



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ÍNDICE DE DESEMPENHO APLICADO A SISTEMAS REATIVOS  
BASEADO EM CONCEITOS ENTRÓPICOS**

**Paulo Guilherme Silva de Góes**

**CAMPINA GRANDE – PB, Novembro de 2016**

---

---

**ÍNDICE DE DESEMPENHO APLICADO A SISTEMAS REATIVOS BASEADO EM  
CONCEITOS ENTRÓPICOS**

**Paulo Guilherme Silva de Góes**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos complementares de créditos para obtenção do título de mestre em engenharia química

**Orientador: Prof. Dr. João Teotônio Manzi Monteiro de Araújo**

**Campina Grande, Novembro de 2016**

---

---

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G598i Góes, Paulo Guilherme Silva de.  
Índice de desempenho aplicado a sistemas reativos baseados em conceitos entrópicos / Paulo Guilherme Silva de Góes. – Campina Grande, 2016.  
95 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2016.  
"Orientação: Prof. Dr. João Teotônio Manzi Monteiro de Araújo".  
Referências.

1. Entropia. 2. Índice de Desempenho. 3. Rendimento. 4. Seletividade.  
5. Otimização. I. Araújo, João Teotônio Manzi Monteiro de. II. Título.

CDU 544.322(043)

---

---

**ÍNDICE DE DESEMPENHO APLICADO A SISTEMAS REATIVOS BASEADO EM  
CONCEITOS ENTRÓPICOS**

**Paulo Guilherme Silva de Góes**

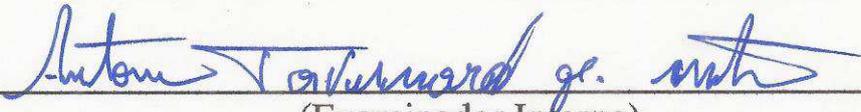
**Dissertação apresentada em 07/11/2016**

**Banca Examinadora**

Professor Dr. João Teotônio Manzi Monteiro de Araújo (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

Professor Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Interno)

Professor Dr. Fernando Fernandes Vieira (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Externo)

**Campina Grande, Novembro de 2016**

---

---

## 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, aos meus queridos pais, Petrônio e Alvanete, aos irmãos Pedro e Daniel, e a minha segunda família Jacinta e Tia Norma.

---

---

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela sabedoria que nos foi dada para realização deste trabalho.

À minha amada esposa Jéssica Góes por estar sempre ao meu lado, e por carregar consigo o maior presente que Deus nos deu, nosso Murilo Góes.

Aos meus pais, Petrônio Góes e Alvanete Góes, pela permanente torcida e amor incondicional.

Aos meus irmãos Pedro Góes e Daniel Góes pelo companheirismo e amizade.

Aos meus segundos pais Jacinta Barbosa e Norma Barbosa, pelo apoio durante toda trajetória.

Ao Professor João Manzi pela orientação e a sabedoria transmitida.

Aos meus amigos, por estarem continuamente ao meu lado, pelos momentos descontraídos de conversas.

À Universidade Federal de Campina Grande, em especial à UAEQ e a todos os grandes professores que tive oportunidade de conviver durante essa etapa de aprendizagem, pelo apoio e por todo conhecimento que me foi passado.

Ao Cnpq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles cujos nomes não estão aqui citados, mas que sempre me ajudaram com carinho e incentivo, contribuindo para a concretização deste trabalho.

---

---

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso  
sem perder o entusiasmo” – Winston  
Churchill

---

---

GÓES, Paulo Guilherme Silva de. **Índice de desempenho aplicado a sistemas reativos baseado em conceitos entrópicos**. 2016. 95 p. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

## RESUMO

As aplicações de novas metodologias para análise e otimização de sistemas reativos podem ser consideradas como fatores decisivos para o crescimento e a consolidação de um dado processo industrial. Vários estudos demonstram que quando fundamentações termodinâmicas, especialmente a segunda lei, são inseridas na metodologia de análise e otimização de processos químicos, melhores resultados são obtidos. Tal fato ocorre devido a capacidade da segunda lei da termodinâmica de mensurar, através da entropia, a tendência de a energia fluir em uma direção particular para que uma distribuição de energia mais uniforme seja alcançada. Tornando-se, assim, a entropia, uma propriedade de fundamental importância na análise de tais processos. Entretanto, apesar do crescente desenvolvimento destas metodologias, observa-se uma carência nos indicadores que comprovam a melhoria do sistema em estudo, isto é, falta um indicador que consiga de maneira simples e objetiva identificar a direção do estado ótimo de operação. Portanto, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um índice de desempenho entrópico para aplicação em sistemas reacionais, o qual está fundamentado na termodinâmica clássica, em especial no conceito da máxima entropia. Tal indicador utiliza o conceito básico da máxima entropia para indicar o quão eficientemente se processou uma determinada reação química, de modo a atingir a máxima produtividade do produto de principal interesse econômico, e conseqüentemente, a mínima entropia do sistema final. Para ilustrar o desempenho do índice desenvolvido, utilizou-o como parâmetro para a escolha do melhor estado de operação em três estudos de casos. Através do índice desenvolvido, pode-se de maneira simples afirmar qual é a melhor condição de operação, para comprovar tal premissa um conjunto de indicadores clássicos são utilizados de maneira auxiliar. Os resultados indicam ser o índice consistente, eficiente e relevando ainda o quão afastado o processo se encontra da sua condição ótima, além de ser de fácil aplicação.

**Palavras-chave:** Índice de desempenho, rendimento, seletividade, otimização, mínima entropia.

---

---

GÓES, Paulo Guilherme Silva de Góes. *Performance index applied to reactive systems based on entropic concepts*. 2016. 96 pag. Masters dissertation. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, PB.

### ABSTRACT

The applications of new methodologies for analysis and optimization of reactive systems can be considered as decisive factor for the growth and consolidation of a given industrial process. Several studies demonstrate that when thermodynamics fundamentals, especially the second law, are inserted in the methodology of analysis and optimization of chemical process, better results are obtained. This is due to the ability of the second law of thermodynamics to measure, through entropy, the tendency for energy to flow in a particular direction so that a more uniform energy distribution is achieved. Thus, entropy becomes a property of fundamental importance in the analysis of such process. However, despite the growing development of these methodologies, there is a lack indicators that prove the improvement of the system under study, that is, an indicator that simply and objectively identifies the direction of the optimal operating state is lacking. Therefore, the objective of this work was the development of an entropic performance index for application in reactional systems, which is based on classical thermodynamics, especially in the concept of maximum entropy. This indicator uses the basic concept of maximum entropy to indicate how efficiently a given chemical reaction has been processed in order to achieve the maximum productivity of the product of primary economic interest and consequently, the minimum entropy of the final system. To illustrate the performance of the develop index, it was used as a parameter for choosing the best state of operation in three case studies. Through the developed index, one can easily state which is the best operating condition, to prove this premise a set of classic indicators are used in a auxiliary way. The results indicate that the index is consistent, efficient and also reveals how far the process is from its optimal condition, besides being easy to apply.

**Keywords:** performance index, yield, selectivity, optimization, minimum entropy.

---

---

## Lista de Notações e Símbolos

A	Exergia específica [J Kg <sup>-1</sup> ]
$\bar{A}$	Exergia parcial molar [J Kg <sup>-1</sup> ]
A <sub>tr</sub>	Área de troca térmica [m <sup>2</sup> ]
$\hat{a}_i$	Coefficiente de fugacidade [-]
C	Concentração molar [mol m <sup>-3</sup> ]
C <sub>P</sub>	Capacidade Calorífica [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
E	Energia específica total [J Kg <sup>-1</sup> ]
E <sub>A</sub>	Energia de ativação [J mol <sup>-1</sup> ]
E <sub>Carnot</sub>	Eficiência de Carnot [-]
E <sub>H</sub>	Eficiência entálpica [-]
E <sub>K</sub>	Energia cinética específica [J Kg <sup>-1</sup> ]
E <sub>P</sub>	Energia potencial gravitacional específica [J Kg <sup>-1</sup> ]
E <sub>ra</sub>	Eficiência racional [-]
F	Vazão volumétrica [m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\hat{f}_i$	Fugacidade parcial molar [N m <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup> ]
g	Aceleração da gravidade [m s <sup>-2</sup> ]
H	Entalpia Específica [J Kg <sup>-1</sup> ]
$\bar{H}$	Entalpia parcial molar [J mol <sup>-1</sup> ]
k <sub>0</sub>	Fator pré-exponencial de reação [s <sup>-1</sup> ]
M	Massa do volume de controle [Kg]
$\dot{m}$	Vazão mássica [Kg s <sup>-1</sup> ]
N	Número de mols [mol]
P	Pressão [N m <sup>-2</sup> ]
$\dot{Q}$	Taxa de calor [J s <sup>-1</sup> ]
r	Lei de velocidade de reação [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> ]
S	Entropia específica [J Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\bar{S}$	Entropia parcial molar [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\dot{S}_{Gg}$	Taxa de geração de entropia [J K <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
T	Temperatura [K]
U	Energia interna específica [J Kg <sup>-1</sup> ]
U	Velocidade [m s <sup>-1</sup> ]
U <sub>tr</sub>	Coefficiente Global de Transferência de Calor [J s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
V	Volume [m <sup>3</sup> ]
x	Fração molar [-]
$\dot{W}$	Trabalho de Eixo [J s <sup>-1</sup> ]
Z	Altura [m]

---

---

## Letras Gregas

P	Massa específica [Kg m <sup>-3</sup> ]
$\dot{\sigma}$	Taxa de geração de entropia [J K <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\Delta\tilde{G}_r$	Varição da energia livre de Gibbs do sistema reativo [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta\tilde{H}_r$	Calor de reação [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta\tilde{S}_r$	Varição de entropia do sistema reativo [J mol <sup>-1</sup> ]
$\Gamma$	Índice de desempenho entrópico

## Substritos

A	Reagente
B	Produto
e	Entrada

## Siglas

AC	Álcool Cíclico
AB	Álcool Benzílico
C	Cicloalcano
MTGE	Mínima taxa de geração de entropia

---

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Volume de controle com um entrada e saída para análise da 1ª lei.....	21
Figura 2.2 - Ilustração utilizada para introduzir os conceitos da exergia.....	26
Figura 2.3 – Configuração de um sistema combinado para a dedução da equação para o cálculo da exergia. ....	30
Figura 2.4 - Volume de controle para determinação do balanço geral de exergia.....	37
Figura 2.5 - Configuração do CSTR genérico. ....	42
Figura 2.6 – Reservatórios separados por uma válvula, configuração para análise de entropia.....	56
Figura 3.7 - Esquematização de uma máquina térmica.....	68
Figura 3.8 - Caixas de diferentes tamanhos para guardar pacotes de energia.....	74
Figura 3.9 - Pacotes de energia dentro das caixas.....	74
Figura 3.10 - Distribuição dos pacotes de energia.....	75
Figura 4.11 - Reator CSTR com camisa de resfriamento para a reação genérica de A e B. ....	86

---

---

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Resultados das simulações: frações molares do álcool cíclico (AC), álcool benzílico (AB) e do cicloalcano (C) e valor do índice proposto (<math>\gamma</math>) para o nível 1 de produção; Variáveis da simulação: consideramos o tamanho populacional (npz) 20, cruzamento uniforme (Un) com taxas de 0,6 e 0,8, sem mutação uniforme de arraste e com busca em nichos. As taxas de mutação uniforme variam de 0,001 a 0,1. ....</b>	<b>83</b>
<b>Tabela 2 - Resultados das simulações: frações molares do álcool cíclico (AC), álcool benzílico (AB) e do cicloalcano (C) e valor do índice proposto (<math>\gamma</math>) para o nível 1 de produção; Variáveis da simulação: consideramos o tamanho populacional (npz) 20, cruzamento em um ponto com taxas de 0,6 e 0,8, sem mutação uniforme de arraste e com busca em nichos. As taxas de mutação uniforme variam de 0,001 a 0,1. ....</b>	<b>83</b>
<b>Tabela 3 – Análise dos produtos obtidos para a operação do reator de acordo com os parâmetros do maior e do menor índice de eficiência entrópica. ....</b>	<b>84</b>
<b>Tabela 4 - Concentrações e Temperaturas do efluente que sai do reator. ....</b>	<b>85</b>
<b>Tabela 5 - Determinação da temperatura de operação do CSTR a partir da análise do índice de desempenho.....</b>	<b>85</b>
<b>Tabela 6 – Concentrações iniciais, parâmetros cinéticos e termodinâmicos. ....</b>	<b>87</b>
<b>Tabela 7 - Análise dos resultados de duas condições de operação, através do índice de desempenho entrópico (<math>\gamma</math>) e dos indicadores clássicos de conversão e seletividade. ....</b>	<b>88</b>

---

---

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1 Justificativas.....	16
1.2 Objetivo Geral.....	17
1.3 Objetivos Específicos .....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 Estado da Arte.....	18
2.2 Análise Energética de Primeira Lei .....	19
2.3 Análise Energética de Segunda lei.....	23
2.4 Análise Exergética .....	25
2.5 Análise Entrópica de um Sistema Reativo.....	42
2.6 Análise Exergética de um Sistema Reativo .....	51
2.7 Relacionando Entropia com Desordem .....	56
2.8 Relação entre a Distribuição Uniformidade e a Máxima Entropia.....	60
2.9 Entropia de Gibbs .....	62
3. METODOLOGIA .....	67
3.1 Análise Crítica de Indicadores Termodinâmicos.....	67
3.2 Desenvolvimento do Índice de Desempenho.....	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	82
5. CONCLUSÕES .....	89
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	91
7. REFERÊNCIAS.....	92
Apêndices .....	94
a. Publicações em Congressos Nacionais e Internacionais.....	94

---

## 1. INTRODUÇÃO

Análises de custo-benefício são essenciais para a sobrevivência de qualquer negócio, principalmente nos tempos atuais devido ao mercado agressivo, a forte competitividade, aos altos custos de insumos, além das regulamentações ambientais sempre mais severas. Estas características exigem dos gestores esforços adicionais para melhorar a relação custo-benefício, tendo como o papel central o desempenho do sistema em estudo. Apesar do interesse contínuo e da existência de uma rica literatura sobre o tema, indicadores de desempenho, a definição precisa do termo ainda necessita ser melhorado.

Esta preocupação crescente pela economia de energia tem também fomentado uma revisão crítica dos métodos utilizados para avaliar e quantificar a eficiência de processos industriais. Pois, tais indicadores ainda soam como termos genéricos, sem uma definição clara e precisa sobre sua medida quantitativa. A questão é muito mais ampla do que o conceito básico da eficiência, a qual refere-se a obtenção de uma maior produtividade reduzindo ou mantendo os custos do processo.

A princípio, a aplicação pura e simples da primeira lei da termodinâmica parece ser bastante satisfatória para resolução de problemas de otimização, enquanto que a segunda lei da termodinâmica era usada de maneira subsequente para uma avaliação conceitual. Técnicas tradicionais para a avaliação de processos químicos envolve basicamente dois caminhos: uso de balanços de energia e o cálculo de índices de desempenho (ambos fundamentado na primeira lei da termodinâmica). A maioria dos indicadores tem como base conceitos derivados apenas da primeira lei. Entretanto, tem sido mostrado que o uso somente da primeira lei não é apropriado para lidar com problemas de otimização, visto que ela não impõe restrições sobre as transformações de energia.

Uma vez que tais restrições são impostas pela segunda lei da termodinâmica, a utilização conjunta de ambas as leis se torna algo imprescindível na formulação de indicadores de desempenho. Algumas abordagens que consideram o uso do estado ideal no contexto do desenvolvimento de indicadores, tem-se revelado pouco atraente, pois o estado ideal é caracterizado como aquele livre de irreversibilidades, e a caracterização de um estado livre de irreversibilidades segundo Andresen (2011), é equivalente a assumir processos infinitamente lentos. Devido a este impedimento físico, algumas observações devem ser colocadas no pressuposto da perfeita idealidade.

---

Para sistemas abertos, sabe-se que o estado reversível (idealidade) é atingido quando a taxa de produção de entropia é zero, condição esta fisicamente improvável de ser alcançada na prática, embora ocorra uma valiosa aproximação. Deve-se enfatizar que esta aproximação representa a existência de um mínimo para a taxa de produção de entropia, conseqüentemente, deve-se deixar de lado a ideia de “perfeita idealidade”, e considerar a mínima taxa de produção de entropia como o estado ideal de um determinado processo químico.

Ao tratar de sistemas reativos, deve-se ter em mente que para tais processos a irreversibilidade é algo indesejável. Pois, esta condição limita o principal objetivo da reação química, que é transformar reagentes em produtos desejados. A irreversibilidade faz com que os produtos indesejados (reagentes não-reagidos, produtos paralelos e consecutivos) apareçam no sistema, implicando em custos adicionais severos. Em muitos casos, a questão energética pode não ser essencial, quando comparado a outras demandas. Assim, a compreensão clara do que efetivamente se pretende alcançar desempenha um papel essencial. Por exemplo, um sistema altamente organizado é algo desejado para uma reação química, sendo tal condição estabelecida pelos conceitos da entropia. Conseqüente, o desenvolvimento de um índice que caracterize o desempenho reacional de um determinado sistema, fundamentado na propriedade termodinâmica entropia, é algo de fundamental importância.

---

## 1.1 Justificativas

A otimização de sistemas reacionais é um estudo de fundamental importância nos tempos atuais, visto que o sistema reacional é o coração da indústria química, ou seja, a partir dos estudos de viabilidade das reações químicas, é desenvolvido todo o planejamento para a construção de uma unidade industrial. Ao projetar um esquema de reatores altamente eficientes, muito pouco produto indesejado se forma, fazendo com que o custo do processo de separação seja o mínimo possível. Vê-se ao longo dos anos o aprimoramento das técnicas de otimização para sistemas reacionais, como, por exemplo, o trabalho desenvolvido por Manzi J. e Bispo (2009), em que os autores desenvolvem um método de otimização baseado em conceitos entrópicos, particularmente na minimização entrópica do sistema, e ao introduzir os resultados obtidos nos cálculos tradicionais para o projeto de um reator, observa-se um aumento extremamente expressivo do produto principal produzido pelo sistema. Entretanto, apesar do crescente desenvolvimento dos métodos de otimização, observa-se uma carência nos indicadores que comprovam a melhoria do processo em estudo, ou seja, um indicador no qual é possível identificar de maneira simples e objetiva a direção do estado ótimo do sistema. Devido ao grande impacto do trabalho desenvolvido por Manzi J. e Bispo (2009), viu-se a necessidade da criação de um índice baseado em conceitos entrópicos, o qual mostra a direção da mínima entropia do sistema, e através de uma simples aplicação de tal índice de desempenho, várias conclusões possam ser tiradas do sistema em estudo, não necessitando assim de diversos outros critérios.

---

## **1.2 Objetivo Geral**

Desenvolver um índice de desempenho aplicado a sistemas reativos baseado em conceitos entrópicos, em especial no conceito da máxima entropia. Tal índice terá a capacidade de indicar a direção da máxima produtividade do sistema reativo.

## **1.3 Objetivos Específicos**

- Desenvolvimento de um índice de desempenho aplicado a sistemas reativos;
  - Utilização da termodinâmica clássica, em especial o conceito da máxima entropia;
  - Tal índice deve mostrar o quão afastado se encontra o processo do estado ótimo;
  - Utilizar o índice de desempenho no processo de otimização de sistemas reacionais;
  - Aplicá-lo em estudos de caso.
-

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Estado da Arte

Via de regra, a análise clássica de sistemas reativos é conduzida através de balanços de massa e entalpia (EDGAR et al., 2001; FOGLER, 2006), sendo considerada uma metodologia bem estabelecida e consolidada do ponto de vista de otimização, possuindo ferramentas de cálculo e análise bem definidas, mas não utilizando, em sua estrutura, a segunda lei da termodinâmica. Assim, resultando em um método ineficiente para definir os pontos de ótimos de operação. Vale ressaltar que a primeira lei da termodinâmica não impõe restrições nas direções das transformações energéticas, sendo a segunda lei a responsável por determinar tais restrições, bem como as direções das máximas transformações. Desse modo, a segunda lei da termodinâmica passou a integrar vários métodos de análise e otimização de processos, tais como: termoeconômica, exérgica, termodinâmica do tempo finito (“finite-time-thermodynamics”), minimização da taxa de geração de entropia (“entropy generation minimization”), dentre outros.

