



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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DAVID SANTOS ROSA**

**PROJETO E OTIMIZAÇÃO DE REATORES TUBULARES VIA ANÁLISE DA  
PRODUÇÃO DE ENTROPIA**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2018**

DAVID SANTOS ROSA

**PROJETO E OTIMIZAÇÃO DE REATORES TUBULARES VIA ANÁLISE DA  
PRODUÇÃO DE ENTROPIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. JOÃO TEOTÔNIO MANZI**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2018**

R788p

Rosa, David Santos.

Projeto e otimização de reatores tubulares via análise da produção de entropia / David Santos Rosa. – Campina Grande, 2018.

56 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. João Teotônio Manzi".

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Reversibilidade. 3. Otimização Termodinâmica. I. Manzi, João Teotônio. II. Título.

CDU 66.01(043)

**PROJETO E OTIMIZAÇÃO DE REATORES TUBULARES VIA ANÁLISE DA  
TAXA DE PRODUÇÃO DE ENTROPIA**

**DAVID SANTOS ROSA**

**Dissertação apresentada em 05/09/2018**

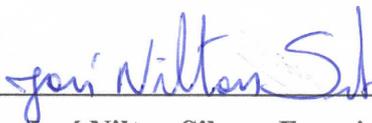
**BANCA EXAMINADORA:**



---

**Prof. Dr. João Teotônio Manzi – Orientador**

**DEQ – CCT – UFCG**



---

**Prof. Dr. José Nilton Silva – Examinador Interno**

**DEQ – CCT – UFCG**



---

**Prof. Dr. Sidinei Kleber da Silva – Examinador Interno**

**DEQ – CCT – UFCG**



---

**Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira – Examinador Externo**

**DESA – CCT – UEPB**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2018**

Dedico esse trabalho à Deus por sempre guiar os meus passos. Aos meus pais e amigos e familiares por sempre me incentivar a continuar avançando.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por Sua infinita misericórdia, graça e amor derramado sobre mim a cada dia.

Aos meus pais, Rosimeire e Jeová, pelo amor paternal e por todo apoio e incentivo.

Ao meu irmão Diógenes (*in memoriam*), por sempre ter estado torcendo por mim, além do incentivo.

A todos os meus familiares, pelo carinho, e entusiasmo com que esperam a conclusão de mais esta etapa da minha vida.

Ao Prof. João Manzi, meu orientador, pelos ensinamentos e contribuições para a realização deste projeto.

Aos meus amigos Arthur e Diane, os quais, embora não trabalhássemos numa mesma área de pesquisa, compartilhamos saberes e ideias em favorecimento ao desenvolvimento do trabalho.

Aos demais amigos, que não serão aqui citados para que eu não cometa equívoco algum. A estes, toda a minha gratidão pelas experiências proporcionadas e vividas ao longo desses anos.

Aos meus amigos e irmãos em Cristo, pelas orações e por toda compreensão.

A todos que aqui não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste projeto.

*“É melhor confiar no SENHOR do que confiar no homem. É melhor confiar no SENHOR do que confiar nos príncipes.”*

*Salmos 118:8,9*

ROSA, David Santos. **Projeto e Otimização de Reatores Tubulares via Análise da Produção de Entropia**. 2018. 56 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande, PB.

## RESUMO

Este trabalho foca a otimização termodinâmica com o objetivo de avaliar e melhorar o desempenho de reatores de escoamento pistonado (PFRs) para reações endotérmica/exotérmica e considera a natureza das restrições as quais os processos são submetidos. O conceito de entropia tem sido usado para lidar adequadamente com essas restrições e, devido à impossibilidade de remover todas as irreversibilidades presentes, a produção de entropia deve ser minimizada para aproximar o sistema da reversibilidade. A abordagem coloca os balanços clássico de massa e energia em conjunto com o balanço entrópico para a obtenção da taxa de produção de entropia mínima. Os resultados obtidos revelam o comportamento das taxas de produção de entropia e seus valores mínimos, bem como da conversão e temperatura associados a esses processos. Além disso, para várias temperaturas de parede, o comportamento de entropia não mostra diferenças significativas entre os perfis de taxa de produção de entropia e seus valores mínimos. A conclusão a que se pode chegar é que tais sistemas reativos já funcionam sob a produção de entropia mínima, o que significa que eles operam com o mais alto desempenho esperado. No mais, destacando a área sob a curva que denota a concentração e a da produção de entropia representada no mesmo gráfico, a interseção dessas áreas também pode revelar a melhor condição operacional, bem como o tamanho ótimo do reator do processo.

**Palavras-chave:** reversibilidade; otimização termodinâmica; PFR;

ROSA, David Santos. **Design and Optimization of Tubular Reactors via Entropy Production Analysis**. 2018. 56 p. Masters dissertation. Federal University of Campina Grande – UFCG. Campina Grande, PB.

### **ABSTRACT**

This work focuses on thermodynamic optimization with the objective of evaluating and improving the performance of piston flow reactors (PFRs) for endothermic / exothermic reactions and considers the nature of the constraints to which the processes are subjected. The concept of entropy has been used to deal adequately with these constraints and, due to the impossibility of removing all irreversibilities present, the production of entropy must be minimized in order to bring the system closer to the reversibility. The approach puts the classical mass and energy balances along with the entropic balance to obtain the minimum entropy production rate. Results show the entropy behavior production rates and their minimum values, as well as the conversion and temperature associated with these processes. In addition, for several wall temperatures, the entropy behavior does not show significant differences between the entropy production rate profiles and their minimum values. The conclusion that can be reached is that such reactive systems already operate under the production of minimal entropy, which means that they operate with the highest expected performance. Moreover, highlighting the area under the curve that represents the concentration and the entropy production in the same plot, the intersection of those areas can also reveal the best operating condition as well as the optimal size of the process reactor.

**KEYWORDS:** reversibility; Thermodynamic Optimization; PFR

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Desenho esquemático de um reator PFR</b> .....	21
<b>Figura 2 - Perfil de energia para reações em geral</b> .....	27
<b>Figura 3 - Gráfico de Maxwell-Boltzmann e sua relação com a energia de ativação: A) Esquema geral; B) formato da curva modificada.</b> ....	28
<b>Figura 4 - Desenho esquemático de um reator PFR seccionado</b> .....	29
<b>Figura 5 - Procedimento para estabelecer a relação entre as variáveis</b> .....	30
<b>Figura 6 - Relação linear entre as variáveis</b> .....	30
<b>Figura 7 - Perfil de Concentração</b> .....	35
<b>Figura 8 - Perfil de Temperatura</b> .....	35
<b>Figura 9 - Comportamento das taxas de produção de entropia e seus valores mínimos para variadas temperaturas externas</b> .....	37
<b>Figura 10 - Perfil de Concentração</b> .....	38
<b>Figura 11 - Perfil de Temperatura</b> .....	39
<b>Figura 12 - Comportamento das taxas de produção de entropia e seus valores mínimos para variadas temperaturas externas</b> .....	40
<b>Figura 13 - Perfil de concentração</b> .....	42
<b>Figura 14- Perfil de temperatura</b> .....	43
<b>Figura 15 - Perfil da taxa de produção de entropia</b> .....	43
<b>Figura 16 - Curvas representativas para a receita (concentração) e o despesa (produção de entropia)</b> .....	44
<b>Figura 17 - Perfil para o lucro líquido</b> .....	45
<b>Figura 18 - Curvas representativas para a receita (concentração) e o despesa (produção de entropia) para a nova configuração do reator</b> .....	47
<b>Figura 19 - Perfil para o lucro líquido</b> .....	47

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Condições operacionais e parâmetros cinéticos</b> .....	34
<b>Tabela 2 - Parâmetros cinéticos e condições operacionais</b> .....	38
<b>Tabela 3 - Dados para o processo de craqueamento da acetona</b> .....	41
<b>Tabela 4 - Comparativo para os reatores</b> .....	48

## LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidade</b>
$\dot{Q}_t$	Quantidade de calor total	$J$
$\dot{m}_{i0}$	Fluxo mássico do componente $i$ na entrada	$kg \cdot h^{-1}$
$C_{P_i}$	Capacidade calorífica do componente $i$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_0$	Concentração inicial	$mol \cdot L^{-1}$
$C_i$	Concentração do componente $i$	$mol \cdot L^{-1}$
$D_T$	Diâmetro dos tubos	$m$
$P_0$	Pressão inicial	$kPa$
$PM_i$	Peso molecular do componente $i$	$g \cdot mol^{-1}$
$\dot{Q}$	Quantidade de calor total por unidade de volume	$J \cdot m^{-3}$
$T_0$	Temperatura inicial	$K$
$T_w$	Temperatura externa	$K$
$V_T$	Volume total	$m^3$
$k_0$	Constante pré-exponencial	—
$m_i$	Massa do componente $i$	$g$
$n_T$	Número de tubos	—
$n_i$	Número de moles do componente $i$	$mol$
$r_i$	Velocidade de reação	—
$v_z$	Velocidade	$m \cdot s^{-1}$
$\Delta H_{Rx}^\circ$	Entalpia padrão de reação	$kJ \cdot mol^{-1}$
$E$	Energia de ativação	$J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$
$H$	Entalpia	$J \cdot mol^{-1}$
$M$	Agrupamento de termos	—
$MM_i$	Massa molar do componente $i$	$g \cdot mol^{-1}$
$N$	Agrupamento de termos	—
$R$	Constante universal dos gases	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$S$	Entropia	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$T$	Temperatura	$K$
$Ua$	Coefficiente global de transferência de calor	$J \cdot m^{-3} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$
$V$	Volume	$m^3$

$r$	Raio do reator	$m$
$t$	Tempo	$s$
$z$	Comprimento do reator	$m$

### Letras Gregas

$\theta$	Ângulo de uma seção transversal no reator	—
$\dot{\sigma}$	Taxa de produção de entropia por unidade	$J/m^3 \cdot s \cdot K$
$\sigma$	Produção total de entropia	$J/m^3 \cdot K$
$\rho$	Massa específica	$kg \cdot m^{-3}$
$\dot{\sigma}_t$	Taxa de produção de entropia por unidade de volume	$J/m^3 \cdot s \cdot K$
$\Delta$	Lucro líquido	—

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1. Justificativa</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	16
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	16
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	17
<b>3.1. Entropia</b> .....	17
<b>3.2. Mínima Produção de Entropia</b> .....	19
<b>3.3. Plug Flow Reactor</b> .....	20
<b>3.3.1. Balanço de massa</b> .....	22
<b>3.3.2. Balanço de energia</b> .....	23
<b>3.3.3. Balanço entrópico</b> .....	24
<b>3.3.4. Taxa de produção de entropia</b> .....	26
<b>3.4. Mínima produção de entropia e o comportamento energético molecular</b> .....	26
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	29
<b>4.1. Metodologia proposta para minimização entrópica</b> .....	29
<b>4.2. Metodologia para avaliação e escolha da melhor configuração para o reator</b> ...	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
<b>5.1. Caso Exotérmico</b> .....	34
<b>5.2. Caso Endotérmico</b> .....	38
<b>5.3. Escolha da melhor configuração para o reator</b> .....	41
<b>5.3.1. Caso Base</b> .....	42
<b>5.3.2. Avaliação da melhor dimensão para o reator</b> .....	44
<b>5.3.3. Análise econômica</b> .....	47
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	50

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>54</b>
<b>A. Artigos publicados oriundos deste trabalho.....</b>	<b>54</b>
<b>B. Correlações para o cálculo do “módulo nu” do equipamento.....</b>	<b>55</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A pressão sobre as indústrias de processos químicos para se tornarem mais eficientes, as tem levado a buscar novos métodos para avaliar e melhorar seu desempenho industrial e ambiental, especialmente aqueles relativos a economia de energia. Uma vez que o *Plug Flow Reactor* (PFR) é um dos mais utilizados na indústria química, a demanda por novos métodos para avaliar e melhorar seu desempenho, tem levado a investigar formas de atender essa demanda, tornando-se um campo ativo de pesquisa.

Normalmente, esses reatores são projetados e validados com base na Primeira Lei da Termodinâmica, juntamente com conceitos cinéticos. Embora a Primeira Lei possa resultar em um balanço de energia por excelência, ela não lida adequadamente com as restrições da natureza as quais os processos são submetidos, e isso pode gerar resultados subótimos. O tratamento apropriado deve ser realizado usando a Segunda Lei da Termodinâmica, particularmente, usando o conceito de entropia, por tal lei governar os fluxos de energia.

O uso de esquemas de integração, tal como Tecnologia *Pinch*, tem tido um impacto positivo no desempenho geral da economia de energia. No entanto, tais melhorias não são resultados que surjam do enfrentamento dos problemas essenciais de irreversibilidades presentes nos sistemas. Também deve ser enfatizado que o estado da técnica pode projetar sistemas reativos e tem essencialmente buscado levar esses sistemas a uma condição mínima de energia.

Além disso, deve-se notar que ao revisitar a energia de Gibbs dada por  $dg = dh - Tds$  e levando em conta que a tendência natural de aumento da entropia está sempre presente, então, reduzindo a energia ( $h$ ) e com o aumento da entropia ( $s$ ) o processo ficará mais espontâneo, e isso é desejável. Por outro lado, o aumento da entropia pode ser suficientemente alto para afetar o nível de organização do sistema, produzindo uma quantidade elevada de subprodutos. Isso é altamente indesejável, uma vez que tais subprodutos deverão ser removidos, e, então, o custo global com a energia poderá tornar-se muito alto, ocasionando a redução da economia de energia. Este é o motivo pela qual se torna essencial acessar o comportamento entrópico, ou particularmente, a produção de entropia, ao analisar o desempenho de qualquer sistema, em particular, o sistema reativo.

