova configuração do sistema reacional, obtida a partir da teoria das reações múltiplas, para o tempo de operação do reator de 60 min, o índice de desempenho entrópico é máximo, $\gamma = 1$, uma vez que existe apenas o produto desejado (D) ao final do processo reacional, conforme mostra a Figura 44.

Com esse resultado, a nova configuração para o processo reacional, conforme mostra a Figura 34, eleva o índice de desempenho entrópico (γ), aplicado anteriormente para a operação em um reator CSTR, de $\gamma = 0,617$ para a condição ideal $\gamma = 1$. Por conseguinte, observa-se que a busca pela otimização de sistemas da engenharia das reações químicas pode ser caracterizado como esforços para maximizar o índice de desempenho entrópico (γ) e, conseqüentemente, minimizar a taxa de produção de entropia do processo.

Como observado a partir dos capítulos três e quatro, contém na estrutura do índice de desempenho entrópico elementos que também são utilizados na área de reconhecimento de

padrões, conseqüentemente, seria interessante observar os padrões analisados pelo índice de desempenho entrópico em sua aplicação para a engenharia das reações químicas (ou seja, os padrões observados na otimização de um reator químico).

Para realizar esse procedimento, resumiu-se as cinco condições operacionais (juntamente com os perfis de composição) obtidas para o estudo de caso um, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos perfis de composições obtidos para o estudo de caso um a partir das três abordagens realizadas.

	T (K)	τ (min)	x_A	x_B	x_D	x_U	(γ)	Tipo de Reator
1	400	0.632	0,144	0,144	0,612	0,101	0,215	CSTR
2	388	5	0,028	0,028	0,819	0,124	0,549	CSTR
3	400	10	0,012	0,012	0,838	0,138	0,617	CSTR
4	370	10	0,019	0,019	0,848	0,114	0,613	CSTR
5	400	60	0	0	1	0	1	Semibatelada

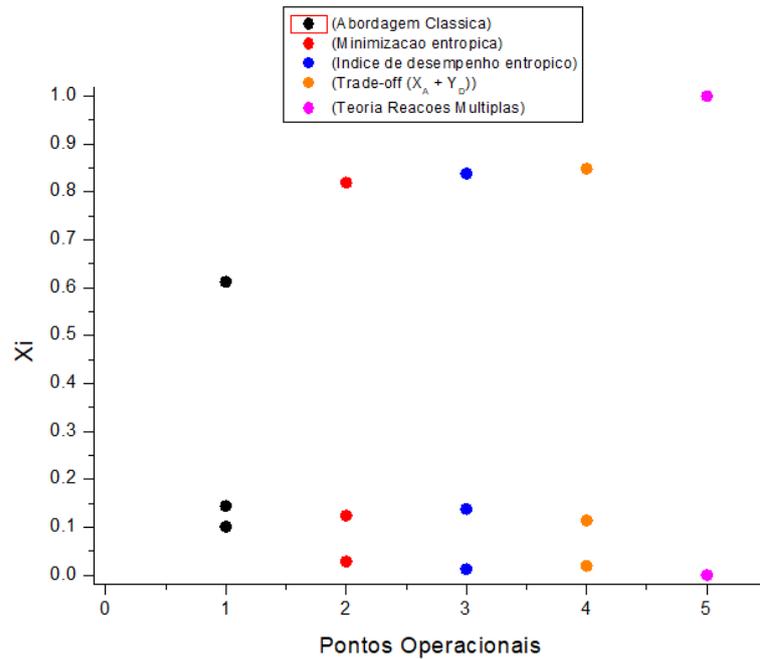
A partir da Tabela 5, não é fácil visualizar quais são os padrões obtidos na busca da otimização de um sistema reacional. Conseqüentemente, para ajudar na visualização dos padrões de composição, construiu-se a Figura 45, a qual mostra como varia o perfil de composição para cada condição operacional obtida em seu determinado reator.

Analisando-se a Figura 45, observa-se que as composições dos elementos do sistema reacional apresentam um determinado padrão de distribuição quando se tenta otimizar o sistema. Isto é, para o reator do tipo CSTR, seções 4.2.1 e 4.2.2, observa-se que ao otimizar o sistema reativo obtém-se perfis de composição com certa similaridade (pontos 2, 3 e 4), apresentando-se uma leve divergência nas composições dos reagentes e produtos, como é possível observar a partir da Tabela 5.

O índice de desempenho entrópico consegue observar a redução da composição de dois reagentes em favorecimento do aumento de apenas um subproduto, comparando-se o ponto 3 aos pontos 2 e 4, como mostra a Tabela 5 e a Figura 43.

Para o caso ideal, ponto 5 da Figura 45, observa-se o mesmo padrão obtido na seção 4.1.2, na qual existe apenas o produto desejado na mistura final.

Figura 45 – Padrões de composição obtidos a partir da otimização de um sistema reacional.



O resultado mais surpreendente observado até o momento é que utilizando somente o índice de desempenho entrópico (γ) todas as informações contidas na elaboração de uma metodologia robusta para análise e otimização de reatores químicos, seja a metodologia da mínima taxa de produção de entropia ou a teoria das reações múltiplas, são captadas de maneira simples e direta pelo índice desenvolvido.

5.2 ESTUDO DE CASO DOIS – REAÇÕES EM SÉRIE

O estudo de caso dois, conforme discutido na seção 4.2.2, constitui-se de um sistema reativo onde duas reações em série, Equação (4.74), são operadas inicialmente em um reator do tipo CSTR com tempo de residência de 0,5 horas, conforme mostra a Figura 35.

Nessa primeira configuração, realizou-se duas abordagens distintas, como mostram as seções 5.2.1 e 5.2.2, posteriormente, na terceira abordagem, considerou-se que as reações em série, Equação (4.74), operariam em um reator do tipo PFR, conforme mostra a Figura 36.

Em todas as abordagens analisadas e discutidas referente ao estudo de caso dois, serão utilizadas as variáveis clássicas: conversão (X_A), rendimento global (Y_D) e seletividade global ($S_{D/U}$). Onde a seletividade global, segundo Fogler (2012), é dada em termos das vazões que saem do reator, conforme mostra a Equação (5.1).

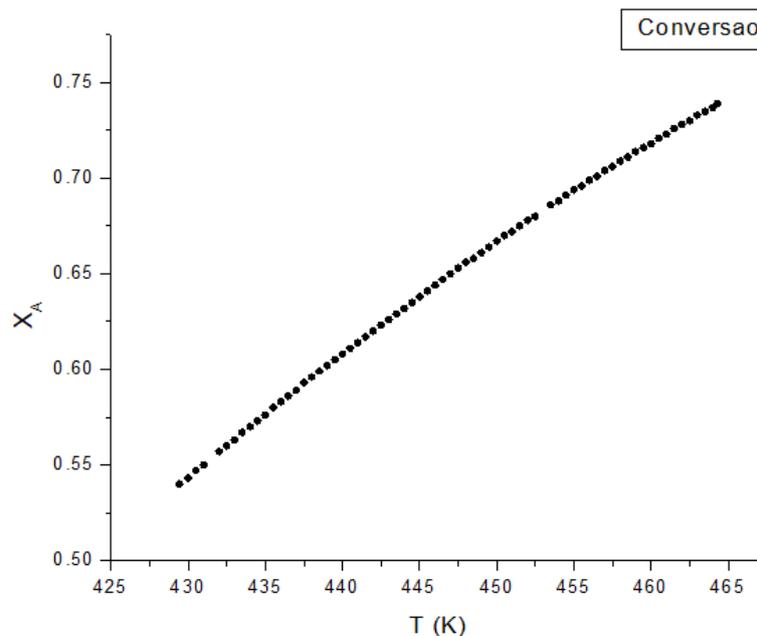
$$S_{D/U} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{\text{Vazão molar de saída do produto desejado}}{\text{Vazão molar de saída do produto indesejado}} \quad (5.1)$$

5.2.1 Estudo de caso dois – primeira abordagem

Para a primeira abordagem do estudo de caso dois (reator do tipo CSTR com tempo de residência igual a 0,5h), determinou-se o intervalo de temperatura onde o componente em maior quantidade formada é o produto desejado B (430K à 465K), posteriormente, avaliou-se o sistema reativo a partir das variáveis clássicas encontradas na literatura da engenharia das reações químicas (conversão, seletividade global e rendimento global) e sob a ótica do índice de desempenho entrópico.

A Figura 46 apresenta como a conversão (X_A), do reagente A, varia a função da temperatura de operação do reator T(K). Observa-se de maneira simples que a conversão (X_A) aumenta com o aumento da temperatura de operação do reator T(K), isto é, aumentando a temperatura de reação, ocorrerá uma maior conversão do reagente A em produtos, não necessariamente em produto desejado (B), pois o parâmetro conversão, por si só, não consegue distinguir quais produtos estão sendo formados.

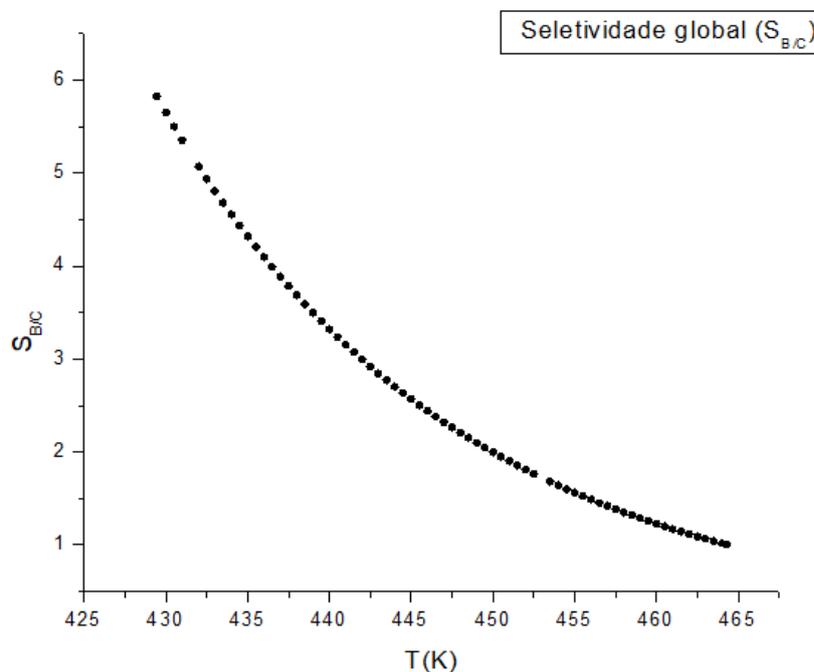
Figura 46 - Conversão (X_A), do reagente A, variando em função da temperatura de operação do reator T(K).



Consequentemente, necessita-se de uma segunda variável clássica para analisar o sistema reativo.

A Figura 47 mostra como a seletividade global do produto desejado em relação ao produto indesejado ($S_{B/C}$), varia em função da temperatura de operação do reator T(K). Observa-se, a partir da Figura 47, que a seletividade global ($S_{B/C}$) diminui com o aumento da temperatura de operação do reator T(K), ou seja, aumentando a temperatura de reação uma maior quantidade de produto indesejado (C) será formado em relação ao produto desejado (B).

Figura 47 - Seletividade global ($S_{B/C}$) variando em função da temperatura de operação do reator T(K).

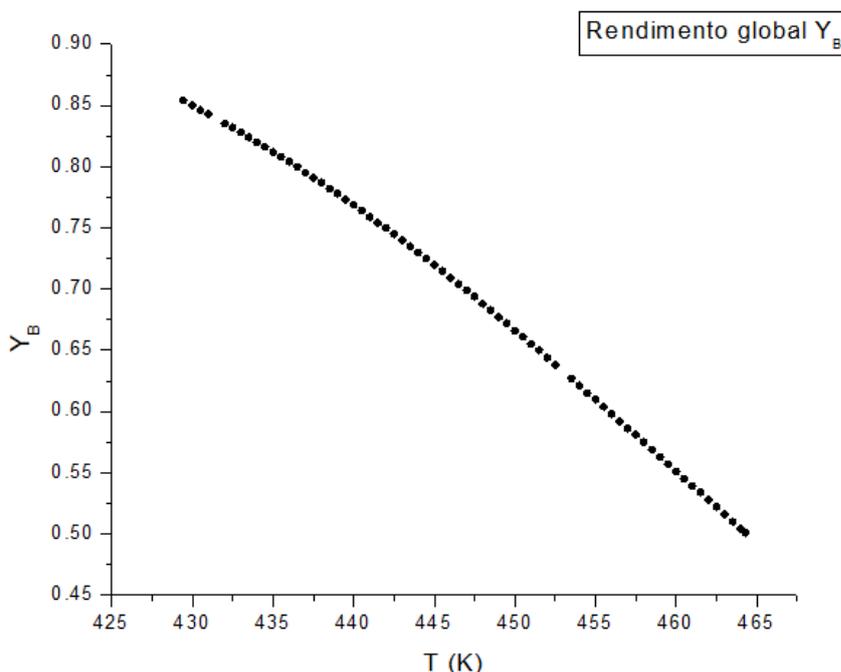


Para verificar esse comportamento de maneira mais acurada, utilizou-se a variável rendimento global (Y_B), conforme mostra a Equação (4.62).