Apesar de ocupar um lugar de destaque recente nas metodologias de análise e otimização, a termodinâmica teve marco inicial estabelecido com os trabalhos desenvolvidos por Sadi Carnot, em 1824, sobre a maximização de processos cíclicos, os quais serviram de base para os estudos de Clausius que em 1865 utilizou o termo entropia (de origem grega que significa transformação), para expressar a relação entre o calor reversível e a temperatura. Em seguida, a base mecânica estatística foi desenvolvida no ano de 1877 por Maxwell e Boltzmann, ampliando a essência entrópica a nível molecular em termos estatísticos (Bispo, 2014).

Em 1901, o trabalho desenvolvido por Williard Gibbs consolidou o enfoque estatístico através dos conceitos desenvolvidos por Maxwell e Boltzmann, relacionando, nesse caso, a entropia com o grau de desordem, ou como denominado por Gibbs, capacidade de mistura.

Em meados do século XX, a entropia foi inserida na teoria da informação por Shannon, baseada em uma forma idêntica à de Boltzmann, a qual trata de mensurações de incertezas e distúrbios em sistemas de informações.

Nesse mesmo período, Lorentz, Plank, Einstein, dentre outros, estiveram envolvidos na formulação de princípios físicos, baseados nas leis da termodinâmica, particularmente acerca da entropia da radiação dos corpos negros, onde uma variação de volume, de acordo com a

---

mesma lei da entropia de um gás ideal, pode ser observada. Porém, foi através da aplicação dos trabalhos de Prigogine, nos anos 70, que a termodinâmica dos processos irreversíveis teve seu maior impulso, sendo a base para o desenvolvimento de estudos relacionados a análise da geração de entropia.

Desde então, vários trabalhos têm sido propostos utilizando as mais variadas técnicas de análise e otimização baseados na 2ª lei da termodinâmica. Contudo, os resultados são difíceis de serem alcançados, principalmente pelo grande problema relacionado com a reformulação física dos equipamentos, tornando os métodos apresentados limitados e de difícil aplicação industrial. Tais resultados demonstram a necessidade de estudos avançados nessa área, principalmente os que envolvem reatores químicos, pois, muito embora tais resultados apresentem alguns ganhos técnicos significativos, em geral, as metodologias são de difícil mensuração e/ou implementação prática.

Em 2008, estudos apresentados por Manzi e Carrazzoni (2008) revelaram a capacidade em determinar condições ótimas operacionais de processos reacionais através de análises entrópicas, onde uma maior conversão foi alcançada. Os citados autores demonstraram a utilização da metodologia em reatores CSTR, através da análise de sistemas reacionais por balanços de massa e entalpia associado ao balanço de entropia, bem como relações clássicas (MANZI e CARRAZZONI, 2008; MANZI et al. 2009). Como resultado, um modelo capaz de descrever o comportamento da taxa de geração de entropia do sistema reativo em consideração foi desenvolvido, e utilizando procedimentos clássicos de otimização, foi determinado o tempo de residência ótimo, que fornece a temperatura ótima de operação, onde a taxa mínima de geração de entropia foi observada.

## **2.2 Análise Energética de Primeira Lei**

A análise de sistemas e processos pela primeira lei da termodinâmica, baseia-se na conservação de massa e energia. As equações que representam os processos são ajustadas para volumes de controle com fluxo de massa em cada subsistema que compõe o ciclo, (SMITH et al. 2000).

A região do espaço identificada para a análise de um sistema aberto é chamada de volume de controle, ela é separada de sua vizinhança por uma superfície de controle. O fluido

---

no interior do volume de controle é o sistema termodinâmico para o qual os balanços de massa e energia são escritos. Correntes com vazões mássicas  $\dot{m}_i$  são direcionadas para dentro e para fora do volume de controle. Como a massa é conservada, a taxa de variação de massa no interior do volume de controle,  $dm_{vc}/dt$ , é igual à taxa líquida de escoamento de massa para dentro do volume de controle. A convenção é de que o escoamento é positivo quando direcionado para dentro do volume de controle e negativo quando direcionado para fora. O balanço de massa é representado matematicamente pela Equação (2.1), (SMITH et. al. 2000).

$$\frac{dm_{vc}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{cor} = 0 \quad (2.1)$$

onde o operador diferença “ $\Delta$ ” significa a diferença entre escoamentos saindo e entrando, e o subscrito “cor” indica que a parcela se aplica a todas as correntes escoando.

O processo com escoamento caracterizado como em estado estacionário é um importante caso particular no qual as condições no interior do volume de controle não variam com o tempo. Então, o volume de controle contém uma massa constante de fluido, e a primeira parcela ou termo de acúmulo da Equação (2.1) é nulo, desta forma a Equação (2.2) indica que a taxa total de vazão mássica entrando no volume de controle é igual à taxa total do fluxo de massa que sai do volume de controle.

$$\Delta(\dot{m})_{cor} = 0 \quad (2.2)$$

O termo “estado estacionário” não implica necessariamente em vazões constantes; simplesmente indica que a entrada de massa é exatamente igual à saída de massa.

Como a energia, da mesma forma que a massa, é conservada, a taxa de variação de energia no interior de um volume de controle é igual ao transporte líquido de energia para dentro desse volume de controle. Correntes escoando para dentro e para fora do volume de controle têm, associadas a elas, energia em suas formas interna, potencial e cinética, e todas contribuem para a variação de energia do sistema. Cada unidade de massa de uma corrente carrega consigo uma energia total  $[U + (1/2)u^2 + zg]$ , onde  $u$  é a velocidade média da corrente,  $z$  é a sua elevação em relação a um nível de referência, e  $g$  é a aceleração da gravidade local. Dessa forma, cada corrente transporta energia na taxa  $(U + (1/2)u^2 + zg)\dot{m}$ . O transporte líquido de

energia para dentro do sistema pelas correntes é, conseqüentemente,  $-\Delta[(U + (1/2)u^2 + zg)\dot{m}]_{cor}$ , onde o efeito do sinal negativo com o “ $\Delta$ ” é fazer o termo representar: *para dentro – para fora*. A taxa de acúmulo de energia no interior do volume de controle inclui essa grandeza adicional à taxa de transferência de calor  $\dot{Q}$  e a taxa de trabalho como mostra a Equação (2.3), (SMITH et. al. 2000).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Delta\left[\left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{cor} + \dot{Q} + \text{taxa de trabalho} \quad (2.3)$$

A taxa de trabalho pode incluir trabalho de diversas formas. Em primeiro lugar, o trabalho é associado ao movimento das correntes através de suas entradas e saídas. O fluido em qualquer entrada ou saída possui um conjunto de propriedades médias, P, V, U, H etc. Imagine que uma unidade de massa de fluido com essas propriedades encontre-se em uma entrada ou saída, como mostrado na Figura 2.1 (na entrada). Fluido da corrente atua sobre essa unidade de massa; aqui esse fluido é substituído por um êmbolo que exerce a pressão constante P sobre essa unidade de massa. O trabalho realizado por esse êmbolo ao movimentar a unidade de massa através da entrada é PV, e a taxa de trabalho é (PV) $\dot{m}$ . Como “ $\Delta$ ” representa a diferença entre grandezas na saída e na entrada, o trabalho líquido realizado no sistema quando todas as seções de entrada e saída são levadas em conta é  $-\Delta[(PV)\dot{m}]_{cor}$ .

Fonte: SMITH J. M., VAN NESS H. C., 2000.

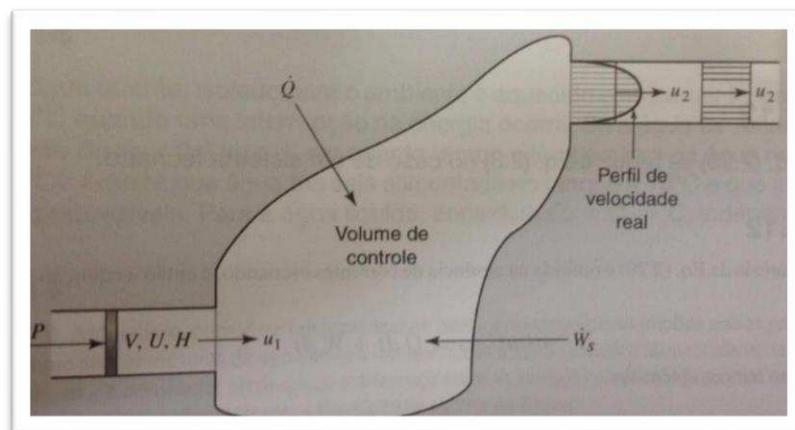


Figura 2.1 - Volume de controle com um entrada e saída para análise da 1ª lei.

Outra forma de trabalho é o trabalho no eixo, como indicado na Figura 2.1 pela taxa  $\dot{W}_e$ . Além disso, trabalho pode ser associado à expansão ou à contração do volume de controle e também pode existir trabalho de mistura. Essas formas de trabalho estão todas incluídas no termo de taxa representado por  $\dot{W}$ . A Equação (2.2) pode agora ser escrita como mostra a Equação (2.3).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Delta \left[ \left( U + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{cor} + \dot{Q} - \Delta[(PV)\dot{m}]_{cor} + \dot{W} \quad (2.3)$$

A combinação de termos de acordo com a definição de entalpia,  $H = U + PV$ , leva a Equação (2.4).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{cor} + \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.3)$$

Que é usualmente escrita como mostrado na Equação (2.4).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} + \Delta \left[ \left( H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{cor} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.4)$$

Embora a Equação (2.4) seja um balanço de energia com uma generalidade razoável, ela possui limitações. Particularmente, ela reflete a tácita consideração de que o centro de massa do volume de controle esteja estacionário. Assim, não são incluídas parcelas para variações das energias cinética e potencial do fluido no interior do volume de controle. Para virtualmente todas as aplicações de interesse do engenheiro químico, a Equação (2.3) é adequada. Em muitas (mas não em todas) aplicações, variações nas energias cinética e potencial nas correntes são também desprezíveis, e então a Equação (2.4) assume a forma mais simples, representada pela Equação (2.5), (SMITH et. al. 2000).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} + \Delta[(H)\dot{m}]_{cor} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.5)$$

Assim, utilizando-se as equações (2.1) e a (2.3) é possível realizar a análise de processos com base apenas na primeira lei da termodinâmica.

### 2.3 Análise Energética de Segunda lei

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: entropia não se conserva. A segunda lei afirma que a variação da entropia total associada a qualquer processo tem que ser positiva, com um valor limite igual a zero para um processo reversível. Essa exigência é levada em conta escrevendo-se o balanço de entropia para o sistema e a sua vizinhança, considerados em conjunto, e incluindo-se um termo de geração de entropia para levar e contra as irreversibilidades do processo. Esse termo é a soma de três outros: um para a diferença na entropia entre as correntes de saída e de entrada, um para a variação de entropia no interior do volume de controle, e um para a variação de entropia na vizinhança. Se o processo é reversível, a soma desses três termos é nula, fazendo  $\Delta S_{total} = 0$ . Se o processo é irreversível, a soma gera uma quantidade positiva, o termo de geração de entropia, (Smith et al. 2000).

Conseqüentemente, o enunciado do balanço expresso em taxas é,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa líquida de} \\ \text{variação na} \\ \text{entropia das} \\ \text{correntes escoando} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa dinâmica} \\ \text{de variação} \\ \text{da entropia} \\ \text{no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa dinâmica} \\ \text{de variação} \\ \text{da entropia} \\ \text{na vizinhança} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa total} \\ \text{de geração} \\ \text{de entropia} \end{array} \right\}$$

A equação do balanço de entropia equivalente ao enunciado acima é mostrada pela Equação (2.6).

$$\Delta(S\dot{m})_{ce} + \frac{d(mS)_{vc}}{dt} + \frac{dS_{viz}^t}{dt} = \dot{S}_G \geq 0 \quad (2.6)$$

onde  $\dot{S}_G$  é a taxa de geração de entropia. Essa equação é a forma geral do balanço de entropia em termos de taxa, aplicável em qualquer instante. Cada termo pode variar com o tempo. O primeiro termo é simplesmente a taxa líquida de ganho em entropia das correntes em escoamento, isto é, a diferença entre a entropia total transportada para fora pelas correntes que saem e a entropia total transportada para dentro pelas correntes que entram no volume de controle. O segundo termo é a taxa dinâmica da variação da entropia total do fluido contido no interior do volume de controle. O terceiro termo é a taxa dinâmica da variação da entropia da vizinhança, resultante da transferência de calor entre o sistema e a vizinhança, (Smith et. al. 2000).

Seja  $\dot{Q}_j$  a taxa de transferência de calor em relação a uma parte particular da superfície de controle associada com  $T_{\sigma,j}$  onde o subscrito  $\sigma,j$  indica uma temperatura na vizinhança. A taxa de variação de entropia na vizinhança resultante dessa transferência é então  $-\dot{Q}_j/T_{\sigma,j}$ . O sinal de negativo converte  $\dot{Q}_j$ , definida em relação ao sistema, para uma taxa de calor em relação à vizinhança. Consequentemente, o terceiro termo na Equação (2.6) é a soma de todas essas quantidades, ou seja,  $\frac{dS_{viz}^t}{dt} = -\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}}$ .

A Equação (2.6) passa a ser escrita como mostra a Equação (2.7).

$$\Delta(\dot{S}m)_{ce} + \frac{d(mS)_{vc}}{dt} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0 \quad (2.7)$$

O último termo, representando a taxa de geração de entropia  $\dot{S}_G$ , reflete a exigência da segunda lei de que ele seja positivo para processos irreversíveis. Há duas fontes de irreversibilidades: (a) aquelas dentro do volume de controle, isto é, irreversibilidades internas; e (b) aquelas resultantes de transferência de calor vinculada a diferenças de temperatura finitas entre o sistema e a vizinhança, isto é, irreversibilidades térmicas externas. No caso limite no qual  $\dot{S}_G = 0$ , o processo tem que ser completamente reversível, o que implica em: (a) o processo internamente reversível no volume de controle; (b) a transferência de calor entre o volume de controle e sua vizinhança e reversível.

A entropia pode ser usada para prever se um processo qualquer que envolve interações de energia pode ocorrer, ou ainda, se os sentidos dos processos de transferência de calor são possíveis. Também, pode-se dizer que a segunda lei da termodinâmica governa os limites da conversão entre diferentes formas de energia.

Logo, utilizando-se das equações desenvolvidas nesta seção é possível realizar a análise de um processo reacional com base na segunda lei, tendo em vista que em uma reação química o aumento da concentração de subprodutos ou até mesmo a degradação do produto principal está diretamente associado ao aumento da taxa de geração de entropia, Equação (2.7), se faz necessário que as informações a respeito da citada taxa sejam inseridas na estrutura da metodologia de análise e otimização de processos. Nesse contexto, a eficiência do sistema pode então ser otimizada a partir da minimização da taxa de geração de entropia, reduzindo-se, assim, as perdas energéticas e maximizando-se a eficiência reacional do processo.

## **2.4 Análise Exergética**

A análise exergética é um método que utiliza os princípios da conversão de massa e de energia, juntamente com a segunda lei da termodinâmica, para o projeto e a análise de processos térmicos.

A exergia representa o trabalho máximo que pode ser obtido quando uma quantidade de matéria é levada ao estado de equilíbrio termodinâmico (mecânico, térmico e químico) com o ambiente, envolvendo interações apenas com os componentes do meio ambiente através de processos reversíveis (SZAGUR et al, 1988).

### **Introduzindo a Exergia**

Suponhamos um sistema isolado, como mostra a Figura 2.2, que consiste inicialmente em um pequeno reservatório de combustível envolto por uma grande quantidade de ar (Figura 2.2a). O combustível é queimado (Figura 2.2b), de modo que finalmente exista uma mistura levemente aquecida dos produtos da combustão com o ar (Figura 2.2c).

---

Fonte: Moran J., Shapiro N.M., 2006.

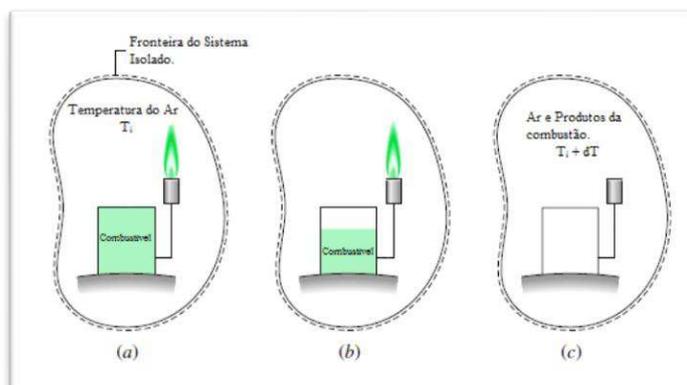


Figura 2.2 - Ilustração utilizada para introduzir os conceitos da exergia.

Embora a quantidade total de energia associada com o sistema seja a mesma (Figura 2.2a, 2.2b e 2.2c), a combinação de ar-combustível inicial (Figura 2.2a) terá um maior valor econômico e será intrinsecamente mais útil do que a mistura final (Figura 2.2b). Pode-se dizer que o sistema possui um maior potencial de uso inicialmente, quando comparado com sua condição final (MORAN M. J. et. al. 2006).

Mais precisamente, o potencial inicial seria gradativamente destruído devido à natureza irreversível do processo, isto é, a mistura inicial (combustível/ar) tem um maior potencial de uso do que a mistura final (produtos da combustão/ar). Pode-se entender exergia como o potencial de uso de uma determinada condição do sistema. O exemplo anterior mostra que, ao contrário da energia, a exergia não pode ser conservada.

### Definindo a Exergia

A exergia não apenas pode ser destruída por irreversibilidades, mas também pode ser transferida de ou para um sistema, como nas perdas associadas à transferência de calor para as vizinhanças. Uma melhor utilização de recursos energéticos pode ser conseguida pela redução da distribuição de exergia no interior de um sistema e/ou perdas. Um objetivo na análise de exergia é a identificação de locais onde a distribuição de energia e as perdas aconteçam em que estas sejam organizadas tendo em vista sua importância. Isso permite que a atenção seja

enfocada em aspectos da operação de um sistema que ofereçam maiores oportunidades para melhorias, (MORAN M. J. et. al. 2006).

Existe uma oportunidade para a realização de trabalho sempre que dois sistemas em diferentes estados são colocados em contato, já que, em princípio, trabalho pode ser desenvolvido quando se permite que os sistemas atinjam o equilíbrio.

Quando um desses sistemas for um sistema apropriadamente idealizado, chamado de “ambiente de referência de exergia” ou simplesmente “ambiente de referência”, e o outro for um sistema de interesse, a exergia é o maior trabalho teórico possível de ser obtido conforme eles interajam até o equilíbrio, (MORAN M. J. et. al. 2006).

No entanto, sabe-se que a definição de exergia não estará completa até que se defina o ambiente de referência (o qual depende das condições específicas do local), só assim, a partir da definição deste ambiente que é possível determinar os valores numéricos da exergia.

### **Ambiente de Referência**

O termo vizinhanças refere-se a tudo que não inclua o sistema. No entanto, quando se considera o conceito de exergia faz-se uma distinção entre as vizinhanças imediatas, onde as propriedades intensivas podem variar durante as interações com o sistema, e uma parte maior das vizinhanças, a uma distância tal que as propriedades intensivas não são afetadas por processo algum que envolva o sistema e suas vizinhanças imediatas. Portanto, o “ambiente de referência” identifica essa parte maior das vizinhanças, isto é, a vizinhança na qual as propriedades intensivas não são afetadas devido ao que ocorre no sistema em estudo, (MORAN M. J. et. al. 2006).