Para sistemas fechados, o uso da energia livre de Gibbs para lidar com o problema acima citado é mais apropriado. Então, construir um diagrama que mostra a relação entre energia e entropia como funções do grau de reação, pode revelar o custo mínimo.

No entanto, um PFR é um sistema aberto, e então, a entropia, mais especificadamente, a taxa de produção de entropia mínima deve ser levada em conta, a fim de lidar com as irreversibilidades presentes no sistema.

### **1.1. Justificativa**

Os balanços de massa e energia já estão bem consolidados e explorados, e, cada vez mais, os balanços de entropia e exergia estão ganhando espaço dentro de áreas com pleno potencial. Como não existe nenhum processo com eficiência de 100%, é importante que sejam identificadas as limitações dos processos, as quais podem ser conhecidas através de teorias bem fundamentadas e conceituadas, de modo que o mesmo seja aproveitado ao máximo.

Em nossos dias, o pensamento está associado à uma melhor performance dos processos, gastando menos para produzir mais e assim ter uma maior rentabilidade. Wilhelmsen *et al.* (2010) afirmam que a análise da segunda lei oferece uma maneira sistemática para avaliar e comparar tecnologias.

Algumas contribuições relevantes têm contribuído para desenvolver o conceito de mínima entropia e suas aplicações em transferência de calor e ao projeto térmico (PRIGOGINE, 1965; JAYNES, 1980; BEJAN, 2006; BERTOLA e CAFARO, 2008; HOYUELOS, 2009). No entanto, dentro do domínio reativo, com o uso de tal conceito, mesmo não sendo novo, os resultados obtidos ainda têm deixado a desejar (JOHANNESSEN e KJELSTRUP, 2005; ANDRESEN, 2011). Mais recentemente, Manzi e pesquisadores (MANZI e CARRAZONI, 2008; BISPO, 2013) apresentaram resultados mais significativos ao aplicarem o conceito de mínima entropia a reatores contínuos do tipo CSTR, obtendo não somente a melhor condição operacional como também a mais alta conversão para o sistema.

Visando contribuir com essas aplicações, este trabalho foi desenvolvido buscando a exploração conceitual da minimização entrópica em outros tipos de processo, neste caso, reações em reatores tubulares, uma vez que é um dos mais utilizados na indústria química.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Projetar e avaliar o reator do tipo PFR quanto a produção de entropia para otimização de processos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Aplicar uma metodologia baseada nos primeiros princípios associada ao conceito de entropia para desenvolver a mínima taxa de produção de entropia aplicada à processos endotérmicos e exotérmicos.
- Obter os perfis de concentração, temperatura e produção de entropia que representam tais processos.
- Relacionar a mínima entropia com o comportamento dinâmico energético molecular em um reator PFR.
- Avaliar o comportamento da taxa mínima de produção de entropia.
- Desenvolver uma abordagem que permita escolher a melhor configuração do reator PFR para os vários tipos de reação.
- Descobrir a melhor configuração para o reator através da análise de custo e receita associadas a produção de entropia dos processos.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Entropia

Em Termodinâmica, a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis pode ser introduzida pelo conceito de entropia de modo que sua formulação é fundamental para entender os aspectos termodinâmicos da auto-organização, evolução da ordem e da vida como observamos na natureza (DINCER e ÇENGEL, 2001; LUCIA, 2012).

Derivada a partir da segunda lei da termodinâmica, a entropia surgiu para expressar a direcionalidade em um processo. Pode ser entendida como o grau de desordem ou aleatoriedade molecular de um sistema, ou mais especificamente, como o número de micro configurações associadas a um macroestado. O conceito de entropia nos dias de hoje se estende muito além de sua aplicação à tecnologia. Pode ser aplicado a vários eventos da vida cotidiana, uma vez que está associado a grau de organização.

A Termodinâmica é uma teoria fenomenológica extremamente bem-sucedida de experimentos macroscópicos. A entropia desempenha um papel central nesta teoria porque é uma função única para cada sistema que determina toda a informação termodinâmica (Swendsen, 2017).

Primariamente definida pelo físico R. J. E. Clausius (1822 – 1888), a entropia de um sistema é uma propriedade extensiva, também chamada de entropia total. A entropia por unidade de massa (entropia específica) é uma propriedade intensiva. O termo entropia costuma ser usado para se referir tanto à entropia total como à entropia específica, uma vez que o contexto geralmente faz a distinção (Çengel & Boles, 2013).

A entropia é definida em termos do calor absorvido durante um processo reversível. Em sua forma diferencial, se apresenta com a seguinte formulação:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ ou para rev. } dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1)$$

Sua variação é quantificada entre dois estados, o inicial e o final, e independe do caminho percorrido, por isso é considerada uma propriedade termodinâmica de estado. A Equação 1 é utilizada para todos os processos, seja ele reversível ou irreversível.

O calor pode ser fornecido por condução, por convecção ou por radiação. Quando calor do sistema é extraído, a entropia de um sistema aberto com troca de calor e massa com o sistema

envolvente, pode aumentar ou diminuir, dependendo da direção da troca de calor (Lucia U. , 2012). Diferente da energia, a entropia não se conserva, apenas durante processos reversíveis. Dado que a entropia é dependente do calor reversível, se o processo for adiabático reversível, a entropia do sistema será nula, o que caracteriza um sistema isentrópico.

Devido as irreversibilidades presentes em todo processo real, em processos irreversíveis sempre há geração de entropia. Borgnakke *et al.* (2009) diz que a geração interna de entropia pode ser causada por mecanismos como: atrito, expansão não resistida e redistribuição interna de energia com diferenças finitas de temperatura. Além disso, existem também as irreversibilidades externas, como por exemplo, a transferência de calor com diferença finita de temperaturas. É importante salientar que essa geração não será negativa nunca, no mínimo, nula.

Em termos de processo, a geração de entropia pode classifica-los:

$$\sigma = \begin{cases} > 0 & \text{Processo irreversível} \\ = 0 & \text{Processo reversível} \\ < 0 & \text{Processo impossível} \end{cases}$$

Segundo Johannessen *et al.* (2004) em um reator do tipo PFR, existem três fenômenos que produzem entropia: reações, transferência de calor através da parede do reator e perda de pressão através do atrito, o qual não é contemplado nesse trabalho.

Ludwig Boltzmann, em 1877, conceituou a entropia em termos da probabilidade termodinâmica e estatística moleculares. Ele estabeleceu uma relação chamada de relação de Boltzmann, que é expressa por:

$$S = k \ln p \quad (2)$$

onde  $k = 1,3806 \times 10^{-23} J/K$  é a constante de Boltzmann. Interpretando essa relação, a entropia de um sistema aumenta sempre que a probabilidade molecular (ou aleatoriedade) aumentar. Isso reforça o conceito de que a entropia se relaciona com o grau de desordem do sistema.

A direção natural da mudança em um sistema é de um estado com baixa probabilidade para aquele de maior probabilidade. Dessa maneira, pode-se inferir que os estados desordenados são mais prováveis que os ordenados (Dincer & Cengel, 2001).

Segundo afirmam Qiao e Li (2018), embora o conceito de entropia tenha sido originalmente uma construção termodinâmica, ele tem sido adaptado para outros campos de

estudo, incluindo teoria da informação, psicodinâmica, economia e gerenciamento de construção.

### **3.2. Mínima Produção de Entropia**

A geração de entropia é a quantidade relativa ao trabalho perdido pelo sistema e calculado pela integração ao longo de todo o processo após sua conclusão (o que significa que o estado estacionário foi alcançado), enquanto a produção de entropia pode ser medida em qualquer estágio de um sistema em desenvolvimento, seu valor é momentâneo e depende da variação de temperatura (Lucia U. , 2014).

O método de minimização da geração de entropia é um campo de atividade na interface entre transferência de calor, engenharia termodinâmica e mecânica dos fluidos, e se baseia na aplicação simultânea de princípios relativos a esse campo, na busca de modelos realísticos para os processos, dispositivos e instalações. Na engenharia também é conhecido como otimização termodinâmica, área em que foi desenvolvido (BEJAN, 2002; 2006).

O princípio da mínima produção de entropia fornece um critério termodinâmico para determinação do estado estacionário de um sistema em que um processo irreversível está ocorrendo. Esse critério pode ser formulado de maneira simples: o estado estacionário é aquele estado em que a taxa de produção de entropia tem o valor mínimo consistente com as restrições externas que impedem o sistema de atingir o equilíbrio. Quando não existem restrições, o sistema prossegue para o estado em que a taxa de produção de entropia é zero, ou seja, para o estado reversível. Quando restrições, como uma diferença de temperatura mantida externamente entre partes do sistema, evitam que o sistema atinja o equilíbrio, o sistema vai para um estado no qual as variáveis termodinâmicas não mudam com o tempo e em que a menor quantidade possível de entropia é criada por unidade de tempo (Klein & Meijer, 1954).

Bejan (2006) ressalta que o objetivo pode diferir de uma aplicação para a outra: por exemplo, minimização da geração de entropia em trocadores de calor, maximização da saída de energia em usinas, e minimização da entrada de energia em uma planta de refrigeração. No fim das contas, o que interessa é o objetivo maior, que é o melhor aproveitamento da energia no processo, seja diminuindo seu uso, seja maximizando a sua eficiência.

Como destaca Koretsky (2007), de acordo com o conceito molecular de entropia, existem mais configurações moleculares acessíveis quando um sistema tem uma entropia elevada e está desordenado, do que quando tem uma entropia baixa e está mais ordenado. A fim de favorecer uma configuração desejada, é de suma importância ser quantificada a produção

de entropia em sistemas reacionais, uma vez que a conversão e seletividade podem ser afetadas pela formação de substâncias não desejadas.

A mínima produção de entropia já foi abordada nos mais diversos tipos de reatores, tanto para os convencionais, como para os menos usuais que são característicos de um processo em específico. Cada reator tem suas particularidades, o que faz com que a obtenção do balanço seja diferenciada para cada caso. Para exemplificar, uma das diferenças entre os reatores mais comuns entre os processos químicos, CSTR e PFR, é o fato de a produção de entropia ser fortemente influenciada pela quantidade de matéria no meio reacional no CSTR, devido ao mesmo ser considerado um reator de mistura perfeita, o que não acontece em um PFR.

O uso da entropia associada à outras funções termodinâmicas é uma forma conveniente para estabelecer condições operacionais ótimas em processos industriais. Por exemplo, um aumento na produção de subprodutos ou na autodegradação do produto principal em uma dada reação química, pode estar relacionado com a taxa de produção de entropia (Manzi & Carrazzoni, 2008).

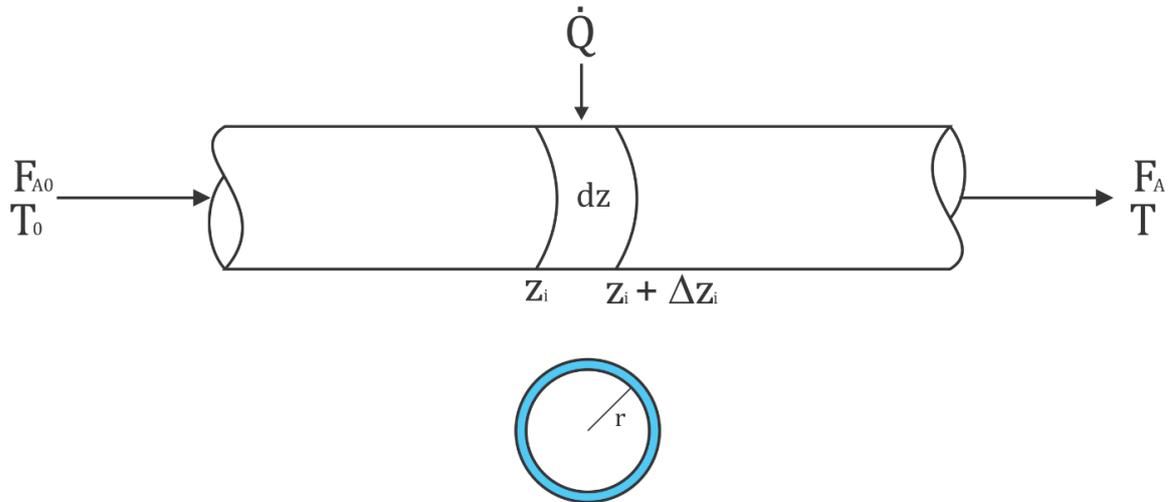
Segundo Bejan (2017) o método da minimização da produção de entropia também é importante porque ele pode reduzir a destruição do trabalho útil (exergia) nos sistemas.

Apesar de ser um método bastante satisfatório, Cheng *et al.* (2013) ressalta que nem sempre o método de minimização da produção de entropia é o mais apropriado para a otimização de sistemas térmicos, diferentemente de sistemas reativos.

### 3.3. Plug Flow Reactor

O sistema em consideração é um reator tubular PFR (Plug Flow Reactor) de raio  $r$  e comprimento  $z$ , como mostra a Figura 1. Um modelo simples de reator é usado, com apenas uma alimentação e uma saída. O reator contém uma jaqueta que é responsável pela troca de calor no sistema.