A Figura 48 apresenta como o rendimento global (Y_B), do produto desejado, varia em função da temperatura de operação do reator T(K). Observa-se, de maneira transparente, que o rendimento global (Y_B) diminui com o aumento da temperatura de operação do reator T(K), isto é, a variável nos mostra que a transformação de reagente em produto desejado diminui com o aumento da temperatura de reação.

Consequentemente, na primeira abordagem do estudo de caso dois, há um conflito claro entre as variáveis clássicas conforme mostram as Figuras 46, 47 e 48.

Figura 48 - Rendimento global (Y_B) variando em função da temperatura de operação do reator $T(K)$.



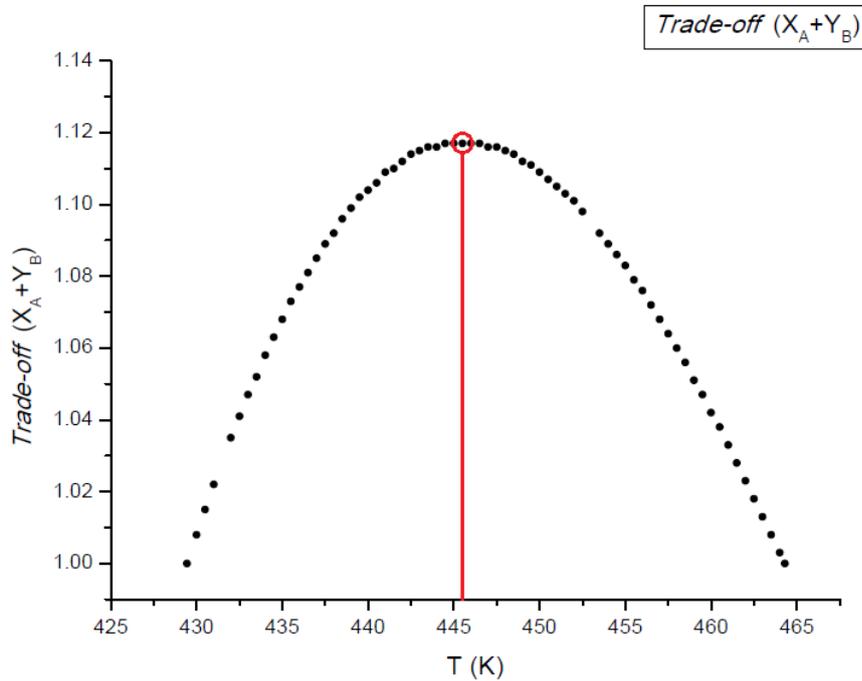
A partir da análise gráfica das variáveis clássicas, Figuras 46, 47 e 48, não é simples, nem direto, constatar qual é a temperatura de operação ótima do reator $T(K)$ que maximiza a produção do produto desejado (B), pois, aumentando-se a temperatura de reação uma maior quantidade de reagente A é convertida em produtos, conforme mostra a Figura 46, entretanto, mais produto indesejado é formado em relação ao produto desejado, conforme mostra a Figura 47, e, conseqüentemente, menos produto desejado é formado a partir da transformação do reagente A em produtos, Figura 48.

Portanto, para escolher a temperatura ótima de operação visando o máximo desempenho do sistema reacional de modo a obter o produto desejado, deve-se estabelecer um *trade-off* entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$) e entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e rendimento global (Y_B).

Como discutido anteriormente, seção 5.1, esse procedimento de compensação (*trade-off*) não apresenta um embasamento teórico robusto, utilizando-se, somente, do raciocínio lógico. Sendo assim, com o objetivo em determinar a temperatura ótima de operação do reator $T(K)$, a partir das variáveis clássicas encontradas nas principais literaturas da engenharia das reações químicas, realizou-se duas análises de *trade-off* conforme mostram as Figuras 49 e 50.

A Figura 49, mostra como o *trade-off* entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), varia em função da temperatura de operação do reator $T(K)$.

Figura 49 - *Trade-off* ($X_A + Y_B$) variando em função da temperatura de operação do reator T(K).



Observa-se, a partir da Figura 49, que o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_B) apresenta um ponto de máximo na temperatura ótima de operação ocorrem de 445,5 K.

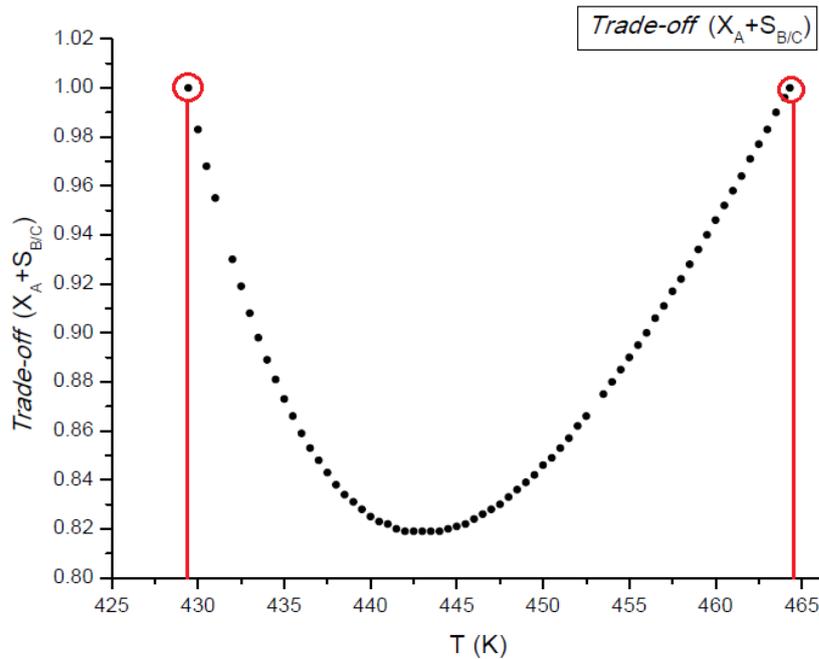
A Figura 50, apresenta como o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$) varia em função da temperatura de operação do reator T(K). Surpreendentemente, a análise gráfica apresenta dois pontos operacionais ótimos. O primeiro ponto na temperatura de 429,44 K e o segundo ponto na temperatura de 464,3 K. A interpretação desses resultados se torna simples quando são analisados os gráficos das variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), Figuras 46 e 47, respectivamente.

O ponto operacional ótimo correspondente a temperatura de 429,44 K apresenta uma baixa conversão (X_A) e uma alta seletividade global ($S_{B/C}$). De maneira antagônica, o ponto operacional ótimo correspondente a temperatura de 464,3 K, apresenta uma alta conversão (X_A) e uma baixa seletividade global ($S_{B/C}$).

Como o objetivo da otimização é obter a máxima produção do produto desejado (B), escolhe-se a condição operacional onde ocorre uma baixa conversão e uma alta seletividade, ou seja, escolhe-se a temperatura de operação ótima de 429,44 K. Entretanto, o *trade-off* entre as

variáveis clássicas conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), como mostra a Figura 50, não consegue distinguir esse objetivo, sendo necessário uma análise crítica.

Figura 50 - *Trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), variando em função da temperatura de operação do reator T(K).

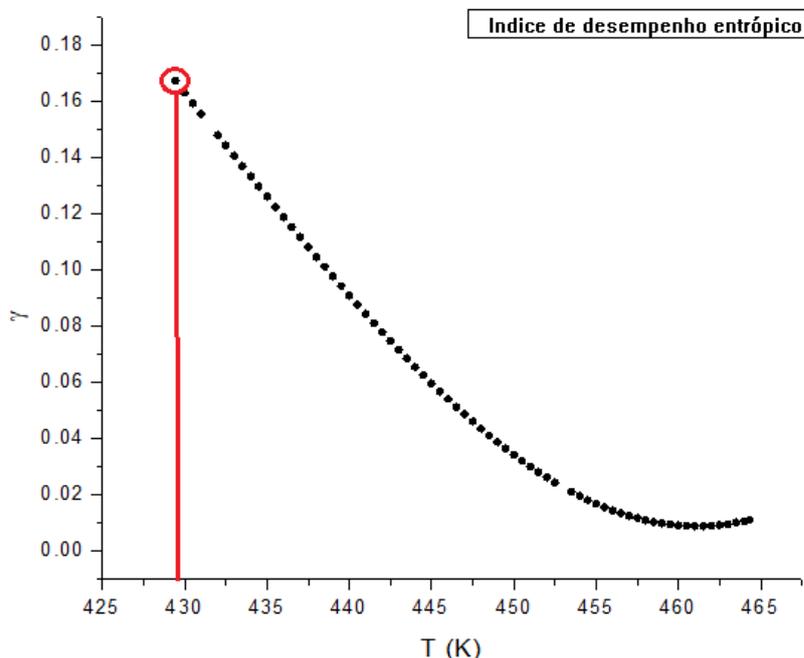


A partir dessa abordagem, observa-se uma problemática das reações múltiplas, isto é, a existência de um conflito frequente entre as variáveis clássicas (conversão-seletividade e conversão-rendimento), pois ao projetar um sistema reativo se requer uma grande quantidade de produto desejado (B) e ao mesmo tempo minimizar o produto indesejado (C), contudo, como é observado a partir das Figuras 46, 47 e 48, quanto maior a conversão (alcançada a partir do aumento da temperatura de operação do reator), mais o produto indesejado (C) é favorecido em relação ao produto desejado (B).

Entretanto, esse problema clássico das reações múltiplas é facilmente contornado através da utilização do índice de desempenho entrópico (γ), o qual apresenta características em sua formulação capaz de detectar de maneira simples e direta o ponto operacional ótimo que maximiza a produção do produto desejado (B) e minimiza os demais componentes da mistura.

A Figura 51 apresenta como o índice de desempenho entrópico (γ), varia com a temperatura de operação do reator T (K).

Figura 51 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função da temperatura de operação do reator T(K).

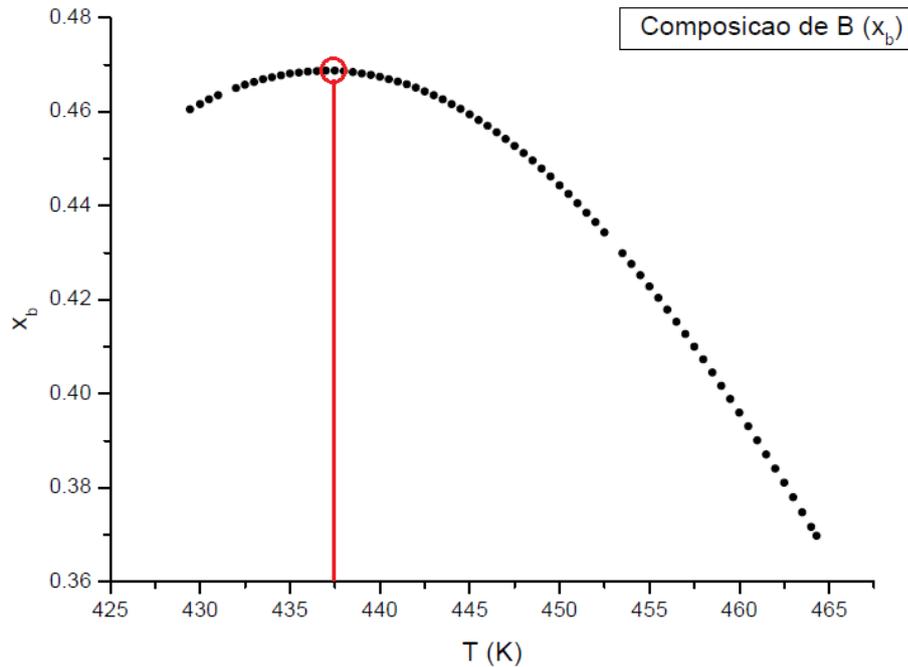


Observa-se, a partir da Figura 51, que o índice de desempenho entrópico (γ) tem um ponto de máximo único na temperatura de operação de 429,44K. Esse ponto de operação ótimo apresenta uma baixa conversão (X_A), uma alta seletividade global ($S_{B/C}$) e um alto rendimento (Y_B), conforme indicam as Figuras 46, 47 e 48 respectivamente. Isto é, o ponto operacional ótimo obtido a partir do índice de desempenho entrópico é o único, dentro das condições operacionais analisadas, que maximiza o produto desejado (B) e minimiza o restante dos componentes presentes na mistura final (reagente e produto indesejado).

Um quarta e última análise é realizada ao observar como a composição do produto desejado (x_B), varia em função da temperatura de operação do reator, conforme apresenta a Figura 52.

Observa-se, a partir da Figura 52, que a máxima composição do produto desejado B ocorre na temperatura de operação do reator de 437,5 K. Entretanto, essa condição operacional, segundo os dados simulados, apresenta uma quantidade de produto indesejado (c) superior àquela encontrada através da análise do índice de desempenho entrópico (γ). Como no enunciado do problema foi especificado que a separação do produto indesejado (c) é bastante dispendiosa, o ponto operacional que maximiza o índice de desempenho entrópico (γ) é considerado a melhor opção para a primeira abordagem do estudo de caso dois.

Figura 52 - Composição do produto desejado (x_B), variando em função da temperatura de operação do reator T(K).



Para analisar de forma mais clara os pontos operacionais obtidos nessa primeira abordagem do estudo de caso dois, construiu-se a Tabela 6, a qual apresenta as condições operacionais para o reator do tipo CSTR, o perfil de composição, os indicadores clássicos e o índice de desempenho entrópico (γ).