### **Modelando o Ambiente**

O mundo físico é complexo, e a inclusão de todos os detalhes em uma análise não é factível. Dessa forma, ao se descrever um ambiente são realizadas simplificações que resultam em um modelo. Claramente, a validade e a utilidade de uma análise utilizando um modelo são restritas às idealizações supostas na formulação do modelo. O ambiente é tomado como um sistema simples compressível que é grande em extensão e cujas temperaturas  $T_0$  e  $P_0$  são uniformes. As propriedades intensivas de cada fase do ambiente são uniformes e não variam

---

significativamente em função de qualquer processo em consideração. O ambiente também é considerado como livre de irreversibilidades.

O ambiente pode experimentar mudanças nas suas propriedades extensivas em função de interações com outros sistemas, muito embora suas propriedades intensivas não variem. Partindo da primeira lei da termodinâmica para sistemas abertos, pode-se escrever as variações das propriedades extensivas do meio ambiente como mostra a Equação (2.8).

$$\Delta U_{amb} = T_0 \cdot \Delta S_{amb} - P_0 \cdot \Delta V_{amb} \quad (2.8)$$

As energias cinética e potencial são avaliadas em relação ao ambiente, cujas partes são consideradas em repouso umas em relação às outras (i.e.,  $V_0 = 0$  e  $Z_0 = 0$ ).

### **Estado Morto**

Alguns conceitos são fundamentais para o entendimento da teoria exergética. Um deles é o do meio ambiente (ou estado morto). No método exergético, meio ambiente é um corpo extremamente grande que se caracteriza por apresentar um comportamento inerte, ou seja, não ocorrem interações em seu interior. Se algum sistema fora do meio ambiente tem alguma característica que cause um gradiente com ele, esta diferença invariavelmente está relacionada com a capacidade de produzir trabalho. Em termos práticos, o meio ambiente, o meio ambiente é o ar, são os oceanos e a crosta terrestre. Existem três formas de interação com o meio ambiente: térmica, mecânica e química. Estes três tipos de interações determinam os estados de referência para o meio ambiente (Kotas, 1995).

Um sistema que se encontra em equilíbrio térmico e mecânico com o meio ambiente é dito estar em **estado ambiente**. Neste caso, não há troca de matéria entre o sistema e o meio ambiente.

Se além dos equilíbrios térmico e mecânico existir equilíbrio químico, este sistema é dito estar em **estado morto**.

No estado morto, a quantidade fixa de matéria em consideração pode ser imaginada como selada em um invólucro impermeável a um escoamento de massa, em repouso em relação ao ambiente e internamente em equilíbrio na temperatura  $T_0$  à pressão  $P_0$  do ambiente. Neste

---

---

estado tanto o sistema, quanto o ambiente possuem energia, mas o valor da exergia é zero porque não existe a possibilidade de uma variação espontânea no interior do sistema ou do ambiente, nem pode haver uma interação entre eles, (Kotas, 1995).

### **Avaliando a Exergia**

A exergia de um sistema representa o trabalho máximo que pode ser obtido quando uma quantidade de matéria é levado do estado inicial de exergia ( $A$ ) ao estado morto ( $A_0$ ). E pode ser calculada como mostra a Equação (2.9).

$$A = (E - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (2.9)$$

onde  $E = U + E_C + E_P$ . Em muitas aplicações, variações de energia cinética ( $E_C$ ) e potencial ( $E_P$ ) são desprezíveis, então,  $E = U$ . Assim, pode-se a Equação (2.10) mostra o cálculo da exergia de um sistema em estado estacionário.

$$A = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (2.10)$$

$E$ ,  $V$  e  $S$  denotam a energia, o volume e a entropia do sistema, respectivamente, enquanto  $U_0$ ,  $V_0$  e  $S_0$  são os valores das mesmas propriedades se o sistema estivesse no estado morto.

### **Dedução do Cálculo da Exergia sem transferência de calor**

A Equação (2.10) pode ser deduzida pela aplicação simples dos balanços de energia (1ª lei da termodinâmica) e de entropia (2ª lei da termodinâmica) para o sistema combinado mostrado na Figura 2.3.

---

Fonte: própria.

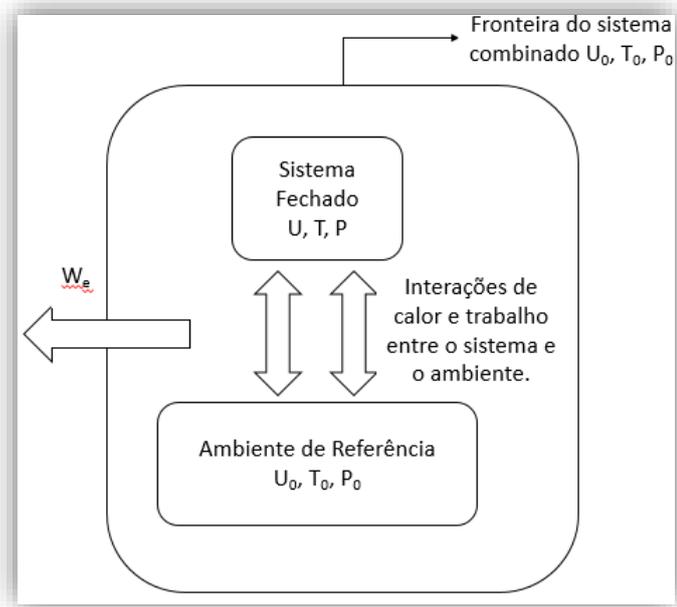


Figura 2.3 – Configuração de um sistema combinado para a dedução da equação para o cálculo da exergia.

A exergia é o trabalho máximo teórico que um sistema pode atingir quando parte de uma condição inicial (1) até o estado morto (0).

Aplicando a 1ª lei da termodinâmica para o sistema combinado, temos:

$$dU^t = \delta Q - \delta W \quad (2.11)$$

Embora os volumes do sistema fechado e do ambiente de referência possam variar, a fronteira do sistema combinado encontra-se localizado de tal modo que o volume total do sistema combinado permaneça constante.

Já que o objetivo é avaliar o trabalho máximo que pode ser desenvolvido pelo sistema combinado, a fronteira do sistema combinado é localizado de modo que as únicas transferências de energia ao longo desta sejam as transferências de energia associadas ao trabalho.

A energia total do sistema combinado é igual à soma das energias do sistema e do ambiente de referência, como mostra a Equação 2.12.

$$dU^t = dU_1 + dU_0 \quad (2.12)$$

Da primeira lei escrito para cada sistema, temos:

$$dU_1 = \delta q_1 + \delta w_1 \quad (2.13)$$

$$dU_0 = \delta q_0 + \delta w_0 \quad (2.14)$$

Considerando que o processo ocorre reversivelmente, isto é,  $\delta q_i = TdS_i$  e  $\delta W_i = -PdV_i$ , tem-se:

$$dU_1 = T_1dS_1 + P_1dV_1 \quad (2.15)$$

$$dU_0 = T_0dS_0 + P_0dV_0 \quad (2.16)$$

Substituindo as Equações (2.15) e (2.16) na Equação (2.12), encontra-se a variação de energia total do sistema combinado, como mostra a Equação (2.17).

$$dU^t = T_1dS_1 + P_1dV_1 + T_0dS_0 + P_0dV_0 \quad (2.17)$$

Conforme mencionando anteriormente, o volume total do sistema combinado é constante. Logo, a variação do volume do ambiente de referência é igual em módulo, mas oposto em sinal à variação do volume do sistema fechado, como mostra a Equação (2.18).

$$V_T = V_1 + V_0 \xrightarrow[\text{diferenciando}]{0} \widehat{dV}_T = dV_1 + dV_0$$

$$dV_0 = -dV_1 \quad (2.18)$$

Realizando o balanço entrópico para o sistema combinado (aplicando a 2ª lei da termodinâmica), tem-se:

$$dS^T = dS_1 + dS_0 = \sigma \quad (2.19)$$

Reorganizando a Equação (2.17) e colocando em evidência a variação de entropia do ambiente, obtém-se:

$$dS_0 = -dS_1 + \sigma \quad (2.20)$$

Substituindo as Equações (2.18) e (2.20) na Equação (2.17) e reorganizando os termos, obtém-se o cálculo da variação de energia total do sistema combinado, como mostra a Equação (2.21).

$$dU^t = (T_1 - T_0)dS_1 - (P_1 - P_0)dV_1 + T_0\sigma \quad (2.21)$$

Como enunciado anteriormente, a fronteira do sistema combinado é localizada de modo que as únicas transferências de energia ao longo dela sejam as transferências de energia associadas ao trabalho, assim na Equação (2.11) a transferência associada ao trabalho é igual a zero, como mostrado na Equação (2.22).

$$dU^t = -\delta W \quad (2.22)$$

Substituindo a Equação (2.21) na Equação (2.22), determina-se o cálculo do trabalho desenvolvido pelo sistema composto, como mostra a Equação (2.23).

$$-\delta W = (T_1 - T_0)dS_1 - (P_1 - P_0)dV_1 + T_0\sigma \quad (2.23)$$

Pode-se escrever a Equação (2.23) da seguinte maneira:

$$-\delta W = \overbrace{T_1 dS_1 - P_1 dV_1}^{dU_1} - T_0 dS_1 + P_0 dV_1 + T_0 \sigma \quad (2.24)$$

De acordo com a Equação (2.15), a Equação (2.24) pode ser escrita como mostra a Equação (2.25).

$$-\delta W = dU_1 - T_0 dS_1 + P_0 dV_1 + T_0 \sigma \quad (2.25)$$

O máximo trabalho possível que o sistema pode realizar ocorre quando a taxa de geração de entropia for igual a zero ( $\sigma = 0$ ), como esta é a definição de exergia, tem-se:

$$-\delta W_{MÁX} = dA = dU - T_0 dS + P_0 dV \quad (2.26)$$

O sinal negativo na Equação (2.26) mostra que o sistema está realizando trabalho, como foi dito na premissa da dedução da equação.

Portanto, utilizando-se da Equação (2.26), pode-se determinar a exergia do sistema, ou seja, o máximo trabalho que o sistema fechado (1) pode realizar, integrando-o do estado de referência (0) até o estado (1). Como mostra a Equação (2.27) e (2.28).

$$\int_{A_0}^{A_1} dA = \int_{U_0}^{U_1} dU - T_0 \int_{S_0}^{S_1} dS + P_0 \int_{V_0}^{V_1} dV \quad (2.27)$$

Obtém-se,

$$A_1 - A_0 = U_1 - U_0 - T_0(S_1 - S_0) + P_0(V_1 - V_0) \quad (2.28)$$

no estado morto  $A_0 = 0$ , tornando-se a Equação (2.28) igual à Equação (2.10).

$$A = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (2.10)$$

A Equação (2.10) expressa o cálculo da exergia de um sistema, A, em um certo estado nas condições (T, P e V).

Pode-se também escrever a exergia em função da entalpia, da definição de entalpia tem-se:

$$h = u + PV \xrightarrow{\text{diferenciando}} dh = du + P_0 dV + V_0 dP \quad (2.29)$$

Substituindo a Equação (2.29) na Equação (2.26), obtém-se:

$$dA = dh - T_0 dS - V_0 dP \quad (2.30)$$

Realizando-se a integração na Equação (2.30) como a feita na Equação (2.27), obtém-se:

$$A = (h - h_0) - T_0(S - S_0) + V_0(P - P_0) \quad (2.31)$$

A Equação (2.31) expressa o cálculo da exergia em função da entalpia específica.

Voltando para a Equação (2.26), pode-se relacionar o cálculo da exergia em função da energia total do sistema, ou seja, considerando os termos da energia cinética e da energia potencial, como mostra a Equação (2.32).

$$dA = dU - T_0 dS + P_0 dV + dE_K + dE_P \quad (2.32)$$

onde  $dE = dU + dE_K + dE_P$ , logo:

$$dA - P_0 dV = dE - T_0 dS \quad (2.33)$$

A Equação (2.33) é de fundamental importância para análises que envolve a 2ª lei da termodinâmica, pois através desta equação se pode relacionar a análise exérgica com a análise entrópica, o que será mostrado em seguida.

Realizando o procedimento de integração na Equação (2.33), encontra-se a expressão geral para o cálculo da exergia de um determinado sistema fechado, como mostra a Equação (2.9).

$$A = (E - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (2.34)$$

### **Aspectos da Exergia**

A exergia é uma medida do desvio do estado de um sistema quando comparado ao ambiente de referência. Consequentemente, é um atributo conjunto do sistema e do ambiente. O valor da exergia não pode ser negativo. Se o sistema estivesse em qualquer estado que não o estado morto, o sistema poderá modificar sua condição espontaneamente na direção do estado morto, essa tendência cessaria quando o estado morto fosse atingido. Nenhum trabalho deve ser feito para promover esta variação espontânea. Consequentemente, qualquer variação no estado de um sistema em direção ao estado morto deve ser realizada pelo menos zero trabalho sendo realizado, e assim o trabalho máximo (exergia) não pode ser negativo.

A exergia, assim como a entropia de um sistema, não se conserva, mas pode ser destruída pelas irreversibilidades. Até agora, vimos a exergia como o trabalho máximo possível de ser obtido de um sistema combinado, formado por um sistema propriamente dito junto com um ambiente, conforme esse sistema passa de um certo estado para o estado morto, durante a interação apenas com o ambiente. Alternativamente, a exergia pode ser, também, compreendida como o trabalho mínimo necessário para levar o sistema do estado morto para um determinado estado.

### **Balanco de Exergia para um Sistema Fechado**

Um sistema em um dado estado pode atingir um novo estado através de interações de trabalho e calor com sua vizinhança. Pode-se inferir que transferências de exergia ao longo das fronteiras de um sistema acompanham as interações térmica e de trabalho. Assim, a variação de exergia de um sistema durante um processo, não é necessariamente igual à transferência líquida de exergia, já que a exergia pode ser destruída se irreversibilidades estiverem presentes no sistema durante o processo.

O balanço de exergia para um sistema fechado é desenvolvido combinando-se os balanços de energia e entropia aplicado ao sistema.

O balanço energético para um sistema fechado é representado pela Equação (2.35) e o balanço entrópico é representado pela equação (2.36).

---

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 \delta q - W \quad (2.35)$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T} + \sigma \quad (2.36)$$

Como primeiro passo na dedução do balanço de exergia para um sistema fechado, multiplica-se o balanço de entropia Equação (2.36), pela temperatura de referência  $T_0$  e subtrai-se a expressão resultado, Equação (2.37), da Equação (2.35).

$$T_0(S_2 - S_1) = T_0 \int_1^2 \frac{\delta q}{T} - T_0 \sigma \quad (2.37)$$

Subtraindo a Equação (2.37) da Equação (2.35), tem-se:

$$(E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta q - W - T_0 \sigma \quad (2.38)$$

Utilizando-se a Equação (2.33), pode-se integra-la e reorganizar para obter a seguinte equação:

$$(A_2 - A_1) - P_0(V_2 - V_1) = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) \quad (2.39)$$

Substituindo a Equação (2.39) na Equação (2.38) e reorganizando, obtém-se a expressão para o cálculo da exergia de um sistema fechado, onde ocorre transferência de calor e trabalho.

$$(A_2 - A_1) = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta q - [W - P_0(V_1 - V_2)] - T_0 \sigma \quad (2.40)$$

A Equação (2.40) foi obtida de deduções que envolvem os balanços de energia e entropia, ela não é um resultado independente, mas pode ser usada no lugar do balanço de entropia como uma expressão para a segunda lei da termodinâmica.

Observa-se que a Equação (2.40), apresenta um caso particular do balanço de exergia, sendo assim, necessita-se de um desenvolvimento mais geral, como mostra a seção abaixo.

### Balanço de Exergia Geral

Da mesma forma que os balanços de massa, energia e entropia, o balanço de exergia pode ser expresso sob várias formas que podem ser mais convenientes para determinados tipos de análises.

Para o desenvolvimento do balanço geral de exergia, supõe-se um sistema no qual existe entrada e saída de massa e este varie no tempo como mostra a figura 2.4.

Fonte: própria.

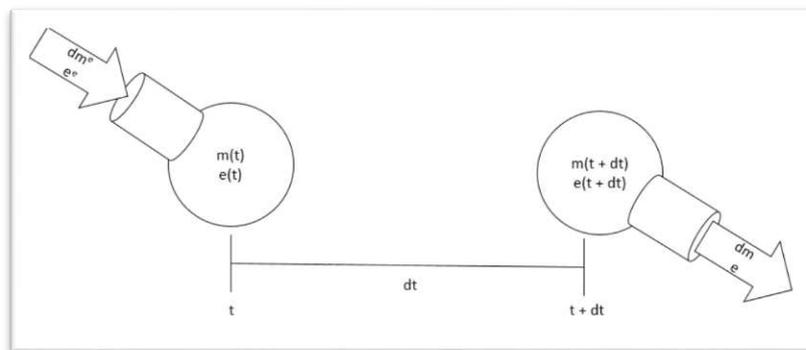


Figura 2.4 - Volume de controle para determinação do balanço geral de exergia.

A energia no tempo,  $t$ , é igual a soma da energia de fluxo ( $e^e \cdot dm^e$ ), mais a energia do volume de controle [ $e(t)$ ], isto é:

$$e(t) = e(t) + e^e \cdot dm^e \quad (2.41)$$

De maneira análoga, pode-se escrever:

$$e(t + dt) = e(t + dt) + e \cdot dm \quad (2.42)$$

Aplicando o princípio da conservação da energia (1ª lei da termodinâmica), obtém-se:

$$e(t + dt) - e(t) = \delta Q - \delta W \quad (2.43)$$

Substituindo as Equações (2.41) e (2.42) na Equação (2.43), obtém-se:

$$e(t + dt) - e(t) = e^e \cdot dm^e - e \cdot dm + \delta Q - \delta W \quad (2.44)$$

O trabalho total representado na Equação (2.44), pode ser separado em trabalho do eixo ( $W_{vc}$ ) e trabalho de fluxo (P.V.dm). Assim, pode-se reescrever a Equação (2.44) da seguinte maneira.

$$e(t + dt) - e(t) = (e^e + P^e V^e) \cdot dm^e - (e + PV)dm + \delta Q - \delta W_{VC} \quad (2.45)$$

Dividindo a Equação (2.45) por dt, e fazendo o limite quando  $dt \rightarrow 0$ , obtém-se:

$$\frac{de}{dt} = (e^e + P^e V^e) \cdot \dot{m}^e - (e + PV)\dot{m} + \dot{Q} - \delta \dot{W}_{VC} \quad (2.46)$$

De uma maneira geral, escreve-se o balanço de energia como mostra a Equação (2.47).

$$\frac{de}{dt} = \sum_i (e^e + P^e V^e) \cdot \dot{m}^e - \sum_i (e + PV)\dot{m} + \sum_i \dot{Q} - \sum_i \dot{W}_{VC} \quad (2.47)$$

De maneira análoga ao que foi feito para o balanço de energia, pode-se desenvolver o balanço geral de entropia, e obter uma expressão matemática como mostrada na Equação (2.48).