Figura 1 - Desenho esquemático de um reator PFR



Roberts (2009) define um PFR ideal em duas características:

- **Não há nenhuma mistura na direção do fluxo.** Portanto, as concentrações dos reagentes diminuem na direção do fluxo, a partir da entrada até a saída do reator. Além disso, a temperatura pode variar na direção do fluxo, dependendo da magnitude do calor de reação, e, se for o caso, através da transferência de calor pelas paredes do reator. Por causa da variação da concentração, e, possivelmente, a temperatura, a velocidade de reação  $r_i$  diminui no sentido do escoamento.
- **Não há variação de temperatura ou concentração perpendicular à direção do fluxo.** Para um reator tubular, isso significa que não há variação radial ou angular da temperatura ou concentração de qualquer espécie a uma posição axial  $z$ . Como consequência, a velocidade da reação  $r_i$  não varia perpendicularmente à direção do fluxo, em qualquer seção transversal.

O desenvolvimento matemático para esse tipo de reator é descrito a seguir.

$$\begin{aligned}
 \left[ \begin{array}{l} \text{taxa de} \\ \text{acúmulo} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{transporte através} \\ \text{da superfície} \end{array} \right] \\
 = \left[ \begin{array}{l} \text{transporte} \\ \text{por difusão} \end{array} \right] \\
 + \left[ \begin{array}{l} \text{geração, calor,} \\ \text{trabalho e/ou produção} \\ \text{de entropia} \end{array} \right]
 \end{aligned} \tag{3}$$

Levando-se em conta que a contribuição do processo difusivo é desprezível, em função da velocidade da massa, logo:

$$\begin{aligned} & \left[ \begin{array}{l} \text{taxa de} \\ \text{acúmulo} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{transporte através} \\ \text{da superfície} \end{array} \right] \\ & = \left[ \begin{array}{l} \text{geração de massa e calor,} \\ \text{calor transferido,} \\ \text{trabalho e/ou produção} \\ \text{de entropia} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

### 3.3.1. Balanço de massa

A massa que flui através do reator é função do comprimento do reator ( $z$ ), do raio ( $r$ ), do ângulo ( $\theta$ ) e do tempo ( $t$ ). Dessa forma, o lado esquerdo da Equação (4) é:

$$\frac{dm_i(z, r, \theta, t)}{dt} = \frac{\partial m_i}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial m_i}{\partial r} \frac{dr}{dt} + \frac{\partial m_i}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dt} + \frac{\partial m_i}{\partial t} \frac{dt}{dt} \quad (5)$$

Como observado anteriormente, para um reator ideal, no qual o comprimento é muito maior que o raio, a contribuição angular e radial pode ser desconsiderada. Essa consideração também pode ser feita nos casos em que o comprimento do reator seja muito maior que o raio. Logo,

$$\frac{dm_i(z, t)}{dt} = \frac{\partial m_i}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial m_i}{\partial t} \quad (6)$$

A taxa de geração ou consumo pode ser calculada como:

$$\frac{dC_i}{dt} = -r_i \quad (7)$$

$$\frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V \cdot PM_i} \frac{dm_i}{dt} \quad (8)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{V \cdot PM_i} \frac{dm_i}{dt} = -r_i \quad (9)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -r_i \cdot V \cdot PM_i \quad (10)$$

onde,  $-r_i$  é a taxa de desaparecimento de  $i$ , depende da temperatura e da concentração, e  $PM_i$  é a massa molecular de  $i$ .

A partir da Equação (4), pode-se relacionar as equações (6) e (10):

$$\frac{\partial m_i}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial m_i}{\partial t} = -r_i \cdot V \cdot PM_i \quad (11)$$

Dado que  $m_i = C_i \cdot V \cdot PM_i$ , logo:

$$\frac{\partial(C_i \cdot V \cdot PM_i)}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial(C_i \cdot V \cdot PM_i)}{\partial t} = -r_i \cdot V \cdot PM_i \quad (12)$$

$$(V \cdot PM_i) \cdot v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + (V \cdot PM_i) \frac{\partial C_i}{\partial t} = -r_i \cdot V \cdot PM_i \quad (13)$$

Eliminando os termos comuns:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = -r_i \quad (14)$$

onde  $v_z$  é a velocidade. Dessa maneira o balanço de massa global é encontrado em função da concentração do sistema e da velocidade reacional.

### 3.3.2. Balanço de energia

A primeira lei da termodinâmica é aplicada ao sistema considerado aberto, uma vez que existe massa cruzando as fronteiras do sistema. De maneira análoga ao balanço de massa, a taxa de transporte de energia é dada por:

$$\frac{dH(z, t)}{dt} = \frac{\partial H}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t} \frac{dt}{dt} = v_z \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial H}{\partial t} \quad (15)$$

Mas,  $\partial H = m \cdot C_p \cdot \partial T = \rho \cdot V \cdot C_p \cdot \partial T$ . Então a Equação (15) torna-se:

$$\frac{dH(z, t)}{dt} = \rho \cdot V \cdot C_P \cdot v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \rho \cdot V \cdot C_P \frac{\partial T}{\partial t} \quad (16)$$

O termo que relaciona o calor gerado pela reação e o transferido é:

$$\Delta H_R(-r_i \cdot V) \pm \dot{Q}_t \quad (17)$$

onde  $\dot{Q}_t$  é taxa de calor total transferida.

Em conformidade com a Equação (4), une-se as equações (16) e (17), que forma:

$$\rho \cdot V \cdot C_P \cdot v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \rho \cdot V \cdot C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta H_R(-r_i \cdot V) \pm \dot{Q}_t \quad (18)$$

Dividindo por  $V$ :

$$\rho \cdot C_P \cdot v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \rho \cdot C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta H_R(-r_i) \pm \dot{Q} \quad (19)$$

onde  $\dot{Q}$  é a taxa de calor transferido por unidade de volume. Essa equação é o balanço total de energia para o sistema estudado.

### 3.3.3. Balanço entrópico

O balanço entrópico estabelece que a taxa de variação total de entropia num volume de controle é igual a soma da taxa líquida de transporte de entropia para o sistema, que ocorre através da superfície de controle, com a taxa de criação de entropia devida à transferência de calor ao volume de controle. Assim,

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\dot{Q}_t}{T} + \dot{\sigma}_t \quad (20)$$

Pela 2ª lei da termodinâmica, sabe-se que:

$$\partial S = \frac{\partial Q}{T} = \rho \cdot V \cdot C_P \frac{\partial T}{T} \quad (21)$$

Substituindo na equação anterior:

$$\frac{\rho \cdot V \cdot C_p}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{\rho \cdot V \cdot C_p}{T} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\dot{Q}_t}{T} + \dot{\sigma}_t \quad (22)$$

Dividindo por  $V$ :

$$\frac{\rho \cdot C_p}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{\rho \cdot C_p}{T} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (23)$$

onde  $\dot{\sigma}$  é a taxa de produção de entropia por unidade de volume.

De um modo geral, as equações que regem o funcionamento de um PFR são descritas pelas equações (14), (19) e (23):

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = -r_i \quad (14)$$

$$\rho \cdot C_p \cdot v_z \frac{\partial T}{\partial z} + \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta H_R(-r_i) \pm \dot{Q} \quad (19)$$

$$\frac{\rho \cdot C_p}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{\rho \cdot C_p}{T} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (23)$$

Devido ao fato de procurar encontrar a mínima produção de entropia, e ela só ser possível em um dos vários estados estacionários disponíveis para o processo, pode-se simplificar as equações, de modo a trabalhar apenas com o estado estacionário, que resultam:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = -r_i \quad (24)$$

$$\rho \cdot C_p \cdot v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \Delta H_R(-r_i) \pm \dot{Q} \quad (25)$$

$$\frac{\rho \cdot C_p}{T} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{\sigma} \quad (26)$$

### 3.3.4. Taxa de produção de entropia

A partir da Equação (26), tem-se que:

$$\dot{\sigma} = \frac{\rho \cdot C_p}{T} v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\dot{Q}}{T} \quad (27)$$

Substituindo a Equação (25) em (27):

$$\dot{\sigma} = \frac{\Delta H_R(-r_i) \pm \dot{Q}}{T} - \frac{\dot{Q}}{T} \quad (28)$$

$$\dot{\sigma} = \frac{\Delta H_R(-r_i)}{T} \quad (29)$$

A Equação 29 expressa a taxa de produção de entropia. Tal equação é função apenas da temperatura, concentração e do calor de reação. Assim como a temperatura e a concentração, a taxa de produção de entropia será encontrada como variável local, i.e., um valor será calculado para cada seção do reator.

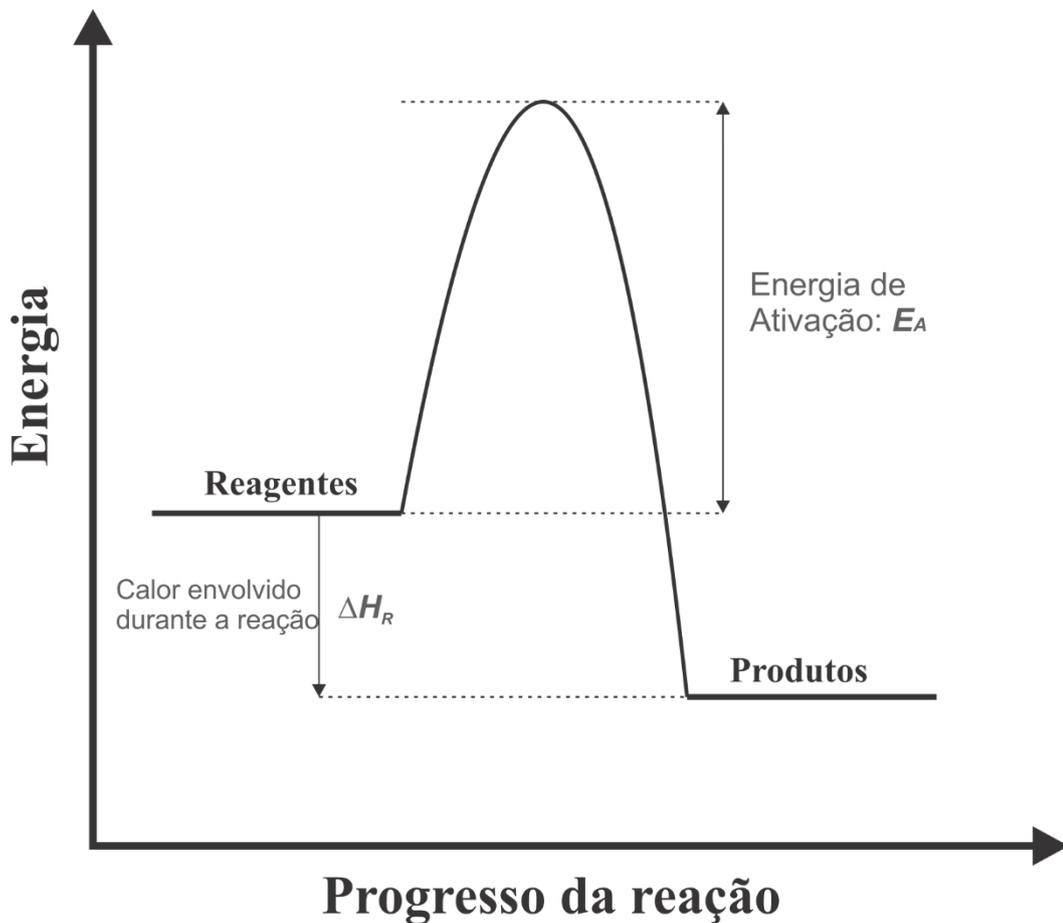
Não é necessária a utilização da reação inversa nessa equação, pois a reversibilidade é considerada um estado ideal, na qual inicialmente o sistema se move de maneira rápida e então muito lentamente de modo a alcançá-la, em um comportamento assintótico, aliado ao fato da produção de entropia só existir em sistemas irreversíveis. Assim, tal formulação é apresentada com bastante consistência (Fraser, 1987).

Como o principal objetivo desse trabalho é minimizar a produção de entropia, a Equação 29 é a que será utilizada nos cálculos de minimização.

### 3.4. Mínima produção de entropia e o comportamento energético molecular

De acordo com Mahan (2000), é bem sabido que as reações químicas são resultantes da quebra de algumas ligações e formações de outras novas. As reações ocorrem porque as partículas devem colidir com uma certa energia mínima, chamada energia de ativação. Essa abordagem pode ser vista em um perfil de energia, conforme mostra a Figura 2.

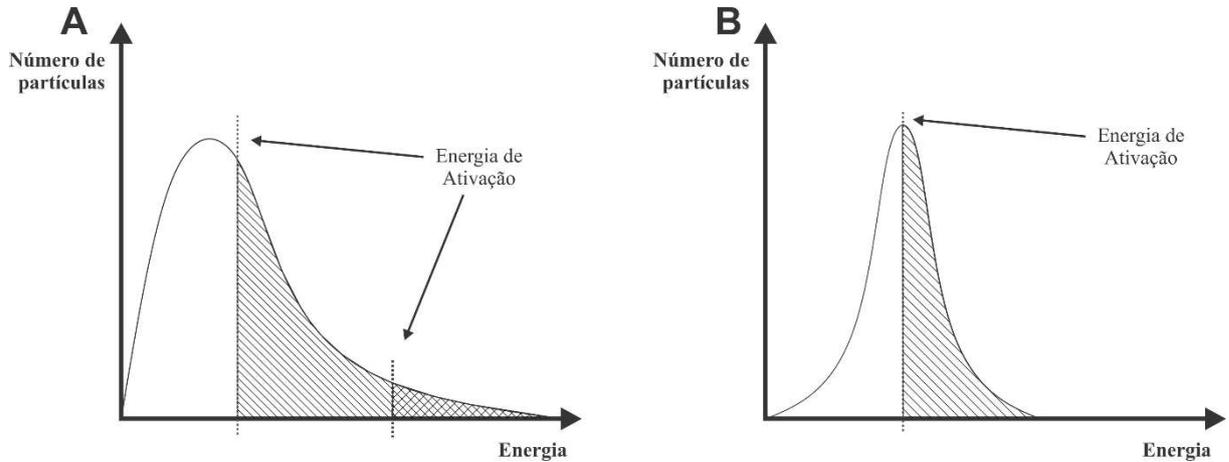
Figura 2 - Perfil de energia para reações em geral



Se as partículas colidem com energia menor que a energia de ativação, nada acontece. Somente colisões com energia igual ou superior a energia de ativação podem resultar em uma reação. Cada reação é condicionada a sua própria barreira de energia. Tal barreira estabelece condições que a energia cinética das partículas deve ter para resultar em uma reação, ou seja, é uma demanda de energia. Uma vez que a variação da energia cinética resulta em trabalho, este trabalho pode ser dito como trabalho de quebra das ligações.