Resumidamente, tem-se as condições operacionais obtidas a partir do:

- 1) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_B), $T = 445,50\text{K}$;
- 2) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e a seletividade global ($S_{B/C}$), $T = 429,44\text{ K (P1)}$;
- 3) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e a seletividade global ($S_{B/C}$), $T = 464,30\text{ K (P2)}$;
- 4) Índice de desempenho entrópico (γ), $T = 429,44\text{ K}$;
- 5) Composição do produto desejado (x_B), T

Tabela 6 – Análise dos resultados obtidos na primeira abordagem do estudo de caso dois.

	T(K)	τ (h)	x_A	x_B	x_C	γ	X_A	Y_B	$S_{B/C}$
1	445,5	0,5	0,3587	0,4582	0,1830	0,0568	0,641	2,503	0,715
2	429,44	0,5	0,46048	0,46050	0,07902	0,1674	0,540	5,828	0,854
3	464,3	0,5	0,2615	0,3698	0,3687	0,0110	0,739	1,003	0,501
4	429,44	0,5	0,46048	0,46050	0,07902	0,1674	0,540	5,828	0,854
5	437,5	0,5	0,4075	0,4687	0,1238	0,1082	0,593	3,784	0,791

Através da análise da Tabela 6, observa-se que a melhor temperatura de operação para o reator do tipo CSTR é aquela onde o índice de desempenho entrópico é máximo ($T = 429,44$ K), pois a organização do sistema final detectado pelo índice entrópico revela uma menor quantidade de produto indesejado (C) sendo formado.

Observa-se que os indicadores clássicos, dependendo do comportamento do sistema reativo, podem apresentar divergências em uma única análise, como é mostrado no *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), Figura 50. Nesse caso específico, observou-se que duas condições operacionais totalmente diferentes, como mostra a Tabela 6, são consideradas equivalentes.

Como discutido anteriormente, contém na estrutura do índice de desempenho entrópico (γ) elementos que também são utilizados na área do reconhecimento de padrões, conseqüentemente, é interessante observar os padrões analisados pelo índice de desempenho entrópico na otimização de um processo reativo.

Para realizar esse procedimento de análise dos padrões observados, resumiu-se as cinco condições operacionais obtidas na primeira abordagem do estudo de caso dois, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Resultado dos perfis de composições obtidos na primeira abordagem do estudo de caso dois.

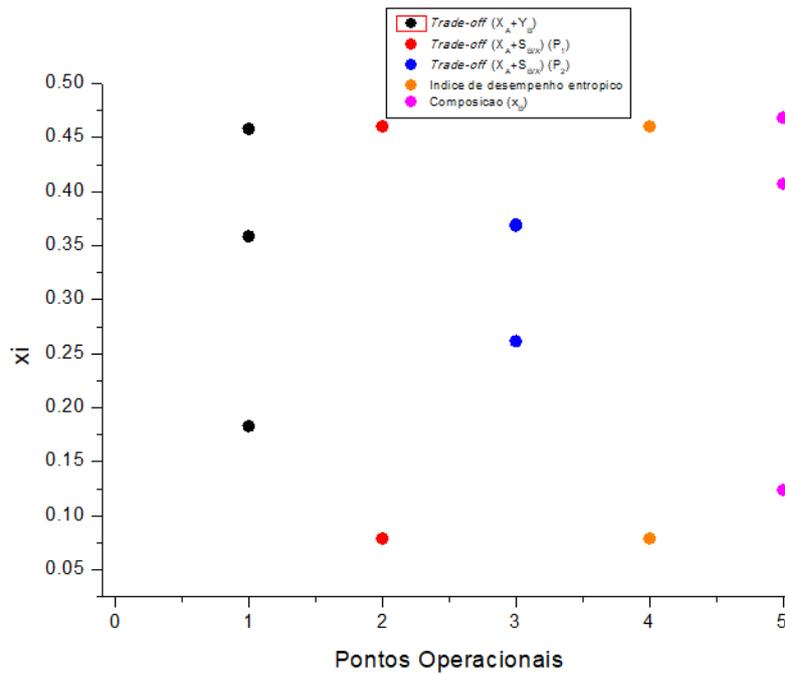
	T (K)	τ (min)	X_A	X_B	X_D	(γ)	Obtido a partir
1	445,5	0,5	0,3587	0,4582	0,1830	0,0568	<i>Trade-off</i> ($X_A + Y_B$)
2	429,44	0,5	0,46048	0,46050	0,07902	0,1674	<i>Trade-off</i> ($X_A + S_{B/C}$)
3	464,3	0,5	0,2615	0,3698	0,3687	0,0110	<i>Trade-off</i> ($X_A + S_{B/C}$)
4	429,44	0,5	0,46048	0,46050	0,07902	0,1674	Índice entrópico
5	437,5	0,5	0,4075	0,4687	0,1238	0,1082	Composição

Analisando-se a Tabela 7, não é possível visualizar de maneira clara quais são os padrões obtidos no perfil de composição da otimização do sistema reacional. Logo, para auxiliar, construiu-se a Figura 53, a qual mostra como varia o perfil de composição para cada condição operacional da Tabela 7.

Observa-se, a partir da Figura 53, que os pontos dois e quatro, obtidos a partir do *trade-off* ($X_A + S_{B/C}$) e do índice de desempenho entrópico, são idênticos. Entretanto, como discutido

anteriormente, além desse ponto ótimo, o *trade-off* ($X_A + S_{B/C}$) também indica o ponto três como equivalente ao dois e ótimo, o qual, segundo a Figura 53, é completamente diferente do ponto dois e quatro.

Figura 53 - Padrões de composições obtidos a partir da otimização do sistema reacional na primeira abordagem do estudo de caso dois.



Uma análise interessante, obtida a partir da Figura 53 e da Tabela 7, é a capacidade do índice de desempenho entrópico em identificar perfis de composições tão distintos, como mostra os pontos quatro e cinco, mesmo com a composição do produto principal (x_B) estando tão próximas.

5.2.2 Estudo de caso dois – segunda abordagem

Inevitavelmente, como discutido no capítulo dois, quando metodologias fundamentadas na segunda lei da termodinâmica são aplicadas para análise e otimização de processos reativos, muito provavelmente a reestruturação dos equipamentos envolvidos no processo se faz necessária. Observando-se, assim, a existência de uma defasagem metodológica do projeto de tais processos.

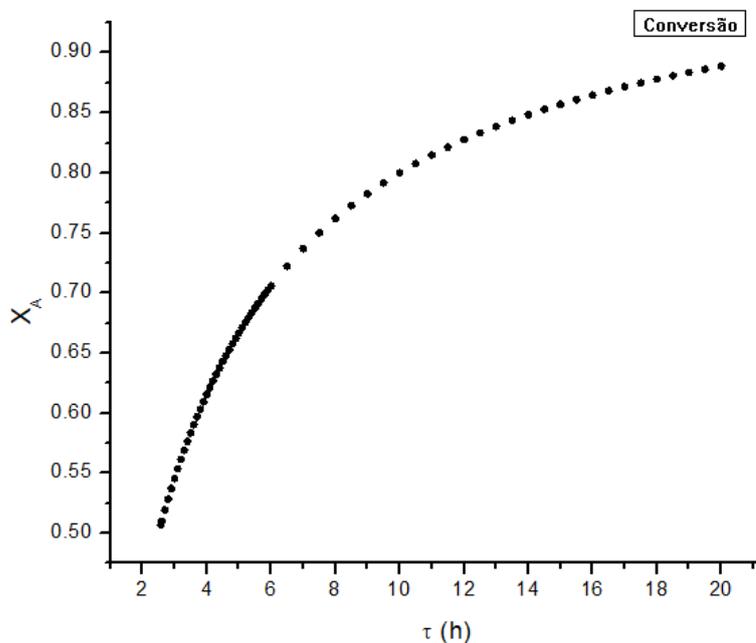
Desse modo, viu-se a necessidade de ampliar as abordagens do estudo de caso dois, analisando-se uma reestruturação do equipamento, seja pela reformulação do layout (isto é, aumento do volume), seção 5.2.2, ou pela substituição do reator, seção 5.2.3.

Portanto, para a segunda abordagem do estudo de caso dois, determinou-se o tempo de residência ótimo para um reator do tipo CSTR operando a uma temperatura de 373,15 K.

Para a temperatura de operação do reator igual a 373,15 K, somente a partir do tempo de residência superior a 2,57h é que o componente em maior quantidade formado é o produto desejado (B). Conseqüentemente, avaliou-se o sistema reativo a partir das variáveis clássicas encontradas na literatura da engenharia das reações químicas (conversão, seletividade global e rendimento global) e sob a ótica do índice de desempenho entrópico (γ), de modo a determinar o tempo de residência ótimo que maximize a produção do produto desejado (B).

A Figura 54 mostra como a conversão (X_A), do reagente A, varia em função do tempo de residência do reator τ (h). Observa-se, a partir da Figura 53, que a conversão (X_A) aumenta com o aumento do tempo de residência do reator τ (h), isto é, aumentando-se a temperatura mais reagente é transformado em produtos, não necessariamente em produto desejado (B).

Figura 54 - Conversão (X_A), do reagente A, variando em função do tempo de residência do reator τ (h).

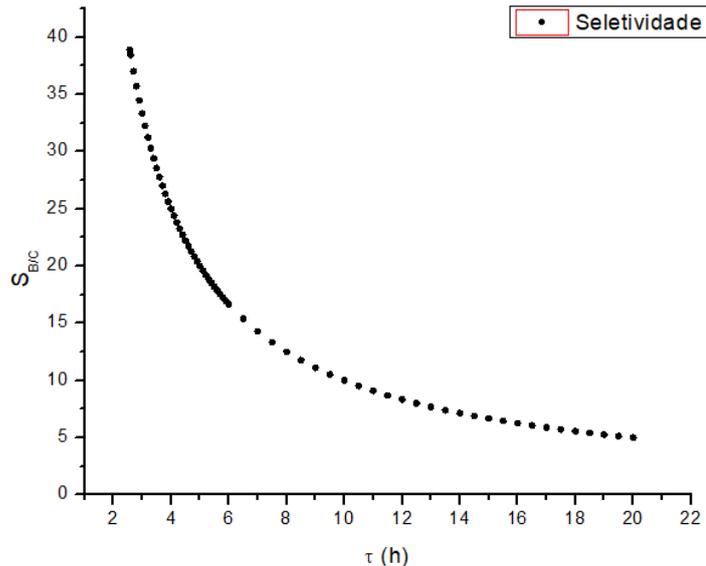


Como discutido anteriormente, o parâmetro de conversão, por si só, não consegue distinguir quais produtos estão sendo formados para um sistema de reações múltiplas,

consequentemente, necessita-se de uma segunda variável clássica para analisar o sistema reativo.

A Figura 55, mostra como a seletividade global do produto desejado em relação ao produto indesejado ($S_{B/C}$), varia em função do tempo de residência do reator τ (h).

Figura 55 - Seletividade global ($S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).



Observa-se, a partir da Figura 55, que a seletividade global ($S_{B/C}$), diminui com o aumento do tempo de residência do reator τ (h). Consequentemente, mais produto indesejado (C) está sendo formado em relação ao produto desejado (B).

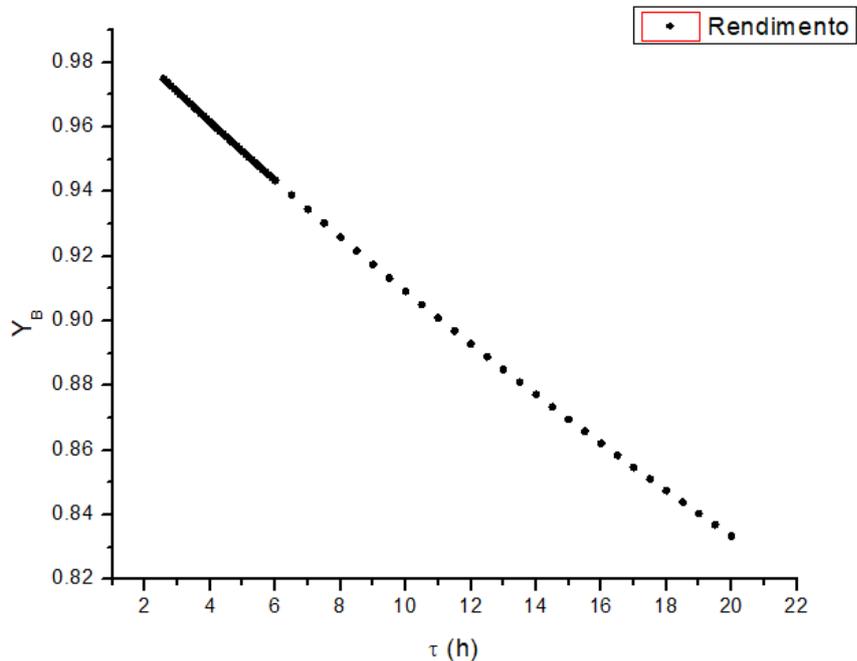
Para verificar esse comportamento de maneira mais detalhada, utilizou-se a variável rendimento global (Y_B). A Figura 56, apresenta como o rendimento global do produto desejado (Y_B), varia em função do tempo de residência do reator τ (h).