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \sum_i s^e \dot{m}^e - \sum_i s \dot{m} + \dot{\sigma} \quad (2.48)$$

Utilizando-se das Equações (2.47) e (2.48), pode-se determinar a expressão geral do balanço de exergia. Para isso, inicialmente multiplica-se a Equação (2.48) por  $T_0$  e reescreve-a da seguinte maneira:

$$T_0 \frac{ds}{dt} = \sum_i \dot{Q}_i \frac{T_0}{T_i} + \dot{Q}_0 + \sum_i T_0 s^e \dot{m}^e - \sum_i T_0 s \dot{m} + T_0 \dot{\sigma} \quad (2.48)$$

Da Equação (2.47), pode-se evidenciar  $\dot{Q}_0$  como mostra a Equação (2.49).

$$\dot{Q}_0 = \frac{de}{dt} - \left[ \sum_i (e^e + P^e V^e) \cdot \dot{m}^e - \sum_i (e + PV) \dot{m} + \sum_i \dot{Q} - \sum_i \dot{W}_{VC} \right] \quad (2.49)$$

Substituindo a Equação (2.49) na equação (2.48), obtém-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{de}{dt} - T_0 \frac{ds}{dt} = & \sum_i (e^e + P^e V^e - T_0 s^e) \cdot \dot{m}^e - \sum_i (e + PV - T_0 s) \dot{m} \\ & + \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i - \sum_i \dot{W}_{VC} - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Substituindo a Equação (2.33), a qual foi deduzida anteriormente, na Equação (2.50), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} - P_0 \frac{dV}{dt} = & \sum_i (e^e + P^e V^e - T_0 s^e) \cdot \dot{m}^e - \sum_i (e + PV - T_0 s) \dot{m} \\ & + \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i - \sum_i \dot{W}_{VC} - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Em muitas aplicações na engenharia química as variações das energias cinéticas e potencial são desprezíveis em relação as variações da energia interna e da entalpia. Logo, tais termos são excluídos do cálculo, assim, a Equação (2.51) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & \sum_i (h^e - T_0 s^e) \cdot \dot{m}^e - \sum_i (h - T_0 s) \dot{m} + \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i \\ & - \left( \sum_i \dot{W}_{VC} - P_0 \frac{dV}{dt} \right) - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Para finalizar o cálculo do balanço de exergia total, observa-se que a exergia é calculada através da diferença entre o estado atual e o estado morto, assim:

$$\frac{d(A - A_0)}{dt} = \frac{dA}{dt} - \frac{\overset{=0}{dA_0}}{dt} \quad (2.53)$$

Logo,

$$\frac{dA_0}{dt} = \sum_i (h_0^e - T_0 s_0^e) \cdot \dot{m}^e - \sum_i (h_0 - T_0 s_0) \dot{m} \quad (2.54)$$

Subtraindo a Equação (2.54) da Equação (2.52), obtém-se o balanço geral de exergia para um volume de controle, como mostra a Equação (2.55).

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i - \left( \sum_i \dot{W}_{VC} - P_0 \frac{dV}{dt} \right) + \sum_i [(h^e - h_0^e) - T_0 (s^e - s_0^e)] \cdot \dot{m}^e \\ & - \sum_i [(h - h_0) - T_0 (s - s_0)] \dot{m} - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.55)$$

A variação de exergia ( $dA/dt - dA_0/dt$ ), expressa no lado esquerdo da Equação (2.55), pode ser avaliada para estados finais especificados, ou seja, representa uma variação de estados. No entanto, os termos no lado direito da Equação (2.55) dependem explicitamente da natureza do processo, e não podem ser determinadas pelo conhecimento dos estados finais. Cada termo que apresenta entre parênteses no lado direito da Equação (2.55) tem uma denominação específica da exergia, isto é, calcula a exergia de um determinado local específico do volume de controle. As Equações (2.56) à (2.59) mostram a determinação específica de cada parcela.

$$[\textit{Transferência de Exergia Associado ao calor}] = \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i \quad (2.56)$$

Pode-se interpretar a magnitude de uma transferência de exergia [Equação (2.56)] que se associa à transferência de calor como o trabalho que poderia ser desenvolvido pela transferência de calor a um ciclo de potência reversível operando entre as fontes  $T_i$  e  $T_0$ .

$$[\textit{Transferência de Exergia Associado ao Trabalho}] = - \left( \sum_i \dot{W}_{VC} - P_0 \frac{dV}{dt} \right) \quad (2.57)$$

Embora o sistema não esteja necessariamente interagindo com o ambiente de referência, pode-se interpretar a magnitude da transferência de exergia associada ao trabalho [Equação (2.57)] como o trabalho máximo que poderia ser obtido se o sistema e o ambiente estivessem interagindo.

$$\begin{aligned} & [\textit{Transferência de Exergia Associado ao fluxo de massa}] \\ & = - \sum_i \left[ (h^e - h_0^e) - T_0(s^e - s_0^e) + \frac{u^2}{2} + gz \right] \cdot \dot{m}^e \end{aligned} \quad (2.58)$$

Quando a massa escoar ao longo das fronteiras de um volume de controle, existe uma transferência de energia associada a este fluxo. Da mesma forma, quando a massa entra ou sai de um volume de controle, existe um fluxo de exergia associado a este acontecimento [Equação (2.58)]. Pode-se interpretar a exergia de fluxo, como o trabalho de fluxo que acontece em regiões onde a massa entra e sai do volume de controle.

$$\left[ \textit{Destruição da exergia devido às irreversibilidades no interior do sistema} \right] = T_0 \dot{\sigma} \quad (2.59)$$

De acordo com a 2ª lei da termodinâmica,  $\dot{\sigma} \geq 0$ , ou seja, o valor da destruição de exergia devido às irreversibilidades do processo não pode ser negativa, pois geração de entropia

não é uma propriedade. Em contraste, a exergia é uma propriedade, e como as outras propriedades, a variação de exergia de um sistema pode ser positiva, negativa ou nula.

## 2.5 Análise Entrópica de um Sistema Reativo

Supõe-se um reator CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) como mostra a Figura 2.5, onde ocorra uma reação genérica exotérmica dada pela Equação (2.60), em que o reagente e o produto são representados por A e B, respectivamente, e  $\dot{Q}$  representa o calor removido pelo sistema de resfriamento.



A metodologia para a análise entrópica é obtida através da realização dos balanços de massa, de entalpia e de entropia do sistema, juntamente com os dados cinéticos do processo.

Fonte: Bispo H. S. J., 2014.

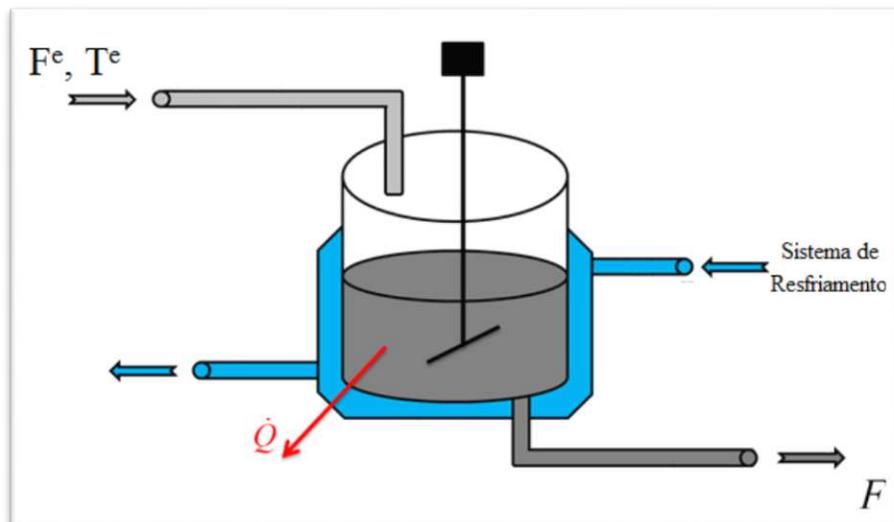


Figura 2.5 - Configuração do CSTR genérico.

Considerando o sistema reativo apresentado pela Figura 2.5, onde estão presentes as vazões volumétricas de entrada e de saída, bem como os dados sobre a cinética da reação do processo, o seguinte balanço de massa global pode ser escrito, Equação (2.61).

$$[Acúmulo] = [Entra] - [Saí] \quad (2.61)$$

Escrevendo a Equação (2.61) em variáveis físicas, tem-se:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}^e - \dot{m} \quad (2.62)$$

Da definição de massa específica, tem-se:

$$\rho = \frac{M}{V} \therefore M = \rho \cdot V \quad [=] \quad Kg \quad (2.63)$$

Dividindo-se ambos os lados da Equação (2.63) pelo tempo, obtém-se:

$$\dot{m} = \rho \cdot F \quad [=] \quad kg \cdot s^{-1} \quad (2.64)$$

Substituindo as Equações (2.63) e (2.64) na Equação (2.62), tem-se:

$$\frac{d(\rho \cdot V)}{dt} = \rho^e \cdot F^e - \rho \cdot F \quad (2.65)$$

Considerando-se que a densidade é constante em toda mistura reacional, isto é,  $\rho^e = \rho$ , obtém-se:

$$\frac{dV}{dt} = F^e - F \quad (2.66)$$

A Equação (2.66) expressa a variação de volume do reator, por exemplo, em estado estacionário ( $dV/dt = 0$ ), a vazão volumétrica de saída é igual a de entrada.

De maneira análoga, os seguintes balanços podem ser escritos para o reagente, Equação (2.67), e para o produto Equação (2.68).

$$\frac{dn_A}{dt} = F^e C_A^e - F C_A - rV \quad (2.67)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -F C_B - rV \quad (2.68)$$

onde  $n$ ,  $F$ ,  $C$ ,  $V$  e  $r$ , representam o número de mols, a vazão volumétrica, a concentração, o volume e a taxa de reação química. O subscrito (e) indica a alimentação no reator, e os subscritos (A) e (B) representam o reagente e o produto, respectivamente.

Considerando que a taxa de reação química é de primeira ordem, pode ser expressão como mostra a Equação (2.69).

$$r = k_0 e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} C_A \quad (2.69)$$

Onde os termos  $k_0$ ,  $E_A$ ,  $R$  e  $T$  representam o fator pré-exponencial de Arrhenius, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura do reator.

O balanço de energia total do sistema reativo representado pela Figura 2.5, pode ser representado por

$$E = U + E_k + E_p \quad (2.70)$$

onde  $U$ ,  $E_c$  e  $E_p$  representam, respectivamente, a energia interna, energia cinética e energia potencial para o sistema reativo sob análise. Uma vez que o reator não produz ou acumula energia cinética, logo a Equação (2.70), resultará, em:

$$E = U + E_p \quad (2.71)$$

A energia potencial do sistema,  $E_p$ , é igual a:

$$E_p = mgh \quad (2.72)$$

o produto entre a massa do sistema e a aceleração da gravidade,  $mg$ , é denominada força peso da massa reacional. Sendo assim, multiplicando e dividindo a Equação (2.72) pela área da base do reator, e sabendo que a força aplicada pela área equivale a pressão exercida, logo:

$$E_p = PV \quad (2.73)$$

Substituindo a Equação (2.73) na Equação (2.71), tem-se:

$$E = U + PV \quad (2.74)$$

E, sabendo-se que entalpia (H) é dada por:

$$H = U + PV \quad (2.75)$$

Pode-se então concluir que para o sistema em consideração a energia total do sistema é equivalente a entalpia, Equação (2.75), sendo assim, pode-se afirmar que em sistemas líquidos a variação da energia total do sistema,  $dE$ , pode ser considerada igual à variação da entalpia,  $dH$ . Logo, a seguinte afirmação pode ser feita (STEPHANOPOULOS, 1984):

$$dE = dH \quad (2.76)$$

Sendo assim, o balanço de entalpia para o sistema reativo pode ser dado por:

$$\frac{dH}{dt} = F^e \rho^e h_{(T^e)}^e - F \rho h_{(T)} - \dot{Q} \quad (2.77)$$

onde  $\rho$ ,  $h$  e  $\dot{Q}$  representam a massa específica, a entalpia específica e a taxa de calor transferido, sendo esta última dada por:

$$\dot{Q} = UA(T - T_C) \quad (2.78)$$

sendo U, A e  $T_C$ , respectivamente, o coeficiente global de transferência de calor, a área de troca térmica do sistema de resfriamento e a temperatura do refrigerante.

Uma vez que a entalpia é função da temperatura (T) e do número de moles (n) que compõem o sistema reativo  $H(T, n_A, n_B)$ , e aplicando-se o conceito de diferencial total, a seguinte equação pode ser obtida:

$$\frac{dH(T, n_A, n_B)}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{\partial n_B}{\partial t} \quad (2.79)$$

Substituindo a Equação (2.79) na Equação (2.77), têm-se:

$$\frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{\partial n_B}{\partial t} = F^e \rho^e h_{(T^e)}^e - F \rho h_{(T)} - \dot{Q} \quad (2.80)$$

Sabe-se que,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \rho V C_P \quad (2.81)$$

Utilizando a Equação (2.81) e considerando-se o  $C_P$ , constante, tem-se então:

$$\rho V C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{\partial n_B}{\partial t} = F^e \rho^e h_{(T^e)}^e - F \rho h_{(T)} - \dot{Q} \quad (2.82)$$

Deve-se determinar a entalpia específica da corrente de entrada em função da temperatura do reator, T, como mostra a Equação (2.83).

$$h_{(T^e)}^e = h_{(T)}^e - C_P(T - T^e) \quad (2.83)$$

Substituindo a Equação (2.83) na Equação (2.82), têm-se:

$$\rho V C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{\partial n_B}{\partial t} = F^e \rho^e h_{(T)}^e - F \rho h_{(T)} - F^e \rho^e C_P (T - T^e) - \dot{Q} \quad (2.84)$$

Necessita-se determinar quem são as entalpias das correntes ( $h_{(T)}^e$ ) e ( $h_{(T)}$ ), em termos molares. Partindo do teorema de Euler, Equação (2.84), conhecido também como relações de soma das propriedades molares e parciais molares. Pode-se expressar a entalpia molar da corrente de entrada como mostra a Equação (2.86).

$$m = \sum_i X_i \bar{M}_i \quad (2.85)$$

Assim,

$$h_{(T)}^e = X_A \bar{H}_A \quad (2.86)$$

Multiplicando-se ambos os lados da Equação (2.86) por n, obtêm-se a entalpia da corrente,

$$\underbrace{n \cdot h_{(T)}^e}_{H_{(T)}^e} = \underbrace{n X_A}_{n_A} \bar{H}_A \quad (2.87)$$

Dividindo ambos os lados da Equação (2.87) pelo volume do sistema, têm-se:

$$\frac{1}{V} H_{(T)}^e = \underbrace{\frac{n_A}{V}}_{c_A} \bar{H}_A \quad (2.88)$$

Multiplicando e dividindo o lado esquerdo da equação pela massa do sistema, têm-se:

$$\frac{m}{V} \frac{H_{(T)}^e}{\rho h_{(T)}^e} = C_A \bar{H}_A \quad (2.89)$$

Multiplicando a Equação (2.89) pela vazão volumétrica de entrada, têm-se:

$$F^e \rho^e h_{(T)}^e = F^e C_A \bar{H}_A \quad (2.90)$$

De maneira análoga, pode-se escrever a seguinte expressão para a corrente de saída:

$$F \rho h_{(T)} = F(C_A \bar{H}_A + C_B \bar{H}_B) \quad (2.91)$$

Substituindo as Equações (2.91) e (2.92) na Equação (2.84), obtém-se:

$$\begin{aligned} \rho V C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{\partial n_A}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{\partial n_B}{\partial t} \\ = F^e C_A \bar{H}_A - F(C_A \bar{H}_A + C_B \bar{H}_B) - F^e \rho^e C_P (T - T^e) - \dot{Q} \end{aligned} \quad (2.92)$$

A propriedade parcial molar  $\bar{M}_i$ , é definida como mostra a Equação (2.93).

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial M_i}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.93)$$

Portanto, substituindo as Equações (2.67) e (2.68) na Equação (2.92), e utilizando-se da definição de propriedade parcial molar, têm-se:

$$\rho V C_P \frac{\partial T}{\partial t} + rV(\bar{H}_B - \bar{H}_A) = -F^e \rho^e C_P (T - T^e) - \dot{Q} \quad (2.94)$$

Visto que a entalpia da reação é dada por:

$$\Delta\bar{H}_r = \sum_{i=1}^n v_i \bar{H}_i \quad (2.95)$$

onde  $v_i$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $i$  na equação balanceada, positivo para produto e negativo para reagente.

Então, a seguinte equação, representa o comportamento dinâmico da temperatura no sistema reativo, Figura 2.5, é obtida por:

$$\rho V C_P \frac{\partial T}{\partial t} = -F^e \rho^e C_P (T - T^e) - \dot{Q} + (-\Delta\bar{H}_R) r V \quad (2.96)$$

Nos resta agora desenvolver o balanço de entropia para fechar a análise entrópica de um sistema reativo. Uma vez que, o balanço de entropia para o sistema reativo pode ser expresso por:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s_{(T^e)}^e - F \rho s_{(T)} + \dot{\sigma} \quad (2.97)$$

Dado que a entropia é função da temperatura ( $T$ ) e do número de mols ( $n$ ) de cada componente da reação (ou seja,  $S(T, n_A, n_B)$ ), a aplicação do conceito de diferencial total resulta na relação mostrada abaixo:

$$S(T, n_A, n_B) \Rightarrow \frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (2.98)$$

Substituindo a Equação (2.98) na Equação (2.97), obtêm-se:

$$\frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} + F^e \rho^e s_{(T^e)}^e - F \rho s_{(T)} + \dot{\sigma} \quad (2.97)$$

De maneira análoga ao que foi feito para a determinação da entalpia da corrente, pode-se fazer para a entropia da corrente. Primeiramente, determina-se a entropia da corrente de entrada na temperatura  $T$  do reator, idêntico ao que foi feito pela Equação (2.83).

$$s_{(T^e)}^e = s_{(T)}^e - C_P \ln \frac{T}{T^e} \quad (2.98)$$

E, de maneira análoga ao que foi desenvolvido pelas Equações (2.85) à (2.91), onde foi relacionado a entalpia específica com a entalpia parcial molar, tem-se:

$$F^e \rho^e s_{(T)}^e = F^e C_A^e \bar{S}_A \quad (2.99)$$

$$F \rho s_{(T)} = F(C_A \bar{S}_A + C_B \bar{S}_B) \quad (2.100)$$

Substituindo as Equações (2.98), (2.99) e (2.100) na Equação (2.97), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial S}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} \\ = -\frac{\dot{Q}}{T} - F^e \rho^e C_P \ln \frac{T}{T^e} + F^e C_A^e \bar{S}_A - F(C_A \bar{S}_A + C_B \bar{S}_B) + \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.101)$$

Substituindo os balanços molares por componente, Equações (2.67) e (2.68), no lado direito da Equação (2.101), e utilizando a definição de propriedade parcial molar mostrado pela Equação (2.93), obtêm-se:

$$\frac{\partial S}{\partial T} \frac{dT}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} - F^e \rho^e C_P \ln \frac{T}{T^e} + (\Delta \tilde{S}_r) + \dot{\sigma} \quad (2.102)$$

Dado que:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\rho V C_P}{T} \quad (2.102)$$

Logo,

$$\frac{\rho V C_P}{T} \frac{dT}{dt} = -\frac{\dot{Q}}{T} - F^e \rho^e C_P \ln \frac{T}{T^e} + (\Delta \tilde{S}_r) rV + \dot{\sigma} \quad (2.103)$$

Do balanço de energia, Equação (2.96), pode-se substituir a expressão  $dT/dt$  na Equação (2.103), resultado em um modelo que descreve a taxa de produção de entropia para o sistema reativo genético representado pela Figura 1, como mostra a Equação (2.104).

$$\dot{\sigma} = -F^e \rho^e C_P \left[ \left( \frac{T - T^e}{T} \right) + \ln \frac{T}{T^e} \right] + \left( -\frac{\Delta \tilde{G}_r}{T} \right) rV \quad (2.103)$$

Utilizando-se da Equação (2.103), a análise entrópica do sistema reativo pode ser realizada ao minimizar a taxa de produção de entropia do sistema, como realizado por Manzi e Bispo (2009).