De modo complementar, outras considerações surgem a partir da distribuição de energia de Maxwell-Boltzmann, mostrada na Figura 3, a qual apresenta uma dispersão significativa. Se o número de partículas com energia superior a energia de ativação padrão é considerável, é possível que ocorram outras reações, naturalmente com outras energias superiores as da reação desejada, gerando subprodutos. Então, para permitir que as partículas reajam apropriadamente, deve-se mudar a forma da curva de Maxwell-Boltzmann ou, mover a energia de ativação para a esquerda.

**Figura 3 - Gráfico de Maxwell-Boltzmann e sua relação com a energia de ativação: A) Esquema geral; B) formato da curva modificada.**



Já tem sido provado por Bispo *et al.* (2013) que o procedimento de otimização baseado na mínima geração de entropia gera uma mudança no formato da curva, resultando em uma dispersão energética menor. Mais especificamente, para o reator PFR, a velocidade das partículas é estabelecida pelo fluxo mássico com uma baixa dispersão, cujo o valor é alto o suficiente para desconsiderar os efeitos difusivos. Aqui, nesse caso, a curva de Maxwell-Boltzmann tem uma baixa dispersão.

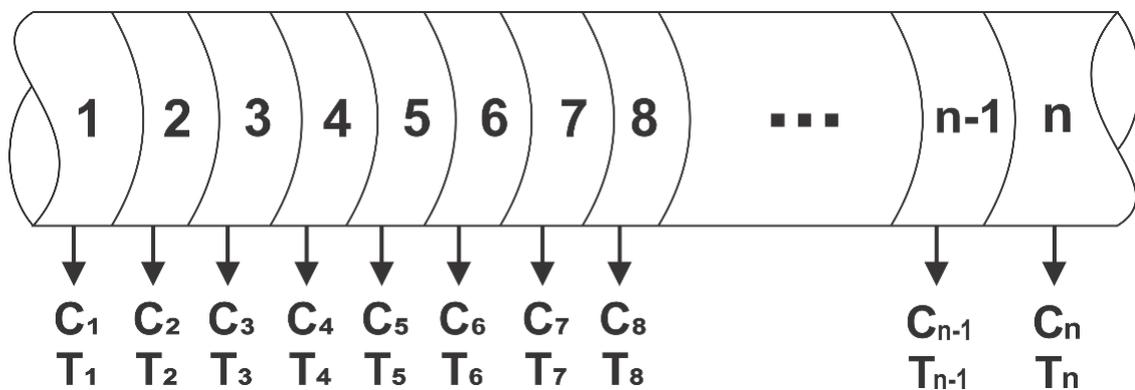
Sabendo disso, pode-se inferir que a questão de seletividade está diretamente envolvida na função de distribuição de energia, e que a razão entre as seções de função de distribuição de energia pode fornecer uma boa aproximação do grau de seletividade.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Metodologia proposta para minimização entrópica

Sabe-se que em um PFR, a composição e temperatura variam ao longo do seu comprimento, bem como a produção de entropia. O PFR é dividido em  $n$  seções, como mostra a Figura 4, para facilitar a resolução e entendimento do procedimento.

*Figura 4 - Desenho esquemático de um reator PFR seccionado*



As equações 25 e 26 indicam um conjunto de equações diferenciais ordinárias não-lineares e acopladas, que podem facilmente ser resolvidas pelo método de Runge-Kutta, o qual é um dos métodos mais usuais para resolver este tipo de problema. Aqui, em particular, o método combinado de 4ª e 5ª ordem é utilizado, devido a sua acurácia. Esse procedimento permite que os perfis de temperatura e concentração sejam gerados ao longo do comprimento do reator.

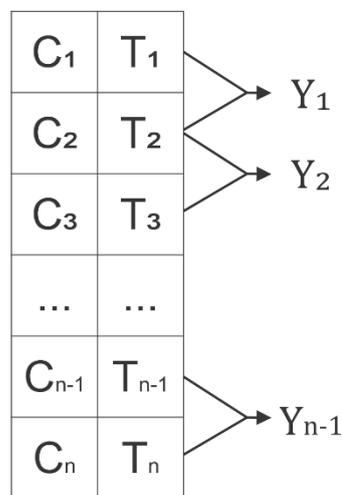
Para cada seção, um trio temperatura/concentração/produção de entropia está disponível. Como o reator é operado em estado estacionário, não há variação dos resultados nas seções com o decorrer do tempo.

Uma vez que o objetivo é minimizar a taxa de produção de entropia, e sabendo que não é possível manipular-la diretamente, deve-se escolher uma variável de decisão diferente que a influencie de forma direta. Usualmente, em problemas de otimização, é comum encontrar problemas de minimização/maximização relacionados a apenas uma variável, porém, analisando a Equação 29, observa-se que a mesma depende de duas variáveis que estão relacionadas entre si, concentração e temperatura. Isso quer dizer que, se há uma variação na temperatura, a concentração também mudará, o inverso também é verdadeiro. Dessa maneira,

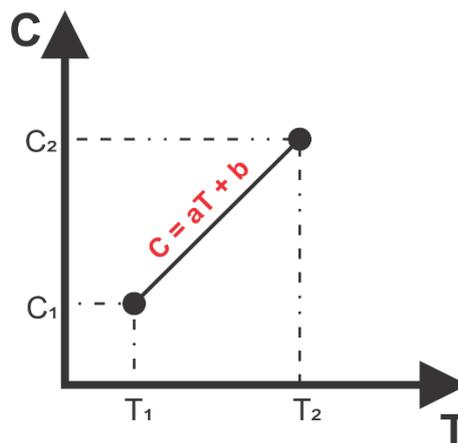
para facilitar o processo de otimização, uma relação entre temperatura e concentração pode ser estabelecida, uma vez que a Equação 29 pode ser escrita unicamente como função de  $T$  ou inversamente como função de  $C$ .

Como as seções são escolhidas em diferenças bastante pequenas, significa que a variação nesse intervalo não será tão significativa, então uma relação linear entre as variáveis pode ser estabelecida. Em cada duas seções, uma relação é obtida. O procedimento segue conforme mostra a Figura 5 e a Figura 6.

*Figura 5 - Procedimento para estabelecer a relação entre as variáveis*



*Figura 6 - Relação linear entre as variáveis*



Através da linearidade estabelecida entre as seções, uma equação para a reta é encontrada, assim como os seus respectivos coeficientes. O objetivo é encontrar a temperatura (ou concentração) que vai fornecer uma menor taxa de produção de entropia.

Assim, o próximo passo é substituir a variável para qual a linearidade foi determinada pela equação da reta encontrada, fornecendo uma nova equação para produção de entropia dependente apenas de uma variável, seja ela a concentração ou a temperatura, ficando a critério do operador.

Tendo em mente a minimização da Equação 29 e que a mesma pode ser escrita unicamente em função de  $T$  ou de  $C$ , o procedimento de implementação da minimização pode ser feito de forma direta. Em seguida, as condições para o mínimo devem ser avaliadas. Como a função se tornou de uma única variável, o problema se torna do tipo mais elementar em otimização, ou seja, é de fácil aplicação e visualização de resultados.

Para fazer isto, deve ser levada em conta a derivada da taxa de produção de entropia ( $\dot{\sigma}$ ) em relação ou a temperatura ou a concentração e fazê-la chegar a zero. Outra possibilidade é utilizar um método numérico para otimização de problemas com uma única variável. Tal método pode ser a *golden section* ou interpolação quadrática. O resultado provê o valor de  $T$  e evidentemente o de  $C$  que minimiza  $\dot{\sigma}$ . Matematicamente:

$$\frac{d\dot{\sigma}}{dT} = 0 \quad (30)$$

ou ainda,

$$\frac{d\dot{\sigma}}{dC} = 0 \quad (31)$$

Devido a lei de Arrhenius, expressa pela equação (32), que calcula a constante de velocidade da reação, a função tem dependência exponencial. Por esta razão, as análises de mínimo para função deixam de ser globais e passam a ser locais. Uma outra razão é o fato de o método propor trabalhar com intervalos (seções). Então, trata-se de um problema de otimização com restrição, o que não dificulta a obtenção dos resultados. O intervalo de restrição para essa minimização é o intervalo de temperatura (ou concentração) entre as seções.

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (32)$$

Para aplicar o método numérico visando a minimização de  $\dot{\sigma}$ , ao invés de definir uma única curva estabelecida por uma trajetória desenvolvida pelos pares  $(C, T)$ , uma interpolação

linear para cada dois pares  $(C_i, T_i)$  que correspondem as diferentes seções, foi realizada dentro da mesma sub-rotina usada para calcular o conjunto de equações diferenciais. Portanto, usando o mesmo passo, os coeficientes de cada modelo linear podem ser estimados com uma incerteza muito pequena. Aproveitando a estrutura de software desenvolvida para resolver o conjunto de equações diferenciais, uma sub-rotina para realizar a interpolação linear em conjunto com o procedimento de minimização foi inserida dentro dessa estrutura.

Após avaliação dos resultados, um novo perfil de produção de entropia é encontrado e os resultados podem ser comparados.

#### 4.2. Metodologia para avaliação e escolha da melhor configuração para o reator

A avaliação da produção de entropia *per si*, não revela o melhor comprimento do reator, pois se a entropia aumenta ao longo do reator, minimizá-la não iria trazer resultado. Por isso, torna-se fundamental estimar os efeitos conjuntos da conversão e da produção de entropia nas condições operacionais do sistema, como também na escolha do tamanho ótimo para o reator.

Pode-se relacionar a conversão e a produção de entropia com a rentabilidade operacional e os custos adicionais envolvidos no processo. Eles podem ser utilizados, sem perda de generalidade, como medida dessas variáveis. Isto é, um aumento na conversão pode aumentar a rentabilidade, enquanto os efeitos entrópicos relacionados ao nível de organização do sistema, resultando em uma significativa geração de subprodutos, indica um aumento nos custos. Pensando dessa forma, uma metodologia é proposta para tal avaliação.

Para fazer isso, os dados de concentração e produção de entropia são normalizados numa escala de 0 a 1, em um mesmo gráfico. A área abaixo da curva da concentração pode ser usada como um indicador de receita, enquanto a área abaixo da curva da produção de entropia pode ser relacionada ao custo entrópico. Assim, a área entre as duas curvas pode representar a lucratividade, uma vez que, por definição, o lucro é a receita menos o dispêndio. A expressão para o lucro líquido ( $\Delta$ ) pode então ser expressa por:

$$\Delta = \Delta A_C - \Delta A_\sigma \quad (33)$$

A interseção entre as duas curvas representa o ponto onde a lucratividade será máxima ( $\Delta_{max}$ ). Dessa forma, tal ponto pode ser utilizado para escolha do tamanho ótimo para o reator, que uma vez definido, na etapa de projeto, pode tornar o seu custo de obtenção mais baixo.

Para manter a mesma conversão final, após o cálculo da nova dimensão do reator, o mesmo deve ser rearranjado de modo a manter a produção. Dependendo do processo algumas condições podem ser reestabelecidas, como a quantidade de tubos, ou o diâmetro do reator, dentre outras. Para efeitos de comparação, para o novo reator proposto, o processo é repetido de modo a determinar a nova área (lucro líquido).

Para processos não-isotérmicos, a metodologia ainda pode ser considerada para avaliar novas condições de operação, como temperatura de entrada, ou a temperatura do fluido de troca térmica.

Em suma, a metodologia consiste em:

- a) Obtenção dos perfis de temperatura, concentração e de produção de entropia.
- b) Estabelecer uma relação entre concentração e temperatura.
- c) Minimizar a taxa de produção nos intervalos determinados.
- d) Normalizar os dados da concentração e produção de entropia e juntá-los em um mesmo gráfico.
- e) Encontrar o ponto ótimo, assim como as condições operacionais.
- f) Analisar os resultados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caso Exotérmico

Uma reação simples  $A \rightarrow B$ , de primeira ordem, exotérmica, é realizada num PFR não-encamisado para diversas temperaturas externas. Para que as simulações fossem executadas, as correspondentes condições operacionais, concernentes as variáveis de entrada, são mostradas na Tabela 1, assim como os parâmetros cinéticos e operacionais, extraídos de Bilous e Amundson (1956).