Observa-se, a partir da Figura 56, que o rendimento global do produto desejado (Y_B), diminui com o aumento do tempo de residência τ (h). Logo, aumentando-se o tempo de residência do reator a transformação de reagente (A) em produto desejado (B) diminui.

Utilizando-se a análise gráfica das variáveis clássicas, separadamente, como mostram as Figuras 54, 55 e 56, não é simples de identificar qual a melhor configuração para o reator do tipo CSTR que maximiza o produto desejado (B), pois, ao aumentar o tempo de residência do reator τ (h), uma maior quantidade do reagente A é convertida em produtos, Figura 54, entretanto, mais produto indesejado (C) é formado em relação ao produto desejado (B), Figura

55, e, conseqüentemente, menos produto desejado (B) é formado a partir da transformação do reagente A, Figura 56.

Figura 56 - Rendimento global (Y_B), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).



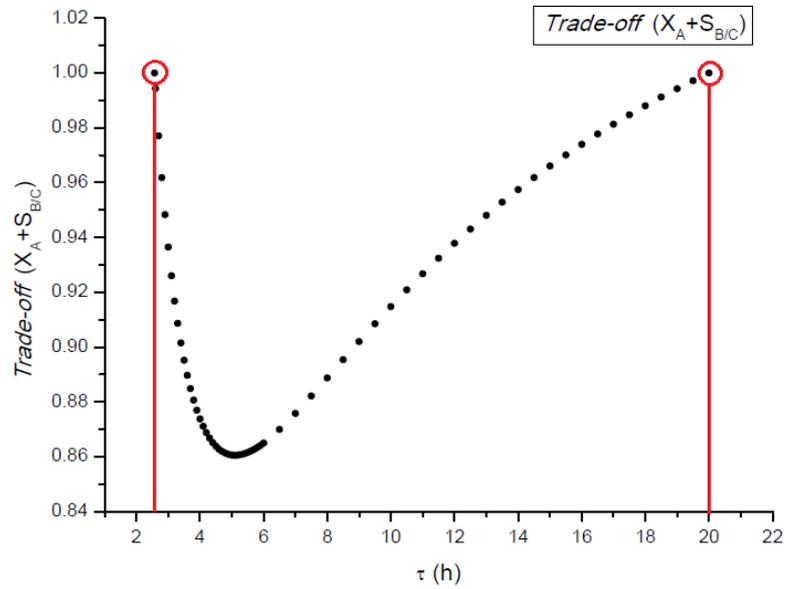
Portanto, para escolher o tempo de residência ótimo para o reator τ (h), visando o máximo desempenho do sistema reativo de modo a obter o produto desejado (B), deve-se estabelecer um *trade-off* entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$) e entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), conforme mostram as Figuras 57 e 58, respectivamente.

A Figura 57, apresenta como o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), varia em função do tempo de residência do reator τ (h). Assim como na primeira abordagem do estudo de caso 1, seção 5.2.1, controversamente, a partir da Figura 56, observa-se a indicação de dois pontos operacionais ótimos. O primeiro (P_1) a um tempo de residência de 2,57h e o segundo (P_2) a um tempo de residência de 20h.

Analisando-se as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), separadamente, Figuras 54 e 55, para um tempo de residência de 2,57 horas, tem-se uma baixa conversão (X_A) e uma alta seletividade global ($S_{B/C}$), já para o tempo de residência de 20h, tem-se uma alta conversão (X_A) e uma baixa seletividade global ($S_{B/C}$). Graficamente, segundo a Figura 57, não

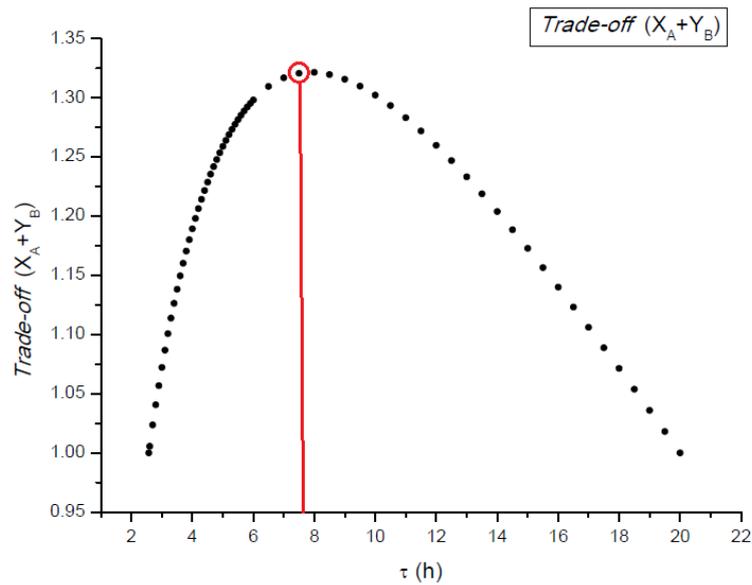
há distinção matemática entre os dois pontos operacionais ótimos, entretanto, como será observado na Tabela 8, os dois pontos operacionais são bastante diferentes.

Figura 57 - *Trade-off* ($X_A + S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).



A Figura 58, mostra como o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), varia em função do tempo de residência do reator τ (h).

Figura 58 - *trade-off* ($X_A + Y_B$), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).



Observa-se, a partir da Figura 58, que o tempo de residência ótimo do reator, segundo o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), ocorrem em 7,85h.

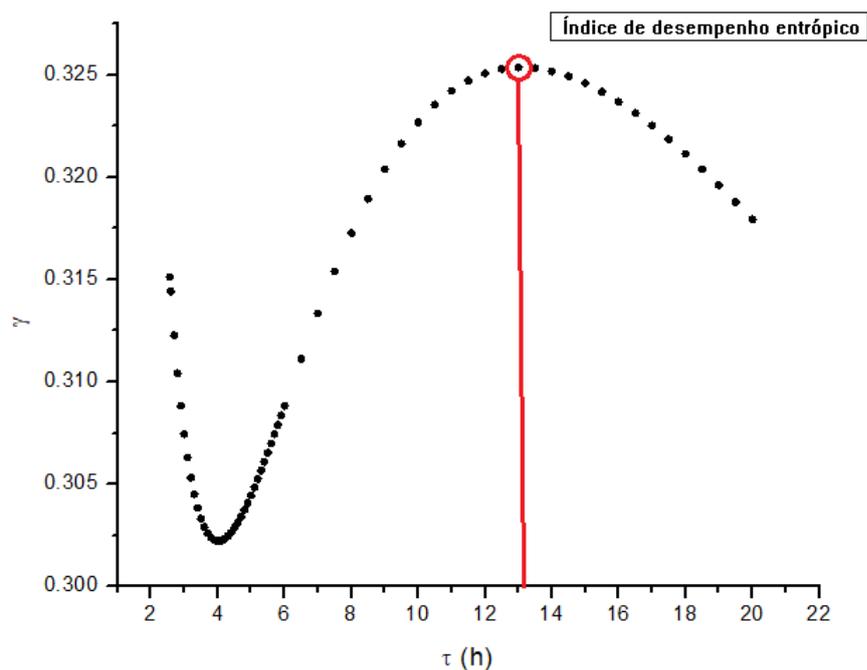
A partir da análise dos indicadores clássicos encontrado nas principais literaturas da engenharia das reações químicas, Figuras 54 à 58, encontrou-se três condições operacionais ótimas, todas distintas. Ou seja, não existe uma comunicação eficiente entre os indicadores clássicos em apontar uma condição operacional única que maximize o produto desejado e minimize os outros componentes do processo reacional.

Entretanto, como observou-se nos exemplos anteriores, essa problemática clássica das reações múltiplas pode ser contornada através da utilização do índice de desempenho entrópico.

A Figura 59, mostra o comportamento do índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do reator τ (h). Observa-se, a partir da Figura 59, que o índice de desempenho entrópico tem um ponto de máximo único no tempo de residência do reator de 13,08h.

O ponto operacional ótimo obtido a partir do índice de desempenho entrópico, Figura 59, apresenta condições nas quais o produto desejado (B) é maximizado e os demais componentes da reação são minimizados, ou seja, um balanço perfeito entre as variáveis conversão (X_A), seletividade global ($S_{B/C}$) e rendimento global (Y_B).

Figura 59 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).



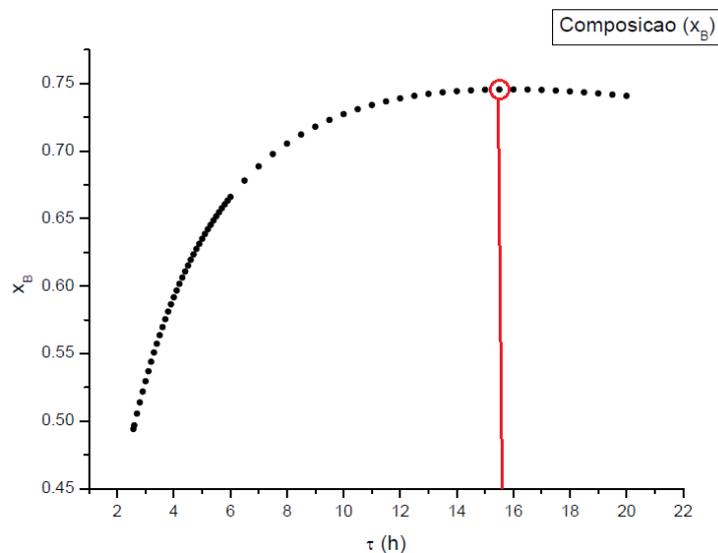
No entanto, para a segunda abordagem do estudo de caso dois, segundo Fogler (2012), de acordo com a teoria das reações múltiplas, uma quarta e última análise pode ainda ser realizada, maximizando a concentração do produto desejado (C_B) a partir de sua solução analítica. Para o sistema representado pela Figura 35, pode-se determinar o tempo de residência ótimo do reator $\tau_{\text{ótimo}}$ (h) que maximiza a quantidade de produto desejado, a partir da Equação (5.2) (FOGLER, 2012).

$$\tau_{\text{ótimo}} = \sqrt{\frac{1}{k_1 \cdot k_2}} \quad (5.2)$$

Para a temperatura de operação de 373,15 K, a constante de velocidade da reação desejada (k_1) é $0,4 \text{ h}^{-1}$ e a constante de velocidade da reação indesejada (k_2) é igual a $0,01 \text{ h}^{-1}$, conseqüentemente, o tempo de residência que maximiza a concentração do produto desejado (C_B) é 15,81h.

Essa condição pode ser observada plotando-se o gráfico da composição do produto principal (x_B) em função do tempo de residência do reator τ (h), conforme mostra a Figura 60. Contudo, como é possível observar a partir da Tabela 8, a condição operacional ótima obtida a partir da teoria das reações múltiplas apresenta uma quantidade de produto indesejado (C) superior àquela obtida a partir do índice de desempenho entrópico (γ).

Figura 60 - Composição do produto desejado (x_B), variando em função do tempo de residência do reator τ (h).



Para analisar de forma mais clara os pontos operacionais obtidos nessa segunda abordagem do estudo de caso dois, construiu-se a Tabela 8, a qual apresenta as condições operacionais para o reator do tipo CSTR, o perfil de composição, os indicadores clássicos e o índice de desempenho entrópico (γ). Resumidamente, tem-se,

- 1) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e a seletividade global ($S_{B/C}$), $\tau = 2,57$ h (P_1);
- 2) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e a seletividade global ($S_{B/C}$), $\tau = 19,86$ h (P_2);
- 3) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_B), $\tau = 7,58$ h;
- 4) Índice de desempenho entrópico (γ), $\tau = 13,08$ h;
- 5) Teoria das reações múltiplas, $\tau = 15,81$ h.

Tabela 8 – Resumo dos resultados obtidos a partir da segunda abordagem do estudo de caso dois.

	T(K)	τ (h)	X_A	X_B	X_C	γ	X_A	Y_B	$S_{B/C}$
1	373,15	2,57	0,4931	0,4942	0,0127	0,3151	0,5069	0,9749	38,9105
2	373,15	19,86	0,1118	0,7410	0,1472	0,3182	0,8882	0,8343	5,0352
3	373,15	7,85	0,2415	0,7032	0,0552	0,3167	0,7585	0,9272	12,7389
4	373,15	13,08	0,1605	0,7424	0,0971	0,3254	0,8395	0,8843	7,6453
5	373,15	15,81	0,1365	0,7456	0,1179	0,3239	0,8635	0,8635	6,3251

A partir da Tabela 8, observa-se que o tempo de residência ótimo do reator que maximiza o produto desejado e minimiza os outros componentes da mistura reacional é aquele que maximiza o índice de desempenho entrópico, $\tau = 13,08$ h. Pois, a organização do sistema final detectado pelo índice entrópico revela uma quantidade equilibrada entre o produto indesejado e o reagente não reagido.

Observa-se, a partir da Tabela 8, que o índice de desempenho entrópico (γ) é o único indicador a concordar com a teoria das reações múltiplas, isto é, os pontos 4 e 5 estão em uma região muito próxima.

Como discutido nas seções anteriores, é interessante observar os padrões analisados pelo índice de desempenho entrópico na otimização do sistema reativo, nesta seção a busca pelo tempo de residência ótimo.

Para realizar esse procedimento, resumiu-se as cinco condições operacionais obtidas a partir da segunda abordagem do estudo de caso dois, conforme mostra a Tabela 9.