## 2.6 Análise Exergética de um Sistema Reativo

Tradicionalmente, a análise exergética de um processo químico é aplicada com o objetivo de detectar a perdas de exergia, ou seja, a partir das equações são realizadas abordagens do problema, no qual o principal objetivo é mapear onde ocorre a perdas devido a irreversibilidades do sistema, e através da análise crítica do engenheiro, será proposto uma nova configuração (ou uma otimização da mesma), para o sistema em estudo com o objetivo de minimizar essas perdas exergéticas, (KOTAS T. J., 1995).

Entretanto, nesta abordagem da análise exergética de um sistema reativo que será mostrada logo abaixo, o principal objetivo é mostra que, a partir do balanço de exergia geral para um sistema reativo, é possível realizar uma minimização da taxa de geração de exergia análogo ao que foi desenvolvido anteriormente na análise entrópica, provando assim, que dentre diferentes conceitos há uma convergência para um mesmo ponto chave, que neste caso é a taxa de geração de entropia do sistema.

Inicialmente, aplica-se o balanço de exergia global, Equação (2.55) para o sistema representado pela Figura 2.5, ou seja, um reator CSTR no qual ocorre uma reação genérica exotérmica, onde o reagente e o produto são representados por A e B, respectivamente, e  $\dot{Q}$  é o calor removido pelo sistema de resfriamento, assim:

$$\frac{dA}{dt} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} + F^e \rho^e A_{(T^e)}^e - F \rho A_{(T)} - T_0 \dot{\sigma} \quad (2.104)$$

A exergia, assim como a entalpia e a entropia é função da temperatura (T) e do número de moles (n) que compõem o sistema reativo,  $A(T, n_A, n_B)$ , assim, aplicando-se o conceito de diferencial total, a seguinte equação pode ser obtida:

$$A(T, n_A, n_B) \Rightarrow \frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (2.105)$$

Substituindo a Equação (2.105) na Equação (2.104), obtém-se:

$$\frac{\partial A}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} + F^e \rho^e A_{(T^e)}^e - F \rho A_{(T)} - T_0 \dot{\sigma} \quad (2.104)$$

Como realizado nas etapas anteriores para a entalpia e entropia, necessita-se determinar a exergia da corrente de entrada para a temperatura T. Através das equações de Maxwell, determinou-se que a exergia varia em função da temperatura e da pressão como mostra a Equação (2.105).

$$\frac{dA(T, P)}{dt} = C_P \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT - \left[ (T - T_0) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] dP \quad (2.105)$$

Para um processo a pressão constante (i.e.,  $P = \text{const.}$ ), a exergia avaliada na temperatura de entrada pode ser escrita em função da temperatura de operação do reator,  $T$ , como mostra a Equação (2.106).

$$A_{(T^e)}^e = A_{(T)} - C_P \left[ (T - T_0) - T_0 \ln \left( \frac{T}{T^e} \right) \right] \quad (2.106)$$

Substituindo a Equação (2.106) na Equação (2.104), tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} \\ = \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \dot{Q} + F^e \rho^e A_{(T)} - F^e \rho^e C_P \left[ (T - T_0) - T_0 \ln \left( \frac{T}{T^e} \right) \right] \\ - F \rho A_{(T)} - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.107)$$

E, de maneira análoga ao que foi desenvolvido pelas Equações (2.85) à (2.91), onde foi relacionado a entalpia específica com a entalpia parcial molar, para a exergia, obtêm-se:

$$F^e \rho^e A_{(T)}^e = F^e C_A^e \bar{A}_A \quad (2.108)$$

$$F \rho A_{(T)} = F (C_A \bar{A}_A + C_B \bar{A}_B) \quad (2.109)$$

Substituindo as Equações (2.108) e (2.109) na Equação (2.107), têm-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial A}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt} \\ = \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \dot{Q} + F^e C_A^e \bar{A}_A - F^e \rho^e C_P \left[ (T - T_0) - T_0 \ln \left( \frac{T}{T^e} \right) \right] \\ - F (C_A \bar{A}_A + C_B \bar{A}_B) - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.110)$$

Substituindo os balanços molares por componente, Equações (2.67) e (2.68), no lado direito da Equação (2.110), e utilizando a definição de propriedade parcial molar mostrado pela Equação (2.93), obtêm-se:

$$\frac{\partial A}{\partial T} \frac{dT}{dt} = -F^e \rho^e C_p \left[ (T - T_0) - T_0 \ln \left( \frac{T}{T^e} \right) \right] + (-\Delta \tilde{A}_r) rV + \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \dot{Q} - T_0 \dot{\sigma} \quad (2.111)$$

Sabendo-se que,

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = C_p \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (2.112)$$

Substituindo a Equação (2.112) na Equação (2.111), têm-se:

$$\begin{aligned} C_p \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \frac{dT}{dt} \\ = -F^e \rho^e C_p \left[ (T - T_0) - T_0 \ln \left( \frac{T}{T^e} \right) \right] + (-\Delta \tilde{A}_r) rV + \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \dot{Q} \\ - T_0 \dot{\sigma} \end{aligned} \quad (2.113)$$

Do balanço de energia, Equação (2.96), pode-se substituir a expressão  $dT/dt$  na Equação (2.113), resultando em um modelo que descreve a taxa de produção de entropia para o sistema reativo genérico, representado pela Figura 1, como mostra a Equação (2.114).

$$\dot{\sigma} = -F^e \rho^e C_p \left[ \ln \frac{T}{T^e} + \left( \frac{T - T^e}{T} \right) \right] + \left( \frac{\Delta \tilde{H}_r}{T_0} - \frac{\Delta \tilde{H}_r}{T} - \frac{\Delta \tilde{A}_r}{T_0} \right) rV \quad (2.114)$$

Viu-se anteriormente, que a relação da exergia com a entalpia é dada como mostra a Equação (2.31).

$$A = (h - h_0) - T_0(S - S_0) + V_0(P - P_0) \quad (2.31)$$

Para um processo a pressão constante, pode-se relacionar a exergia de reação com a entalpia de reação e entropia de reação da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta\tilde{A}_r}{T_0} = \frac{\Delta\tilde{H}_r}{T_0} - \Delta\tilde{S}_r \quad (2.115)$$

Substituindo a Equação (2.115) na Equação (2.114), obtêm-se:

$$\dot{\sigma} = -F^e \rho^e C_p \left[ \ln \frac{T}{T^e} + \left( \frac{T - T^e}{T} \right) \right] + \left( \frac{\Delta\tilde{H}_r}{T} - \Delta\tilde{S}_r \right) rV \quad (2.116)$$

Sabe-se que,

$$\frac{\Delta\tilde{G}_r}{T} = \frac{\Delta\tilde{H}_r}{T} - \Delta\tilde{S}_r \quad (2.117)$$

Portanto, pode-se reescrever a Equação (2.116), da seguinte maneira:

$$\dot{\sigma} = -F^e \rho^e C_p \left[ \ln \frac{T}{T^e} + \left( \frac{T - T^e}{T} \right) \right] + \left( \frac{\Delta\tilde{G}_r}{T} \right) rV \quad (2.118)$$

Observa-se que a Equação (2.118) é idêntica a Equação (2.103). Portanto, ao aplicar o balanço exergético em um sistema reacional, chega-se ao mesmo resultado da aplicação do balanço entrópico.

As análises 2.5 e 2.6 insiste em determinar uma equação para a taxa de geração de entropia para um sistema reacional aplicando duas metodologias diferentes. Estes procedimentos foram realizados, pois, de um modo geral, pode-se afirmar que existe uma equivalência entre a taxa de mínima geração de entropia e a taxa de conversão máxima em um sistema reativo. Tal equivalência pode ser alcançada quando os pontos operacionais ótimos globais são determinados levando-se em consideração a segunda lei da termodinâmica na estrutura de análise e otimização do processo.

## 2.7 Relacionando Entropia com Desordem

Suponhamos um sistema isolado, dividido em duas seções com volumes iguais. Em uma das seções há um número  $N_A$  de moléculas de um gás ideal, e no outro não há moléculas, como mostra a Figura 2.6.

Fonte: própria.

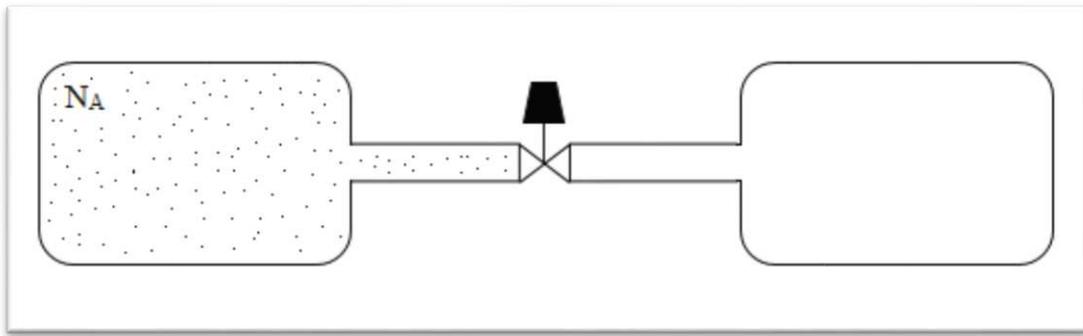


Figura 2.6 – Reservatórios separados por uma válvula, configuração para análise de entropia.

Quando a válvula é aberta, as moléculas rapidamente se distribuem uniformemente no volume total do sistema, e o gás realiza um processo de expansão adiabática, onde não ocorre a realização de trabalho. Assim, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, tem-se:

$$dU = \delta q + \delta W \Rightarrow dU = 0 \quad (2.119)$$

Como a variação de energia interna é nula, logo, para um gás ideal não há variação de temperatura no processo. Pois, a variação de energia interna de um gás ideal é função somente da temperatura ( $dU^{GÁS\ IDEAL} = C_p dT$ ), sendo esta nula, conseqüentemente, a temperatura será constante.

Entretanto, o volume do gás é dobrado, e a variação de entropia pode ser calculada, como mostra a Equação (2.120).

$$\int dS^{GÁS IDEAL} = \overbrace{\frac{C_V}{T}}^{=0} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V} dV \Rightarrow \Delta S^{GÁS IDEAL} = N_A R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.120)$$

Como o volume do gás é dobrado, ( $V_2 = 2.V_1$ ), têm-se:

$$\Delta S^{GÁS IDEAL} = R \ln 2 > 0 \quad (2.121)$$

Como esta é a variação de entropia total do sistema, o processo é claramente irreversível.

No instante em que a válvula é aberta, as moléculas ocupam somente metade do volume disponível. Nesse estado inicial, as moléculas não estão aleatoriamente distribuídas no volume total para o qual elas têm acesso, mas estão concentrados exatamente na metade do volume total. Nesse sentido, elas estão mais ordenadas do que no estado final. Dessa forma, o estado final pode ser visto como um estado mais desordenando do que estado inicial.

Generalizando, a partir desse exemplo, chega-se à conclusão de que aumentar a desordem do sistema, corresponde a um aumento da entropia.

O meio tradicional para expressar desordem de uma forma quantitativa foi desenvolvida por L. Boltzmann e J. W. Gibbs através da grandeza  $\Omega$ , definida como o número de diferentes formas na quais as partículas microscópicas podem estar distribuídas entre os “estados” a elas acessíveis e que é dada pela fórmula geral como mostra a Equação (2.122), (Smith et. al. 2000).

$$\Omega = \frac{N!}{(N_1!)(N_2!)(N_3!) \dots} \quad (2.122)$$

onde  $N$  é o número total de partículas, e  $N_1, N_2, N_3, \dots$ , etc., representam os números de partículas nos “estados” 1, 2, 3, ..., etc.

O termo “estado” significa a condição das partículas microscópicas, e o sinais de exclamação distingue essa ideia de estado do significado usual na termodinâmica, como utilizado em um sistema macroscópico.

Voltando ao nosso exemplo, Figura 2.6, há somente dois “estados”, representando a localização em uma metade ou na outra. O número total de partículas é  $N_A$  moléculas, e inicialmente, elas estão todas em um único “estado”, assim:

$$\Omega_1 = \frac{N_A!}{(N_A!)(0!)} = 1 \quad (2.123)$$

Esse resultado confirma que, inicialmente, as moléculas podem ser distribuídas entre os dois “estados” acessíveis de uma única forma. Elas estão todas em um dado “estado”. Todas em somente uma metade do vaso. Para uma condição final admite-se que a distribuição das moléculas entre os vasos é uniforme, isto é,  $N_1 = N_2 = N_A/2$ .

$$\Omega_2 = \frac{N_A!}{(N_1!)(N_2!)} = \frac{N_A!}{\left(\frac{N_A}{2}\right)! \left(\frac{N_A}{2}\right)!} \therefore \Omega = \frac{N_A!}{\left[\left(\frac{N_A}{2}\right)!\right]^2} \quad (2.124)$$

Esta expressão fornece um número muito grande para  $\Omega_2$ , indicando que as moléculas podem ser uniformemente distribuídas entre dois “estados” de diversas formas diferentes. Muitos outros valores para  $\Omega_2$  são possíveis, cada um deles está associado a uma distribuição específica não-uniforme das moléculas entre as duas metades do vaso. A razão entre um valor particular de  $\Omega_2$  e a soma de todos os valores possíveis é a probabilidade dessa distribuição particular.

A conexão estabelecida por Boltzmann entre a entropia  $S$  e  $\Omega$  é dada pela Equação (2.125).

$$S = k \ln \Omega \quad (2.125)$$

A constante de Boltzmann  $k$  é igual a  $R/N_A$ . A diferença de entropia entre os estados 1 e 2, é:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{N_A!}{\left[\left(\frac{N_A}{2}\right)!\right]^2} = k \left[ \ln N_A! - 2 \ln \left(\frac{N_A}{2}\right)! \right] \quad (2.126)$$

Como  $N_A$  é muito grande, podemos utilizar a fórmula de *Stirling* para logaritmos de fatoriais de números grandes:

$$\ln X! = X \ln X - X \quad (2.127)$$

Logo,

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= k \left[ N_A \ln N_A - N_A - 2 \left( \frac{N_A}{2} \ln \frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2} \right) \right] \\ &= k N_A \ln 2 = R \ln 2 \end{aligned} \quad (2.128)$$

Esse valor para a variação de entropia do processo de expansão é o mesmo daquele fornecido pela fórmula da termodinâmica clássica, Equação (2.120), para gases ideais.

Assim, uma mudança de estado em tal sistema, como um todo, significa uma mudança muito complicada no arranjo de todas essas partes, a qual inclui uma certa energia necessária para essa transformação, além de ocorrer alguma dissipação de energia na forma de calor, devido a colisões perfeitamente estáticas e atrito entre as partes. Essa energia dissipada não pode ser recuperada e, portanto, não é possível trazer o sistema de volta à configuração inicial sem que o meio envolvente reponha essa energia. Dessa forma, a irreversibilidade está associada a complexidade do sistema. Conforme Boltzmann demonstrou através da Equação (2.125), onde a entropia do sistema,  $S$ , cresce à medida que cresce o número de arranjos possíveis para os elementos do sistema  $\Omega$ . Quanto mais arranjos possíveis para os elementos do sistema, menor é a probabilidade de o sistema retornar espontaneamente ao estado inicial, (Smith et al. 2000).

Desta forma, como há menos maneiras de ter o sistema “ordenado” e muito mais maneiras de tê-lo desordenado, a entropia de um sistema num estado ordenado é menor do que a de um sistema desordenado. Esta é a ideia que está por trás do conceito de que entropia é uma medida da “desordem” do sistema.

## 2.8 Relação entre a Distribuição Uniformidade e a Máxima Entropia

Antes de relacionar a distribuição uniformidade com a entropia, devemos, em primeiro lugar, definir e caracterizar o conceito de entropia, que, em termos matemáticos ou probabilísticos deve ser desconhecido para alguns. Cavalcante (2004) não só definiu e caracterizou este conceito com muita clareza como também teve intenções de transmitir o conhecimento das distribuições de máxima entropia.

### Definição de Entropia - Estatística

Seja  $X$  uma variável aleatória multidimensional, contínua, real e centrada (com média nula) com função de distribuição de probabilidade (f.d.p)  $f_x(x)$ . Define-se como entropia a quantidade

$$\begin{aligned} H(x) &= -E\{\ln f_x(x)\} \\ &= -\int_{-\infty}^{\infty} f_x(x) \ln[f_x(x)] dx \end{aligned} \quad (2.129)$$

A entropia em termos estatísticos é definida como o negativo da esperança da distribuição de probabilidade de uma variável aleatória  $X$ . Em termos não-analíticos, podemos definir a entropia como a “perda de informação” de uma determinada distribuição de probabilidade (Gomes G. R. S., 2013).

### Distribuições de Máxima Entropia

Para um estudo mais aprofundado do que é a entropia, é de grande interesse tentar descobrir as distribuições que maximizam esta quantidade. Para tal, é necessário resolver o seguinte problema:

---

Maximizar  $H(x)$  sobre todas as distribuições  $f_x(x)$  que satisfazem as seguintes condições:

1.  $f_x(X) \geq 0$ , com a igualdade válida apenas fora do suporte  $S$  da variável;
2.  $\int_S f_x(s) dx = 1$ ;
3.  $\int_S f_x(s) dx f_i(x_i) = \kappa_i$ , para  $1 \leq i \leq k$ ;

em que  $\kappa_i$  é o momento centrado de  $i$ -ésima ordem e  $f_i(x)$  é uma função que faz  $f_x(x)$  respeitar a restrição.

O problema acima pode ser resolvido através dos multiplicadores de Lagrange. Logo, escreve-se o Lagrangiano:

$$J[f_x(x)] = - \int_S f_x(x) \ln[f_x(x)] dx + \beta_0 \left( \int_S f_x(x) dx \right) + \sum_{i=1}^k \beta_i \left[ \int_S f_x(x) f_i(x) dx - \kappa_i \right] \quad (2.130)$$

em que  $\beta_0, \dots, \beta_i$ , são os multiplicadores de Lagrange.

Derivando a Equação (2.130) em ordem à distribuição  $f_x(x)$ , obtém-se:

$$\frac{\partial J[f_x(x)]}{\partial f_x(x)} = - \ln[f_x(x)] - 1 + \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i f_i(x) \quad (2.131)$$

Posto isto, as distribuições que maximizam a Equação (2.131) dependem das restrições impostas. Consideremos o caso onde a restrição imposta apresenta suporte fixo.

**CASO:** Suporte fixo ( $S=[a,b]$ )

Neste caso não temos nenhuma restrição relativa aos momentos, pelo que os multiplicadores de ordem 1 a  $k$  vão todos tomar o valor 0. Assim, igualando a Equação (2.131) a zero, obtém-se:

$$-\ln[f_x(x)] - 1 + \beta_0 = 0 \therefore f_x(x) = e^{\beta_0 - 1} \quad (2.132)$$

e considerando a condição 2, tem-se:

$$\int_a^b e^{\beta_0 - 1} dx = 1 \therefore e^{\beta_0 - 1}(b - a) = 1 \therefore f_x(x) = \frac{1}{(b - a)} \quad (2.133)$$

Assim, pode-se concluir que, sob a restrição de um suporte fixo, a distribuição com máxima entropia é a **distribuição uniforme** (Gomes G. R. S., 2013).

## 2.9 Entropia de Gibbs

Quando a energia de Gibbs é representada como uma função de suas variáveis canônicas, ela assume o papel de função de geração, fornecendo os meios para o cálculo de todas as outras propriedades termodinâmicas através de operações matemáticas simples (diferenciação e álgebra elementar), e implicitamente representa uma informação completa sobre propriedades (Smith et al., 2000).

A atividade de um componente *i* em uma mistura é uma função termodinâmica que pode ser considerada como uma composição efetiva ou concentração efetiva, sendo resultante das interações entre as moléculas em uma mistura real.