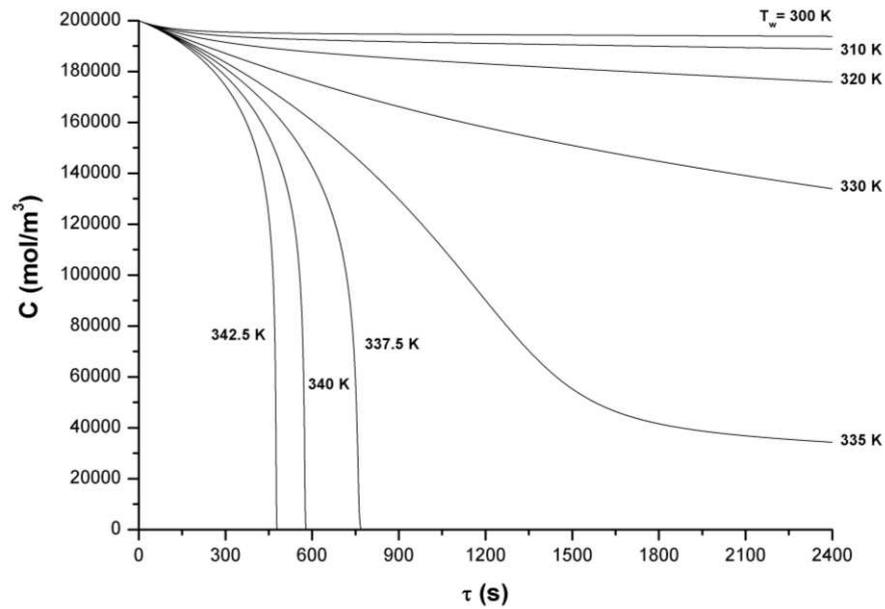
*Tabela 1 - Condições operacionais e parâmetros cinéticos*

$E$	94203 J/(g.mol)
$k_0$	$6,57 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$
$M$	7,3 (L.K)/mol
$N$	$3,33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$R$	8,314 J/(mol.K)
$T_0$	340 K
$C_0$	200 mol/L

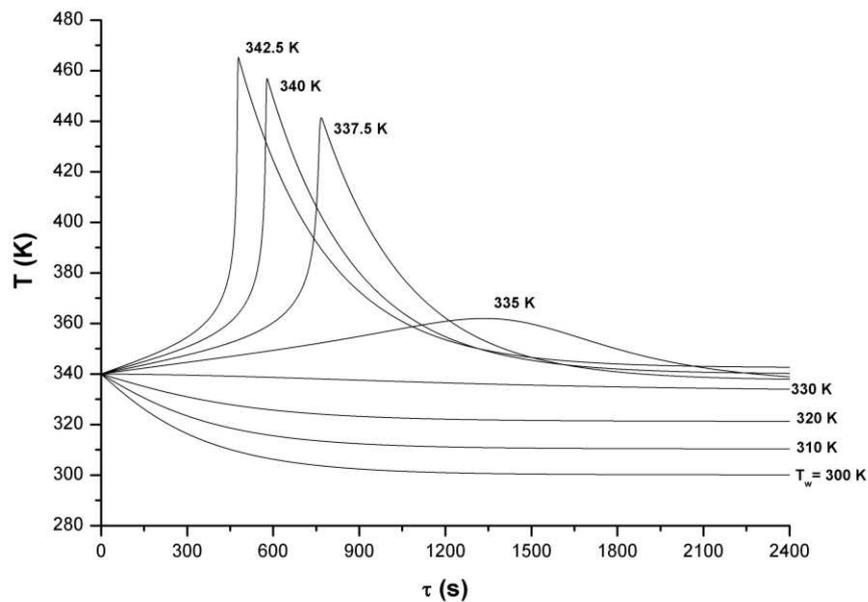
Os parâmetros  $N$  e  $M$  correspondem no balanço de energia aos termos agrupados  $\frac{2h}{r\rho C_P}$  e  $-\frac{\Delta H_R}{\rho C_P}$ , respectivamente.

A Figura 7 e a Figura 8 mostradas abaixo, descrevem o comportamento da concentração e da temperatura quando os dados da Tabela 1 são utilizados variando-se a temperatura externa.

**Figura 7 - Perfil de Concentração**



**Figura 8 - Perfil de Temperatura**



Um aumento significativo na temperatura é notado quando a temperatura externa supera o valor de 335 K, ocorrendo picos, que, para esta situação, são indicativos que a reação está completa.

Uma análise somente da concentração ou conversão, como também da temperatura e suas restrições, mesmo que isso possa contribuir significativamente para a escolha da estratégia operacional apropriada, deve-se, no entanto, notar que os resultados podem ser sub-ótimos. Isso

pode ocorrer porque a análise da produção de entropia foi negligenciada e poderá gerar um grande número de subprodutos surgidos a partir do aumento da entropia no sistema reativo. Então, se a entropia é mantida baixa, isso pode gerar resultados substancialmente mais favoráveis. Dessa maneira, uma análise do comportamento entrópico do sistema reativo tem se tornado fundamental para melhoria de sua performance. Por esta razão, o comportamento da produção de entropia para temperaturas externas variadas é mostrado na Figura 9.

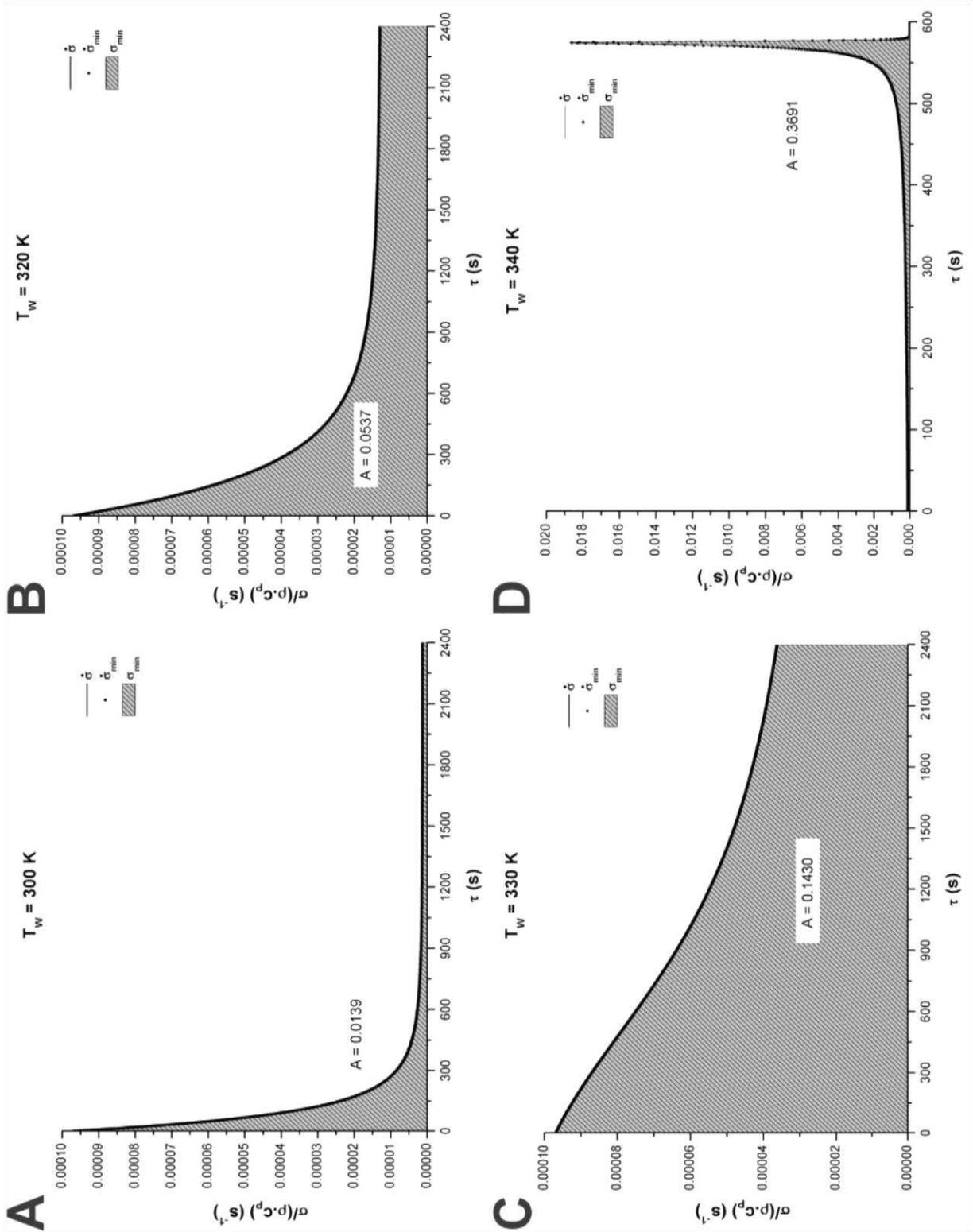
As Figuras 7.A, 7.B, 7.C e 7.D mostram o comportamento da taxa de produção de entropia e seu valor mínimo, além das áreas correspondentes a produção de entropia do processo. Deve ser enfatizado que a área sob a curva pode ser facilmente calculada ao longo do comprimento do reator, uma vez que tal comprimento seja estabelecido pela análise dos perfis de concentração.

Por uma questão de clareza, para entender por que razões a taxa de produção de entropia tem o mesmo comportamento de seu valor mínimo, deve-se levar em consideração que a velocidade do fluido ou a energia associada a ele, tem sido considerada constante com uma pequena dispersão, o que é bastante razoável. Conforme observado por Bispo *et al.* (2013), isto significa que o espectro de energia ou a função densidade de probabilidade para a energia é substancialmente fechada. Então, a mudança na energia cinética que corresponde a magnitude do trabalho disponível para a quebra das ligações químicas é bastante apropriada. Na verdade, isso gera colisões e rupturas adequadas entre as moléculas, o que pode levar ao produto desejado, ou seja, o trabalho é muito próximo da energia necessária para romper a ligação química.

A análise conjunta da conversão (Figura 7) e os perfis da taxa de produção de entropia (Figura 9) indicam que um aumento na temperatura externa gera um aumento desejado na conversão, porém, um indesejado aumento na produção de entropia ao longo do reator.

A fim de maximizar a efetividade da metodologia, uma análise econômica estabelecendo um *trade-off* entre a conversão e a produção de entropia concernentes ao custo-benefício, é necessário para extrair as melhores condições operacionais para o sistema, sem a qual os resultados permanecem sub-ótimos.

Figura 9 - Comportamento das taxas de produção de entropia e seus valores mínimos para variadas temperaturas externas



## 5.2. Caso Endotérmico

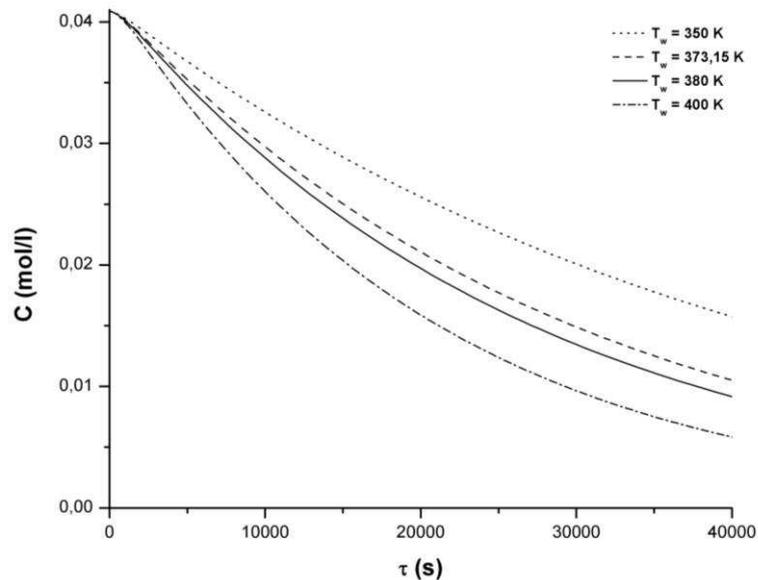
O caso em estudo foi extraído de Lemos *et al.* (2013). Tal caso refere-se a uma reação simples  $A \rightarrow B + C$ , de primeira ordem, endotérmico e realizado em um PFR não-encamisado para várias temperaturas externas. Os dados extraídos, relativos aos parâmetros cinéticos e termodinâmicos são apresentados na Tabela 2.

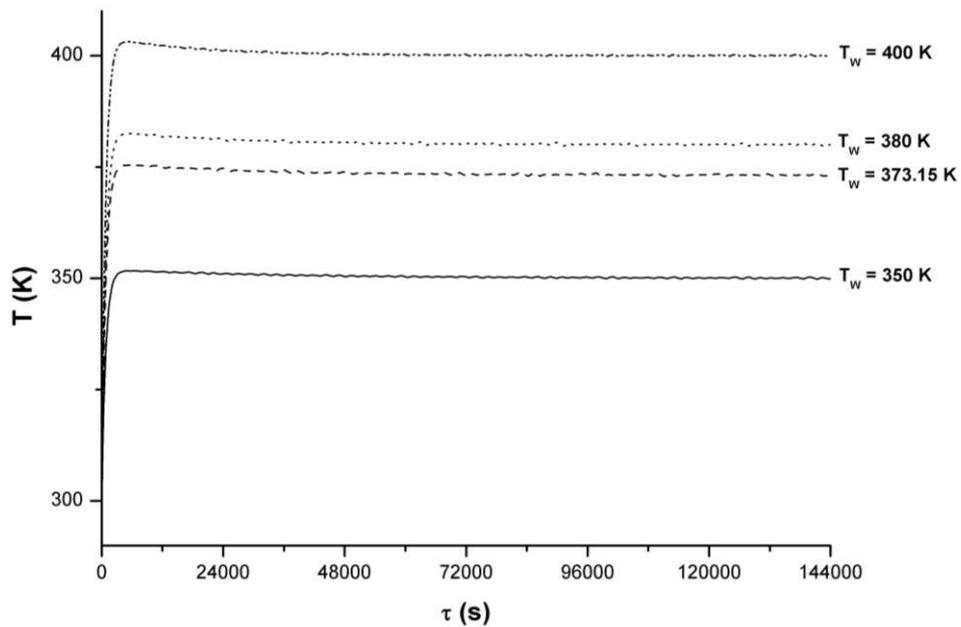
**Tabela 2 - Parâmetros cinéticos e condições operacionais**

$E$	1674,72 J/mol
$k_0$	$7,78 \times 10^{-3} s^{-1}$
$M$	2,4483 (L.K)/mol
$N$	$2,27247 \times 10^{-6} s^{-1}$
$R$	8,314 J/(mol.K)
$T_0$	298,15 K
$C_0$	0,0409 mol/L

Os perfis de temperatura e concentração são mostrados abaixo para diversas temperaturas externas. Os resultados obtidos são idênticos aos apresentados por Lemos *et al.* (2013), em que a temperatura permanece constante ao longo do reator.

**Figura 10 - Perfil de Concentração**



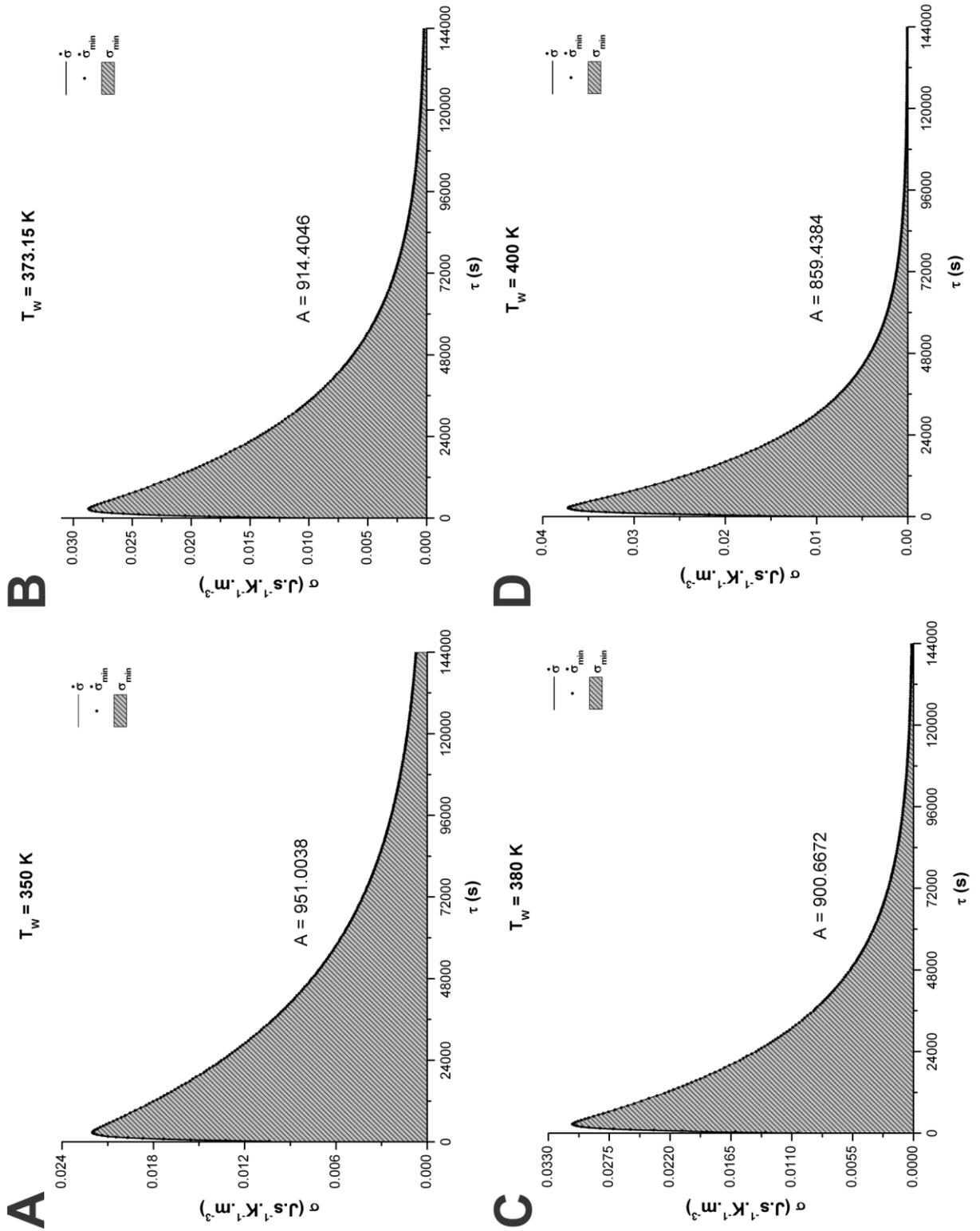
*Figura 11 - Perfil de Temperatura*

Pelas mesmas razões apresentadas no caso anterior, a análise entrópica é necessária. Os perfis da taxa de produção de entropia são apresentados pelas Figuras 10.A, 10.B, 10.C e 10.D.

A análise conjunta dos perfis gerados indica que um aumento na temperatura externa gera um desejado aumento na conversão além de uma redução na produção de entropia ao longo do reator.

Para os casos estudados, endotérmico e exotérmico, para extrair o máximo do processo reativo, algumas restrições sobre as condições de operação podem ser impostas para evitar a perda excessiva por vaporização de algum reagente ou mesmo a degradação dos produtos gerados por altas temperaturas. Isso pode ser feito, conhecendo as limitações de cada substância utilizada, seja ela reagente ou produto.

Figura 12 - Comportamento das taxas de produção de entropia e seus valores mínimos para variadas temperaturas externas



### 5.3. Escolha da melhor configuração para o reator

Para o projeto de uma planta de fabricação de anidrido acético, foi estabelecido que uma das etapas-chave para o processo é o craqueamento em fase-vapor da acetona (*A*) a ceteno (*B*) e metano (*C*):



A reação é de primeira ordem com relação à acetona, e a velocidade específica da reação pode ser expressa por:

$$k = \exp\left(34,34 - \frac{34222}{T}\right) \quad (35)$$

onde  $k$  é dado em  $s^{-1}$  e  $T$  em Kelvin.

Considerando a importância de tal processo, o mesmo foi escolhido a fim de exemplificar e validar a metodologia desenvolvida para este trabalho. O processo e os dados necessário estão representados no livro texto do Fogler (2009).

Para o projeto inicial, deseja-se alimentar 7850 kg de acetona por hora em um reator tubular. O reator consiste em um banco de 1000 tubos de 1 polegada de diâmetro série 40. O mesmo ainda é circundado por um trocador de calor, na qual a temperatura do fluido de aquecimento (ar) é considerada constante. O escoamento de ar é co-corrente.

Os demais dados são representados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Dados para o processo de craqueamento da acetona**

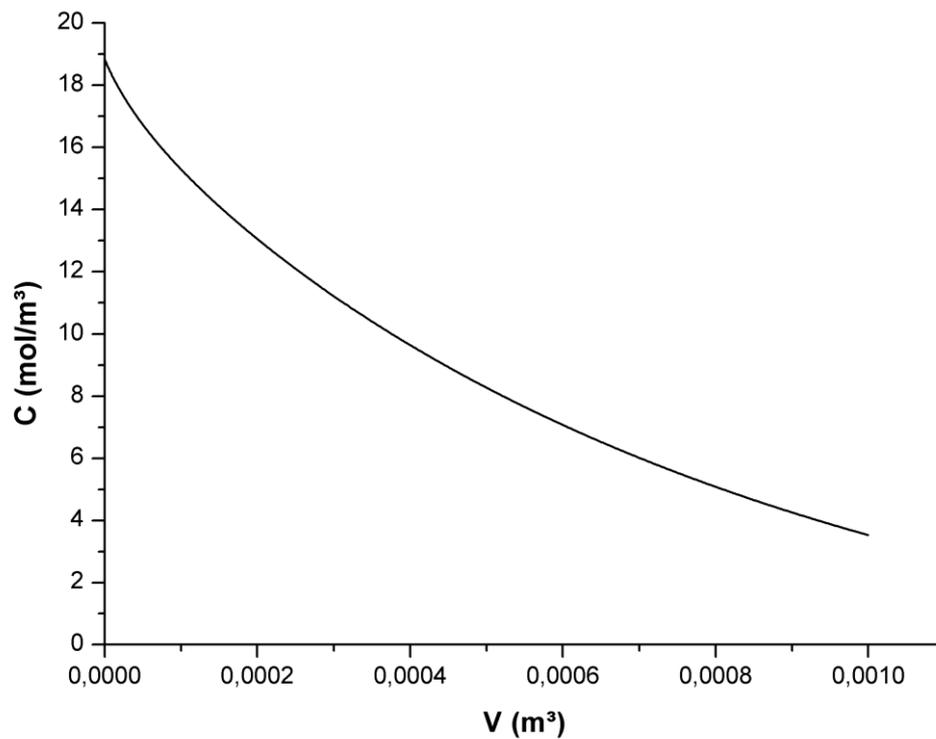
$T_0$	1035 K
$P_0$	162 kPa
$V_T$	0,001 m <sup>3</sup>
$D_T$	0,0254 m
$n_T$	1000 tubos
$\Delta H_{Rx}^\circ$	80,77 kJ/mol
$\Delta C_{pA}$	163 J/(mol.K)
$\Delta C_{pB}$	83 J/(mol.K)

$\Delta C_{PC}$	$71 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$MM_A$	$58 \text{ g}/\text{mol}$
$\dot{m}_{A0_{total}}$	$7850 \text{ kg}/\text{h}$
$Ua$	$16500 \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$

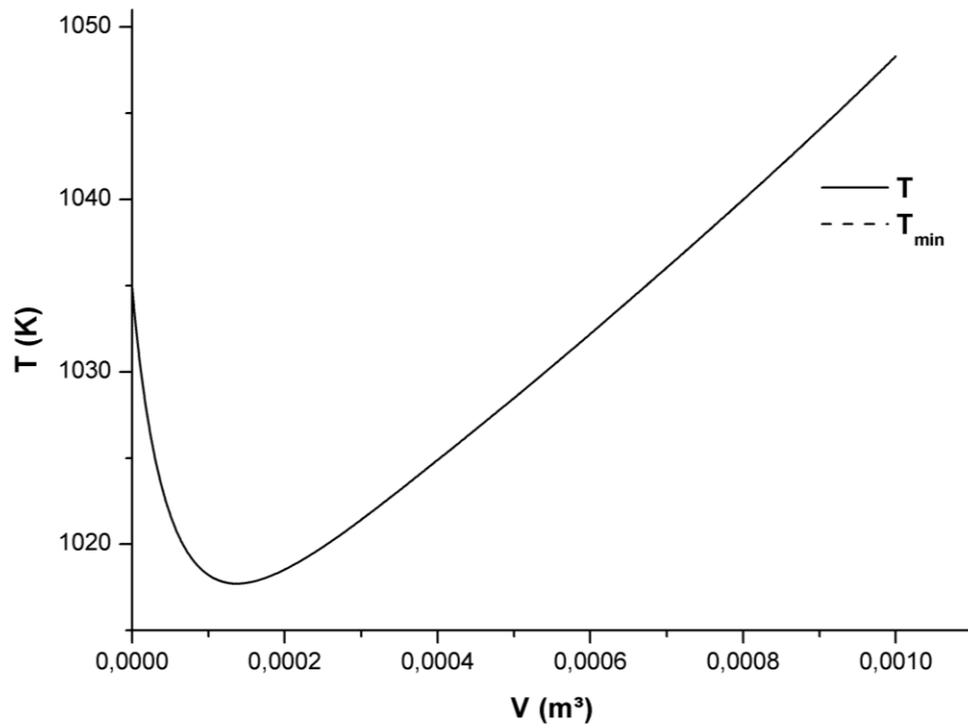
### 5.3.1. Caso Base

Em primeiro lugar, o problema foi resolvido para as condições originalmente estabelecidas. Os perfis de concentração (Figura 13), temperatura (Figura 14) e a taxa de produção de entropia (Figura 15), incluindo seus perfis mínimos, são mostrados abaixo.

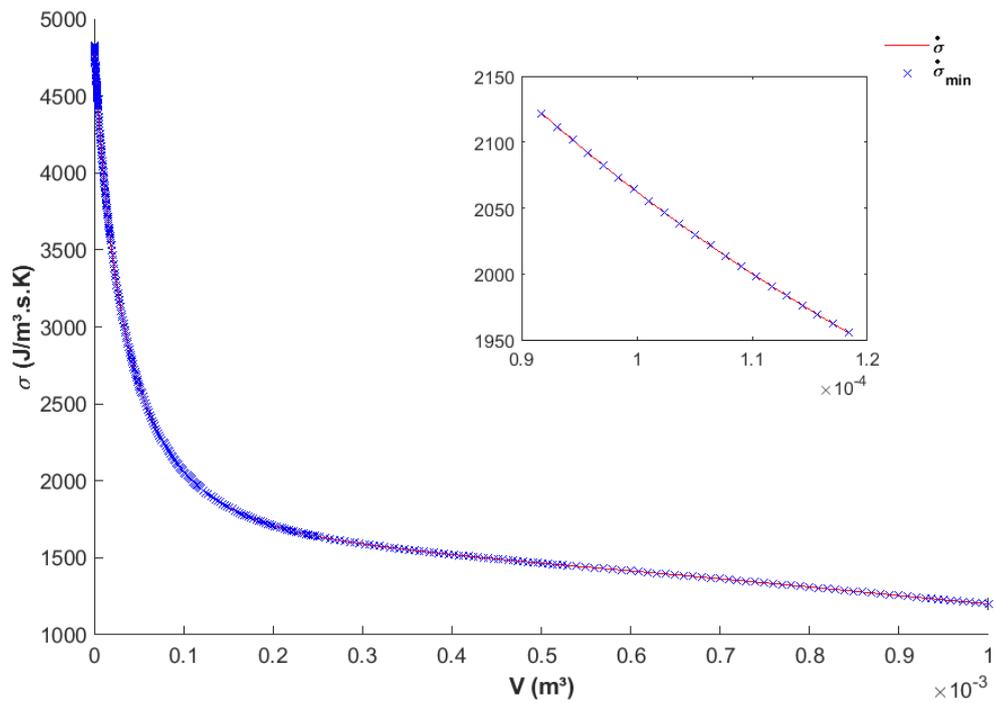
*Figura 13 - Perfil de concentração*



*Figura 14- Perfil de temperatura*



*Figura 15 - Perfil da taxa de produção de entropia*



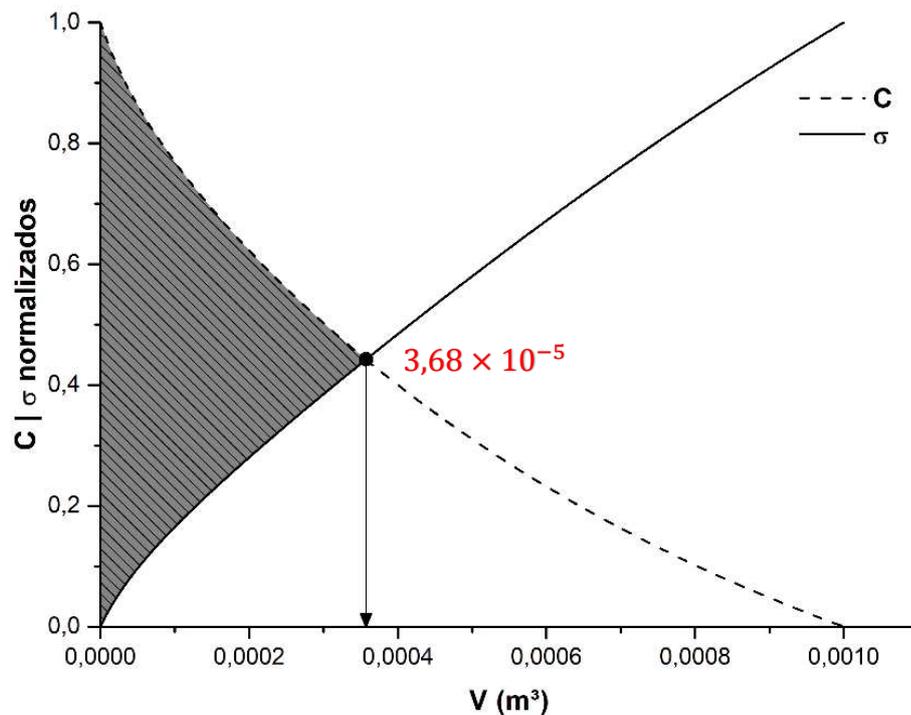
As razões para o qual o perfil da taxa de produção de entropia e seu mínimo serem iguais foram apresentadas nos casos anteriores.

### 5.3.2. Avaliação da melhor dimensão para o reator

Com o perfil da taxa de produção já obtido, o próximo passo é a obtenção do perfil de produção de entropia e normalizá-lo, e juntamente com a concentração, também normalizada, coloca-los num mesmo gráfico e determinar o ponto de interseção entre as duas curvas. A Figura 16 mostra o gráfico.

Deve-se destacar que a especificação de valores monetários para os custos é desnecessária, pois tais valores são fortemente dependentes de cada processo.

Figura 16 - Curvas representativas para a receita (concentração) e o despesa (produção de entropia)

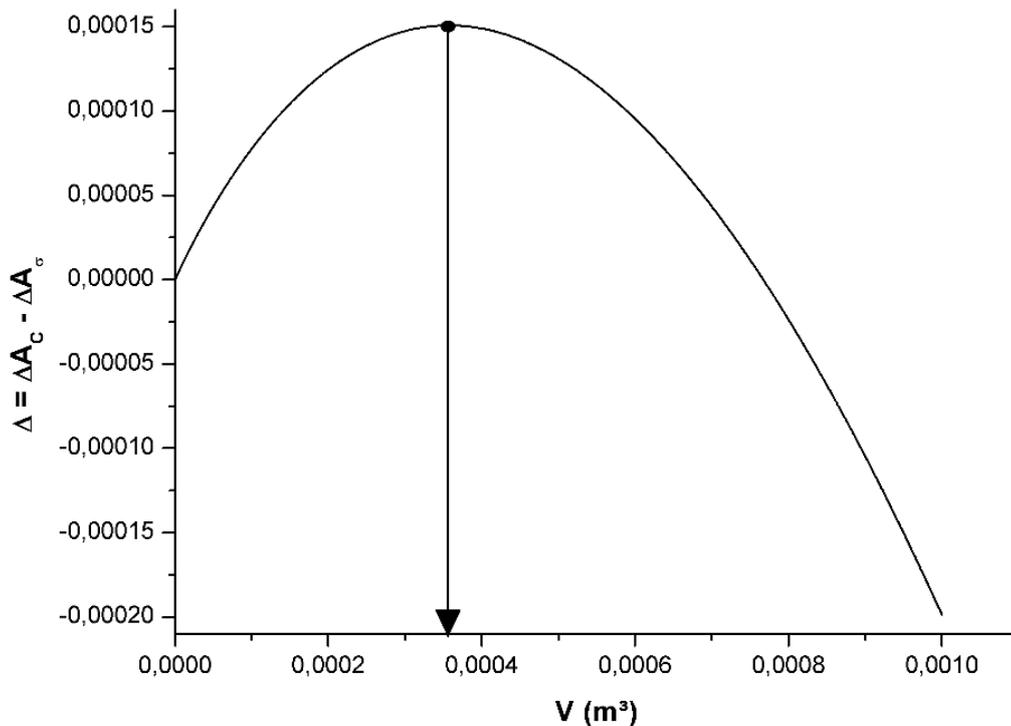


A área sombreada na Figura 16 representa o lucro líquido obtido após o procedimento de minimização. O valor encontrado foi de  $3,68 \times 10^{-5}$ . O ponto de interseção representa a melhor dimensão para o reator. O valor encontrado foi de aproximadamente  $0,36 \text{ m}^3$ , contabilizando todos os tubos, correspondendo a um comprimento de aproximadamente  $0,7 \text{ m}$ .

Para provar que nesse ponto o lucro é máximo, foi desenvolvido o perfil para o lucro líquido, representado pela Figura 17. Pode-se observar que, enquanto a curva tem inclinação positiva, a planta está dando lucro, quando ela começar a declinar, não necessariamente indica

prejuízo, mas é um indicativo de que a planta está deixando de fornecer um lucro mais elevado. Onde a curva tem inclinação nula, a lucratividade é máxima.

*Figura 17 - Perfil para o lucro líquido*



Segundo a minimização, o novo comprimento para o reator deve ser de 0,7 m. Porém, como o mercado é quem dita o quanto uma indústria precisa produzir, é necessário que para a mesma vazão mássica total de entrada, a conversão seja mantida. Para isto, o reator deve ser rearranjado. Para o caso estudado, o diâmetro dos tubos permanece o mesmo. Como estamos tratando da etapa de projeto, a maneira de rearranjar depende do engenheiro que está projetando. No caso em questão, devido o reator ser multitubular, optou-se por modificar o número de tubos.

Por se tratar de um problema não isotérmico, em que há variação de número de moles durante a reação, deve-se resolver a diferencial de modo a encontrar o volume total que vai corresponder a conversão desejada. O problema torna-se um pouco complicado, pois é necessário explicitar as equações para o volume, ou definir uma equação algébrica auxiliar e solucionar o sistema algébrico-diferencial formado pelas equações.

Ao fazer a análise do perfil de temperatura, percebe-se que a variação de temperatura não foi tão alta, de modo que  $0,99 < \frac{T_0}{T} < 1,03$ . Logo, uma boa estimativa pode ser fornecida

considerando o sistema como isotérmico, ou seja,  $\frac{T_0}{T} = 1$ . Dessa maneira a equação (24) pode ser explicitada para o comprimento e ser resolvida de maneira mais simples. Se a equação (24) for reescrita em termos da conversão e do volume, ela se torna:

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (36)$$

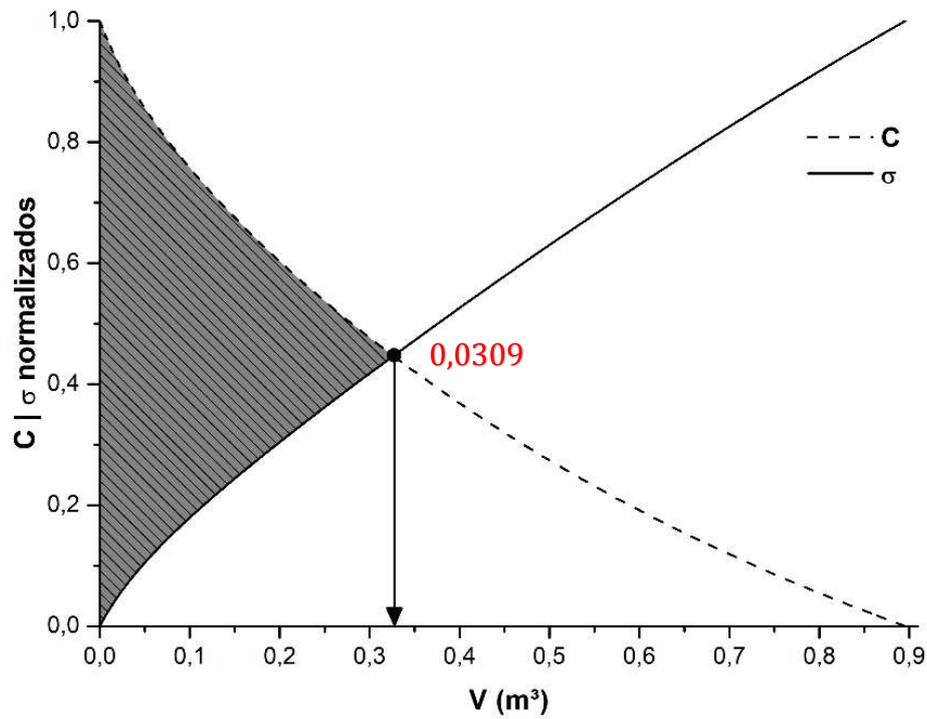
Determinado o novo volume, o próximo passo é descobrir quantos tubos serão então necessários para a nova configuração, de acordo com a equação:

$$n_T = \frac{V}{V_T} \quad (37)$$

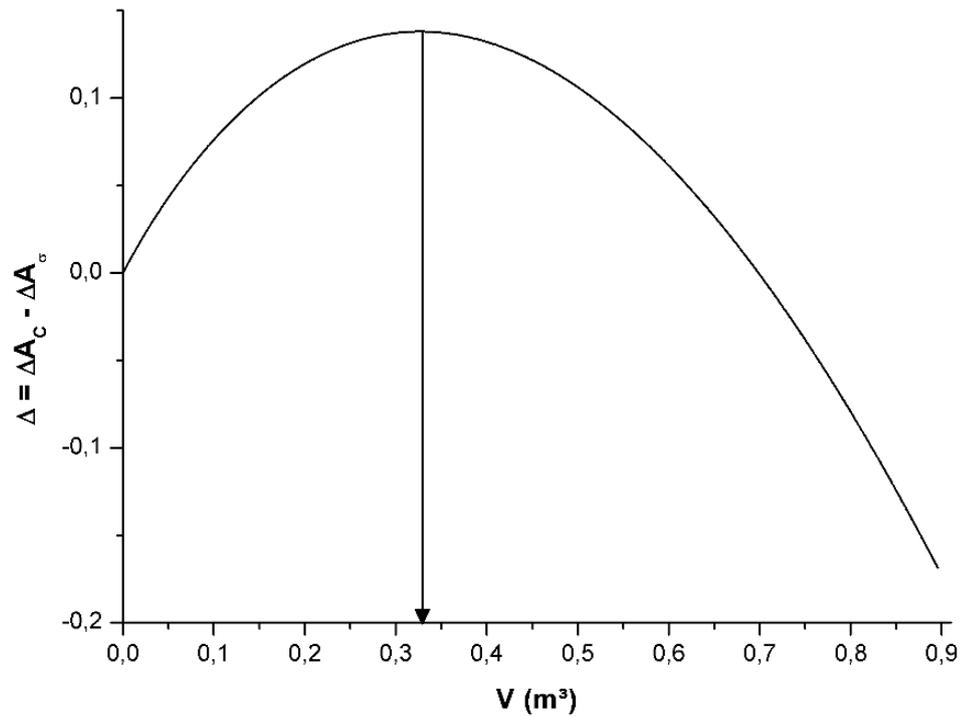
onde  $V_T$  é o volume de cada tubo. Como o novo comprimento já foi determinado e o diâmetro permanece o mesmo, o valor de  $V_T$  é conhecido. Dessa forma, a quantidade de tubos encontrada para a nova configuração foi de 2510 tubos. Comparando os dois reatores, percebe-se que houve uma redução de 10,45% no tamanho do reator.