Analisando-se a Tabela 9, não é fácil identificar de maneira clara quais são os padrões obtidos no perfil de composição para o processo de otimização realizada nesta seção. Logo,

para auxiliar na visualização, construiu-se a Figura 61, a qual mostra como o perfil de composição varia para cada condição operacional representada na Tabela 9.

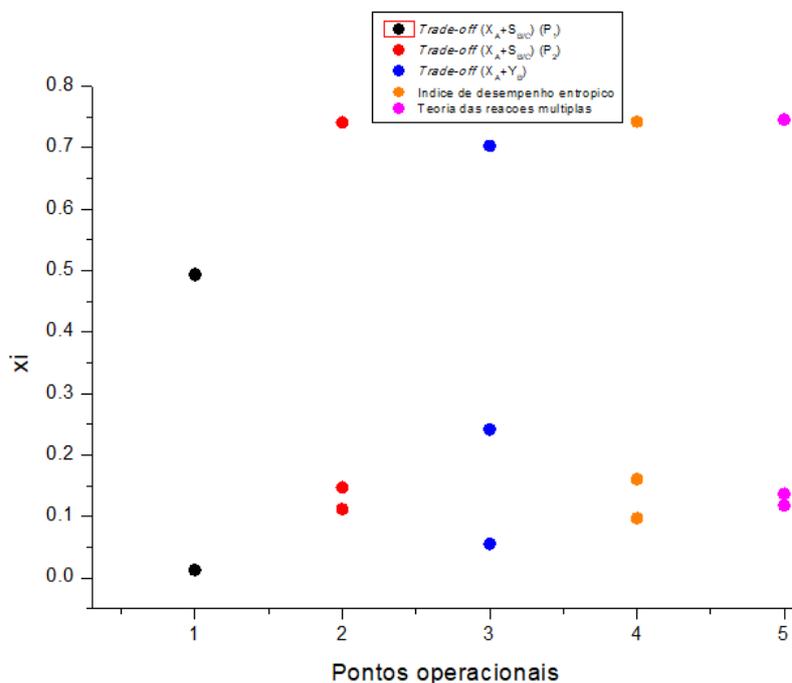
Tabela 9 - Resultado dos perfis de composições obtidos na segunda abordagem do estudo de caso dois.

	T(K)	τ (h)	x_A	x_B	x_C	γ	Ponto operacional obtido a partir:
1	373,15	2,57	0,4931	0,4942	0,0127	0,3151	Trade-off ($x_A + S_{B/C}$)
2	373,15	19,86	0,1118	0,7410	0,1472	0,3182	Trade-off ($x_A + S_{B/C}$)
3	373,15	7,85	0,2415	0,7032	0,0552	0,3167	Trade-off ($x_A + Y_B$)
4	373,15	13,08	0,1605	0,7424	0,0971	0,3254	Índice entrópico
5	373,15	15,81	0,1365	0,7456	0,1179	0,3239	Teoria das reações múltiplas

Ao modificar a estrutura do sistema reacional, isto é, aumentando-se o tempo de residência do reator τ (h) e, conseqüentemente, o volume do sistema reacional, observa-se a elevação do índice de desempenho entrópico da faixa de 0,1674 (primeira abordagem, Tabela 7) para a faixa de 0,3254 (segunda abordagem, Tabela 9). Essa reestruturação do sistema reacional é refletida significativamente no perfil de composições como mostra a Figura 61.

Comparando a Figura 61 com a Figura 53, observa-se que mais reagente (A) foi consumido e mais produto desejado (B) foi formado. Ou seja, os perfis de composição apresentam uma maior quantidade de produto desejado (em torno de 70%).

Figura 61 – Padrões de composições obtidos a partir da otimização do sistema reacional da segunda abordagem do estudo de caso dois.



A partir da Figura 61, observa-se que os pontos operacionais dois, quatro e cinco, estão em regiões com perfis de composições semelhantes, entretanto, o ponto quatro é aquele que apresenta o maior índice de desempenho entrópico (γ), Tabela 9, mostrando um equilíbrio entre as quantidades finais de produto indesejado (C) e reagente não reagido (A).

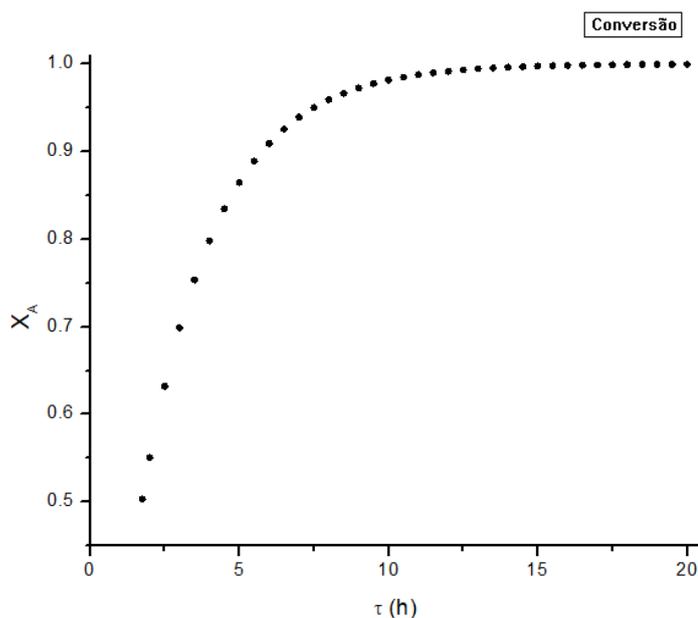
5.2.3 Estudo de caso dois – terceira abordagem

Por fim, como discutido na seção 4.2.2.3, na terceira abordagem do estudo de caso dois, considerou-se que as reações em série, Equação (4.74), operariam em um reator do tipo PFR, como mostra a Figura 36.

Para uma temperatura de operação igual a 373,15 K, somente a partir do tempo de residência de 2,57h é que o componente em maior quantidade formado é o produto desejado (B). Consequentemente, avaliou-se o sistema reativo a partir das variáveis clássicas encontrada na literatura da engenharia das reações químicas (conversão, seletividade global e rendimento global) e sob a ótica do índice de desempenho entrópico (γ), de modo a determinar o tempo de residência ótimo que maximize a produção do produto desejado (B).

A Figura 62, apresenta como a conversão (X_A), do reagente A, varia em função do tempo de residência do PFR τ (h).

Figura 62 - Conversão (x_A) variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).

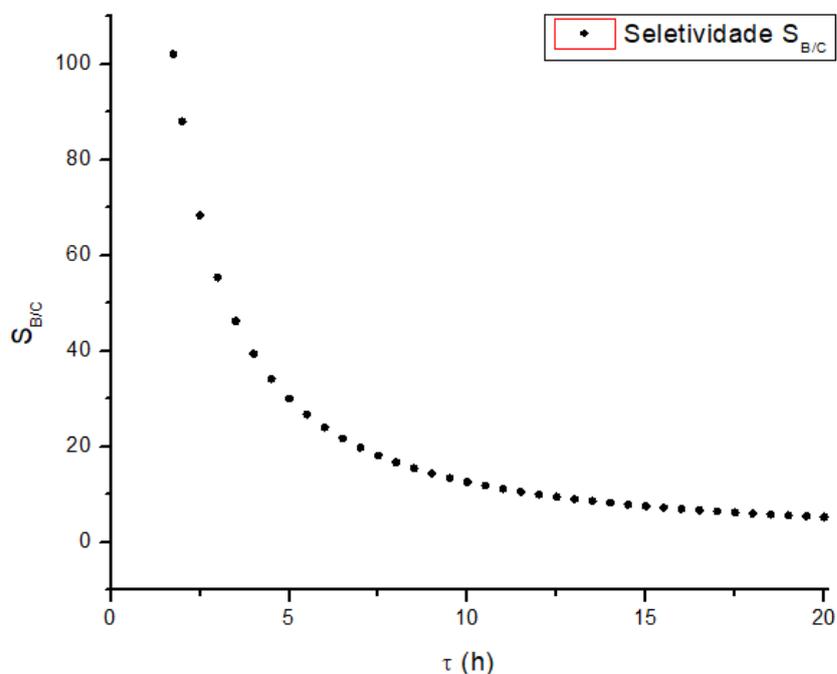


Observa-se, a partir da Figura 62, que a conversão (X_A), do reagente A, aumenta com o aumento do tempo de residência do PFR τ (h). Isto é, mais reagente está sendo transformado em produtos, entretanto, não necessariamente em produto desejado (B). Por conseguinte, necessita-se da análise auxiliar de uma outra variável clássica.

A Figura 63 apresenta como a seletividade global do produto desejado em relação ao produto indesejado ($S_{B/C}$) varia em função do tempo de residência do PFR τ (h).

Observa-se, a partir da Figura 63, que a seletividade global ($S_{B/C}$), diminui com o aumento do tempo de residência do PFR. Assim, mais produto indesejado (C) está sendo formado em relação ao produto desejado (B).

Figura 63 - Seletividade global ($S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).

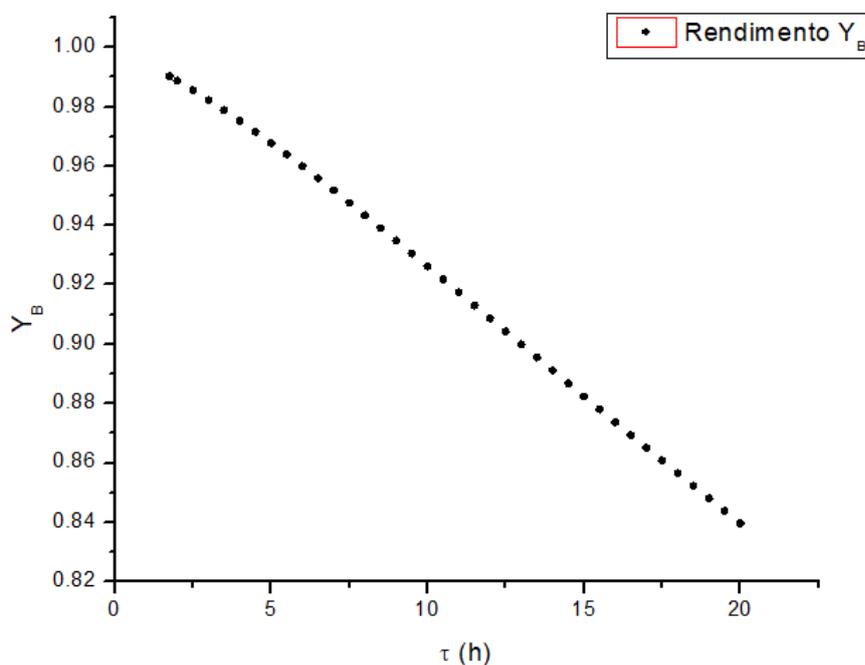


Para verificar esse comportamento de maneira mais detalhada, utilizou-se a variável rendimento global (Y_B). A Figura 64, apresenta como o rendimento global do produto desejado (Y_B), varia em função do tempo de residência do reator τ (h).

Observa-se, a partir da Figura 64, que o rendimento global (Y_B), diminui com o aumento do tempo de residência do PFR τ (h), ou seja, a transformação do reagente em produto desejado (B) diminui com o aumento do tempo de residência do PFR τ (h).

A partir das Figuras 63 e 64, observa-se que o aumento da conversão (X_A) não favorece a produção do produto desejado (B).

Figura 64 - Rendimento global (Y_B), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).



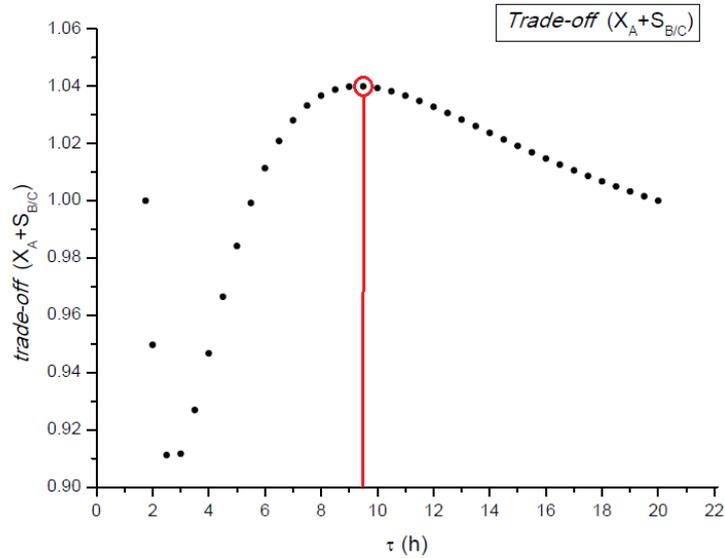
De maneira semelhante a primeira e segunda abordagem para o estudo de caso dois, observa-se que utilizando somente a análise gráfica das variáveis clássicas, separadamente, como mostra as Figuras 62, 63 e 64, não é simples identificar o tempo de residência ótimo para o PFR que maximiza o produto desejado (B). Pois, aumentando-se o tempo de residência do PFR τ (h), uma maior quantidade de reagente A será convertida em produtos, Figura 62, entretanto, mais produto indesejado (C) será formado em relação ao produto desejado (B), Figura 63, e, conseqüentemente, menos produto desejado (B) será formado a partir do reagente consumido (A), Figura 64.