O conceito de atividade foi introduzido por Lewis em 1913, partindo das variações da energia livre de Gibbs parcial molar resultante das variações na fugacidade do componente *i* na mistura, como mostra a Equação (2.134).

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (2.134)$$

A integração da Equação (2.134) desde o estado padrão do componente *i*, até o estado de mistura, na mesma T e P, é dada por:

$$\int_{G_i^\circ}^{\bar{G}_i} d\bar{G}_i = RT \int_{f_i^\circ}^{\hat{f}_i} d \ln \hat{f}_i \quad (2.135)$$

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$

A atividade do componente  $i$  em uma mistura real, é definida como sendo a razão entre a fugacidade do componente  $i$  na mistura sobre a fugacidade padrão, como mostra a Equação (2.136).

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (2.136)$$

Substituindo a Equação (2.136) na Equação (2.135), obtêm-se:

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \hat{a}_i \quad (2.137)$$

Podemos determinar a atividade de uma solução ideal, ao substituir a regra de Lewis/Randall (isto é,  $\hat{f}_i^{id} = f_i^\circ x_i$ ) na Equação (2.136).

$$\hat{a}_i^{id} = x_i \quad (2.138)$$

Portanto, como dito anteriormente, a atividade do componente  $i$  é a composição devido a não idealidade da solução.

Para a determinação da entropia de Gibbs, a definição de propriedade de mistura é de fundamental importância. Uma grandeza de mistura é definida como a diferença entre as grandezas das propriedades no estado real (M) e ideal (M<sup>o</sup>), na mesma temperatura e pressão, como mostra a Equação (2.139).

$$\Delta M = M - M^{id} \quad (2.139)$$

Da Equação de Euler (regra da adição), temos as seguintes relações:

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (2.140)$$

$$M^{id} = \sum_i x_i M_i^\circ \quad (2.141)$$

Substituindo as Equações (2.140 e 2.141) na Equação (2.139), obêm-se:

$$\Delta M = \sum_i x_i (\bar{M}_i - M_i^\circ) \quad (2.142)$$

Portanto, as propriedades termodinâmicas de mistura podem ser escritas como mostra as Equações (2.143) à (2.146).

$$\Delta G = \sum_i x_i (\bar{G}_i - G_i^\circ) \quad (2.143)$$

$$\Delta V = \sum_i x_i (\bar{V}_i - V_i^\circ) \quad (2.144)$$

$$\Delta S = \sum_i x_i (\bar{S}_i - S_i^\circ) \quad (2.145)$$

$$\Delta H = \sum_i x_i (\bar{H}_i - H_i^\circ) \quad (2.146)$$

A relação entre a energia livre de Gibbs de mistura com a atividade do componente  $i$ , é obtida substituindo a Equação (2.137) na Equação (2.143), como mostra a Equação (2.147).

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_i x_i \ln \hat{a}_i \quad (2.147)$$

A Equação (2.142), representa o cálculo da energia livre de Gibbs para uma mistura multicomponente real. Para determinar a entropia de Gibbs, precisamos determinar a dependência funcional entre a energia de Gibbs e a entropia.

A dependência funcional da energia livre de Gibbs Parcial molar do componente  $i$ , é dada como mostra a Equação (2.148).

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.148)$$

Realizando a diferenciação total da Equação (2.148), têm-se:

$$d\bar{G}_i = \left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} dT + \left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right]_{T, x_i} dP + \sum_{j=1}^{n-1} \left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x_j} \right]_{T, P, x_j} dx_j \quad (2.149)$$

Da Equação (2.149), podemos tirar a seguinte relação,

$$\left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} = \bar{S}_i \quad (2.150)$$

De maneira análoga, para a mistura ideal, têm-se:

$$\left[ \frac{\partial G_i^\circ}{\partial T} \right]_{P, x_i} = S_i^\circ \quad (2.151)$$

Substituindo as Equações (2.150) e (2.151), na Equação (2.145), têm-se:

$$\Delta S = \sum_i x_i \left( \left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} - \left[ \frac{\partial G_i^\circ}{\partial T} \right]_{P, x_i} \right) \quad (2.152)$$

Reorganizando,

$$\Delta S = \sum_i x_i \left( \left[ \frac{\partial(\bar{G}_i - G_i^\circ)}{\partial T} \right]_{P, x_i} \right) \quad (2.153)$$

Substituindo a Equação (2.137) na Equação (2.153), obtêm-se:

$$\Delta S = \sum_i x_i \left( \left[ \frac{\partial(RT \ln \hat{a}_i)}{\partial T} \right]_{P, x_i} \right) \quad (2.154)$$

Realizando a diferencial na Equação (2.154), obtêm-se:

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \ln \hat{a}_i - R \sum_i x_i \left( \frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (2.155)$$

Para uma mistura ideal, pode-se substituir a Equação (2.138) na Equação (2.155), obtendo-se:

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \ln x_i - R \sum_i x_i \overbrace{\left( \frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_{P, x_i}}^{=0} \quad (2.156)$$

Como a composição do componente i, não depende da temperatura, têm-se:

$$\frac{\Delta S}{nR} = - \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.157)$$

Através desta Equação, Gibbs consolidou o enfoque estatístico a partir dos conceitos desenvolvidos por Maxwell e Boltzmann, relacionando, nesse caso, a entropia com o grau de desordem, ou como denominado por Gibbs, capacidade de mistura. A Equação (2.157) é de fundamental importância para o desenvolvimento do índice de desempenho aplicado a sistemas restivos.

### **3. METODOLOGIA**

O trabalho de pesquisa foi desenvolvido no Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA), o qual dispõe de toda a infraestrutura necessária para a execução das atividades, garantindo assim a perfeita execução do projeto de pesquisa.

A metodologia empregada para o desenvolvimento desta pesquisa consistiu inicialmente na realização da análise crítica de indicadores termodinâmicos para a avaliação energética de processos químicos. Tal análise teve por objetivo a determinação dos principais problemas fundamentais que estes indicadores apresentam, por exemplo, os indicadores de eficiência energética fundamentados na primeira lei da termodinâmica apresentam dois problemas básicos: a utilização do estado reversível como modelo ideal, e a não distinção entre energias de diferentes qualidades. Esta abordagem fortaleceu o conhecimento sobre a problemática no desenvolvimento de um indicador.

Posteriormente, foi realizada uma análise qualitativa do conceito da entropia, especialmente, a abordagem estatística utilizada no reconhecimento de padrões, sendo esta a base termodinâmica fundamental para a elaboração do índice de desempenho aplicado a sistemas reativos. Em posse de todas estas informações, tal índice foi desenvolvido e aplicado em processos de otimização.

Deve-se ressaltar que a metodologia proposta deve ser percebida como um conjunto de atividades a serem desenvolvidas, e não como determinações inflexíveis, as quais pode se adaptar continuamente em função da dinâmica do desenvolvimento das atividades postas em execução.

#### **3.1 Análise Crítica de Indicadores Termodinâmicos**

Em certo sentido, os indicadores termodinâmicos configuram ser a forma mais natural ou óbvia para medir a eficiência energética de um determinado processo, pois a termodinâmica é muitas vezes definida como a ciência dos processos de energia. Supreendentemente, porém, medidores termodinâmicos de eficiência energética não apresentam medidas satisfatórias do processo em questão como pode parecer à primeira vista. Há boas razões metodológicas e

---

operacionais, as quais serão mostradas ao longo do texto, para não aceitar incondicionalmente o uso de tais indicadores.

A eficiência energética é um termo genérico, e não há uma medida quantitativa de consenso único para o “índice de eficiência energética”. Em vez disso, deve-se contar com uma série de indicadores, que de maneira particular, quantificam mudanças na eficiência de um determinado processo. Em geral, o termo eficiência refere-se à utilização de menos energia para produzir a mesma quantidade de serviços ou saída útil. Por exemplo, em um determinado processo industrial, onde uma certa quantidade de energia é utilizada para produzir uma dada quantidade de produto desejado, a eficiência energética é, frequentemente, definida pela simples razão mostrada pela Equação (3.1).

$$\frac{\text{Saída Útil do Processo}}{\text{Entrada de energia no processo}} \quad (3.1)$$

Utilizando a Equação (3.1), para determinar a eficiência de uma máquina térmica (dispositivos ou máquinas que produzem trabalho a partir de calor em um processo cíclico), como mostra a Figura 3.7, chega-se a uma razão quantitativa entre a saída de trabalho líquido sobre o calor absorvido, como mostra a Equação (3.2).

Fonte: SMITH J. M. et. al. 2000.

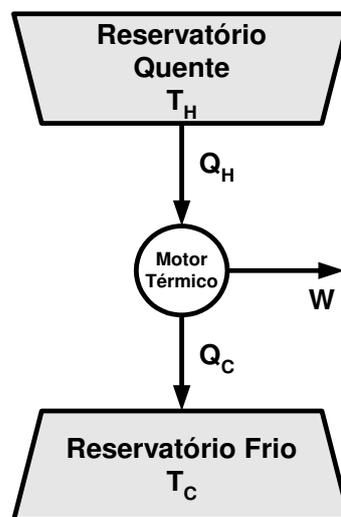


Figura 3.7 - Esquemática de uma máquina térmica.

---

$$E = \frac{W}{Q_H} \quad (3.2)$$

Ao considerar tal processo operando de maneira ideal, isto é, livre de irreversibilidades a eficiência energética para este ciclo depende apenas das temperaturas das fontes quente e fria, como mostra a Equação (3.3).

$$E_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (3.3)$$

Tal eficiência é conhecida como eficiência de Carnot, a qual, termodinamicamente comprovada, é a máxima eficiência alcançada por uma máquina térmica, (SMITH J. M., 2000). Otimizar energeticamente um sistema real utilizando como base o indicador de Carnot (Equação 3.3), pode ser teoricamente útil. Pois, a partir dos níveis de temperatura os quais a máquina térmica opera, pode-se determinar o ponto ótimo ideal de operação, e tentar alcançá-lo.

Embora a eficiência de Carnot seja útil em apontar a direção, teoricamente, da máxima economia de energia para um ciclo de potência, tal abordagem é bastante limitada em sua aplicabilidade a sistemas do mundo real. A primeira limitação do método está na premissa da perfeita reversibilidade, o que equivale a assumir processos infinitamente lentos, ANDRESEN B. (2011). Obviamente, existe uma necessidade para que os processos reais ocorram em períodos de tempo finitos

No entanto, há um atrativo em utilizar quantidades termodinâmicas para medir a eficiência de processos químicos, pois tais cálculos são realizados em termos de “funções de estado”. Isto significa que eles proporcionam medidas originais e objetivas para o sistema em questão. Assim, qualquer tipo de alterações nas condições operacionais do sistema, as variáveis de estado podem ser facilmente calculadas e empregadas para o cálculo da eficiência do processo. A eficiência entálpica, por exemplo, é uma medida da razão entre as entalpias de saída útil do processo sobre a entalpia de entrada do processo, como mostra a Equação (3.4).

---

---

$$E_H = \frac{\Delta H_{sai}}{\Delta H_{entra}} \quad (3.4)$$

onde  $\Delta H_{entra}$  é a entalpia de entrada e  $\Delta H_{sai}$  é a entalpia de saída.

É importante perceber que o indicador de eficiência entálpica só mede a saída útil do processo. Por exemplo, uma lâmpada incandescente apresenta uma eficiência entálpica de 6 %. Ou seja, neste processo, apenas 6% da quantidade de eletricidade que entra no sistema ( $\Delta H_{entra}$ ) é convertida em saída útil (energia luminosa,  $\Delta H_{sai}$ ), os outros 94 %, é perdido para o meio ambiente na forma residual de calor. Se a saída residual de qualquer processo for adicionada a saída útil, a produção total é igual as entradas totais (isto é, 100%), quando energia é medida em termos de entalpia. Em essência, isto é outra maneira de expressar a primeira lei da termodinâmica – em qualquer processo de conversão de energia, a energia não pode ser criada nem perdida. Por esse motivo, a eficiência baseada na entalpia do processo é muitas vezes chamada de eficiência de primeira lei.

A segunda limitação dos métodos que envolve a primeira lei da termodinâmica em sua fundamentação, é a não consideração das diferentes qualidades da energia, isto é, não existe nenhuma distinção entre as fontes de energia de alta qualidade e as fontes de baixa qualidades. O problema da qualidade da energia está implícito em sua definição física, isto é, a energia é definida como sendo a capacidade de qualquer sistema de realizar trabalho. Assim, com o avanço das tecnologias observa-se que diferentes fontes de energia produzem diferentes quantidades de trabalho. No exemplo da lâmpada incandescente, quando se calcula a eficiência entálpica, considera-se que uma unidade de energia de alta qualidade (energia elétrica), contém a mesma qualidade energética de uma energia de baixa qualidade (energia térmica). De maneira análoga, o mesmo ocorre na problemática das máquinas térmicas.

Portanto, pode-se dizer que há um problema significativo com eficiências energéticas de primeira lei. Pois, elas não levam em conta as diferentes qualidades de energia entre entradas e saídas do sistema. Se as entradas e saídas de energia do processo são de diferentes qualidades, não se pode significativamente comparar suas eficiências relativas. Na tentativa de superar tais problemas, algumas propriedades termodinâmicas devem ser utilizadas. Estas quantidades estão fundamentadas na segunda lei da termodinâmica, pois tal lei restringe de maneira clara os fluxos de energia do sistema em estudo.

---

A exergia é uma destas abordagens para contornar o problema da qualidade de energia. É definida como a propriedade de um sistema que quantifica o máximo trabalho que pode ser obtido quando o processo interage unicamente com o ambiente, passando do seu estado termodinâmico atual (A), para o estado morto (A<sub>0</sub>). É bastante valioso a exploração deste conceito, pois o mesmo está fundamentado na primeira e segunda lei da termodinâmica. É fácil mostrar que a exergia para sistemas abertos pode ser calculada como mostra a Equação (3.5).

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i - \left(\dot{W}_i - p_0 \cdot \frac{dV}{dt}\right) + \sum_i \dot{m}_i \left[ (h - h_0) - T_0(s - s_0) + \frac{v^2}{2} + g \cdot z \right] - T_0 \cdot \dot{\sigma} \quad (3.5)$$

onde cada termo do lado direito da Equação (3.5) tem um denominação específica da exergia, por exemplo, o termo entre colchetes é mencionado como exergia de fluxo. Estas quantidades convertem as qualidades de diferentes formas de energia, ou seja, escrito desta maneira, a exergia térmica equivale-se a exergia mecânica, como mostra a Equação (3.6).

$$\underbrace{\sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i}_{\text{EXERGIA TÉRMICA}} = \underbrace{\dot{W}_i - p_0 \frac{dV}{dt}}_{\text{EXERGIA MÊCÂNICA}} \quad (3.6)$$

Assim, observa-se que através da definição de uma nova propriedade, denominada exergia, o problema entre as diferentes qualidades de energia é “aparentemente” resolvido.

Cornelisse (1997) descreve alguns critérios de desempenho baseados na análise exérgica. Um destes índices é devido a Kotas (1995), e é conhecido como eficiência racional (E<sub>A</sub>). Neste cálculo, as transferências de exergia podem ser agrupadas naquelas que representam a saída desejada do processo e naquelas que formam as entradas de exergia necessárias para obter tal saída. Considerando que as entradas e saídas de exergia estão bem definidas em relação à região do volume de controle, de forma a considerar todas as irreversibilidades do processo, então aplicando a Equação (3.5) para um sistema invariante com o tempo, obtêm-se uma expressão matemática como mostrado na Equação (3.7).

$$\sum_{in} A = \sum_{out} A + T_0 \sigma \quad (3.7)$$

A Equação (3.7) nos diz que as exergias que entram no processo é igual as exergias que saem, mais a parcela da exergia destruída devido as irreversibilidades. De acordo com a segunda lei de termodinâmica, para sistemas de um modo geral, a taxa de geração de entropia é sempre maior/igual a zero ( $\sigma \geq 0$ ). Assim, pode-se escrever a eficiência racional como mostra a Equação (3.8).

$$E_{ra} = \frac{\sum_{out} A}{\sum_{in} A} \leq 1 \quad (3.8)$$

À primeira vista, a Equação (3.8), mostra-se conveniente e prática para avaliar a eficiência energética de um processo, pois através da inserção da segunda lei da termodinâmica o problema da qualidade de energia foi resolvido.

Entretanto, ao aplicar a teoria exérgica, em especial, o conceito de eficiência racional, Equação (3.8), na problemática das máquinas térmicas, como mostra a Figura 3.1, observa-se que mesmo resolvendo o problema da qualidade da energia, o índice ainda apresenta como o estado ótimo o estado ideal (isto é, condição de operação reversível).

O balanço de exergia para o sistema representado pela Figura 3.1 é dado por:

$$0 = \underbrace{\left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) \dot{Q}_H}_{EXERGIA DE ENTRADA} - \underbrace{\left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) \dot{Q}_C - \dot{W} - T_0 \dot{\sigma}}_{EXERGIA DE SAÍDA} \quad (3.9)$$

Substituindo a Equação (3.9), no cálculo da eficiência racional,  $E_{rac}$ , obtêm-se:

$$E_{ra} = \frac{\left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) \dot{Q}_C + \dot{W}}{\left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) \dot{Q}_H} \quad (3.10)$$

Na problemática de máquinas térmicas, a temperatura da fonte fria ( $T_C$ ) é igual a temperatura do ambiente de referência ( $T_0$ ). Logo, a razão  $T_0/T_C = 1$ . A Equação (3.10) é reescrita da seguinte maneira:

$$E_{ra} = \frac{\dot{W}}{\underbrace{\dot{Q}_H}_{E_{Processo}}} \underbrace{\frac{1}{\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)}}_{E_{CARNOT}} \quad (3.11)$$

Substituindo as Equações (3.2) e (3.3) na Equação (3.11), obtêm-se:

$$E_{ra} = \frac{E_{processo}}{E_{Carnot}} \quad (3.12)$$

Como dito anteriormente, o estado ótimo apenas correrá quando o processo operar de maneira reversível, pois nesta condição a eficiência do processo é igual a eficiência de Carnot.

Portanto, os indicadores de desempenho para alguns processos termodinâmicos (neste caso, indicadores de eficiência termodinâmica), embora utilizem a segunda lei da termodinâmica em sua estrutura, ainda permanecem utilizando a premissa do estado ideal (isto é, estado reversível) como a condição ótima de operação para o sistema em estudo.

Através desta análise crítica dos indicadores, pôde-se observar que a maioria dos indicadores de desempenho apresentam um estado fictício como estado ótimo. Assim, para o desenvolvimento do índice de desempenho aplicado a sistemas reativos utilizaremos uma premissa que realmente possa estar presente no dia-a-dia dos processos.

### 3.2 Desenvolvimento do Índice de Desempenho

A literatura tem mostrado a existência de interesse potencial na utilização da entropia para o desenvolvimento de um índice que caracterize o desempenho de um determinado processo químico. Tal interesse surgiu visto que as máximas transformações, como por exemplo,

a máxima transferência de calor, a máxima conversão de uma reação química, o trabalho máximo realizado por um processo termodinâmico e etc., ocorrem em processos que trabalham de maneira mais próxima da reversibilidade, ou seja, na mínima taxa de produção de entropia. A entropia é uma propriedade termodinâmica de muita importância, pois ela diz respeito a forma como a energia é armazenada dentro do sistema.

As vezes falamos da energia em um sistema como sendo “dividida” ou dividida em vários “estados”. Como esta energia é dividida diz respeito a entropia. Por analogia, imaginemos um conjunto de caixas de vários tamanhos como mostra a Figura 3.8, em vez de colocarmos objetos nestas caixas, vamos usá-las para guardar pequenos pacotes de energia.

Fonte: Própria.

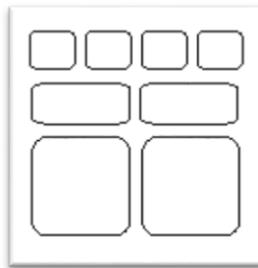


Figura 3.8 - Caixas de diferentes tamanhos para guardar pacotes de energia.