Repetindo o procedimento da minimização entrópica para o novo reator, pode-se calcular o novo lucro líquido, que foi encontrado no valor de 0,0309. Os novos perfis são mostrados na Figuras abaixo.

*Figura 18 - Curvas representativas para a receita (concentração) e o despesa (produção de entropia) para a nova configuração do reator*



*Figura 19 - Perfil para o lucro líquido*



### 5.3.3. Análise econômica

No intuito de avaliar a nova configuração proposta, uma análise de custo foi considerada. Turton *et al.* (2018) apresentaram dados de como estimar o custo de novos equipamentos. O custo calculado neste trabalho, é o chamado “módulo nu” ( $C_{BM}$ ). Esse custo é a soma dos custos diretos e indiretos, fornecendo então o custo para instalação de uma nova unidade (reator) a partir do zero.

Não foram encontradas correlações específicas para reatores multitubulares, mas aproximações podem ser feitas a partir de um outro equipamento semelhante. Nesse caso, as correlações para trocadores de calor casco-tubo de tubos múltiplos foram utilizadas, devido a sua semelhança.

Para os cálculos, o material do reator foi verificado para as substâncias nele utilizado. O Aço Carbono é um material ideal, tanto para os tubos, como para os cascos. Em seguida, pós cálculos, os valores devem ser atualizados pela correção da inflação. O *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) foi utilizado, pois reflete a inflação de um mix de bens e serviços associados às indústrias de processos químicos. O valor mais atual encontrado foi para o ano de 2016. As correlações utilizadas nos cálculos estão em anexo neste trabalho.

White *et al.* (2012) esclarece que os custos podem ser de dois tipos, a saber: custos fixos e variáveis. Primeiro, os custos fixos consistem basicamente em pagamento de salários e impostos para operar do reator e são constantes em todos os níveis de produção, enquanto os custos variáveis podem ser especificados como aqueles incorridos na separação de subprodutos, reagente não reagido, recuperação e reciclagem, tratamento e disposição, além das utilidades necessárias. Tais custos são proporcionais ao nível de produção.

Após todas as considerações, um comparativo dos reatores é mostrado na Tabela 4.

*Tabela 4 - Comparativo para os reatores*

	<b>Caso Base</b>	<b>Reator proposto</b>
$D_T$ (m)	0,0254	0,0254
$n_T$	1000	2510
$L_T$ (m)	1,97	0,7
$V_T$ (m <sup>3</sup> )	1,0	0,8995
$\Delta$	$3,68 \times 10^{-5}$	0,0309
$X$	0,6813	0,6264
$C_{BM}$ (US\$)	39.162.294,07	31.169.947,87

Com o reator proposto, houve uma redução de 20,4% no custo total. Esse resultado confirma o que foi apontado pela metodologia, refletindo ainda a necessidade de a Segunda Lei da Termodinâmica ser considerada na otimização de processos.

A causa de a conversão final para os dois processos terem apresentado diferença (8%), foi devido a aproximação (reator isotérmico) feita no cálculo do volume requerido para o novo reator, desconsiderando a variação de temperatura.

## 6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi apresentado um modelo para reatores do tipo PFR, que leva em consideração as leis termodinâmicas, que, além dos conceitos cinéticos, incluem o balanço entrópico. Algumas simplificações foram consideradas, principalmente ao negligenciar os gradientes radiais e termos difusivos. A velocidade linear é alta o suficiente para tornar tais afirmações válidas.

Resolvendo o conjunto de equações diferenciais, os perfis de concentração, temperatura e da taxa de produção de entropia foram obtidos para o comprimento do reator. Adicionalmente, a área sob a curva, representando a produção total de entropia, foi calculada para diversas temperaturas externas. A concentração (conversão) tem apresentado uma positiva e significativa relação com a temperatura externa, enquanto que a produção de entropia tem seu comportamento dependente do processo a qual está sendo aplicado.

Embora a taxa de produção de entropia tenha apresentado comportamento inverso para os processos apresentados – exotérmico e endotérmicos – não é regra que o mesmo comportamento será apresentado em outros processos de iguais características. Este é um trabalho mais intenso e extenso.

Os resultados mostraram que os perfis de produção de entropia e seus valores mínimos seguem a mesma trajetória, indicando que o PFR já trabalha sob mínimas condições entrópicas, o que é altamente desejado. As razões para tal resultado é que o espectro de energia das partículas ou a função densidade de probabilidade para a energia num PFR, apresenta baixa dispersão. Considerando que a mudança na energia cinética das partículas na massa fluida, resulta do trabalho necessário para quebrar as ligações químicas e, uma vez que somente um trabalho para quebra-las pode ser obtido, então a quebra de tais ligações ocorrerão no mesmo lugar nas partículas, que fornece como resultado um alto desempenho.

Foi demonstrado que a conversão ou concentração de reagente e a produção de entropia podem ser usadas para escolher a relação custo-benefício mais favorável, e comparando as curvas de custo-benefício (concentração – entropia de produção), as melhores condições de operação e configuração global para o processo podem ser extraídas.

Finalmente, a conclusão que pode ser tirada é que a análise desenvolvida, baseada na modelagem entrópica, provou ser bem sucedida em apresentar detalhes essenciais e decisivos para avaliar e melhorar o desempenho de um PFR, seja do ponto de vista do projeto ou do ponto de vista operacional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andresen, B. (2011). Current Trends in Finite-Time Thermodynamics. *Angewandte Chemie*, 50, 2690-2704.
- Bejan, A. (2002). Fundamentals of exergy analysis, entropy generation minimization, and the generation of flow architecture. *International Journal of Energy Research*, 26, 545 - 565. doi:10.1002/er.804
- Bejan, A. (2006). *Advanced Engineering Thermodynamics* (3<sup>a</sup> ed.). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Bejan, A. (2017). Evolution in thermodynamics. *Applied Physics Reviews*, 4, 1 - 19.
- Bertola, V., & Cafaro, E. (2008). A critical analysis of the minimum entropy production theorem and its application to heat and fluid flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 1907-1912.
- Bilous, O., & Amundson, N. R. (Mar de 1956). Chemical Reactor Stability and Sensitivity - II. Effect of Parameters on Sensitivity of Epty Tubular Reactors. *A.I.Ch.E Journal*, 2(1), 117 - 126.
- Bispo, H., Silva, N., Brito, R., & Manzi, J. (2013). On the equivalence between the minimum entropy generation rate and the maximum conversion rate for a reactive system. *Energy Conversion and Management*, 76, 26-31.
- Borgnakke, C., & Sonntag, R. E. (2009). *Fundamentos da Termodinâmica* (7<sup>a</sup> ed.). (M. Nitz, M. A. Paiva, R. d. Peixoto, O. d. Silvaes, & J. A. Rodrigues, Trans.) São Paulo: Blucher.
- Çengel, Y. A., & Boles, M. A. (2013). *Termodinâmica* (7<sup>a</sup> ed.). (P. M. Costa Gomes, Trad.) Porto Alegre: AMGH Editora Ltda.
- Cheng, X., & Liang, X. (2013). Discussion on the applicability of entropy generation minimization to the analyses and optimizations of thermodynamic processes. *Energy Conversion and Management*, 73, 121 - 127.
- Dincer, I., & Cengel, Y. A. (Ago de 2001). Energy, Entropy and Exergy Concepts and Their Roles in Thermal Engineering. *Entropy*, 3, 116 - 149.
- Fogler, H. (2009). *Elementos de Engenharia das Reações Químicas* (4<sup>a</sup> ed.). Rio de Janeiro: LTC.

- Fraser, S. (1987). The steady state and equilibrium approximations: A geometrical picture. *J. Chem. Phys*, 88, 4732-4738.
- Gómez-García, M.-Á., Dobrosz-Gómez, I., & Rynkowski, J. (2018). Learning on chemical equilibrium shift assessment for membrane reactors using Gibbs free energy minimization method. *Education for Chemical Engineers*, 22, 20 - 26.
- Granovskii, M. S., Safonov, M. S., & Pozharskii, S. B. (Out. de 2002). Integrated Scheme of Natural Gas Usage with Minimum Production of Entropy. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 998 - 1001.
- Hoyuelos, M. (2009). Entropy of continuous Markov processes in local thermal equilibrium. *Physical Review E*, 79, 051123.
- Jaynes, E. (1980). The Minimum entropy production principle. *Ann. Rev. Phys. Chem*, 30, 579-601.
- Johannessen, E., & Kjelstrup, S. (2004). Minimum entropy production rate in plug flow reactors: An optimal control problem solved for SO<sub>2</sub> oxidation. *Energy*, 29, 2403 - 2423.
- Johannessen, E., & Kjelstrup, S. (2005). A highway in state space for reactors with minimum entropy production. *Chemical Engineering Science*, 60, 3347 - 3361.
- Klein, M. J., & Meijer, P. H. (Out. de 1954). Principle of Minimum Entropy Production. *Physical Review*, 96, 250 - 255.
- Koretsky, M. D. (2007). *Termodinâmica para Engenharia Química* (1ª ed.). Rio de Janeiro: LTC.
- Lucia, U. (2012). Maximum or Minimum entropy generation for open systems? *Physica A*, 391, 3392 - 3398.
- Lucia, U. (2014). Entropy generation: Minimum inside and maximum outside. *Physica A*, 396, 61-65.
- Manzi, J., & Carrazzoni, E. (2008). Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization. *Journal of Chemical Engineering*, pp. 194 - 199.
- Prigogine, I. (1965). Steady States and Entropy Production. *Physica*, 31, 719-724.
- Qiao, J., & Li, Y. (2018). Resource leveling using normalized entropy and relative entropy. *Automation in Construction*, 87, 263 - 272.
- Roberts, G. W. (2009). *Chemical Reactions and Chemical Reactors* (1ª ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Sciacovelli, A., Verda, V., & Sciubba, E. (2015). Entropy generation analysis as a design tool - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1167 - 1181.

- Swendsen, R. H. (2017). The definition of the thermodynamic entropy in statistical mechanics. *Physica A*, 467, 67-73.
- Turton, R., Shaeiwitz, J. A., Bhattacharyya, D., & Whiting, W. B. (2018). *Analysis, Synthesis, and Design of hemical Processes* (5th ed.). Pearson Education.
- White, J. A., Case, K. E., & Pratt, D. B. (2012). *Principles of Engineering Economic Analysis* (6th ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Wilhelmsen, O., Johannessen, E., & Kjelstrup, S. (2010). Energy efficient reactor design simplified by second law analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 13219 - 13231.

## ANEXOS

### A. Artigos publicados oriundos deste trabalho

**ROSA, D. S.;** GOES, P. G. S.; ARAUJO, J. T. M. M. Exergia e Mínima Entropia Aplicadas à Reatores Químicos. In: IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2017, Porto Alegre - RS. Trabalhos CBTERMO, 2017.

**ROSA, D. S.;** GOES, P. G. S.; ARAUJO, J. T. M. M. Minimum Entropy Based PFR Analysis. **Computer-Aided Chemical Engineering**, v. 43, p. 507-512, 2018.

**ROSA, D. S.;** GOES, P. G. S.; ARAUJO, J. T. M. M. Steady-State Plug Flow Reactor Analysis by means of Minimum Entropy. **Computer-Aided Chemical Engineering**, v. 40, p. 1165-1170, 2017.

**ROSA, D. S.;** GOES, P. G. S.; ARAUJO, J. T. M. M. Thermodynamic Optimization applied to PFRs. In: IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2017, Porto Alegre - RS. Trabalhos CBTERMO, 2017.

**ROSA, D. S.;** Goes, Paulo ; ARAUJO, J. T. M. M. Minimum Entropy Analysis Applied to Cracking of Acetone. In: 6th International Congress of Green Process Engineering, 2018, Toulouse. Green Process Engineering, 2018.

**ROSA, D.;** MANZI, J. Projeto e Otimização de reatores tubulares via minimização da taxa de produção de entropia. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 4311-4314, 2018.

## B. Correlações para o cálculo do “módulo nu” do equipamento

- Custo do Equipamento

$$\log_{10} C_P^0 = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2 \quad (B.1)$$

onde:

$K_1$	$K_2$	$K_3$
2,7652	0,7282	0,0783

A é o valor da área em  $m^2$ . O resultado é fornecido na forma  $C_P^0/A$ .

- Fator de Pressão

$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad (B.2)$$

onde:

$C_1$	$C_2$	$C_3$
0	0	0

P é a pressão em barg.

- Fator de Material

Este valor é tabelado. Para aço carbono,  $F_M = 1$ .

- Módulo nu

$$C_{BM} = C_P^0 F_{BM} = C_P^0 (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad (B.3)$$

onde:

$B_1$	$B_2$
1,74	1,55

- Correção da inflação

$$C_{atual} = C_{antigo} \left( \frac{I_{atual}}{I_{antigo}} \right) \quad (B.4)$$

$$CEPCI(2001) = 397$$

$$CEPCI(2016) = 542$$

Todos os valores estão tabelados para o índice correspondente ao ano de 2001. Fazendo-se necessário a correção.