Sendo assim, com o objetivo de encontrar o ponto operacional ótimo a partir das variáveis clássicas, avaliou-se o desempenho do sistema reacional através do *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$) e entre as variáveis conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), como mostram as Figuras 65 e 66, respectivamente.

A Figura 65 apresenta como o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e a seletividade global ($S_{B/C}$), varia em função do tempo de residência do PFR τ (h). De acordo com os dados simulados, utilizando-se a solução analítica do APÊNDICE D juntamente

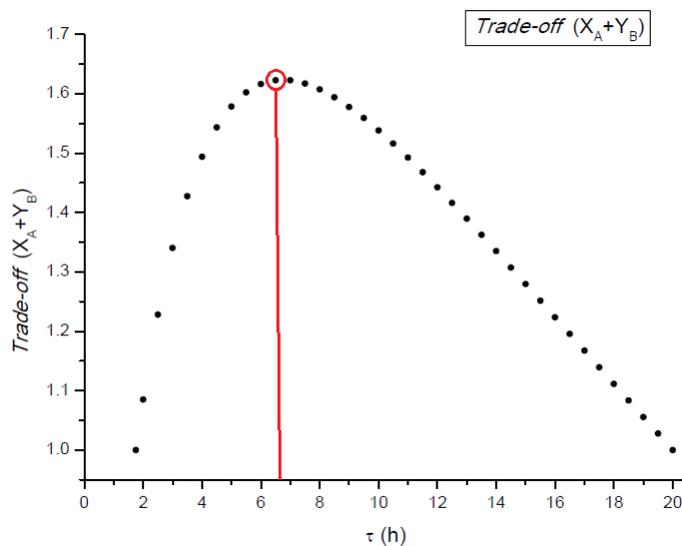
com a Figura 65, o tempo de residência ótimo a partir do *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$), ocorre em 9,31h.

Figura 65 - *Trade-off* ($X_A + S_{B/C}$), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).



A Figura 66, apresenta como o *trade-off* entre as variáveis conversão (X_A) e o rendimento global (Y_B), varia em função do tempo de residência do PFR τ (h). Observa-se, na Figura 66, a ocorrência de um único ponto de máximo, o qual ocorre no tempo de residência de 6,74h.

Figura 66 - *Trade-off* ($X_A + Y_B$), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).



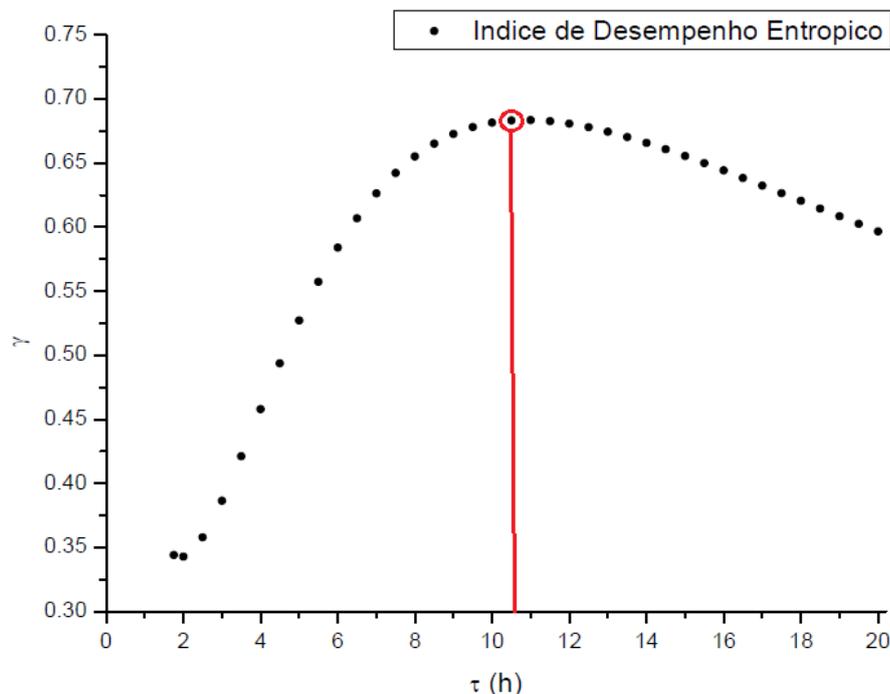
Através da análise de *trade-off* entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e seletividade global ($S_{B/C}$) e entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), representado pelas Figuras 65 e 66, respectivamente, observa-se condições ótimas distintas. Isto é, novamente, não há um consenso entre os indicadores clássicos para apontar a condição operacional ótima que maximize o produto desejado (B) e minimize os outros componentes da mistura reacional.

Entretanto, como observado nas abordagens anteriores, essa problemática clássica das reações múltiplas pode ser contornada através da utilização do índice de desempenho entrópico (γ).

A Figura 67, apresenta como o índice de desempenho entrópico (γ), varia em função do tempo de residência do PFR τ (h). Observa-se, a partir da Figura 67, que o índice entrópico apresenta um único ponto de máximo, o qual, de acordo com os dados simulados e da Figura 67, ocorre no tempo de residência do PFR de 10,87h.

O ponto de operação ótimo obtido a partir do índice de desempenho entrópico (γ), apresenta condições onde o produto desejado (B) é maximizado e os demais componentes são minimizados, ou seja, um balanço perfeito entre as variáveis clássicas.

Figura 67 - Índice de desempenho entrópico (γ), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).



No entanto, como no exemplo anterior (segunda abordagem do estudo de caso dois), segundo Fogler (2012), de acordo com a teoria das reações múltiplas, uma quarta e última análise pode ainda ser realizada, maximizando-se a concentração do produto desejado a partir da solução analítica do problema.

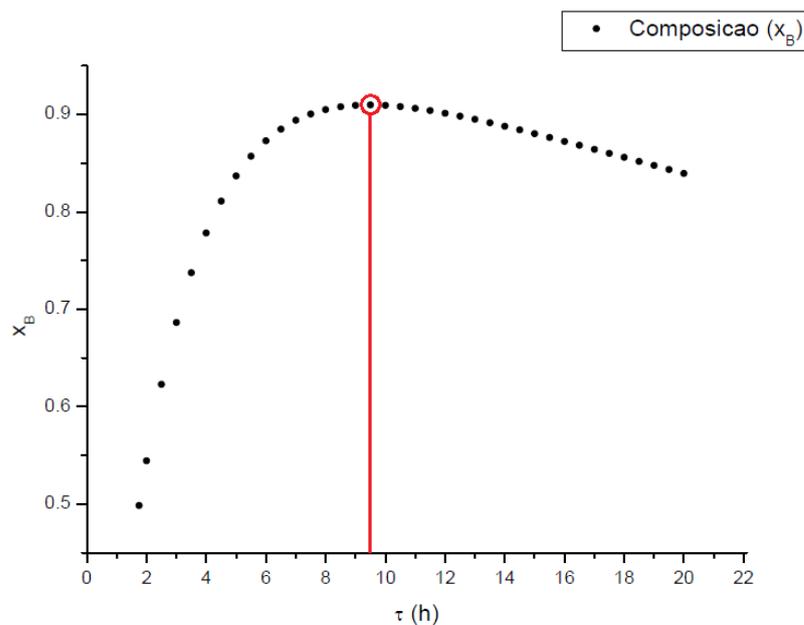
Para o sistema reativo representado pela Figura 36, pode-se determinar o tempo de residência ótimo do PFR $t_{\text{ótimo}}$ (h), que maximiza a quantidade de produto desejado (B), a partir da Equação (5.3) (FOGLER, 2012).

$$\tau_{\text{ótimo}} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{(k_1 - k_2)} \quad (5.3)$$

Para a temperatura de operação de 373,15 K, a constante de velocidade da reação desejada (k_1) é $0,4 \text{ h}^{-1}$ e a constante de velocidade da reação indesejada (k_2) é igual a $0,01 \text{ h}^{-1}$, consequentemente, o tempo de residência que maximiza a concentração do produto desejado (C_B) é 9,45h.

Essa condição operacional pode ser observada, construindo-se o gráfico da composição do produto principal (x_B) em função do tempo de residência do PFR t (h), conforme mostra a Figura 68.

Figura 68 - Composição (x_B), variando em função do tempo de residência do PFR τ (h).



Para uma análise de forma mais clara dos pontos operacionais obtidos a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois, construiu-se a Tabela 10, a qual apresenta as condições operacionais do reator PFR, o perfil de composição, os indicadores clássicos e o índice de desempenho entrópico.

Resumidamente, tem-se,

- 1) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e a seletividade global ($S_{B/C}$), $\tau = 9,31h$;
- 2) *Trade-off* entre a conversão (X_A) e o rendimento global (Y_B), $\tau = 6,74h$;
- 3) Índice de desempenho entrópico (γ), $\tau = 10,87h$;
- 4) Teoria das reações múltiplas, $\tau = 9,45h$.

Tabela 10 – Resumo das condições operacionais e resultados obtidos a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois.

	T(K)	τ (h)	X_A	X_B	X_C	γ	X_A	Y_B	$S_{B/C}$
1	373.15	9.31	0.0241	0.9097	0.0662	0.6763	0.9759	13.7512	0.9322
2	373.15	6.74	0.0675	0.8896	0.0429	0.6166	0.9325	20.7174	0.9540
3	373.15	10.87	0.0129	0.9067	0.0803	0.6836	0.9871	11.2873	0.9186
4	373.15	9.45	0.0228	0.9097	0.0674	0.6776	0.9772	13.4920	0.9310

A partir da Tabela 10, observa-se que o tempo de residência ótimo do PFR é aquele que maximiza o índice de desempenho entrópico, $t = 10,87h$, pois, a organização final do sistema revela uma quantidade equilibrada entre o produto indesejado (C) e o reagente não reagido (A).

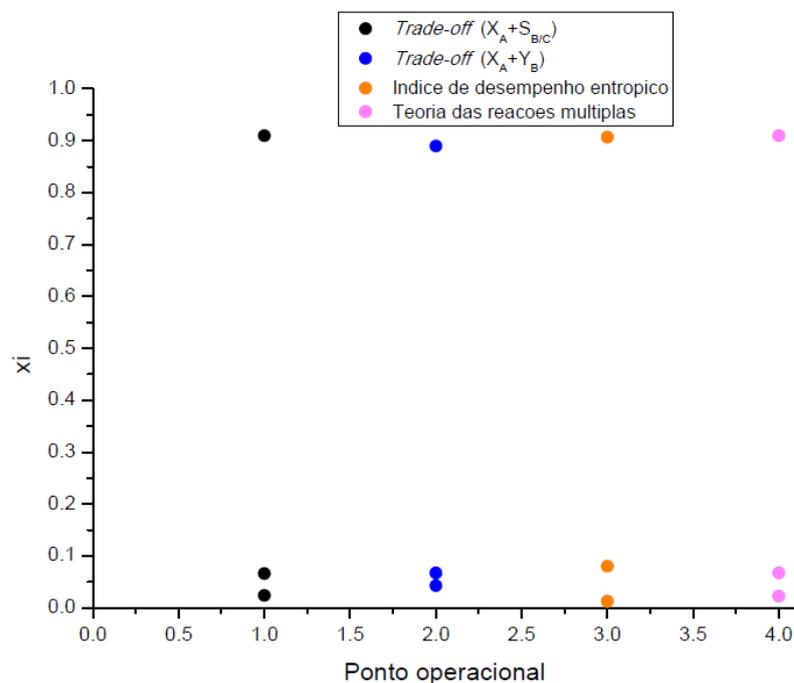
Como discutido anteriormente, é interessante observar os padrões analisados pelo índice de desempenho entrópico na otimização do sistema reativo, nesta seção, a busca pelo tempo de residência ótimo do PFR. Para realizar essa análise, resumiu-se as quatro condições operacionais obtidas a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois, conforme mostra a Tabela 11.

Para auxiliar na visualização dos padrões obtidos, construiu-se a Figura 69, a qual mostra como o perfil de composição varia para cada condição operacional da Tabela 11.

Tabela 11 - Resultado dos perfis de composições obtidos a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois.

	T(K)	τ (h)	X_A	X_B	X_C	γ	Ponto operacional obtido a partir:
1	373.15	9.31	0.0241	0.9097	0.0662	0.6763	<i>Trade-off</i> ($X_A + S_{B/C}$)
2	373.15	6.74	0.0675	0.8896	0.0429	0.6166	<i>Trade-off</i> ($X_A + Y_B$)
3	373.15	10.87	0.0129	0.9067	0.0803	0.6836	Índice entrópico
4	373.15	9.45	0.0228	0.9097	0.0674	0.6776	Teoria das reações múltiplas

Figura 69 – Padrões de composições obtidos a partir da otimização do sistema reacional da terceira abordagem do estudo de caso dois.



Ao modificar a estrutura do sistema reacional, isto é, trocando-se o reator do tipo CSTR por um reator do tipo PFR, observa-se a elevação do índice de desempenho entrópico da faixa de 0,3254 (segunda abordagem, Tabela 9), para a faixa de 0,6836 (terceira abordagem, Tabela 11). Essa reestruturação do sistema reacional é refletida significativamente no perfil de composições, como mostra a Figura 69.

Comparando a Figura 69 com a Figura 61, observa-se que mais reagente (A) foi consumido e menos produto indesejado (C) foi formado, ou seja, os perfis de composição apresentam uma maior quantidade de produto desejado.