Suponhamos que os pacotes de energia têm tamanhos diferentes, pois contém quantidades diferentes de energia, mas além disso não há informações de identificação sobre eles. Alguns pacotes não se encaixam em algumas caixas, pois tais pacotes são muito grandes e algumas caixas são menores do que outras como mostra a Figura 3.9, entretanto, os pacotes de energia precisam de caixas que os encaixem.

Fonte: Própria.

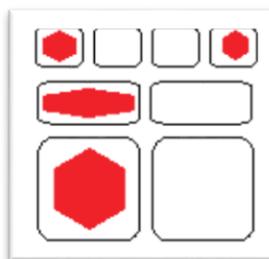


Figura 3.9 - Pacotes de energia dentro das caixas.

Ainda assim, há uma enorme quantidade de caixas em que a maioria dos pacotes de energia podem caber dentro. É necessário que exista algum sistema onde caiba todos esses pacotes. Acontece que, no mundo das moléculas, existem um sistema deste tipo, e ele segue uma regra bastante simples – Quando uma pilha de pacotes de energia chegar, o organizador das caixas faz o seu melhor para colocar um pacote em cada caixa. Então, quando cada caixa tem um pacote, começa a colocar um segundo em cada caixa, e assim por diante como mostra a Figura 3.10.

Fonte: Própria.

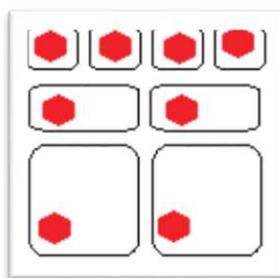


Figura 3.10 - Distribuição dos pacotes de energia.

Não necessariamente, deveria a distribuição dos pacotes de energia ser desta maneira. Ele poderia ter colocado toda a energia no primeiro par de caixas e os outros deixado em branco. Em outras palavras, a regra poderia ter sido a de que toda a energia deve ser classificada no mesmo lugar, em vez de espalhar ao redor. Mas isso não é assim.

Desta simples analogia, tira-se dois conceitos importantes: a **energia** é sempre dividida em o número máximo de estados possíveis; e a **entropia** é a classificação da energia em diferentes modos ou estados.

Quando a energia é dividida ou ordenada em estados adicionais, a entropia é dita aumentada (que houve um aumento de entropia). Quando a energia é compactada em um menor número de estados, a entropia é dita diminuída (que houve uma diminuição de entropia). Naturalmente, há uma tendência no sentido do aumento da entropia. Esta é uma lei fundamentada do universo, ou seja, existe uma razão na qual a natureza prefere elevar a entropia em vez de baixá-la.

A entropia é popularmente descrita em termos de “desordem”. Tal fato pode ser uma ideia útil, como veremos aqui, embora não descreva realmente o que está acontecendo energeticamente. É partindo deste ponto de vista dos conceitos entrópicos, isto é, através da análise da desordem do sistema, que será desenvolvido o índice de desempenho para sistemas reativos.

A idealização deste índice se tornou possível a partir da análise de estudos da entropia em diferentes abordagens no campo da estatística, em especial, na área do 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, Watanabe (1981), reconhece que o meio de forma “estruturada” implica sempre em pequenos valores de entropia. Logo, podemos definir o reconhecimento de padrões, em termos matemáticos, como sendo a busca da mínima entropia.

Uma expressão matemática interessante, surgiu da observação da similaridade do conceito de entropia, discutidos anteriormente, com a definição utilizada por Watanabe (1981), para a caracterização do grau de organização de um determinado conjunto de dados. Uma propriedade V, Equação (3.13), denominada desvio da entropia foi definida por Watanabe (1981), como sendo o grau de desvio da distribuição de probabilidade  $p(x_i)$  a partir de uma distribuição padrão (não-estruturada)  $w(x_i)$ , sendo  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ .

$$V(p, w) = - \sum_i p(x_i) \cdot \log \left[ \frac{p(x_i)}{w(x_i)} \right] \leq 0 \quad (3.13)$$

Analisando a Equação (3.13), quanto menor for a entropia relativa V, maior será o grau de estruturação (ou organização) do conjunto de dados. E caso contrário, esta probabilidade se torna máxima ( $V = 0$ ), se  $p(x_i) = w(x_i)$  e, conseqüentemente, o conjunto de dados apresenta o menor grau de estruturação (ou organização). Ao considerar que a distribuição “não-estruturada” apresenta uma distribuição de probabilidade uniforme (isto é,  $w_i = 1/n$ ), obtêm-se o seguinte resultado para a expressão (3.13), como mostra a Equação (3.14).

$$V(p, w) = S(p) - \log n \quad (3.14)$$

onde  $S(p) = - \sum_i p(x_i) \cdot \log p(x_i)$  é a entropia do conjunto de dados.

A Equação (3.14), apresenta total coerência entre o comportamento organizacional do conjunto de dados e o conceito termodinâmico-probabilístico da entropia, isto é, quanto menor for a entropia do sistema,  $S(p)$ , maior será o grau de estruturação do conjunto de dados e, menor será a entropia relativa,  $V(p,w)$ . E caso contrário, quanto maior for a entropia do sistema,  $S(p)$ , menor será o grau de estruturação do conjunto de dados e, maior será a entropia relativa,  $V(p,w)$ .

Uma observação termodinamicamente significativa surgiu a partir da análise da Equação (3.14), pois tal equação estabelece uma medida quantitativa entre a entropia do sistema em estudo  $S(p)$ , e a máxima entropia (G. Gomes 2013, concluí que para certas restrições a distribuição uniforme é uma distribuição de máxima entropia). Com esta observação da quantificação do grau de estruturação de um conjunto de dados a partir do conhecimento de uma distribuição “não estruturada”, foi possível desenvolver um índice de desempenho entrópico para sistemas reativos, uma vez que a organização final do sistema reativo é algo fortemente desejado.

De partida para o desenvolvimento do índice, sabe-se que a variação de entropia para uma mistura ideal a temperatura e pressão constante, deduzida na seção 2.9, pode ser calculada como mostra a Equação (3.15).

$$\Delta S = -nR \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.15)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na mistura.

Para um sistema binário (isto é, uma mistura onde apenas dois componentes estão presentes,  $n = 2$ ), a Equação (3.15) pode ser escrita como mostra a Equação (3.16),

$$\Delta S = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.16)$$

Pode-se escrever a seguinte relação entre as composições da mistura, como mostra a Equação (3.17).

$$x_1 + x_2 = 1 \therefore x_2 = 1 - x_1 \quad (3.17)$$

Substituindo a Equação (3.17) na Equação (3.16), obtêm-se:

$$\Delta S = -nR[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)] \quad (3.18)$$

Pode-se determinar o ponto crítico da Equação (3.18), a partir da diferenciação em relação a  $x_1$ , como mostra a Equação (3.19).

$$\frac{d(\Delta S)}{dx} = -nR \left[ \ln \frac{x_1}{1 - x_1} \right] \quad (3.19)$$

Igualando a Equação (3.19) a zero, obtêm-se que o ponto crítico ocorre em  $x_1 = 1/2$ . Substituindo o valor de  $x_1$  na Equação (3.17), têm-se que  $x_2 = 1/2$ .

Para determinar se o ponto crítico em  $x_1 = x_2 = 1/2$ , é um ponto de máximo ou de mínimo, deve-se analisar a segunda derivada, como mostra a Equação (3.20).

$$\frac{d^2(\Delta S)}{dx^2} = -nR \left[ \frac{1}{x_1 - x_1^2} \right] \quad (3.20)$$

Para  $x_1 = 1/2$ , têm-se  $\frac{d^2(\Delta S)}{dx^2} < 0$ , sendo caracterizado como um ponto de máximo. Portanto, é de fácil verificação que para um sistema binário ( $n = 2$ ), a máxima entropia ocorre quando  $x_1 = x_2 = 1/2$ .

Para um sistema ternário ( $n = 3$ ), a máxima entropia de mistura ocorre quando  $x_i$  é igual a  $1/3$ . Assim, para o caso geral de uma mistura composta por  $n$  componentes, a máxima entropia ocorrerá em  $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_n = 1/n$ . Portanto, de maneira simples, pôde-se provar que a máxima entropia para um sistema multicomponente está diretamente relacionado com a distribuição uniforme  $1/n$ .

Partindo desta observação, pode-se desenvolver um índice de desempenho, no qual relacione o quão afastado uma mistura multicomponente está da máxima entropia, como mostra a Equação (3.21).

$$\text{índice} = 1 - \frac{\text{Entropia do sistema}}{\text{Máxima entropia}} \quad (3.21)$$

A partir da Equação (3.21), observa-se que quando a entropia do sistema for mínima (isto é, tendendo para zero), a razão (entropia do sistema) / (máxima entropia), também, tende para zero, portanto, o índice desenvolvido assumirá o valor 1, representando a máxima organização do sistema em análise. De maneira análoga, quando a entropia do sistema for máxima, a razão (entropia do sistema) / (máxima entropia) tende para o valor unitário, fazendo com que o índice desenvolvido assuma o valor 0, representado assim, a mínima organização do sistema em análise.

Com base nesta análise, e utilizando a entropia de Gibbs, Equação (3.15), como equação fundamental para o desenvolvimento do índice proposto, a avaliação do grau de organização, e conseqüentemente, o desempenho do sistema reativo pode ser calculado pelo seguinte índice, como mostra a Equação (3.22).

$$\gamma = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i}{\sum_{i=1}^n w_i \ln w_i} \quad (3.22)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na mistura final, e  $w_1 = w_2 = w_3 = \dots = w_n = 1/n$ .

Este índice de desempenho entrópico, Equação (3.22), utiliza a condição básica da máxima entropia 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.

Pode-se ver tal relação, da máxima organização com o máximo desempenho, como o exemplo mostrado a seguir. Suponhamos a realização de uma reação simples, como mostra a Equação (3.23).



Ao projetar um reator para o processamento desta reação, o objetivo principal, muitas vezes, é a ocorrência da máxima conversão de reagentes em produtos (isto é,  $x_a = 0$ ,  $x_b = 0$  e  $x_c = 1$ ). Ao substituir estes valores, da condição desejada, no cálculo do índice de desempenho, como mostra a Equação (3.24), obtém-se  $\gamma = 1$ .

$$\gamma = 1 - \frac{(0 \ln 0 + 0 \ln 0 + 1 \ln 1)}{\ln \frac{1}{3}} = 1 \quad (3.24)$$

Portanto, a partir deste exemplo simples, pode-se relacionar o objetivo principal de uma reação, o máximo desempenho, com a máxima organização do sistema final. E através do índice de desempenho desenvolvido, pode-se quantificar este conceito. Quando o nível de organização final do processo reativo é máximo (mínima entropia do sistema multicomponente), o índice proposto, torna-se,  $\gamma = 1$ . Quando o nível de organização final do processo reativo é mínimo (máxima entropia do sistema multicomponente), o índice proposto, torna-se,  $\gamma = 0$ .

Na Equação (3.24), admite-se que ( $0 \ln 0 = 0$ ), pode-se provar de maneira simples que esta igualdade é verídica.

Provando que  $\lim_{x \rightarrow 0^+} x \ln x = 0$ . O valor da composição de um componente na mistura,  $x$ , apresenta um valor sempre maior ou igual a zero ( $x \geq 0$ ). Portanto,  $x$  tende para zero positivamente.

Resolvendo o limite por substituição direta, temos:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} x \ln x = (0) \cdot (-\infty) \quad (3.25)$$

Para utilizar a regra de L'Hôpital, deve-se ter indeterminações do tipo  $0/0$  ou  $\infty/\infty$ . Assim, reorganizando a Equação (3.25) como mostra a Equação (3.26), e aplicando o limite quando  $x \rightarrow 0^+$ , obtêm-se:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln x}{1/x} = \frac{-\infty}{\infty} \quad (3.26)$$

De acordo com a Equação (3.26), a regra de L'Hôpital pode ser utilizado, logo:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln x}{1/x} = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\frac{d(\ln x)}{dx}}{\frac{d(1/x)}{dx}} \rightarrow \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{1/x}{-1/x^2} = \lim_{x \rightarrow 0^+} -x = 0 \quad (3.27)$$

Portanto, quando a composição de um componente da mistura em análise tende para zero, pode-se utilizar a seguinte regra:

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} x \ln x = 0 \quad (3.28)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### ESTUDO DE CASO 01

Para ilustrar o desempenho do índice proposto, utilizou-o como critério de escolha no processo de otimização de um reator industrial para a produção de álcool cíclico, onde esta otimização foi desenvolvida por Victorino (2005). O objetivo principal deste estudo é inserir o índice nas análises feita por Victorino (2005), e a partir da avaliação do valor quantitativo do índice de desempenho entrópico, determinar quais são os melhores parâmetros para o sistema em estudo. Atestando a sua eficácia ao encontrar os mesmos resultados àqueles que foram determinados por Victorino (2005), utilizando uma série de outros critérios.

Victorino (2005) utilizou algoritmos genéticos para otimizar a produção de álcool cíclico de um reator industrial, produto de principal interesse econômico. Os estudos foram considerados para otimização dos parâmetros operacionais do reator, sendo analisadas as variáveis e parâmetros inerentes ao código genético e suas implicações no aumento da produção de álcool cíclico, na minimização das taxas de produção do álcool benzílico (reagente principal) e o cicloalcano (subproduto indesejado).

Através das análises (Tabela 01 e 02), escolheu-se os valores dos parâmetros do código genético simplesmente analisando o índice de desempenho entrópico. Utilizou-se a análise V.1.3.5 do trabalho desenvolvido por Victorino (2005), onde é averiguado a influência dos seguintes parâmetros: tamanho populacional (npz), taxa de cruzamento uniforme, taxa de cruzamento em um ponto e taxa de mutação uniforme. Sento estes os principais parâmetros do algoritmo.

A relação entre os parâmetros do código genético e os parâmetros de operação do reator não é mostrado no estudo realizado nesta dissertação. Aqui, é escolhido apenas os melhores parâmetros do código genético de acordo com a análise do índice de desempenho entrópico ( $\gamma$ ).

As Tabelas 01 e 02 mostram os valores das frações molares dos principais componentes da reação (valores utilizados para o cálculo do índice proposto) e o valor quantitativo do índice de eficiência calculado pela equação (3.22), para cada conjunto de parâmetros do código genético.

---

Tabela 1 - Resultados das simulações: frações molares do álcool cíclico (AC), álcool benzílico (AB) e do cicloalcano (C) e valor do índice proposto ( $\gamma$ ) para o nível 1 de produção; Variáveis da simulação: consideramos o tamanho populacional (npz) 20, cruzamento uniforme (Un) com taxas de 0,6 e 0,8, sem mutação uniforme de arraste e com busca em nichos. As taxas de mutação uniforme variam de 0,001 a 0,1.

<b>npz = 20</b>		<b>Mutação uniforme de arraste = 0,00</b>			
Taxa de cruzamento = 0,6	Taxa de mutação uniforme	X <sub>AC</sub>	X <sub>AB</sub>	X <sub>C</sub>	Índice ( $\gamma$ )
Uniforme	0.001	0.949279	4.64124E-06	0.0507	0.817334
	0.005	0.950169	2.42435E-06	0.0498	0.819732
	0.01	0.950232	7.70371E-06	0.0497	0.819858
	0.05	0.949683	6.84226E-06	0.0503	0.818394
	0.1	0.948927	6.3983E-06	0.0510	0.81638
<b>Taxa de cruzamento = 0,8</b>	Taxa de mutação uniforme	X <sub>AC</sub>	X <sub>AB</sub>	X <sub>C</sub>	Índice ( $\gamma$ )
Uniforme	0.001	0.95056	9.31474E-06	0.0494	0.820726
	0.005	0.950883	8.51731E-06	0.0491	0.821602
	<b>0.01</b>	0.95129	6.87455E-06	0.0487	<b>0.822715</b>
	0.05	0.949778	6.85042E-06	0.0502	0.818648
	0.1	0.948687	7.67516E-06	0.0513	0.815731

Ao analisar a Tabela 01, o índice de desempenho ( $\gamma$ ) aponta que o melhor resultado para o cruzamento uniforme ocorre utilizando tamanho populacional (npz) é 20, taxa de cruzamento é 0,8 e taxa de mutação uniforme é 0,01. Resultado este idêntico ao encontrado pelo Victorino (2005) considerando outros fatores.

Tabela 2 - Resultados das simulações: frações molares do álcool cíclico (AC), álcool benzílico (AB) e do cicloalcano (C) e valor do índice proposto ( $\gamma$ ) para o nível 1 de produção; Variáveis da simulação: consideramos o tamanho populacional (npz) 20, cruzamento em um ponto com taxas de 0,6 e 0,8, sem mutação uniforme de arraste e com busca em nichos. As taxas de mutação uniforme variam de 0,001 a 0,1.

<b>npz = 20</b>		<b>Mutação uniforme de arraste = 0,00</b>			
Taxa de Cruzamento = 0,6	Taxa de mutação uniforme	X <sub>AC</sub>	X <sub>AB</sub>	X <sub>C</sub>	Efficiency index ( $\gamma$ )
Cruzamento em um ponto	0.001	0.94999	2.34458E-06	0.0500	0.819253
	0.005	0.951131	5.67824E-06	0.0488	0.822296
	<b>0.01</b>	0.951511	6.89053E-06	0.0484	<b>0.823314</b>
	0.05	0.951042	8.31008E-06	0.0489	0.822034
	0.1	0.949515	5.86869E-06	0.0504	0.817952
Taxa de Cruzamento = 0,8	Taxa de mutação uniforme	X <sub>AC</sub>	X <sub>AB</sub>	X <sub>C</sub>	Efficiency index ( $\gamma$ )
Cruzamento em um ponto	0.001	0.950142	2.3765E-06	0.0498	0.81966
	0.005	0.951127	9.53819E-06	0.0488	0.822255
	0.01	0.951244	6.44388E-06	0.0487	0.822594
	0.05	0.951231	8.97997E-06	0.0487	0.82254
	0.1	0.949324	7.44816E-06	0.0506	0.817431

Para a Tabela 02, observa-se que para o cruzamento em um ponto o melhor resultado ocorre utilizando o tamanho populacional (npz) de 20, taxa de cruzamento de 0,6 e taxa de

mutação uniforme de 0,01. Resultado também encontrado pelo autor, utilizando uma série de outros fatores.

A tabela 03, apresenta as vazões mássicas para o processo operando de acordo com os parâmetros obtidos na Tabela 02, para o melhor e para o pior índice.

Tabela 3 – Análise dos produtos obtidos para a operação do reator de acordo com os parâmetros do maior e do menor índice de eficiência entrópica.

	( $\gamma$ )	Álcool cíclico (ton/mês)	Cicloalcano (ton/mês)
Maior índice	0,823314	3.414,83	141,825
Menor índice	0,817431	3.407,27	148,233
Diferença [maior – menor]	0,005803	7,56	-6,408

De acordo com a Tabela 03, para o cruzamento em um ponto, a diferença entre as produtividades do melhor e do pior índice, tem-se um aumento de 7,56 toneladas/mês na produção de álcool cíclico e uma diminuição de 6,408 toneladas/mês na produção de cicloalcano (produto indesejado). Tal análise mostra a potência do índice de desempenho entrópico, pois uma variação na terceira casa decimal do índice apresenta um aumento substância na produção do álcool cíclico, produto de principal interesse econômico.

Com base nestes resultados, verifica-se que utilizando somente o índice de entrópico, como critério de escolha, chega-se as mesmas conclusões obtidas por Victorino (2005), as quais foram determinadas considerando outros fatores de análise.