No entanto, o principal resultado observado a partir da terceira abordagem do estudo de caso dois, é que utilizando somente o índice de desempenho entrópico (γ), chega-se a conclusões que convergem com os indicadores clássicos e com a teoria das reações múltiplas.

A principal diferença observada entre o índice de desempenho entrópico (γ) e os outros indicadores clássicos, é que em sua formulação todos os componentes do sistema reacional são analisados, Equação (4.19). Por exemplo, no *trade-off* entre as variáveis clássicas conversão (X_A) e rendimento global (Y_B), apenas o reagente (A) e o componente desejado (B) participam dos cálculos, Equações (4.61) e (4.62).

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES

Nesta tese, a partir da fundamentação, aplicou-se a metodologia para obtenção do modelo da taxa de produção de entropia para os principais reatores da engenharia das reações químicas, contendo reações simples e múltiplas, observando-se de maneira clara uma grande dificuldade da metodologia, isto é, a particularidade dos modelos obtidos para cada estudo de caso específico. Sendo essa particularidade a grande propulsora para o desenvolvimento do índice de desempenho entrópico.

Utilizou-se elementos da teoria da informação para fundamentar teórica e matematicamente o equacionamento do índice de desempenho entrópico (γ), mostrando-se que o índice apresenta características semelhantes à divergência da Kullback-Leibler $D_{KL}(P||Q)$, e a entropia relativa $V(P,W)$, onde ambas as propriedades informam à similaridade entre duas distribuições de probabilidade. Portanto, teoricamente, pode-se interpretar o índice de desempenho entrópico como uma quantidade que mede a similaridade entre duas condições físicas, as quais estão associadas diretamente ao desempenho do sistema reacional.

Foi demonstrado, matematicamente, o vínculo entre a metodologia da mínima taxa de produção de entropia e o índice de desempenho entrópico (γ). Posteriormente, constatou-se que a otimização de um sistema reativo a partir da mínima taxa de produção de entropia aumenta o valor do índice de desempenho entrópico, revelando que o índice é uma ferramenta quantitativa que mostra a trajetória da mínima taxa de produção de entropia e, conseqüentemente, o máximo desempenho de um sistema reativo.

Portanto, uma das grandes problemáticas da metodologia entrópica é resolvida com a utilização do índice, isto é, a metodologia entrópica é inviabilizada pela sua particularidade (cada caso é representado por um modelo bem específico), o que não ocorre no índice de desempenho entrópico.

Em virtude dos dados analisados, foi observado a capacidade e simplicidade do índice de desempenho entrópico como ferramenta para análise e otimização de processos reativos sem o auxílio de outras metodologias.

Realizou-se análises comparativas e críticas entre o índice de desempenho entrópico e os indicadores clássicos encontrados nas principais literaturas da engenharia das reações químicas. Foi observado algumas divergências entre os pontos operacionais obtidos a partir de cada metodologia adotada, onde essa divergência pode ser compreendida ao analisar a

formulação dos indicadores clássicos e do indicador entrópico. Os indicadores clássicos se baseiam apenas em razões molares lógicas dos componentes de interesse, desconsiderando-se os demais componentes envolvidos no processo. Diferentemente, o índice de desempenho entrópico está fundamentado por uma metodologia robusta e sua formulação contempla todos os componentes envolvidos no processo. Portanto, o índice entrópico apresenta um desempenho superior aos indicadores clássicos, principalmente, ao contornar problemas triviais observados na operação de reações múltiplas.

Tendo em vista os aspectos observados a partir da teoria das reações múltiplas no estudo de caso um, obteve-se uma configuração do sistema reacional de modo que o índice de desempenho entrópico ideal foi obtido (isto é, $\gamma = 1$). Por conseguinte, verificou-se que a busca pela otimização de um sistema reativo pode ser caracterizado como esforços para maximizar o índice de desempenho entrópico (ou seja, minimizar a taxa de produção de entropia do processo), constatando-se um novo paradigma para a análise e otimização de processos da engenharia das reações químicas.

A concretização dos objetivos e hipóteses propostos neste trabalho permitiu o desenvolvimento da teoria matemática do índice de desempenho entrópico e, conseqüentemente, a obtenção de uma metodologia robusta de análise e otimização fundamentada na segunda lei da termodinâmica, a qual, futuramente, poderá mudar a maneira de abordar a termodinâmica na engenharia das reações químicas.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A metodologia de análise e otimização denominada de mínima taxa de produção de entropia tem produzido resultados significativos no âmbito da otimização de processos químicos, a sua utilização conjunta com o índice de desempenho entrópico fornece uma metodologia robusta fundamentada na segunda lei da termodinâmica.

Para aplicações em trabalhos futuros, os seguintes tópicos poderão ser considerados:

- Aplicação da metodologia completa (mínima taxa de produção de entropia e o índice de desempenho entrópico) em processos reais da engenharia das reações químicas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AITCHISON, J., *The Statistical Analysis of Compositional Data*, 1th edition, Champman and Hall Ltd., New York, USA, 1986.

ANDRESEN B., *Current Trends in Finite-Time Thermodynamics*, *Angewandte Chemie*, V. 50, p. 2690-2704, 2011.

ATKINS P. W., *The Elements of Physical Chemistry*, 2th edition, Oxford Press, 1996.

AURANI K. M., *As origens da segunda lei da termodinâmica: entropia e probabilidade de estado*, S. Bernardo do Campo: Editora da Universidade Federal do ABC, 2015, SP.

EVERETT R. W., *Information Theory and Evolution*, Cingapura: World Scientific, 2003.

BEJAN A., *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*, New York: John Wiley, 1982.

BEJAN A., *Advanced Engineering Thermodynamics*, New York: John Wiley, 1987.

BEJAN A., *Entropy Generation Minimization: The New Thermodynamics of Finite-Size Devices and Finite-Time Process*, *Journal of Applied Physics*, v. 70, n. 3, p. 1191 – 1218, 1996.

BEJAN A., *Fundamentals of Exergy Analysis, Entropy Generation Minimization, and the Generation of Flow Architecture*, *International Journal of Energy Research*, v. 26 (7), p. 0 – 43, 2002.

BIRD R. B., STEART W. E., LITHRFOOT E. N., *Fenômenos de Transporte*, 2ª edição, LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

BISPO H., SILVA N., MANZI J., *Análise Entrópica de um Sistema Reativo de Transesterificação*. VI CBTERMO, Nova Friburgo – RJ, 2011.

BISPO H., SILVA N., BRITO R., MANZI J., *On the Equivalence Between the Minimum Entropy Generation Rate and the Maximum Conversion Rate for a Reactive System*. *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 26 – 31, 2013.

BOYCE W. E., DIPRIMA R. C., *Equações Diferencias Elementares e Problemas de Valores de Contorno*, 9ª edição, GEN LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

CARNOT N. L. S.; *Réflexions Sur la Puissance Motrice do Feu et Sur les Machines Propres à Développer Cette Puissance*. Chez Bachelier, Paris, 1824.

CHARLES G. H. JR., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, by John Wiley & Sons, Toronto, Canada, 1977.

CHEN Q., WANG M., PAN N., GUO Z., *Optimization Principles for Convective Heat Transfer*. *Energy*, v. 34 (9), p. 1199 – 1206, 2009.

CHENG X., LIANG X., *Analyses of Entropy Generation and Heat Entransy Loss in Heat Transfer and Heat-Work Conversion*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 64, p. 903 – 900, 2013.

COURANT R., FRITZ J., *Introduction to Calculus an Analysis*, vol 1., Interscience Publisher, New York, 1965.

EDGAR T. F., HIMMELBLAU D. M., LASDON L. S., *Optimization of Chemical Process*, McGraw-Hill, 2001.

FISHR R., *Statistical Methods and Scientific Inference*, Oliver e Boyd, London, 1956;

FOGLER H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3th edition, Person Education, New Jersey, United States of America, 2006.

FOGLE H. S., *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4^a edição, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

FOGLER H. S., *Elementos de Engenharia das Reações Químicas; Tradução Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica Frederico W. Tavares. – 4^a ed. – [reimpr.] – Rio de Janeiro: LTC, 2012.*

FOX R. W., McDonald A. T., Pritchard P. J., *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, 6^a edição, GEN, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

GILBERT E. N., *An Outline of Information Theory*, Hanover House, New York, 1958.

GÓES P. G. S., *Índice de Desempenho Entrópico Aplicado a Sistemas Reativos Baseado em Conceitos Entrópicos*. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2016.*

GOMES G. R. S., *Uniformidade e Entropia*. *Dissertação de Mestrado, Unversidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2013.*

GOMES T., SILVA JÚNIR H. B., SILVA N., ARAÚJO J. T. M. M., Analysis of the Monochloroacetic Acid Crystallization Process by Entropy Modelling. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 2071-2076, 2013.

GOMES T. N., Contribuição do Trabalho Mecânico nas Equações de Balanço em Procedimentos de Otimização. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2016.

HENHY B., HOLLINGER, ZENZEN M. J., Thermodynamic Irreversibility (What Is It?), Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, Vol. 68, p. 31-34, 1991.

KJELSTRUP S., ISLAND T. V., The Driving Force Distribution for Minimum Lost Work in a Chemical Reactor Close to and Far from Equilibrium 2, Oxidation of SO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 3051-3055, 1999.

KULLBACK S., LEIBLER R. A., On Information and Sufficiency, *The Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 22, No. 1, pp. 79-86, 1951.

LEVENSPIEL O., Engenharia das Reações Químicas, Vol. 1, Edgar Blucher, São Paulo, Brasil, 1947.

LUYBEN W. L., Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers, 7th edition, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1996.

MANZI J., CARRAZZONI E., Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 41, n. 3, p. 194-199, 2008.

MANZI J. VIANNA R., SILVA JÚNIR H. B., Direct Entropy Minimization Applied to the Production of Propylene Glycol. *Chemical Engineering & Processing*, v. 48, p. 470-475, 2009.

MAURI R., Non-Equilibrium Thermodynamics in Multiphase Flows, Springer, 2013.

MORAN M. J., Shapiro H. N., Boettner D. D., Bailey M. B., Princípios de Termodinâmica para Engenharia, 7^a edição, GEN, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

NUMMENDAL L., KJELSTRUP S., COSTEA M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (5), 1044-1056, 2003.

PIERCE J. R., *Electrons, Waves and Messages*, Hanover House, New York, 1956.

PRIGOGINE I., *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Paris, Dunod, 1947.

ROSA D. S., Projeto de Otimização de Reatores Tubulares via Análise da Produção de Entropia. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2018.

ROTHSTEIN H. M., Information, Measurement, and Quantum Mechanics, Master's Thesis, George Washington University, 1951.

SCHON J., ANDRESEN B., Finite-Time Optimization of Chemical Reactions: $nA \leftrightarrow nB$, Journal of Physical Chemistry, v. 100, p. 8843-8853, 1996.

SHANNON C., A Mathematical Theory of Communication. Bell System Technical Journal, v. 27, p. 379-423 and p. 623-659, 1948.

SHANNON C., The bandwagon, IRE trans, on inform Theory, vol 1, 1956.

SILVA JÚNIOR H. B., Minimização da Taxa de Geração de Entropia em Sistemas Reativos: Aplicações e Análises. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2014.

SILVA M. M., Modelagem Entrópica Aplicada a Processos de Cristalização. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2018.

SMITH J. M., VAN NESS H. C., ABBOTT M. M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª Ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

SMITH J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M., Swihart M. T., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 8th edition, New York, United States of America, 2018.

SOARES A. F. B., Análise e Avaliação Entrópica de Reações Múltiplas Consecutivas em Reator CSTR. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2017.

SORIN M., PARIS J., Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. Computer & Chemical Engineering, v. 23, p. 497, 1999.

SOONG T. T., Modelos Probabilísticos em Engenharia e Ciências, LTC, Rio de Janeiro, 1986.

SOUZA C., SILVA JÚNIOR H. B., Silva N., ARAÚJO J. T. M. M., Análise Entrópica de Reações Múltiplas Competitivas em um Reator CSTR. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012.

SOUZA C. C. N., Análise de Sistema Eletroquímico Chumbo-Ácido via Modelagem Entrópica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2017.

THOMAS G. B., Cálculo, vol. 1, 11ª edição, Person Education do Brasil Ltda., São Paulo, Brasil, 2009.

TULLER W. G., Information Theory Applied to System Design, Trans, AIEE, vol. 69, pp. 1612-1614, 1950.

WATANABE S., Pattern Recognition as a Quest for Minimum Entropy. Pattern Recognition, v. 13, n. 5, p. 381-387, 1981.

WINER N., What is Information Theory?, IRE Trans, on Inform Theory, Vol. II, p.48, 1956.

APÊNDICE A – Aplicando a Regra de L’Hôpital

Na Equação (4.23), admite-se que $(x \cdot \ln x = 0)$, pode-se provar de maneira simples que esta igualdade é verídica.

O valor da composição de um determinado componente na mistura (x), sempre será maior ou igual a zero ($x \geq 0$). Portanto, x tende para zero positivamente ($x \rightarrow 0^+$).

Consequente, basta resolver o limite representado pela Equação (A.1).

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} (x \cdot \ln x) = (0) \cdot (-\infty) \quad (\text{A.1})$$

Segundo Thomas (2009), a regra de L’Hôpital deve ser utilizada quando indeterminações do tipo $0/0$ ou ∞/∞ , surgirem. Logo, reorganizando-se a Equação (A.1) como mostra a Equação (A.2), tem-se,

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \left(\frac{\ln x}{1/x} \right) = \frac{-\infty}{\infty} \quad (\text{A.2})$$

Assim, de acordo com Thomas (2009), a regra de L’Hôpital pode ser utilizada, conforme mostra a Equação (A.3).

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0^+} \left(\frac{\ln x}{1/x} \right) &= \lim_{x \rightarrow 0^+} \left[\frac{\frac{d}{dx}(\ln x)}{\frac{d}{dx}(1/x)} \right] \\ &= \lim_{x \rightarrow 0^+} \left(\frac{1/x}{-1/x^2} \right) \\ &= \lim_{x \rightarrow 0^+} (-x) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Portanto, quando a composição de um componente da mistura em análise tende para zero, pode-se utilizar o seguinte resultado conforme mostra a Equação (A.4).

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} (x \cdot \ln x) = 0 \quad (\text{A.4})$$

APÊNDICE B – Planilha em Excel utilizada para realizar a simulação da primeira e segunda abordagens do estudo de caso um.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Tipo de cálculo - Determinação das concentrações de saída a partir da temperatura de operação T(K) e do tempo de residência τ (min)															
2	1. Parâmetros de entrada															
3																
4	C_{A0} (mol/l)	C_{B0} (mol/l)	K_{A1} (min ⁻¹)	K_{A2} (min ⁻¹)	K_{A1} (Y ⁻¹ min ⁻¹)	K_{A2} (Y ⁻¹ min ⁻¹)	F_{A0} (mol/min)	v_0 (dm ³ /min)	C_{PA} (cal/mol.K)	C_{PB} (cal/mol.K)	T_A (K)	T_B (K)	ΔG_{R1} (cal/mol)	ΔG_{R2} (cal/mol)		
5	0.01	0.01	1000	2000	4.492232856	0.602175921	60	6000	20	30	373.3	323.3	-200	-1000		
6	2. Condições operacionais						F_{B0} (mol/min)									
7	T(K)	τ (min)					60									
8	370	10														
9	3. Sistema de Equações não-Linear (solver)															
10	Equation	Conditions	X_A	results	T(K)	τ (min)	x_A	x_B	x_D	x_C	Índice de desempenho entrópico (ϕ)	Principal componente da mistura	Conversão (X_A)	Seletividade (S_{B11})	σ (cal/min.K)	Rendimento (γ_{D1})
11	-4.93586E-13	0	C_A (mol/l)	0.000192631	370	10	0.01889903	0.01880092	0.84898842	0.11311631	0.613752913	D	0.980736938	7.49750905	62.49632614	0.88238128
12	-1E-06	0	C_B (mol/l)	0.000191631												
13	1.1529E-13	0	C_C (mol/l)	0.008653416												
14	9.88895E-07	0	C_D (mol/l)	0.001154942												
15																

APÊNDICE C – Algoritmo utilizado para realizar a simulação da terceira abordagem do estudo de caso um, software Matlab®.

```
% Reator em Semibatelada - PROGRAMA PRINCIPAL
clc; clear all; close all;

%% Entrada de dados

tspan = [0 60];           % Intervalo de integração, tempo em minutos;

y0 = [0.01;0;0;0];       % condições iniciais, concentrações dentro do
reator

%% ode45 - Resolução do sistema de equações diferenciais

[t y] = ode45(@odefun5,tspan,y0);

%% Saída de dados

% Gráfico do perfil de concentrações dentro do reator em função do tempo

plot(t,y(:,1),'-o',t,y(:,2),'-o',t,y(:,3),'-o',t,y(:,4),'-o');

title('Perfil de Concentrações molares - Reator em Semibatelada');
xlabel('Tempo (min)');
ylabel('Ci (mol/dm³)');
legend('Ca', 'Cb', 'Cd', 'Cu');

% Cálculo do volume final do reator
param
V = V0 +v0.*t(:,1);

%% Parâmetros do Problema;

T = 400;                 % Temperatura de operação do reator (K);

k1 = 1000*exp(-2000/T); % constante de velocidade da reação 1 (min-1)

k2 = 2000*exp(-3000/T); % constante de velocidade da reação 2 (min-1)

Cb0 = 0.01;             % Concentração de B na corrente de
alimentação (mol/dm³);

V0 = 6000;              % Volume da solução inicial dentro do reator
(dm³);

v0 = 100;               % Vazão volumétrica da corrente de entrada
(dm³/min);
```

```

%% Sistema de equações diferenciais

function dydt = odefun5 (t,y)

param

dydt = zeros(4,1);

Ca = y(1);      % concentração molar de A;
Cb = y(2);      % concentração molar de B;
Cd = y(3);      % concentração molar de C;
Cu = y(4);      % Concentração molar de D;

V = V0 + v0*t; % Variação do volume do reator com V;

% Sistema de equações diferenciaiss

% A reação só inicia após a entrada do reagente B no sistema.

if Cb <= 0

dydt(1) = - Ca*v0/V;

dydt(2) =  v0/V*(Cb0-Cb);

dydt(3) =  v0/V*Cd;

dydt(4) = v0/V*Cu;

else

dydt(1) = -k1*Ca - k2*Cb - Ca*v0/V;

dydt(2) = -k1*Ca - k2*Cb + v0/V*(Cb0-Cb);

dydt(3) = k1*Ca - v0/V*Cd;

dydt(4) = k2*Cb - v0/V*Cu;

end

```

APÊNDICE D – Solução analítica da terceira abordagem do estudo de caso dois.

Para o esquema mostrado na Figura 33, onde uma reação em série, Equação (4.74), ocorre em um reator do tipo PFR, aplicando-se o algoritmo representado pela Figura 33, obtém-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias, conforme mostram as Equações (D.1) à (D.3).

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 \cdot C_A \quad (\text{D.1})$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (\text{D.2})$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2 \cdot C_B \quad (\text{D.3})$$

Da Equação (D.1), para uma temperatura constante, no início do PFR (isto é, $\tau = 0$), a concentração do reagente A é C_{A0} . Conseqüentemente, para um determinado tempo de residência τ (h), a concentração do reagente A será C_A , sendo assim, integrando-se a Equação (D.1), tem-se,

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 \cdot \int_0^{\tau} d\tau$$

$$\ln C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -k_1 \cdot \tau \quad (\text{D.4})$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 \cdot \tau$$

Aplicando-se a função exponencial na Equação (D.4), a concentração do reagente A (C_A), em função do tempo de residência τ (h), para o PFR, é calculado como mostra a Equação (D.5).

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \quad (\text{D.5})$$

Substituindo-se a Equação (D.5) na Equação (D.2), a taxa de variação da concentração do produto desejado (B) em relação ao tempo ($dC_B/d\tau$), para um PFR, é expressa pela Equação (D.6).

$$\frac{dC_B}{d\tau} + k_2 \cdot C_B = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \quad (\text{D.6})$$

A Equação (D.6), segundo Boyce e Dippima (2010), é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem com coeficientes constantes, logo, facilmente solucionada pelo método do fator integrante.

Utilizando-se a metodologia do fator integrante segundo Boyce e Dippima (2010), multiplicando-se a Equação (D.6) por um fator integrante $\mu(t)$, tem-se,

$$\frac{dC_B}{d\tau} \cdot \mu(t) + \mu(t) \cdot k_2 \cdot C_B = \mu(t) \cdot k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \quad (\text{D.7})$$

O lado esquerdo da Equação (D.7), pode ser comparado com a diferencial do seguinte produto, como mostra a Equação (D.8).

$$\frac{d[\mu(t) \cdot C_B]}{d\tau} = \mu(t) \cdot \frac{dC_B}{d\tau} + C_B \cdot \frac{d\mu(t)}{d\tau} \quad (\text{D.8})$$

Consequentemente, igualando-se o lado esquerdo da Equação (D.7) com o lado direito da Equação (D.8). obtém-se,

$$\cancel{\frac{dC_B}{d\tau}} \mu(t) + \mu(t) \cdot k_2 \cdot \cancel{C_B} = \mu(t) \cdot \cancel{\frac{dC_B}{d\tau}} + \cancel{C_B} \cdot \frac{d\mu(t)}{d\tau} \quad (\text{D.9})$$

$$\frac{d\mu(t)}{d\tau} = \mu(t) \cdot k_2$$

Rearranjando-se a Equação (D.9) e integrando-a, tem-se,

$$\int \frac{d\mu(t)}{\mu(t)} = k_2 \cdot \int d\tau$$

$$\ln|\mu(t)| = k_2 \cdot \tau + c_1 \quad (D.10)$$

$$e^{\ln|\mu(t)|} = e^{k_2 \cdot \tau + c_1}$$

$$\mu(t) = e^{k_2 \cdot \tau} \cdot e^{c_1}$$

Escolhendo-se $C = 1$, o fator integrante é dado como mostra a Equação (D.11).

$$\mu(t) = e^{k_2 \cdot \tau} \quad (D.11)$$

Substituindo-se o fator integrante, Equação (D.11), na Equação (D.7), obtém-se,

$$\frac{dC_B}{d\tau} \cdot e^{k_2 \cdot \tau} + e^{k_2 \cdot \tau} \cdot k_2 \cdot C_B = e^{k_2 \cdot \tau} \cdot k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \quad (D.12)$$

$$\underbrace{\frac{d(C_B \cdot e^{k_2 \cdot \tau})}{d\tau}}_{\frac{d(C_B \cdot e^{k_2 \cdot \tau})}{d\tau}}$$

O lado esquerdo da Equação (D.12), pode ser escrito como a diferenciação do produto entre C_B e $e^{k_2 \cdot \tau}$. Assim, a Equação (D.12) pode ser escrita como mostra a Equação (D.13).

$$\frac{d(C_B \cdot e^{k_2 \cdot \tau})}{d\tau} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} \quad (D.13)$$

A concentração do produto desejado (C_B), pode ser determinada a partir da integração da Equação (D.13),

$$\int d(C_B \cdot e^{k_2 \cdot \tau}) = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \int e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau} \cdot d\tau \quad (D.14)$$

onde,

$$C_B \cdot e^{k_2 \cdot \tau} = k_1 \cdot C_{A0} \cdot \frac{e^{(k_2 - k_1) \cdot \tau}}{(k_2 - k_1)} + C \quad (\text{D.15})$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} + C \cdot e^{-k_2 \cdot \tau}$$

Para determinar o valor da constante C, na Equação (D.15), basta aplicar as condições na entrada do reator, isto é, quando $\tau = 0$, sabe-se que $C_B = 0$. Consequentemente,

$$0 = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot e^{-k_1 \cdot 0} + C \cdot e^{-k_2 \cdot 0} \quad (\text{D.16})$$

$$C = -\frac{k_1 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)}$$

Substituindo-se a Equação (D.16) na Equação (D.15), a concentração do componente desejado, C_B , varia em função do tempo de residência do PFR τ (h), como mostra a Equação (D.17).

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}) \quad (\text{D.17})$$

Substituindo-se a Equação (D.17) na Equação (D.3), a taxa de variação da concentração do produto indesejado (C) em relação ao tempo ($dC_C/d\tau$), para um PFR, é expressa pela Equação (D.18).

$$\frac{dC_C}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}) \quad (\text{D.18})$$

Na entrada do reator, nenhum C está presente; assim, a condição de contorno é $\tau = 0$, $C_C = 0$. Consequentemente, integrando-se a Equação (D.18), tem-se,

$$\begin{aligned}
\int_0^{C_C} dC_C &= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \int_0^{\tau} (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}) \cdot d\tau \\
&= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left(\int_0^{\tau} e^{-k_1 \cdot \tau} \cdot d\tau - \int_0^{\tau} e^{-k_2 \cdot \tau} \cdot d\tau \right) \\
&= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left[\left(\frac{e^{-k_1 \cdot \tau}}{-k_1} \right) \Big|_0^{\tau} - \left(\frac{e^{-k_2 \cdot \tau}}{-k_2} \right) \Big|_0^{\tau} \right] \\
&= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left[\left(\frac{e^{-k_1 \cdot \tau}}{-k_1} - \frac{e^0}{-k_1} \right) - \left(\frac{e^{-k_2 \cdot \tau}}{-k_2} - \frac{e^0}{-k_2} \right) \right] \\
&= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left[\left(\frac{1 - e^{-k_1 \cdot \tau}}{k_1} \right) - \left(\frac{1 - e^{-k_2 \cdot \tau}}{k_2} \right) \right] \\
C_C &= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left[\frac{k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot \tau})}{k_1 \cdot k_2} \right]
\end{aligned} \tag{D.19}$$

Portanto, a concentração do componente desejado, C_C , varia em função do tempo de residência do PFR τ (h), como mostra a Equação (D.20).

$$C_C = \frac{C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left[k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot \tau}) \right] \tag{D.20}$$

Portanto, para o sistema de equações diferenciais ordinárias, conforme mostra as Equações (D.1) à (D.3), sua solução analítica é expressa como mostram as Equações (D.5), (D.17) e (D.20).

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \tag{D.5}$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau}) \tag{D.17}$$

$$C_C = \frac{C_{A0}}{(k_2 - k_1)} \cdot \left[k_2 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot \tau}) - k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot \tau}) \right] \tag{D.20}$$