## ESTUDO DE CASO 02

Uma outra abordagem, para verificar a gama de aplicações do índice de desempenho entrópico, foi na utilização para determinar a temperatura de operação de um reator CSTR, onde ocorrem reações múltiplas. Ao realizar os cálculos clássicos para o cálculo da temperatura de operação de um reator CSTR, encontra-se múltiplos estados estacionários (EE). Assim, utilizou-se o índice desenvolvido para escolher dentre destes estados estacionários, qual seria a melhor temperatura para operação do reator, visando a máxima produção do produto desejado.

O exemplo utilizado foi tirado do Fogler (2006), no qual reações elementares em fase líquida ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ , onde B é o produto de maior interesse comercial) ocorrem em um CSTR de 10 dm<sup>3</sup>. Ao realizar os cálculos para solucionar o problema, vê-se que existem cinco estados estacionários, como mostra a Tabela 04.

Tabela 4 - Concentrações e Temperaturas do efluente que sai do reator.

EE	T(K)	C <sub>A</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	C <sub>B</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	C <sub>C</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )
1	310	0,285	0,015	0
2	363	0,189	0,011	0,0
3	449	0,033	0,265	0,002
4	558	0,004	0,163	0,0132
5	677	0,001	0,005	0,294

Para aplicar o índice de desempenho entrópico na determinação da temperatura de operação, calculou-se as composições molares de cada componente para os diferentes estados estacionários, e determinou-se o valor do maior índice no qual o principal componente da mistura é o produto desejado (B). A Tabela 05, apresenta os resultados do índice para cada estado estacionário encontrado.

Tabela 5 - Determinação da temperatura de operação do CSTR a partir da análise do índice de desempenho.

EE	T(K)	$\gamma$	Principal Componente	Conversão (X <sub>A</sub> )	Seletividade (S <sub>B/C</sub> )
1	310	0,819304	A	0,05	-
2	363	0,400193	A	0,37	-
<b>3</b>	<b>449</b>	<b>0,64884</b>	<b>B</b>	<b>0,89</b>	<b>132,5</b>
4	558	0,32033	B	0,98667	12,34
5	677	0,902559	C	0,99667	0,017

A partir da análise do índice de desempenho entrópico, Tabela 5, observa-se que a melhor temperatura de operação para o CSTR, visando a máxima produtividade do componente B, é a de 449 K. Pois, nesta temperatura, o índice de desempenho entrópico apresenta o maior valor, no qual o principal componente formado é o produto B (produto desejado). Observa-se que para o estado estacionário de número 5, o índice tem o maior valor quantitativo, entretanto, neste estado estacionário específico, o principal componente formado é o produto indesejado C. De acordo com a literatura, a melhor temperatura de operação para o CSTR a partir dos indicadores clássicos é 449 K, tal resultado é obtido a partir da análise da conversão e da seletividade em conjunto.

### ESTUDO DE CASO 03

Como terceiro estudo de caso consideremos um sistema reativo composto por reações genéricas múltiplas, como mostra as Equações (4.1) e (4.2), as quais são conduzidas em um reator contínuo de mistura perfeita (CSTR), como mostra a Figura 4.11.



onde A e B são os reagentes, D é o produto desejado e U o produto indesejado.

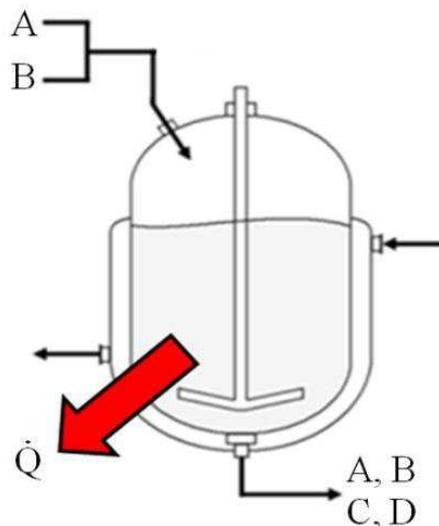


Figura 4.11 - Reator CSTR com camisa de resfriamento para a reação genérica de A e B.

A reação desejada, Equação (4.1), é de primeira ordem em relação ao reagente A e de ordem zero em relação ao reagente B, enquanto que a reação indesejada, Equação (4.2), é de ordem zero em relação ao reagente A e de primeira ordem em relação ao reagente B. A taxa de alimentação é equimolar em A e B (i.e.,  $F_{A0}/F_{B0} = 1$ ). A temperatura máxima de operação é de 400 K.

Os dados cinéticos, parâmetros do modelo, propriedades termodinâmicas, assim como as condições normais de operação do reator, foram obtidas da literatura e estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações iniciais, parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Parâmetro	Valor [unidade]
$C_{A0}$ – Concentração inicial do reagente A	0,01 [mol . dm <sup>-3</sup> ]
$C_{B0}$ – Concentração inicial do reagente B	0,01 [mol . dm <sup>-3</sup> ]
$K_1$ – Constante de velocidade da reação 01	$1000 \cdot \exp \frac{2000}{T}$ [min <sup>-1</sup> ]
$K_2$ – Constante de velocidade da reação 02	$2000 \cdot \exp \frac{3000}{T}$ [min <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{R,1}(300 \text{ K})$ – Calor da reação 01	-3000 cal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\Delta H_{R,1}(300 \text{ K})$ – Calor da reação 02	-5000 cal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Utilizando-se o algoritmo para a solução de reações complexas, isto é, em sistemas com reações complexas constituindo em combinações de reações paralelas e em série, a disponibilidade de pacotes computacionais torna muito mais fácil resolver problemas utilizando mosl  $N_i$  ou vazões molares  $F_i$ , em vez de conversão. Para sistemas líquidos, concentração geralmente é a variável perfeita usada nas equações de balanços molares. Assim, para o sistema em estudo, pode-se escrever o seguinte sistema de equações não-lineares.

$$\begin{cases} C_A = C_{A0} + \tau(-k_1 C_A - k_2 C_B) \\ C_B = C_{B0} + \tau(-k_1 C_A - k_2 C_B) \\ C_D = \tau k_1 C_A \\ C_U = \tau k_2 C_B \end{cases} \quad (4.3)$$

Fixando-se a temperatura (T) e o tempo de residência ( $\tau$ ), determina-se de maneira simples os valores das concentrações molares da saída do sistema.

Sabe-se que o aumento da temperatura de reação resulta em um aumento significativo na produção do produto desejado. No entanto, existe a possibilidade da otimização do sistema

reacional através da modelagem entrópica (mostrado nas seções 2.6 e 2.7), onde os melhores pontos de operação para o sistema reativo podem ser determinados a partir da minimização da taxa de geração de entropia. Tais pontos de operações irão garantir que o processo opere sob a mínima taxa de geração de entropia, uma vez que os valores do tempo de residência e da temperatura de reação serão determinados.

Nesta etapa, utilizou-se o índice de desempenho entrópico para comparar os resultados obtidos a partir da operação de acordo com a literatura clássica, e a partir da metodologia da mínima taxa de geração e entropia. Os resultados para a operação clássica, foram obtidas com os dados de operação fornecidos pela literatura (FOGLER, 2004), e as condições de operação da mínima taxa de geração de entropia foram obtidas a partir de estudos realizados por Cefas e Bispo (2013).

A Tabela 7, apresenta a análise dos resultados para as condições de operação clássica ( $T_{\text{clássica}} = 400 \text{ K}$ ;  $\tau_{\text{clássica}} = 0,63249 \text{ min}$ ), e para as condições de operação de acordo com a metodologia da mínima taxa de geração de entropia ( $T_{\text{MTGE}} = 388 \text{ K}$ ;  $\tau_{\text{MTGE}} = 5 \text{ min}$ ).

Tabela 7 - Análise dos resultados de duas condições de operação, através do índice de desempenho entrópico ( $\gamma$ ) e dos indicadores clássicos de conversão e seletividade.

T (K)	$\tau$ (min)	$X_A$	$X_B$	$X_D$	$X_U$	Índice ( $\gamma$ )	Conversão ( $X_A$ )	Seletividade de ( $S_{D/U}$ )
400	0,63249	0,1436508	0,1436508	0,6121944	0,100504	0,214602 (D)	0,83225005	6,0911247
388	5	0,0283699	0,0283699	0,8188345	0,124426	<b>0,549083</b> (D)	0,970801773	6,580906

Através da análise do índice de desempenho entrópico, observa-se claramente que as melhores condições de operação são aquelas obtidas a partir da otimização via mínima taxa de geração de entropia (MTGE).

## 5. CONCLUSÕES

Um índice de desempenho aplicado a sistemas reativos foi desenvolvido, onde em sua formulação consta a utilização das leis básicas da termodinâmica, as quais são utilizadas implicitamente para a obtenção da propriedade termodinâmica entropia. Tal indicador, utiliza o conceito da máxima entropia para revelar o quão eficientemente se processou uma determinada reação, de modo a atingir a máxima produtividade do produto de principal interesse econômico, e conseqüentemente, a mínima entropia do sistema final.

A condição de máxima entropia, é uma característica inerente a todos os processos multicomponentes que tem por objetivo alcançar uma maior quantidade de um dado produto, logo, tal premissa é mais realista de ser utilizada do que a premissa do estado reversível (estado ideal), a qual anteriormente era utilizada para formular os indicadores de eficiência. Portanto, ao determinar o quão afastado o sistema final está do estado de máxima entropia, ou seja, a razão [entropia do sistema]/[máxima entropia], pode-se contemplar a capacidade do índice de desempenho entrópico em apontar a direção da mínima entropia do sistema. Pois, o valor quantitativo do indicador se torna máximo ( $\gamma = 1$ ), quando o sistema está na condição de mínima entropia.

Os resultados obtidos com a aplicação do índice de desempenho entrópico como critério de escolha dos parâmetros num processo de otimização, como mostra o estudo de caso 01, revelam que a partir da análise do índice desenvolvido, os mesmos parâmetros ótimos foram encontrados ao comparar com aqueles encontrados por Victorino (2005). Permitindo, assim, a conclusão de que o índice de desempenho é eficiente, pois extrai as informações desejadas, sendo útil como ferramenta analítica e viável do ponto de vista prático. Além disso, mostrou-se também muito mais simples de utilizar do que quando comparado com outros métodos de escolha tradicionais, como por exemplo o cálculo conjunto do conversão, seletividade e rendimento para tirar as mesmas conclusões.

No estudo de caso 02, para a escolha da melhor temperatura de operação do reator CSTR, fica claro a força do método que está por trás do índice desenvolvido, pois pode-se observar que ele além de indicar a direção da máxima organização do sistema (ou seja, a mínima entropia), indica qual é o componente principal que segue a direção da máxima organização.

---

No estudo de caso 03, fica evidente o poder da utilização conjunta da metodologia da mínima taxa de geração de entropia com o auxílio do índice de desempenho entrópico, a partir da otimização via mínima entropia, pôde-se observar um aumento expressivo do indicador desenvolvido, constatando-se, assim, a melhor condição de operação.

Portanto, o índice de desempenho desenvolvido é consistente, eficiente, revelando ainda o quão afastado o processo se encontra do estado ótimo, além de apresentar um baixo custo operacional (pois, é necessário apenas a análise das composições molares da mistura final, do reacional).

---

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos apresentados por MANZI J. e CARRAZZONI (2008), revelaram a capacidade em determinar as condições ótimas operacionais de processos reacionais através de análises entrópicas, em especial, na otimização da taxa de geração de entropia do sistema. Os citados autores demonstraram a utilização da metodologia em reatores CSTR, obtendo a taxa de geração de entropia a partir dos balanços de massa, energia e entropia. Como resultado, um modelo capaz de descrever o comportamento da taxa de geração de entropia do sistema reativo foi desenvolvido, e utilizando procedimentos clássicos de otimização, determinou-se a temperatura de operação e o tempo de residência ótimos, onde a taxa de geração de entropia é mínima. Através da utilização desta metodologia, a conversão do sistema reacional saltou de 30%, para a casa dos 90%.

Deste modo, pode-se desenvolver um projeto para realizar a otimização de sistemas reacionais, através da utilização conjunta da metodologia da mínima taxa de geração de entropia com o auxílio do índice de desempenho entrópico. Através desta abordagem, pode-se mostrar que a otimização de sistemas reacionais pode ser caracterizada como esforços para minimizar a entropia do sistema. Onde os seguintes tópicos poderão ser considerados:

- Utilização do índice de desempenho entrópico para comprovar a melhoria do processo otimizado via mínima geração de entropia;
  - Constatação de que dentre os vários procedimentos para a otimização de sistemas reacionais, a otimização via mínima taxa de geração de entropia apresenta o maior índice de desempenho entrópico;
  - Provar que a otimização de sistemas reacionais pode ser caracterizada como esforços para minimizar a entropia do sistema.
-

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] ANDRESEN B., Finite-Time Thermodynamics and Thermodynamic Length, *Ver Gén Therm* (1996) 35, 647-650, Paris. Orsted Laboratpry, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK – 2010 Copenhagen, Denmark, 1996.
- [2] BISPO H. S. J., Minimização da Taxa de Geração de Entropia em Sistemas Reativos: Aplicações e Análises. Tese de Doutorado, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campina Grande, Brasil, 2014.
- [3] CEFAS C., BISPO H. S. J., Análise Entrópica de Reações Múltiplas Competitivas em um Reator CSTR. Atividade de Conclusão do Curso, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Campina Grande, Brasil, 2013.
- [4] CORNELISSEN L. R., Thermodynamics and Sustainable Development – The Use of Exergy Analysis and the Reduction of Irreversibility. University of Twente, Amsterdam, The Netherlands, 1997.
- [5] EDGAR T.F., HIMMELBLAU, D.M., LASDON, L. S., *Optimization of Chemical Process*, McGraw-Hill, 2001.
- [6] FOGLER H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4<sup>th</sup> Edition, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall, Copyright © 2006 by Pearson Education, Inc, 2006.
- [7] GOMES G. R. S., Uniformidade e Entropia, Dissertação, Universidade de Lisboa, Departamento de Estatística e Investigação Operacional, Lisboa, Portugal, 2013.
- [8] KOTAS T. J., *The Exergy of Thermal Plant Analysis*. Department of Mechanical Engineering. Queen Mary and Westfield College University of London. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1995.
-

[9] MANZI J., BISPO H., Direct Entropy Minimization Applied to the Production of Propylene Glycol, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 48, No. 7, pp. 470-475, 2009.

[10] MANZI J., CARRAZONI E., Analysis and Optimization of a CSTR by Direct Entropy Minimization, *J. Chemical Engineering Journal*, Vol. 41, No. 3, pp. 194-199, 2008.

[11] MORAN M. J., SHAPIRO H. N., *Fundamentals of engineering thermodynamics*, 5th ed, 2006.

[12] PATTERSON, M. G., What is energy efficiency? Concepts, indicators and methodological issues. *Energy Policy* 24 (5), 337-390, 1996.

[13] SMITH J. M., VAN NESS H. C. & ABBOTT M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5 ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

[14] TANAKA K., Assessment of Energy Efficiency Performance Measures in Industry and their application for policy. *Energy Policy*, Vol. 36, No. 5, pp. 2887-2902, 2008.

[15] VICTORINO I. R. S., Optimization of an Industrial Reactor of Cyclic Alcohol Production Using Genetic Algorithm. PhD Thesis, School of Chemical Engineering. UNICAMP, São Paulo, Brasil (In Portuguese), 2005.

[16] WATANABE S., Patter Recognition as a Quest for Minimum Entropy. *Patter Recognition*, Vol. 13, No. 5, pp. 381 – 387, 1981.

[17] STEPHANOPOULOS G., *Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice*, Prentice-Hall, New Jersey, 1984.

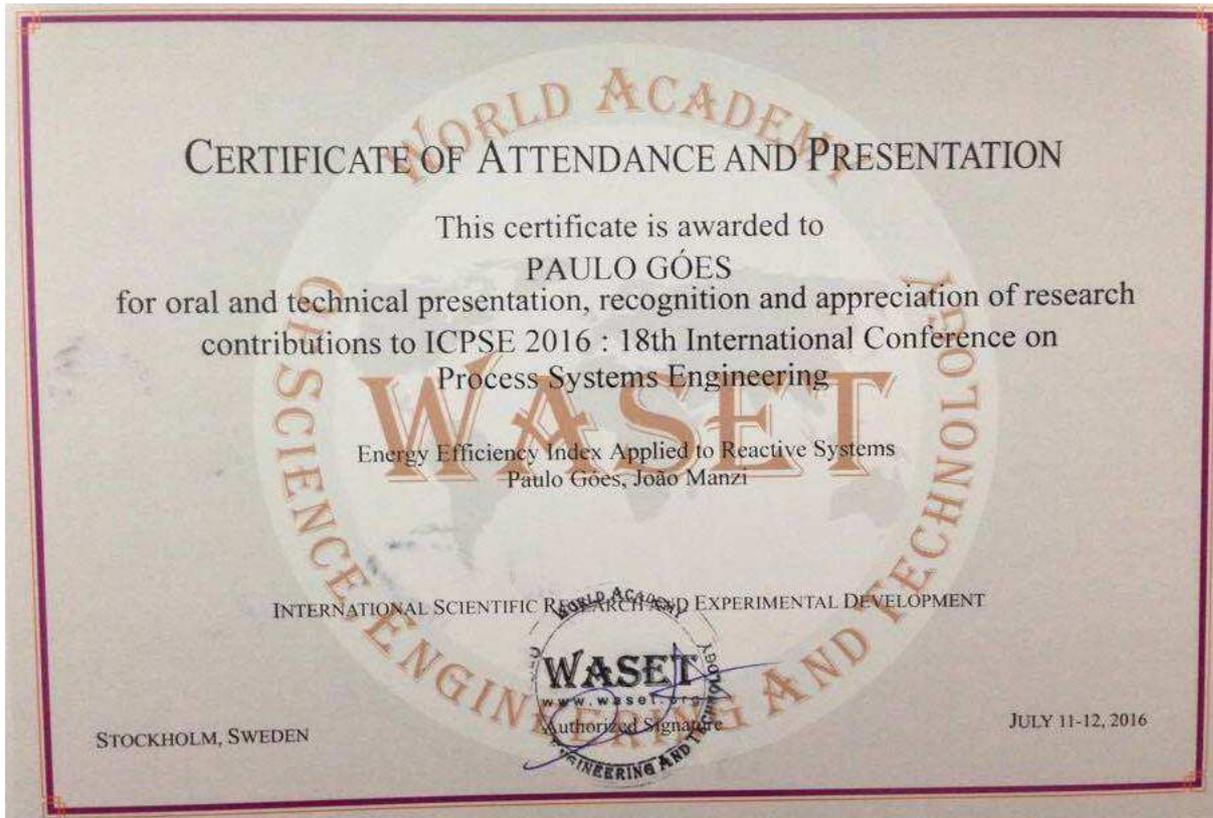
[18] SZARGUT J., MORRIS D., STEWARD F., *Exergy Analysis of thermal, chemical and metallurgical process*. New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

---

## Apêndices

### a. Publicações em Congressos Nacionais e Internacionais.

#### I. 18th International Conference on Process Systems Engineering – 2016



## II. VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – 2015.



VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA  
IV ESCOLA DE TERMODINÂMICA  
16 A 20 DE NOVEMBRO DE 2015  
ARACAJU-SE

*Certificado*

**C**ertificamos que o trabalho intitulado **ÍNDICE DE EFICIÊNCIA APLICADO A SISTEMAS REATIVOS BASEADO EM CONCEITOS ENTRÓPICOS** de autoria de Paulo Guilherme Góes, Caio Cefas e João Manzi foi apresentado no *VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica*, CBTermo 2015, realizado em Aracaju-Sergipe de 16 a 20 de novembro de 2015.

  
Prof. Claudio Dariva  
Presidente  
CBTermo 2015

  
Prof. Elton Franceschi  
Presidente do Comitê Científico  
CBTermo 2015



**NUESC** *itp* **Unit**  
NÚCLEO DE ESTUDOS EM SISTEMAS COLIDIAS - INSTITUTO DE FÍSICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE