

Pedro Nuno das Neves Lopes Simões

Introdução à Teoria da

Distribuição de Tempos
de Residência



Coimbra • Imprensa da Universidade • 2006

(Página deixada propositadamente em branco)

COORDENAÇÃO EDITORIAL

Imprensa da Universidade de Coimbra

Email: imprensa@uc.pt

URL: http://www.uc.pt/imprensa_uc

CONCEPÇÃO GRÁFICA

António Barros

EXECUÇÃO GRÁFICA

SerSilito . Maia

ISBN

972-8704-63-1

ISBN DIGITAL

978-989-26-0429-9

DOI

<http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0429-9>

DEPÓSITO LEGAL

239350/06

(Página deixada propositadamente em branco)

Introdução à Teoria da Distribuição de Tempos de Residência

Pedro Nuno das Neves Lopes Simões



Coimbra • Imprensa da Universidade

PÁGINA PARA FICHA TÉCNICA

Ao Zé Maria.

(Página deixada propositadamente em branco)

Prefácio

Pela importância que se lhe reconhece há já cerca de cinco décadas, a teoria da distribuição de tempos de residência (DTR) é uma matéria que ocupa hoje uma posição de relevo no domínio geral da Engenharia Química, e, mais especificamente, no da Engenharia da Reacção Química. Não existe, pois, acaso no facto de estarmos diante de um tema que tem vindo a integrar o conteúdo programático de disciplinas pertencentes à área dos Reactores Químicos, inseridas estas na estrutura curricular da Licenciatura em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

O ensejo de colaborar na leccionação de aulas teórico-práticas da disciplina Reactores Químicos II ao longo de vários anos e a concomitante experiência pedagógica acumulada nesse exercício são a origem motivadora deste trabalho. Não se reclama neste qualquer originalidade no plano substantivo da teoria da DTR. O que se pretende não é mais do que expor o tema de uma forma sistematizada, tendente a facultar uma compreensão integrada dos conceitos fundamentais que reúne. Numa palavra, o objectivo essencial é o de contribuir com uma fonte de informação julgada relevante para quem, na sua formação académica, sendo já detentor de conhecimentos básicos em matéria de Reactores Químicos, é pela primeira vez confrontado com a teoria da DTR.

O juízo que fazemos acerca dessa relevância não é arbitrário. Não nos furtamos ao reconhecimento do peso da curiosidade e do interesse que o tema nos merece. Mas é sobretudo na prática pedagógica aludida que se firma o nosso entendimento. A nossa experiência sugere-nos que a teoria da DTR, não sendo particularmente difícil, revela-se, no entanto, mais intrincada para os alunos do que outras matérias de dificuldade comparável ou até mesmo superior.

Ora, se o tema geralmente não se oferece de apreensão tão directa quanto

seria desejável, importa tentar perceber porquê. Sem qualquer pretensão de dar uma resposta definitiva a essa questão, parece-nos que a origem plausível do problema residirá na conjugação de dois factores. Por um lado, a especificidade que é própria da teoria da DTR, designadamente na forma, por assim dizer menos tradicional, como descreve o escoamento/mistura em sistemas contínuos e como aplica essa descrição à reacção química. Por outro lado, a abundância de fontes bibliográficas que reservam ao tema mais ou menos espaço, mas cujo confronto por vezes revela a ausência de uma forma unificada na análise de algumas subtilidades que o tema contém. Esta segunda face da questão é manifestamente profícua no sentido em que permite encarar um mesmo conteúdo segundo diferentes perspectivas. No entanto, conjugada com a referida especificidade da teoria da DTR, exige aos alunos um esforço porventura acrescido na desejável integração de conhecimentos. Nisto se resume o fundamento da nossa opinião a respeito da importância que deve ser reconhecida a um documento de síntese sobre a teoria da DTR. É num documento dessa índole que o nosso contributo procura uma inscrição.

Esta monografia divide-se em cinco Capítulos. O primeiro proporciona um breve enquadramento do tema.

O segundo Capítulo incide na apresentação das várias funções e respectivas propriedades que formam o corpo matemático da teoria da DTR. Reserva-se também nesse Capítulo um espaço à vertente experimental enquanto componente fundamental nos estudos de DTR.

No terceiro Capítulo exploram-se alguns modelos de escoamento não-ideal no quadro da teoria da DTR.

O quarto Capítulo descreve a DTR como meio de prever o desempenho de reactores químicos.

A essência do tema distribui-se pelos Capítulos dois, três e quatro. Em face do vasto número de trabalhos de índole teórica e prática em volta da teoria da DTR que constam na literatura especializada, optámos por basear o conteúdo desse corpo principal num conjunto equilibrado de referências, tendo em vista a observância de um compromisso entre a síntese e a representatividade da matéria versada. Alguns problemas exemplificativos e respectiva resolução encerram cada um destes três Capítulos

A súpula deste trabalho é realizada no quinto e último Capítulo.

PEDRO NUNO N. L. SIMÕES
Coimbra, Novembro de 2005

Índice

1	Introdução	1
2	Funções que descrevem a DTR e aspectos relacionados	7
2.1	Pressupostos e conceitos fundamentais	7
2.1.1	O fluido	7
2.1.2	O sistema	8
2.1.3	Tempo de residência, idade interna e idade residual	8
2.2	Distribuição de tempos de residência	10
2.2.1	Momentos da DTR	14
2.2.2	Teorema de van der Laan	16
2.2.3	Tempo de residência médio	18
2.2.4	Distribuições normalizadas	19
2.3	Distribuição de idades internas	21
2.4	Distribuição de idades residuais	24
2.5	Função intensidade	25
2.6	DTR em reactores ideais	27
2.6.1	Reactor de escoamento pistão	28
2.6.2	Reactor contínuo perfeitamente agitado	29
2.7	Metodologia empregue na medição de DTR	32
2.7.1	Técnicas de estímulo/resposta	32
2.7.2	Diagnóstico de comportamentos anómalos	45
	Problemas resolvidos	54
3	Modelos de escoamento não-ideal	79
3.1	Modelos combinados	79
3.1.1	RP e RCPA em série	80
3.1.2	RP e RCPA em paralelo	81
3.1.3	RCPA com curto-circuito e zona morta	83

3.1.4	RCPA com zona estagnante	86
3.1.5	Modelo de reactores em cascata	89
3.1.6	MRC com zonas mortas e curto-circuitos	92
3.2	Modelo pistão dispersivo	93
3.2.1	Fronteiras fechadas à difusão	97
3.2.2	Fronteiras abertas à difusão	104
	Problemas resolvidos	109
4	DTR, mistura e reacção química	129
4.1	Macromistura, DTR e reacção química	131
4.2	Micromistura, DTR e reacção química	138
4.2.1	Limites da micromistura	140
	Problemas resolvidos	153
5	Conclusão	165
	Bibliografia	172

Índice de Figuras

1.1	Representação esquemática de um sistema contínuo genérico.	3
1.2	Diagrama de barras de uma hipotética amostra de tempos de residência medidos em partículas que percorrem um sistema contínuo genérico.	4
2.1	Representação esquemática dos tipos de fronteiras usualmente consideradas na modelação de sistemas contínuos.	9
2.2	Representação esquemática da relação entre t_r , t_α e t_λ	10
2.3	Função densidade de tempos de residência, $E(t_r)$	11
2.4	Função de distribuição de tempos de residência, $F(t_r)$, e função <i>washout</i> , $W(t_r)$	14
2.5	Esquema simplificado do registo cronométrico, t , das idades internas, t_α , de três partículas hipotéticas.	22
2.6	Função densidade de idades internas, $I(t_\alpha)$	23
2.7	Esquema simplificado do registo cronométrico, t , da idade residual, t_λ , de três partículas hipotéticas.	25
2.8	Função intensidade, $\Lambda(t_\lambda)$	26
2.9	Representação esquemática de um reactor de escoamento puramente pistão (RP).	28
2.10	Funções que descrevem a DTR num RP.	30
2.11	Representação esquemática de um Reactor Contínuo Perfeitamente Agitado (RCPA).	30
2.12	Funções que descrevem a DTR num RCPA.	32
2.13	Perturbações típicas na concentração de <i>tracer</i> à entrada (c_E) e respostas (de um sistema arbitrário) correspondentes (c_S).	35
2.14	Curva F e curva C de Danckwerts para um RP.	43
2.15	Aspecto típico da curva F e curva C de Danckwerts para um RCPA.	45

2.16	Zona estagnante e curto-circuito.	46
2.17	Identificação de anomalias com base nos gráficos das funções $E(\theta)$, $I(\theta)$ e $\Lambda(\theta)$. Curvas (a): zonas estagnantes; curvas (b): ausência de anomalias; curvas (c): curto-circuito.	47
3.1	Modelo que combina em série um RP e um RCPA.	80
3.2	Curva $E(\theta)$ para o modelo que combina em série um RP e um RCPA.	82
3.3	Modelo que combina em paralelo um RP e um RCPA.	82
3.4	Curva $E(\theta)$ para o modelo que combina em paralelo um RP e um RCPA.	84
3.5	Modelo que combina um RCPA com curto-circuito e zona-morta.	85
3.6	Modelo que combina um RCPA e uma zona estagnante perfeitamente agitada.	87
3.7	Curva $\Lambda(\theta)$ para ao modelo que combina um RCPA e uma zona estagnante perfeitamente agitada, juntamente com a curva $\Lambda(\theta)$ respeitante a um RCPA simples.	89
3.8	Modelo que combina em série N RCPA de igual volume.	90
3.9	Curvas $E(\theta)$ do modelo dos reactores em cascata para vários valores do parâmetro N	91
3.10	Modelo que combina em série RCPA cada qual com um curto-circuito e uma zona morta.	93
3.11	Curvas (a) $F(\theta)$ e (b) $E(\theta)$ para o modelo que combina em série N RCPA cada qual com um curto-circuito e uma zona morta.	94
3.12	Fronteiras fechadas à difusão no MPD.	97
3.13	Curvas $E(\theta)$ do modelo pistão dispersivo (fronteiras do tipo fechado–fechado) para diferentes valores de Pe	102
3.14	Fronteiras abertas à difusão no MPD.	105
3.15	Curvas $C(\theta)$ do modelo pistão dispersivo (fronteiras do tipo aberto–aberto) para diferentes valores de Pe	106
4.1	Representação esquemática dos estados extremos de agregação num fluido.	130
4.2	Limites de conversão para reacções de primeira ordem.	134

4.3	Arranjos da combinação em série de um RP e de um RCPA e respectiva função $E(t)$	137
4.4	Influência do modelo de mistura (mistura máxima ou segregação total) na conversão obtida num reactor agitado que processa uma reacção de ordem n	142
4.5	Modelos baseados num RP com saídas laterais propostos por Zwietering (1959) para representar um dos limites da micromistura.	143
4.6	Termos relevantes na formulação matemática do modelo de misturabilidade máxima.	145
4.7	Influência da micromistura na conversão obtida numa bateria de três RCPA onde se processa uma reacção de segunda ordem.	150
4.8	Limites da micromistura em sistemas cujas DTR são as indicadas no gráfico.	151

(Página deixada propositadamente em branco)

Índice de Tabelas

2.1	Algumas características da perturbação em degrau.	37
2.2	Algumas características da perturbação em impulso.	41
4.1	Conversão nos sistemas ideais RDPA, RP e RCPA, determinada com base em balanços de matéria, para as cinéticas indicadas.	133
4.2	Conversões num RCPA para as cinéticas indicadas e para os limites da micromistura: mistura máxima e segregação total (<i>vd.</i> também Tab. 4.1).	141

(Página deixada propositadamente em branco)

Lista de Símbolos

Letras Romanas

A	área de secção recta do reactor tubular	[L^2]
c	concentração	[ML^{-3}]
c_i	concentração de <i>tracer</i> à saída do subsistema i	[ML^{-3}]
c_{tf}	concentração final de <i>tracer</i>	[ML^{-3}]
c_{ti}	concentração inicial de <i>tracer</i>	[ML^{-3}]
c^0	concentração de referência na perturbação em impulso	[ML^{-3}]
c_0	concentração de referência na perturbação em degrau	[ML^{-3}]
c_E	concentração de entrada	[ML^{-3}]
c_S	concentração de saída	[ML^{-3}]
\bar{c}_i	transformada de Laplace de c_i	[-]
\bar{c}_E	transformada de Laplace de c_E	[-]
\bar{c}_S	transformada de Laplace de c_S	[-]
C	concentração normalizada; curva C de Danckwerts	[-]
\mathbf{C}	curva C normalizada	[-]
C_E	concentração de entrada normalizada	[-]
C_S	concentração de saída normalizada	[-]
\bar{C}_E	transformada de Laplace de C_E	[-]

\bar{C}_S	transformada de Laplace de C_S	[-]
E	função densidade de tempos de residência	[T ⁻¹]
E	função densidade de tempos de residência normalizada	[-]
\bar{E}	transformada de Laplace de E	[-]
F	função distribuição de tempos de residência; curva F	[-]
F	função distribuição de tempos de residência normalizada	[-]
G	função de transferência do sistema global	[-]
G_i	função de transferência referente ao subsistema i	[-]
H	função degrau unitário	[-]
I	função densidade de idades internas	[T ⁻¹]
I	função densidade de idades internas normalizada	[-]
J	fluxo molar na direcção axial	[ML ⁻² T ⁻¹]
k	constante cinética (reacção de ordem n)	[M ¹⁻ⁿ T ⁻¹ L ³⁽ⁿ⁻¹⁾]
L	comprimento de referência do reactor tubular	[L]
m	número de moles de <i>tracer</i>	[M]
n	ordem dos momentos ou ordem da reacção	[-]
N	número de reactores contínuos perfeitamente agitados	[-]
Pe	número de Péclet (axial)	[-]
Q_v	caudal volumétrico	[L ³ T ⁻¹]
Q_{va}	caudal volumétrico que percorre a parte activa do sistema	[L ³ T ⁻¹]
Q_{vc}	caudal volumétrico que percorre o curto-circuito ao sistema [L ³ T ⁻¹]	[L ³ T ⁻¹]
s	variável da transformada de Laplace	[-]
t	tempo	[T]

LISTA DE SÍMBOLOS

t_0	instante inicial de referência	[T]
t_α	idade interna	[T]
t_λ	esperança de vida ou tempo de vida residual	[T]
t_r	tempo de residência	[T]
\hat{t}_r	tempo de residência médio	[T]
$\hat{t}_{\text{r exp}}$	tempo de residência médio experimental	[T]
u	velocidade linear média	[LT ⁻¹]
V	volume	[L ³]
V_a	volume da parte activa do sistema	[L ³]
V_e	volume de zonas estagnantes no sistema	[L ³]
W	função <i>washout</i> definida com base no tempo adimensional	[-]
\bar{W}	função <i>washout</i>	[-]
x	posição axial do reactor tubular normalizada	[-]
z	posição axial no reactor tubular	[L]
<i>Letras Gregas</i>		
α	fracção de caudal	[-]
β	fracção de volume	[-]
δ	função delta de Dirac	[-]
μ_n	momentos ordinários	[T ⁿ]
μ'_n	momentos centrados	[T ⁿ]
$\mu_{n\theta}$	momentos ordinários normalizados	[-]
$\mu'_{n\theta}$	momentos centrados normalizados	[-]
ψ	função densidade de esperança de vida	[T ⁻¹]

σ^2	variância..... [T ²]
σ_θ^2	variância normalizada..... [-]
τ	tempo de passagem no sistema [T]
τ_i	tempo de passagem no subsistema i [T]
θ	tempo de residência adimensional [-]
$\hat{\theta}_{\text{exp}}$	tempo de residência médio experimental normalizado..... [-]
Λ	função intensidade..... [T ⁻¹]
Λ	função intensidade normalizada..... [-]
<i>Outros Símbolos</i>	
\mathcal{D}	coeficiente de dispersão axial [L ² T ⁻¹]
$\mathbb{E}[t_r^n]$	valores esperados da transformação da variável t_r em t_r^n [T ⁿ]
\mathcal{L}	operador transformada de Laplace..... [-]
\mathcal{R}	velocidade de reacção química..... [MT ⁻¹ L ⁻³]
S	variável da transformada de Laplace definida com base no tempo normalizado (θ) [-]
\mathcal{X}	conversão..... [-]
$\langle \mathcal{X} \rangle$	conversão média..... [-]

CAPÍTULO 1

Introdução

A identificação de problemas numa dada realidade constitui um dos primeiros passos na análise de Processos Químicos.

Em engenharia da reacção química é habitual considerar um reactor *contínuo* como um sistema cujas condições à saída dependem da natureza da entrada, da cinética da reacção, da qualidade do fluido processado, assim como do *estado de mistura* (Levenspiel, 1998). Esta afirmação configura a possibilidade de ocorrência de fenómenos, isolados ou combinados, como sejam a transferência de massa (e/ou de calor), a reacção química e a própria mistura. Eis aqui uma dada realidade.

Compreender-se-á que para prever a velocidade de transferência de massa (e/ou calor), assim como a conversão por reacção química, é necessário conhecer o comportamento do fluido no interior do sistema. O modo como o seu desempenho é afectado pelo estado de mistura pode suscitar questões diversas. Quais as condições de mistura que beneficiam o rendimento do sistema? Qual a sensibilidade desse rendimento a variações no padrão de mistura? Quais as incertezas que podem estar associadas a uma descrição parcial do fenómeno de mistura? Numa palavra, como pode ou deve ser este descrito? Eis aqui um dado problema.

A formulação de modelos matemáticos adequados à descrição da realidade física em causa e à solução dos problemas que coloca chama a si uma importância crucial na análise de Processos Químicos. Nesse contexto interessa avaliar qual o pormenor que é possível alcançar em tal formulação e, ao mesmo tempo, ponderar se tal pormenor é ou não justificado para a maioria dos fins práticos. Dito de outro modo, uma vez salvaguardada a renúncia a simplismos, é, com frequência, mais proveitoso decidir por soluções simplificativas em detrimento de outras cuja complexidade se justificará, apenas, em

circunstâncias muito particulares.

A opção por modelos firmados no quadro teórico da dinâmica de fluidos não deixa de ser atractiva pela profundidade analítica que lhe poderá advir. Porém, o formalismo e o conteúdo matemático implicados na análise do escoamento de fluidos e das condições de mistura relacionadas – por aplicação de princípios fundamentais como, por exemplo, da conservação da massa (equação da continuidade) e da quantidade de movimento (equações de Navier-Stokes), ou ainda de modelos que traduzem a condição de turbulência –, impõem o recurso a métodos numéricos de complexidade assinalável, cuja resolução exige meios computacionais conformes. Ao longo dos últimos anos tem-se assistido a um progresso notável no desenvolvimento de algoritmos cada vez mais completos, facto que decerto não é apartado da também marcante evolução registada no desempenho dos computadores. Ainda que não seja essa a matéria de que nos iremos ocupar, cabe dizer, sugestivamente, que a dinâmica de fluidos computacional (*vd.* p. ex. Ranade, 2002; Haidari et al., 2001; Wendt et al., 1996) encerra um potencial enorme no estudo do escoamento e mistura, designadamente na análise de mecanismos locais no interior do sistema, por intermédio de modelos baseados em princípios físicos fundamentais.

Optar por modelos mais simples é não só uma outra via possível, como, repetidas vezes, a que melhor se justifica em inúmeras finalidades práticas (Levenspiel, 2002). De entre esses modelos destaca-se uma família particular que tem em vista a análise do estado de mistura em sistemas contínuos e que se baseia na analogia entre o escoamento e o processo de nascimento-morte. Ou seja, numa determinação, em termos estatísticos, da história de elementos de fluido à saída do sistema (morte), cuja origem se reporta ao momento de entrada no mesmo (nascimento).

2

Consideremos um sistema contínuo de geometria arbitrária e volume V , formado apenas por uma entrada e uma saída, conforme se representa na Figura 1.1, através do qual se escoam um fluido em estado estacionário. Nestas condições (estado estacionário), a composição é constante em qualquer ponto do sistema. Significa isto que se na caracterização da mistura se prescinde do atendimento aos mecanismos de mistura específicos, ter-se-á, em contrapartida, de confiar a análise a outro tipo de premissas. Na base destas está um atributo dos sistemas contínuos que não se relaciona estritamente com a composição mas que ainda assim pode ser usado para caracterizar a mistura. Esse atributo é designado por *idade* e corresponde ao tempo que uma

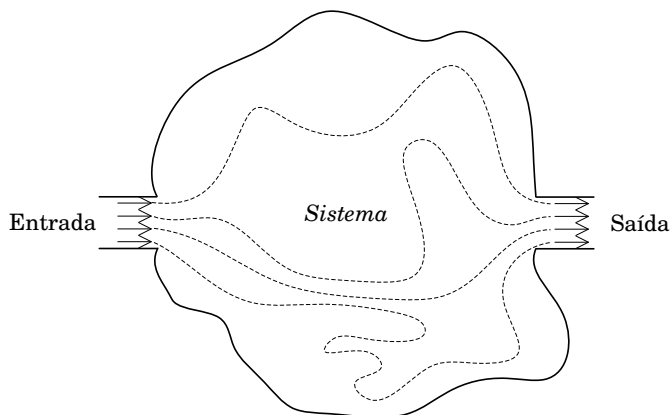


Figura 1.1 Representação esquemática de um sistema contínuo genérico.

”partícula”, cuja integridade é conservada, passa no interior do sistema. O termo *mistura* investe-se assim de uma nova aceção, no sentido em que o objecto de análise directa não é a homogeneidade espacial do fluido, mas sim a distribuição de idades dos elementos que o compõem, quer no interior quer à saída do sistema.

Suponhamos que as ligações de entrada e saída do sistema representado na Figura 1.1 são constituídas por tubos de diâmetro suficientemente reduzido de modo que a velocidade do fluido seja elevada e o escoamento essencialmente unidireccional. Admitamos também que é possível marcar uma dada quantidade de partículas do fluido à entrada do sistema, coligi-las à saída, e medir o lapso de tempo da introdução à recolha. Se o sistema fosse constituído apenas pelas condutas de entrada e saída, todas as partículas que entrassem ao mesmo tempo deixá-lo-iam ao fim de tempos aproximadamente iguais. Mas sendo o volume do sistema bastante superior ao dos canais de entrada e saída, como se ilustra na Figura 1.1, e considerando plausível que no interior do sistema o fluido experimente um movimento aleatório, é de prever que as partículas apresentem tempos de residência (idades à saída) diferenciados. Supondo então que seria possível medir os valores dos tempos de residência das partículas marcadas, a respectiva classificação poderia traduzir-se num diagrama de barras como exemplificado na Figura 1.2. Informação como esta e outra dela procedente, tratadas num quadro matemático próprio, formam

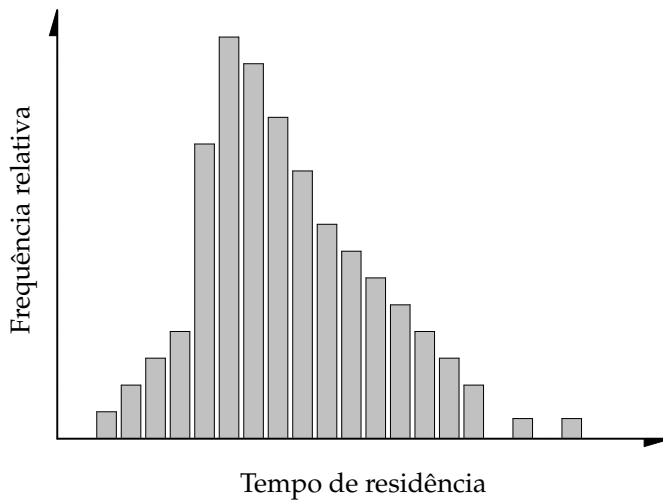


Figura 1.2 Diagrama de barras de uma hipotética amostra de tempos de residência medidos em partículas que percorrem um sistema contínuo genérico.

um corpo unificado que permite caracterizar o escoamento e a mistura em sistemas contínuos.

A aplicação de princípios de balanços populacionais ao estudo do escoamento e das condições de mistura em sistemas contínuos foi formalmente organizada por Danckwerts (1953, 1958) com base em funções derivadas dos conceitos de *tempo de residência* e *idade*. Zwietering (1959) deu também um contributo decisivo no mesmo contexto com a introdução do conceito de *esperança de vida*. Os trabalhos pioneiros destes autores são repetidas vezes considerados os precursores da teoria da *Distribuição de Tempos de Residência* (DTR). Esta, na sua concepção clássica, assume-se como uma ferramenta de análise baseada na aplicação de uma perturbação na concentração de entrada de um *tracer* (marcador do fluido que não altere a hidrodinâmica do escoamento) e na determinação da resposta do sistema. Mau grado daí não se poderem esperar muitos ou sequer alguns dados sobre os reais mecanismos de mistura que ocorrem localmente no interior do sistema, a verdade é que a relação entre a entrada (estímulo) e a saída (resposta) oferece um precioso conjunto de informação acerca das potencialidades do sistema como reactor químico. De resto, não será por acaso que grande parte da literatura dedicada

à análise e projecto de reactores químicos reserva invariavelmente um espaço à teoria da DTR (Nauman, 2002; Levenspiel, 1998; Fogler, 1998; Westerterp et al., 1984; Rodrigues, 1981; Froment e Bischoff, 1979; Himmelblau e Bischoff, 1968). O mesmo se poderá dizer da literatura consagrada ao problema da mistura (Nauman, 2004). Os Capítulos que se seguem formam a sinopse que nos foi possível realizar em volta deste tema.

Assim, o segundo Capítulo dá a conhecer os aspectos básicos do formalismo matemático da teoria da DTR. Esse percurso é iniciado pela afirmação das premissas às quais fica subordinado o conteúdo da subsequente exploração do tema. Nesta, definem-se funções densidade e funções de distribuição no quadro da teoria da DTR, alude-se às suas propriedades relevantes, estabelecem-se relações entre elas e tipificam-se comportamentos de escoamento/mistura em sistemas ideais e em sistemas reais. A par dessa descrição procura-se fazer uma aproximação sistemática à terminologia que é própria do tema. Sempre que se justifique, procura-se ainda dar um sentido físico à abstracção que decorre da descrição matemática. Incluem-se também aspectos atidos à vertente experimental de estudos de DTR. Aí se dá relevo às técnicas de estímulo/resposta e ao tipo de perturbações cujo emprego é mais comum. Exemplifica-se a sua aplicação com base em conceitos ideais relacionados com o escoamento/mistura, conceitos esses que são uma referência fundamental para a interpretação do comportamento de sistemas reais. Finalmente, a utilidade prática das funções que descrevem a DTR é exemplificada recorrendo ao seu emprego na detecção de fenómenos anómalos de ocorrência possível em sistemas reais.

Reserva-se o terceiro Capítulo para apresentar um conjunto de modelos de escoamento não-ideal que se julga ser representativo do universo de modelos que ao longo dos anos têm sido propostos e que de algum modo têm enriquecido o panorama na teoria da DTR. Mas mais do que uma simples inventariação de modelos, o objectivo desse Capítulo é o de contribuir para consolidar ideias e conceitos abordados no que lhe é precedente.

No quarto Capítulo privilegia-se o enquadramento da DTR no campo da Engenharia da Reacção Química. O problema da mistura, tal como descrito pela teoria da DTR, é então reapreciado à luz de um objectivo de grande relevância prática: a análise do desempenho de reactores químicos. Nesse sentido, são descritos alguns conceitos relacionados com o estado de agregação da matéria reagente, assim como modelos que descrevem o estado de mistura que lhes são afins. Com base em tais modelos, estabelecem-se depois os limites

de aplicabilidade da DTR na previsão do desempenho de reactores químicos, tanto no caso de reactores ideais, com a sua DTR característica, como no caso de reactores reais, em que a DTR pode ser arbitrária.

O quinto Capítulo encerra este trabalho com algumas notas de carácter conclusivo.

CAPÍTULO 2

Funções que descrevem a DTR e aspectos relacionados

Alguns dos pontos mencionados na Introdução merecem aqui uma renovada alusão, uma vez que é em volta deles que firmaremos o ponto de partida do actual Capítulo. Com efeito, subentender-se-á do que já ficou dito que a teoria da DTR chama a si um conjunto de pressupostos. É justamente por aí que começaremos, pela sistematização de ideias essenciais que, ao mesmo tempo, assumem o carácter de premissas à explanação do tema. No curso desta iremos em primeiro lugar percorrer as principais funções típicas da teoria da DTR, suas propriedades e suas relações. De seguida analisaremos dois modelos de escoamento ideal tradicionais: escoamento pistão puro e escoamento com mistura perfeita. Por fim, prestaremos a devida atenção à metodologia de medição da DTR, assim como a outros aspectos que se inscrevem no plano experimental.

2.1 Pressupostos e conceitos fundamentais

2.1.1 O fluido

Consideraremos o fluido como um meio constituído por partículas idênticas que se conservam durante a sua passagem pelo sistema. O termo *partícula* pode ser entendido como um pequeno elemento de volume, de composição uniforme, com dimensões à escala molecular, massa volúmica constante e sem qualquer dependência relativamente à temperatura (de agora em diante usar-se-ão indistintamente os termos *partícula* e *elemento de fluido* para referir a mesma ideia).

Todas as partículas têm uma idade definida e permanecem no sistema um tempo limitado. Quando entram pela primeira vez no sistema, as partículas têm uma idade igual a zero, idade essa que vai aumentando de forma corres-

pondente ao tempo que passam no sistema (Nauman e Buffham, 1983).

Estes pressupostos aplicam-se ao actual Capítulo e, de igual modo, ao Capítulo 3. Quanto ao Capítulo 4, porque o fluido é aí objecto de uma análise mais pormenorizada e também porque se considera matéria reactiva, tais pressupostos serão nesse ponto reapreciados.

2.1.2 O sistema

O realce por várias vezes colocado na questão da continuidade do escoamento denota a clara intenção de fixar os sistemas contínuos como aqueles em que estamos aqui particularmente interessados.

O sistema consiste num volume pré-definido pelas três coordenadas espaciais, ao qual as partículas acedem através de ligações ao ambiente exterior. A teoria da DTR é aplicável a sistemas com diversas configurações. Deste ponto de vista, um sistema diz-se *simples* quando possui apenas uma entrada e uma saída, sendo este o caso aqui considerado.

Outra ideia importante a reter é a de que em qualquer instante não existe ambiguidade quanto ao posicionamento – dentro ou fora do sistema – de uma determinada partícula. Se às partículas é permitido entrar no sistema uma só vez e sair, igualmente, uma só vez, aquele diz-se *fechado*; um sistema não fechado diz-se *aberto* (Nauman e Buffham, 1983). Esta questão coloca-se com alguma acuidade principalmente na definição das *fronteiras* do sistema. Com efeito, casos há em que junto à entrada se podem verificar variações locais na velocidade do fluido, movimentos difusivos de retorno, turbilhões, ou outras condições passíveis de levar fracções de partículas já no interior do sistema a sair de novo, eventualmente a misturarem-se com novas partículas, após o que voltam a entrar no sistema. Esta descrição aplica-se de modo semelhante às partículas junto da saída do sistema. A Figura 2.1 ilustra as várias possibilidades.

Importa ter presente que, exceptuando a Secção 3.2, portanto apenas uma parcela do Capítulo 3, a hipótese de sistemas com *fronteiras fechadas à difusão* (sistema do tipo "fechado-fechado", na Fig. 2.1) acompanha todo o este texto.

2.1.3 Tempo de residência, idade interna e idade residual

A teoria da DTR trata, de modo integrado, populações de partículas cuja diferenciação é feita como se segue (Rodrigues, 1981; Zwietering, 1959).

– População de partículas à *saída* do sistema e que o deixam durante um

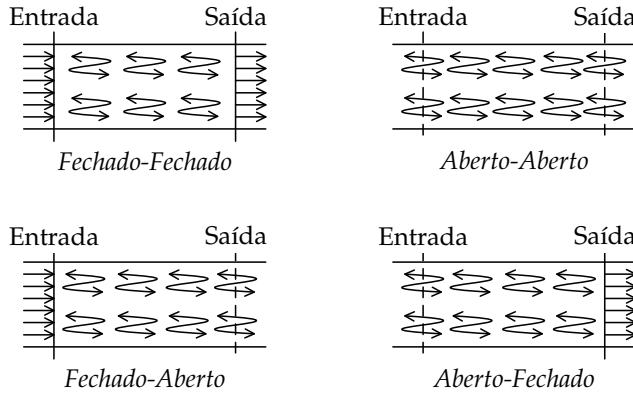


Figura 2.1 Representação esquemática dos tipos de fronteiras usualmente consideradas na modelação de sistemas contínuos.

intervalo de tempo arbitrário, para a qual se define a quantidade:

tempo de residência, t_r – tempo que uma partícula permanece no sistema desde o instante em que nele entra até ao instante em que dele sai. Por outras palavras, é a idade da partícula à saída do sistema.

- População de partículas no *interior* do sistema num dado instante arbitrário, em relação à qual se definem as seguintes quantidades:

idade interna, t_α – tempo que uma partícula permaneceu no sistema desde o instante em que aí entrou;

idade residual, t_λ – tempo que uma partícula ainda permanecerá no sistema até ao instante em que o deixa definitivamente.¹

Para qualquer partícula, o tempo de residência terá de ser igual à soma das idades interna e residual, ou seja,

$$t_r = t_\alpha + t_\lambda . \tag{2.1}$$

Para facilitar a apreensão do significado das quantidades expressas na Equação 2.1 e da própria relação entre elas, imaginemos que acompanhamos uma

¹A quantidade t_λ foi originalmente definida por Zwietering (1959) e designada *esperança de vida*. Ainda que tal designação não tenha caído em completo desuso, é comum vê-la denominada em alguma literatura anglo-saxónica como *tempo de vida residual* ou simplesmente *idade residual*.

partícula hipotética desde a entrada até à saída do sistema, mas em que tal acompanhamento é apenas cronométrico, portanto, subtraído de qualquer informação sobre a posição espacial da partícula no interior do sistema. A Figura 2.2 auxilia-nos nesse exercício. Após a entrada no sistema num instante genérico t_0 , a partícula está destinada a ter um determinado tempo de residência, digamos $t = t_2$. A idade interna da partícula t_α pode ser medida com base no tempo genérico t , o que significa que $t_\alpha = t$. Por exemplo, no instante $t = t_1$ a sua idade interna será t_α , conforme indicado na Figura 2.2. Uma vez que a partícula sairá em $t = t_2 = t_r$ (tempo de residência que lhe está destinado), a sua idade residual em $t = t_1 = t_\alpha$ corresponderá ao acréscimo de tempo que vai de t_1 a t_2 , isto é, $t_\lambda = t_2 - t_1$.

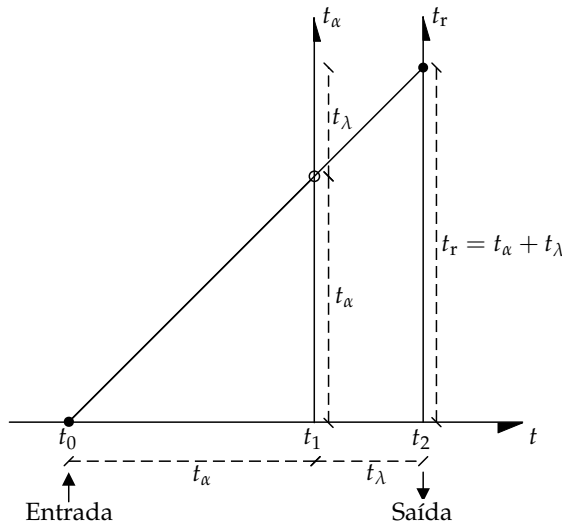


Figura 2.2 Representação esquemática da relação entre t_r , t_α e t_λ .

2.2 Distribuição de tempos de residência

Recordemos o gráfico de barras da Figura. 1.2, o qual, como vimos, expressa a medição e a classificação dos tempos de residência de um dado conjunto de partículas marcadas. Tal conjunto traduz apenas a contribuição de uma amostra da população de partículas. A determinação da DTR dessa população (todos os t_r possíveis, respeitantes à totalidade das partículas de fluido) será tanto mais precisa quanto maior for a amostra, condição que propicia o estreitamento dos intervalos Δt_r que agrupam os valores de t_r medidos. No limite,

quando $\Delta t_r \rightarrow 0$, obtém-se uma curva contínua como a que a Figura 2.3 tipifica.

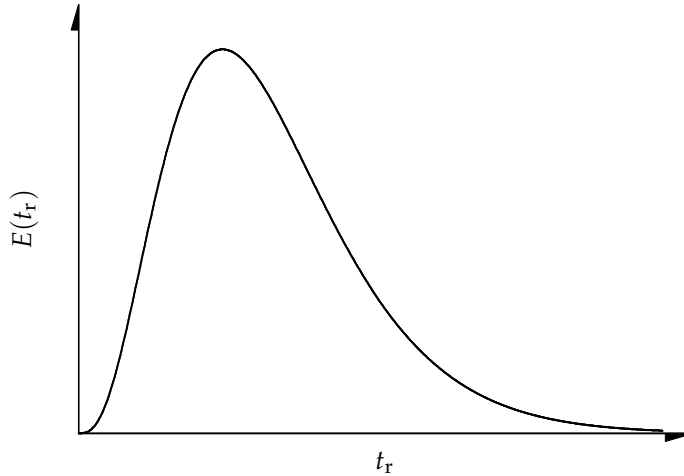


Figura 2.3 Função densidade de tempos de residência, $E(t_r)$.

Assim, é possível estabelecer a seguinte definição:

$E(t_r)$ é a *função densidade (de probabilidade) de tempos de residência*²; $E(t_r)dt_r$ é a probabilidade de um tempo de residência estar compreendido no intervalo $(t_r, t_r + dt_r)$.

Usando uma terminologia alternativa, que também empregaremos ao longo do texto, o produto $E(t_r)dt_r$ pode ser entendido como a fração das partículas que deixam o sistema com tempos de residência entre t_r e $t_r + dt_r$.

As funções densidade obedecem a certas condições (*vd.* p. ex. Montgomery e Runger, 2003; Guimarães e Cabral, 1997) que convém ter presentes. Sendo $E(t_r)$ uma função que mede probabilidades, os valores que assume têm de ser não-negativos,

$$E(t_r) \geq 0. \quad (2.2)$$

²Por vezes, $E(t_r)$ é impropriamente designada *função de distribuição de tempos de residência*. Importa sublinhar que $E(t_r)$ é uma *função densidade de probabilidade* (da variável t_r). $E(t_r)$ não representa, ela própria, uma probabilidade, mas antes uma probabilidade por unidade de tempo (de residência). Aproveitamos este reparo para através dele firmar o sentido lato de que se reveste a sigla DTR que temos vindo e continuaremos a usar.

Por outro lado, visto que todos os tempos de residência se excluem mutuamente, então, da definição axiomática de probabilidade, o somatório das probabilidades associadas a todos os possíveis acontecimentos (tempos de residência) mutuamente exclusivos tem de ser igual à unidade,

$$\int_0^{+\infty} E(t_r) dt_r = 1. \quad (2.3)$$

A informação oferecida pelas funções densidade também o é, de um modo diferenciado mas nem por isso menos útil, pelas *funções de distribuição* (ou de *probabilidade acumulada*). Com efeito, além do interesse em conhecer a probabilidade de um tempo de residência estar contido num intervalo infinitesimal, pode haver proveito em conhecer também, de modo directo, a probabilidade de um tempo de residência ser *inferior* a um determinado valor particular, t_r . Nesse caso, define-se:

$F(t_r)$ é a *função de distribuição de tempos de residência* e equivale à probabilidade de uma partícula possuir um tempo de residência *inferior* a t_r .

Pode-se também dizer que $F(t_r)$ corresponde à fracção de partículas na saída com tempos de residência inferiores a t_r .

Se houver interesse em conhecer a probabilidade de um tempo de residência ser *superior* a t_r , basta recorrer à *função complementar* de $F(t_r)$:

$W(t_r)$ é a *função washout*³ e corresponde à probabilidade de uma partícula possuir um tempo de residência *superior* a t_r .

A função de distribuição relaciona-se com a função densidade pela soma (acumulada) de probabilidades. Então,

$$F(t_r) = \int_0^{t_r} E(t) dt \quad (2.4)$$

³Adoptar-se-á ao longo do texto esta designação sugerida por Nauman e Buffham (1983) para a função complementar de $F(t_r)$.

e

$$W(t_r) = \int_{t_r}^{+\infty} E(t) dt. \quad (2.5)$$

Também, de acordo com a Equação 2.3, tem-se que

$$F(t_r) + W(t_r) = 1. \quad (2.6)$$

A probabilidade de um tempo de residência se encontrar entre dois valores, t_{r1} e t_{r2} ($t_{r1} < t_{r2}$), é dada por

$$F(t_{r2}) - F(t_{r1}) = \int_{t_{r1}}^{t_{r2}} E(t) dt. \quad (2.7)$$

Em pontos t_r onde as funções $F(t_r)$ e $W(t_r)$ são diferenciáveis, tem-se ainda

$$E(t_r) = \frac{dF(t_r)}{dt_r} = -\frac{dW(t_r)}{dt_r}. \quad (2.8)$$

De acordo com a descrição probabilística de que temos vindo a dar conta, facilmente se depreenderá que as funções $F(t_r)$ e $W(t_r)$ devem obedecer a certas condições a que importa atender, designadamente,

$$0 \leq F(t_r) \leq 1, \quad (2.9)$$

$$\lim_{t_r \rightarrow 0} F(t_r) = 0 \quad \text{e} \quad \lim_{t_r \rightarrow +\infty} F(t_r) = 1. \quad (2.10)$$

Para a função *washout*,

$$0 \leq W(t_r) \leq 1, \quad (2.11)$$

$$\lim_{t_r \rightarrow 0} W(t_r) = 1 \quad \text{e} \quad \lim_{t_r \rightarrow +\infty} W(t_r) = 0. \quad (2.12)$$

Por outro lado, torna-se claro que, em todo o domínio $(0, +\infty)$, $F(t_r)$ é monótona crescente e contínua, ao passo que $W(t_r)$ é monótona decrescente e contínua (*vd.* Fig. 2.4). Nauman e Buffham (1983) recorrem também a uma notação do tipo $F(0^-) = 0$ e $W(0^-) = 1$, com base na qual sugerem a possibilidade de ambas as funções poderem apresentar pontos de descontinui-

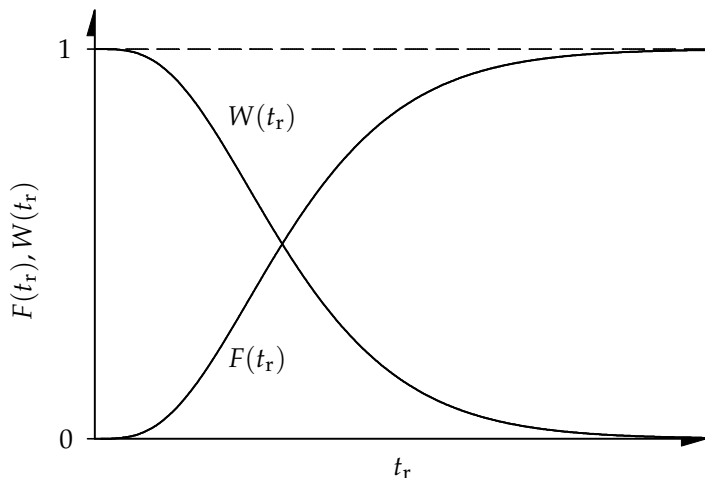


Figura 2.4 Função de distribuição de tempos de residência, $F(t_r)$, e função *washout*, $W(t_r)$.

dade isolados, com a ressalva de se exceptuar o caso $t_r \rightarrow +\infty$ em virtude da interpretação probabilística associada às funções em causa, a qual implica que $F(+\infty) = 1$ e $W(+\infty) = 0$.

O facto de se preverem descontinuidades nas funções $F(t_r)$ e $W(t_r)$ revela a sua utilidade no tratamento matemático de alguns modelos. Descontinuidades em $t_r = 0$ são habitualmente associadas a uma anomalia que pode ocorrer em sistemas reais, vulgarmente designada por *curto-circuito* (*by-pass*). Se $F(0^+) = \alpha$, diz-se que uma fracção α ($0 < \alpha < 1$) de partículas curto-circuita o sistema, isto é, deixa o sistema com um tempo de residência nulo. Os casos em que $F(+\infty) < 1$, indiciam existência de zonas mortas no interior do sistema, para as quais não existe transferência de massa. Nessas circunstâncias, o volume do sistema terá de ser redefinido de modo a que se contabilize apenas a fracção que é efectivamente acessível ao fluido (Nauman e Buffham, 1983). Questões relacionadas com anomalias típicas em sistemas reais serão retomadas na Secção 2.7.2 e também no Capítulo 3.

2.2.1 Momentos da DTR

À semelhança do que se observa na caracterização de distribuições referidas a populações em geral, é não só vantajoso como habitual descrever a DTR a partir de um número restrito de parâmetros. De entre estes merecem destaque

os que se definem com base nos *momentos populacionais*.

Vimos que $E(t_r)$ é uma função densidade de probabilidades. A variável aleatória em questão é t_r . Os momentos populacionais podem ser obtidos como *valores esperados* de variáveis transformadas (Montgomery e Runger, 2003; Guimarães e Cabral, 1997). Assim, se tomarmos t_r^n ($n = 0, 1, 2, \dots$) como uma transformação da variável t_r , os valores esperados $\mathbb{E}[t_r^n]$, ou, o mesmo é dizer, *momentos ordinários* μ_n , são dados por

$$\mathbb{E}[t_r^n] = \mu_n = \int_0^{+\infty} t_r^n E(t_r) dt_r; \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (2.13)$$

O momento de ordem zero é, por definição, igual à unidade de acordo com a propriedade da área unitária associada às funções densidade (*vd.* Eq. 2.3),

$$\mu_0 = 1. \quad (2.14)$$

O momento de primeira ordem ($n = 1$) corresponde à *média populacional*,

$$\mu_1 = \hat{t}_r = \int_0^{+\infty} t_r E(t_r) dt_r. \quad (2.15)$$

O *tempo de residência médio*, \hat{t}_r , é um dos mais importantes parâmetros usados na caracterização da DTR. Trata-se de um parâmetro de *localização*, que traduz o valor médio das idades das partículas que deixam o sistema. Como adiante se verá, tem o importante atributo de também poder ser conhecido, em grande parte dos casos, através da razão entre o volume do sistema e o caudal volumétrico que o percorre.

Em lugar da Equação 2.13 pode-se ter (Nauman e Buffham, 1983)

$$\mu_n = n \int_0^{+\infty} t_r^{n-1} W(t_r) dt_r \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (2.16)$$

expressão cuja utilidade reside no facto de ser frequente obter $W(t_r)$ (ou a sua complementar, $F(t_r)$) directamente de medições experimentais de tempos de residência (*vd.* Sec. 2.7). A concretização mais importante na Equação 2.16 é

também aquela em que $n = 1$,

$$\hat{t}_r = \int_0^{+\infty} W(t_r) dt_r. \quad (2.17)$$

Uma vez conhecido o momento ordinário de primeira ordem (μ_1 ou \hat{t}_r), podem definir-se os *momentos centrados* (ou *momentos em torno da média*),

$$\mu'_n = \int_0^{+\infty} (t_r - \hat{t}_r)^n E(t_r) dt_r. \quad (2.18)$$

O caso de maior interesse na Equação 2.18 é aquele em que $n = 2$. Desta forma chega-se a mais um parâmetro útil que informa sobre a *dispersão* da distribuição em torno do seu valor médio. Trata-se da *variância* da distribuição,

$$\sigma^2 = \mu'_2 = \int_0^{+\infty} (t_r - \hat{t}_r)^2 E(t_r) dt_r = \mu_2 - (\hat{t}_r)^2. \quad (2.19)$$

O momento centrado de terceira ordem mede a assimetria da distribuição. Embora este seja um dado importante, a média e a variância são, habitualmente, os parâmetros mais usados na caracterização de DTR.

2.2.2 Teorema de van der Laan

A transformação de Laplace é matéria que ocupa um lugar de relevo em estudos de DTR. A manifestação da sua utilidade ficará patente não só na actual Secção, como na recorrente aplicação que dela faremos.

A transformada de Laplace (TL), $\overline{\mathcal{F}}(s)$, de uma função $f(t)$ (com $t \geq 0$), é definida como se segue

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \overline{\mathcal{F}}(s) = \int_0^{+\infty} \exp(-s t) f(t) dt, \quad (2.20)$$

em que \mathcal{L} é o operador de TL e s é uma variável complexa. Se $\overline{\mathcal{F}}(s)$ é a TL de $f(t)$, diz-se também que $f(t)$ é a transformada de Laplace inversa de $\overline{\mathcal{F}}(s)$.

Simbolicamente,

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \overline{\mathcal{F}}(s) \} = f(t). \quad (2.21)$$

A TL da função densidade de probabilidades $E(t_r)$ é então dada por

$$\mathcal{L} \{ E(t_r) \} = \overline{E}(s) = \int_0^{+\infty} \exp(-s t_r) E(t_r) dt_r. \quad (2.22)$$

Neste ponto, importa reconhecer que $\overline{E}(s)$ é uma *função geradora de momentos*⁴. Com efeito, partindo da Equação 2.22 e representando o factor exponencial $\exp(-s t)$ como uma série de potências é possível obter a seguinte relação⁵

$$\mu_n = (-1)^n \left. \frac{d^n \overline{E}(s)}{ds^n} \right|_{s=0}. \quad (2.23)$$

⁴Se x é uma variável aleatória e se existir um número $h > 0$ tal que $|\gamma| < h$, então pode-se definir a função $\mathbb{G}(\gamma) = \mathbb{E}[\exp(\gamma x)]$, a qual se designa por *função geradora de momentos* da variável x . Com efeito, é facilmente demonstrável que $\mathbb{G}^{(n)}(0) = \mathbb{E}[x^n] = \mu_n$ (vd. p. ex. Montgomery e Runger, 2003; Guimarães e Cabral, 1997).

⁵Representando o factor exponencial $\exp(-s t)$ como uma série de potências,

$$\exp(-s t) = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{(-s t)^i}{i!} = 1 - s t + \frac{(s t)^2}{2!} - \frac{(s t)^3}{3!} + \frac{(s t)^4}{4!} - \dots + (-1)^n \frac{(s t)^n}{n!} + \dots,$$

tem-se então

$$\begin{aligned} \overline{E}(s) &= \int_0^{+\infty} \left[E(t) - s t E(t) + \frac{(s t)^2}{2!} E(t) - \dots + (-1)^n \frac{(s t)^n}{n!} E(t) + \dots \right] dt \\ &= \int_0^{+\infty} E(t) dt - s \int_0^{+\infty} t E(t) dt + \frac{s^2}{2!} \int_0^{+\infty} t^2 E(t) dt - \dots + (-1)^n \frac{s^n}{n!} \int_0^{+\infty} t^n E(t) dt + \dots \\ &= 1 - s \mu_1 + \frac{s^2}{2!} \mu_2 - \dots + (-1)^n \frac{s^n}{n!} \mu_n + \dots \end{aligned}$$

Atendendo a que

$$\frac{d^j}{ds^j} \left(\frac{s^i}{i!} \mu_i \right) = \begin{cases} 0 & j > i \\ \mu_i & j = i \\ \frac{s^{i-j}}{(i-j)!} \mu_i & j < i \end{cases}.$$

chega-se à Eq. 2.23.

Na teoria da DTR, a Equação 2.23 é habitualmente designada como a expressão do *teorema de van der Laan* (van der Laan, 1958). A sua utilidade é patente, por exemplo, na determinação de parâmetros em modelos. No caso de modelos mais complexos, as equações diferenciais correspondentes podem ser convenientemente manipuladas no domínio Laplace e depois invertidas para dar origem à solução no domínio tempo. Este último passo pode envolver dificuldades acrescidas, mas a determinação dos momentos é possível mesmo sem recorrer à transformação inversa. Voltaremos a este assunto.

2.2.3 Tempo de residência médio

A interpretação do significado físico do tempo de residência médio, \hat{t}_r , mereceu a atenção de alguns autores. Danckwerts (1953) e, mais tarde Zwietering (1959) mostraram que, para fluidos incompressíveis em sistemas fechados operando em estado estacionário, o tempo de residência médio corresponde à razão entre o volume do sistema, V , e o caudal volumétrico que o percorre, Q_v . Tal quociente é habitualmente designado como *tempo de passagem*, τ ,

$$\hat{t}_r = \tau = \frac{V}{Q_v}. \quad (2.24)$$

Este resultado foi demonstrado por outros autores (Gibilaro, 1977; Buffham e Kropholler, 1973) de modo elaborado e com base em premissas de carácter mais geral. No entanto, parece-nos suficiente adoptar aqui uma argumentação que se nos afigura de apreensão mais acessível.

Consideremos um instante de referência, $t = 0$, e um intervalo de tempo, $(t, t + dt)$, que lhe é posterior. Para um caudal volumétrico constante, Q_v , o número total de partículas que deixa o sistema durante o intervalo de tempo $(t, t + dt)$ é $Q_v dt$, ou, o que é equivalente, $Q_v [\int_0^{+\infty} E(t_r) dt_r] dt$.⁶ Estas partículas são agrupáveis do seguinte modo:

$$Q_v \left[\int_0^{+\infty} E(t_r) dt_r \right] dt \implies \begin{cases} \text{fracção que entrou durante } t < 0 \\ \text{fracção presente em } t = 0 \\ \text{fracção que entrou durante } t > 0 \end{cases}$$

⁶ Q_v pode ser interpretado como o número (discreto) de partículas que entram/saem no sistema por unidade de tempo. Esta interpretação é consistente com as hipóteses consideradas sobre o fluido na Sec. 2.1.1.

A fracção presente no interior do sistema em $t = 0$ e que o deixa durante o intervalo $(t, t + dt)$ deverá ter tempos de residência superiores a t , ao que corresponde

$$Q_v \left[\int_t^{+\infty} E(t_r) dt_r \right] dt$$

(ou seja, terão de ser excluídas as partículas que embora com tempos de residência entre t_r e $t_r + dt_r$ e que saem durante o intervalo $(t, t + dt)$, terão entrado no sistema ao longo dos tempos entre 0 e t). Ora, como o material V presente no sistema em $t = 0$ terá de o deixar durante todos os subsequentes intervalos dt possíveis, tem-se

$$V = Q_v \int_0^{+\infty} \left[\int_t^{+\infty} E(t_r) dt_r \right] dt. \quad (2.25)$$

Recordando que

$$\int_t^{+\infty} E(t_r) dt_r = W(t) \quad \text{e} \quad \int_0^{+\infty} W(t_r) dt_r = \widehat{t}_r,$$

facilmente se obtém o resultado expresso na Equação 2.24.

2.2.4 Distribuições normalizadas

Uma vez conhecido o tempo de residência médio, seja pela razão entre o volume do sistema e o caudal volumétrico (Eq. 2.24), seja com base na medição de tempos de residência (Eq. 2.15), o seu valor pode ser usado para *normalizar* as funções de DTR.

Definindo θ como o tempo de residência adimensional

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{t}{\widehat{t}_r}, \quad (2.26)$$

tem-se que se o tempo de residência de uma partícula se encontra no intervalo $(t, t + dt)$, o correspondente tempo de residência adimensional pertencerá ao intervalo $(\theta, \theta + d\theta)$. Assim, considerando o mesmo evento (ou, se quisermos, a mesma partícula sob análise), as probabilidades de t e θ se encontrarem, res-

pectivamente, em cada um daqueles intervalos, serão necessariamente iguais,

$$\mathbf{E}(\theta) d\theta = E(t) dt, \quad (2.27)$$

onde $\mathbf{E}(\theta)$ é a função densidade de tempos de residência adimensional. Então,

$$\mathbf{E}(\theta) = \tau E(t) = \tau E(\tau\theta). \quad (2.28)$$

Para as funções cumulativas, e também porque as probabilidades têm de ser as mesmas, tem-se

$$\mathbf{F}(\theta) = F(t) = F(\tau\theta), \quad (2.29)$$

e

$$\mathbf{W}(\theta) = W(t) = W(\tau\theta). \quad (2.30)$$

Finalmente,

$$\mathbf{F}(\theta) = \int_0^\theta \mathbf{E}(\theta) d\theta, \quad (2.31)$$

$$\mathbf{W}(\theta) = \int_\theta^{+\infty} \mathbf{E}(\theta) d\theta, \quad (2.32)$$

$$\mathbf{E}(\theta) = \frac{d\mathbf{F}(\theta)}{d\theta} = -\frac{d\mathbf{W}(\theta)}{d\theta}. \quad (2.33)$$

Os momentos de ordem n de uma distribuição normalizada podem ser obtidos da divisão dos momentos não normalizados por μ_1^n , ou seja,

$$\mu_{n\theta} = \int_0^{+\infty} \theta^n \mathbf{E}(\theta) d\theta = \frac{\mu_n}{\mu_1^n}, \quad (2.34)$$

$$\mu'_{n\theta} = \int_0^{+\infty} (\theta - 1)^n \mathbf{E}(\theta) d\theta = \frac{\mu'_n}{\mu_1^n}, \quad (2.35)$$

$$\sigma_\theta^2 = \mu_{2\theta} - (\mu_{1\theta})^2. \quad (2.36)$$

Note-se que os momentos têm unidades (tempo) ^{n} , e enquanto normalizados

são adimensionais.

De agora em diante, se nada for referido em contrário, consideraremos válida a igualdade $\mu_1 = \hat{t}_r = \tau$, o que equivale a dizer que os momentos são normalizados pelo tempo de passagem. Por exemplo, fazendo $n = 1$ na Equação 2.34 vem

$$\mu_{1\theta} = \hat{\theta} = \int_0^{+\infty} \theta \mathbf{E}(\theta) d\theta = \frac{\mu_1}{\tau} = 1, \quad (2.37)$$

em que $\hat{\theta}$ corresponde ao tempo de residência médio adimensional.

A utilidade da normalização torna-se óbvia quando se pretende comparar duas ou mais distribuições.

2.3 Distribuição de idades internas

Consideremos agora a população de partículas no interior do sistema. Se a variável aleatória referida a essa população for a idade interna, t_α , é com base nela que interessa classificar as partículas. Também, se os intervalos Δt_α que definem cada uma dessas classes de idades forem tomados no limite ($\Delta t_\alpha \rightarrow 0$) pode então definir-se:

$I(t_\alpha)$ é a função densidade de idades internas. $I(t_\alpha)dt_\alpha$ é a probabilidade de uma idade interna estar compreendida no intervalo $(t_\alpha + dt_\alpha)$.

As considerações feitas na Secção 2.2 acerca das propriedades das funções densidade de probabilidade e funções de distribuição correlacionadas aplicam-se, de igual modo, à função $I(t_\alpha)$. Por isso, mais do que repetir essas considerações, o que interessa aqui é procurar relações entre a função $I(t_\alpha)$ e as funções atrás definidas.

Tomemos a Figura 2.5 como ilustração de suporte ao que se segue. Consideremos todas as partículas no interior do sistema num determinado instante arbitrário que, por conveniência, se escolhe como $t = 0$ (deste modo, todas essas partículas terão entrado no sistema antes de $t = 0$). Algumas dessas partículas terão idades no intervalo $(t_\alpha, t_\alpha + dt_\alpha)$, o que significa que deram entrada no sistema durante um intervalo de tempo $-t_\alpha - dt_\alpha < t < -t_\alpha$ (vd. Fig 2.5). Se Q_v for o caudal volumétrico, o número total de partículas

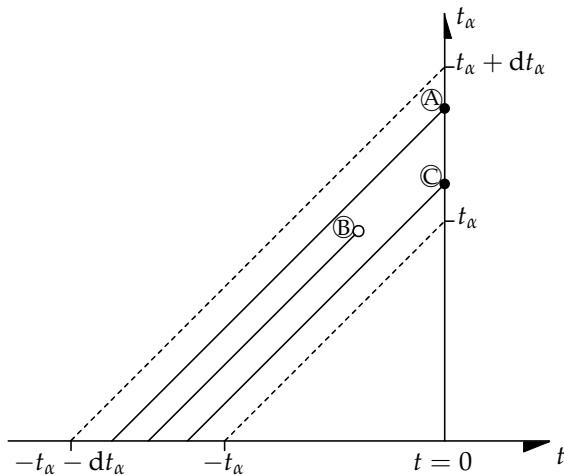


Figura 2.5 Esquema simplificado do registro cronométrico, t , das idades internas, t_α , de três partículas hipotéticas.

que entraram no sistema durante esse intervalo terá sido $Q_v dt_\alpha$. Desta quantidade, haverá uma fracção que deixou o sistema antes de $t = 0$ (por exemplo a partícula \textcircled{B} na Fig. 2.5 contribuirá para essa fracção), e uma fracção restante presente no sistema em $t = 0$ (por exemplo as partículas \textcircled{A} e \textcircled{C} na Fig. 2.5). Ora, esta última fracção terá necessariamente tempos de residência superiores a t_α , o que pode ser traduzido por $W(t_\alpha)$ ou $1 - F(t_\alpha)$. Por outro lado, se V for o volume do sistema, a fracção de partículas no seu interior em $t = 0$ com idades no intervalo $(t_\alpha, t_\alpha + dt_\alpha)$ será dado por $VI(t_\alpha)dt_\alpha$, e deste modo tem-se então,⁷

$$VI(t) dt = Q_v W(t) dt, \quad (2.38)$$

⁷As funções F e W foram definidas na Secção 2.2 para populações de partículas à saída do sistema, enquanto que aqui elas se nos deparam associadas à variável t_α , a qual, por seu lado, diz respeito a populações de partículas no interior do sistema. É certo que às quantidades t_r , t_α e t_λ foram atribuídos significados diferentes. Mas essa é uma diferenciação essencialmente conceptual. Qualquer dessas quantidades pode ser vista como procedente do tempo ordinário. O que as distingue é, por assim dizer, a perspectiva adoptada na cronometria de acontecimentos sucessivos (de que a representação na Fig. 2.5 é exemplo). Dito isto, e tendo por fim uma simplificação da simbologia, as quantidades t_r , t_α e t_λ passarão a ser expressas apenas por t , exceptuando um ou outro contexto particular em que se julgue adequado manter essa distinção formal.

ou seja,

$$I(t) = \frac{W(t)}{\tau}, \quad (2.39)$$

$$I(t) = \frac{1 - F(t)}{\tau}, \quad (2.40)$$

donde facilmente se chega a

$$E(t) = -\tau \frac{dI(t)}{dt}. \quad (2.41)$$

As Equações 2.39 ou 2.40 revelam-nos que o comportamento da função $I(t_\alpha)$ é qualitativamente idêntico ao da função $W(t)$ (ou $1 - F(t)$), como a Figura 2.6 ilustra.

Notando também que

$$\mathbf{I}(\theta) = \tau I(t), \quad (2.42)$$

tem-se

$$\mathbf{E}(\theta) = -\frac{d\mathbf{I}(\theta)}{d\theta} \quad (2.43)$$

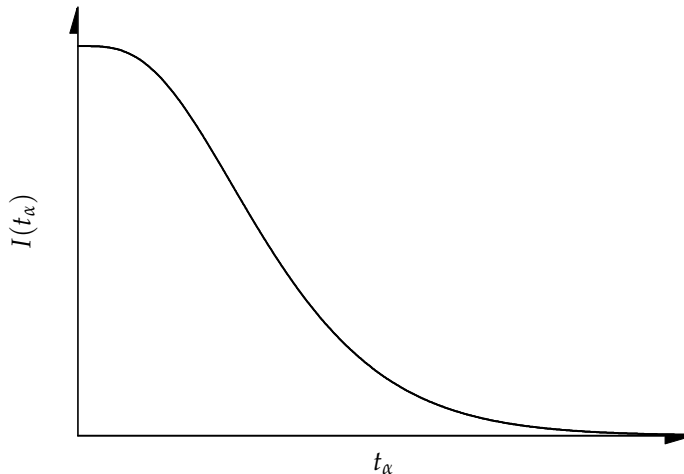


Figura 2.6 Função densidade de idades internas, $I(t_\alpha)$.

e

$$I(\theta) = 1 - F(\theta). \quad (2.44)$$

2.4 Distribuição de idades residuais

Continuando a focar a população de elementos de fluido no interior do sistema, além do tempo que uma partícula aí permaneceu desde o instante em que entrou, poderá haver interesse em considerar também o tempo que a mesma partícula ainda permanecerá no sistema desde um instante especificado, no qual terá uma idade interna $t = t_\alpha$, até ao instante em que o deixará. O lapso de tempo entre esses dois instantes é designado por idade residual (ou esperança de vida, na terminologia originalmente adoptada por Zwietering (1959)), t_λ , quantidade da qual decorre a seguinte definição:

$\psi(t_\lambda)$ é a *função densidade de idades residuais*. $\psi(t_\lambda)dt_\lambda$ é a probabilidade de a idade residual estar compreendida no intervalo $(t_\lambda, t_\lambda + dt_\lambda)$.

As relações entre a função $\psi(t_\lambda)$ e as outras funções já consideradas podem ser obtidas com base numa metodologia análoga à que foi adoptada no caso da distribuição de idades internas. Seja então $t = 0$ um instante genérico tomado como referência conforme se indica na Figura 2.7. As partículas presentes no interior do sistema nesse instante terão de o deixar durante os tempos ulteriores a $t = 0$. Dessas partículas consideremos a quantidade correspondente às que saem durante um intervalo de tempo entre t_λ e $t_\lambda + dt_\lambda$, ou seja $Q_v dt_\lambda$. Desta quantidade poderá haver uma fracção que entrou no sistema durante os instantes $0 < t < t_\lambda$ (por exemplo a partícula © na Fig. 2.7) e uma fracção restante que estava presente no sistema no instante de referência $t = 0$ (por exemplo as partículas ① e ② na Fig. 2.7). Esta fracção terá necessariamente tempos de residência superiores a t_λ . Então, o número total de partículas que deixa o sistema durante o intervalo $(t_\lambda, t_\lambda + dt_\lambda)$ e que nele estava presente em $t = 0$ será dado por $Q_v W(t_\lambda) dt_\lambda$. Por outro lado, esta quantidade terá de corresponder à fracção de partículas que, no interior do sistema em $t = 0$, tinha uma idade residual entre t_λ e $t_\lambda + dt_\lambda$, pelo que

$$V \psi(t) dt = Q_v W(t) dt. \quad (2.45)$$

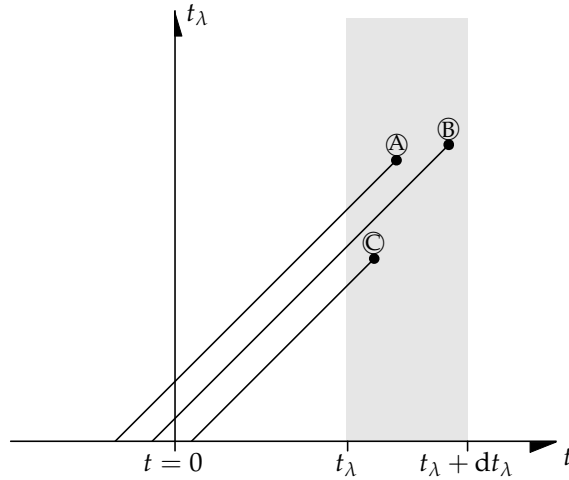


Figura 2.7 Esquema simplificado do registro cronométrico, t , da idade residual, t_λ , de três partículas hipotéticas.

Assim, facilmente se chega às seguintes relações,

$$\psi(t) = \frac{W(t)}{\tau}, \quad (2.46)$$

$$\psi(t) = \frac{1 - F(t)}{\tau}, \quad (2.47)$$

$$E(t) = -\tau \frac{d\psi(t)}{dt}. \quad (2.48)$$

Ou seja, a distribuição de idades residuais e a distribuição de idades internas têm a mesma forma. Este resultado foi obtido por Zwietering (1959) num trabalho respeitante à modelação do estado de mistura em sistemas contínuos, assunto de que nos ocuparemos no Capítulo 4.

2.5 Função intensidade

A introdução da função intensidade na teoria da DTR foi originalmente proposta por Naor e Shinnar (1963). Trata-se de um conceito que assume especial relevo na interpretação de resultados experimentais, designadamente na identificação de anomalias em sistemas contínuos (*vd.* Sec. 2.7.2).

Consideremos todas as partículas no interior do sistema num dado instante arbitrário. Como algumas dessas partículas podem deixar o sistema no instante imediato a esse instante arbitrário define-se:

$\Lambda(t_\lambda)$ é a *função intensidade*. $\Lambda(t_\lambda)dt_\lambda$ é a probabilidade que uma partícula no interior do sistema, com idade t_α , tem em deixá-lo durante o incremento dt_α subsequente.

Por outras palavras, é a fracção de elementos de fluido que, em cada classe de idades, tem uma idade residual nula.

A função $\Lambda(t_\lambda)$ obedece a condições menos restritivas quando comparadas com as das funções referidas nas secções precedentes. Com efeito, a única restrição imposta é $\Lambda(t_\lambda) \geq 0$ em todo o seu domínio. Como se disse, os seus atributos revelam-se na detecção de anomalias (curto-circuitos e/ou zonas mortas) em sistemas reais. Nestes, e na ausência de anomalias, $\Lambda(t_\lambda)$ é uma função monótona crescente como se tipifica na Figura 2.8.

As relações entre $\Lambda(t_\lambda)$ e outras funções já descritas podem ser estabelecidas com base nas seguintes considerações (Naor e Shinnar, 1963). A probabilidade de uma partícula permanecer no sistema um tempo entre t e $t + dt$ é dada por $E(t)dt$. Por seu lado, esta probabilidade é o produto de dois termos: um que corresponde à probabilidade de ter tempos de residência maiores que

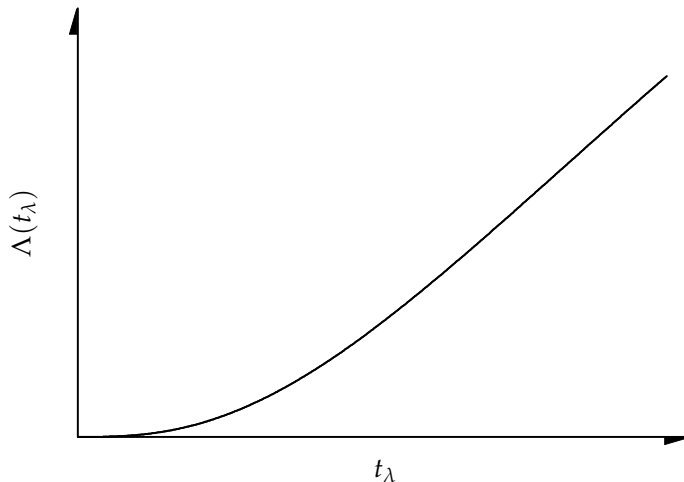


Figura 2.8 Função intensidade, $\Lambda(t_\lambda)$.

t , isto é $W(t)$ ou $1 - F(t)$; outro que corresponde à probabilidade que a mesma partícula tem em deixar o sistema no intervalo de tempo $(t, t + dt)$. Ou seja,

$$E(t) dt = [1 - F(t)] \Lambda(t) dt, \quad (2.49)$$

donde

$$\Lambda(t) = \frac{E(t)}{1 - F(t)}, \quad (2.50)$$

o que é equivalente a

$$\Lambda(t) = \frac{1}{\tau} \frac{E(t)}{I(t)}, \quad (2.51)$$

ou ainda a

$$\Lambda(t) = -\frac{d}{dt} \ln[W(t)]. \quad (2.52)$$

Uma vez que

$$\Lambda(\theta) = \tau \Lambda(t), \quad (2.53)$$

tem-se

$$\Lambda(\theta) = \frac{\mathbf{E}(\theta)}{1 - \mathbf{F}(\theta)}, \quad (2.54)$$

$$\Lambda(\theta) = \frac{\mathbf{E}(\theta)}{\mathbf{I}(\theta)}, \quad (2.55)$$

$$\Lambda(\theta) = -\frac{d}{d\theta} \ln[\mathbf{W}(\theta)]. \quad (2.56)$$

2.6 DTR em reactores ideais

As condições de escoamento em sistemas reais deverão afastar-se, em maior ou menor grau, das que são atribuíveis a dois importantes casos idealizados: *escoamento pistão puro* e *escoamento com mistura perfeita*. Uma vez descritas as quantidades e as funções próprias da teoria da DTR, cabe agora proceder à sua aplicação a esses dois casos limite. Por enquanto, renunciaremos a um formalismo baseado em equações de balanço mássico para obter as funções que descrevem a DTR em reactores ideais (que retomaremos adiante), em favor do simples exercício de chegar até elas por via mais ou menos intuitiva.

2.6.1 Reactor de escoamento pistão

Um reactor tubular, no qual se admite um escoamento pistão ideal, é geralmente conhecido como reactor pistão (RP) ou reactor tubular ideal (Levenspiel, 1998). O pressuposto teórico essencial reside no modo de escoamento das partículas, o qual obedece a um perfil de velocidades plano, isto é, a velocidade linear do fluido é a mesma em qualquer ponto de secção recta perpendicular à direcção do escoamento. Os elementos de fluido que entram no reactor num dado instante não interferem com quaisquer outros que entraram ou venham a entrar em instantes diferentes. O volume de controlo que se considera nos balanços materiais corresponde a uma quantidade diferencial, $dV = Adz$, em que A é a área de secção recta, como se representa na Figura 2.9.

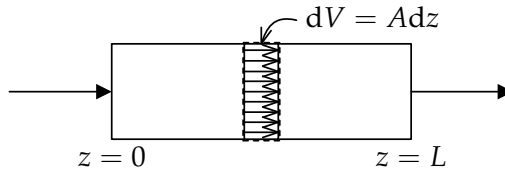


Figura 2.9 Representação esquemática de um reactor de escoamento puramente pistão (RP).

Funções que descrevem a DTR num RP

Nas condições referidas, facilmente se depreende que *todas* as partículas que entram no reactor no mesmo instante terão de o deixar com o mesmo tempo de residência, correspondendo este ao tempo de passagem no sistema, τ_p . Dito de outra forma, não existem partículas à saída com tempos de residência inferiores a τ_p . Ora, esta afirmação encerra o significado da função de distribuição de tempos de residência, o que quer dizer que para um RP se tem

$$F(t) = \begin{cases} 0, & t < \tau_p \\ 1, & t > \tau_p \end{cases} \quad (2.57)$$

ou

$$F(\theta) = \begin{cases} 0, & \theta < 1 \\ 1, & \theta > 1 \end{cases} \quad (2.58)$$

A função densidade correspondente é obtida por derivação da Equação 2.57, donde resulta

$$E(t) = \delta(t - \tau_p) \quad (2.59)$$

ou

$$\mathbf{E}(\theta) = \delta(\theta - 1), \quad (2.60)$$

onde δ é a função impulso unitário, também conhecida por função Delta de Dirac. Este é um resultado que importa reter.

Uma vez que as relações entre as funções $E(t)$, $F(t)$, $I(t)$ e $\Lambda(t)$ são já conhecidas, facilmente se chega a

$$I(t) = \begin{cases} 1, & t < \tau_p \\ 0, & t > \tau_p \end{cases} \quad (2.61)$$

ou

$$\mathbf{I}(\theta) = \begin{cases} 1, & \theta < 1 \\ 0, & \theta > 1 \end{cases}, \quad (2.62)$$

e, também (após levantada a indeterminação),

$$\Lambda(t) = \begin{cases} 0, & 0 \leq t < \tau_p \\ +\infty, & t = \tau_p \end{cases} \quad (2.63)$$

ou

$$\Lambda(\theta) = \begin{cases} 0, & 0 \leq \theta < 1 \\ +\infty, & \theta = 1 \end{cases}. \quad (2.64)$$

A Figura 2.10 resume os gráfico das funções que descrevem a DTR num RP.

2.6.2 Reactor contínuo perfeitamente agitado

O caso contraposto ao de escoamento puramente pistão é o que obedece à condição de mistura perfeita, ou seja a uma composição homogénea em todo o volume do sistema. Um sistema cujas condições de escoamento/mistura se baseiam neste pressuposto é designado por Reactor Contínuo Perfeitamente Agitado (RCPA ou, na terminologia anglo-saxónica "ideal CSTR") (Levenspiel, 1998). Pelas razões apontadas, o volume de controlo utilizado nos balanços de matéria coincide com o volume total do sistema (*vd.* Fig. 2.11) sendo usual dizer-se que o reactor opera nas condições de saída.

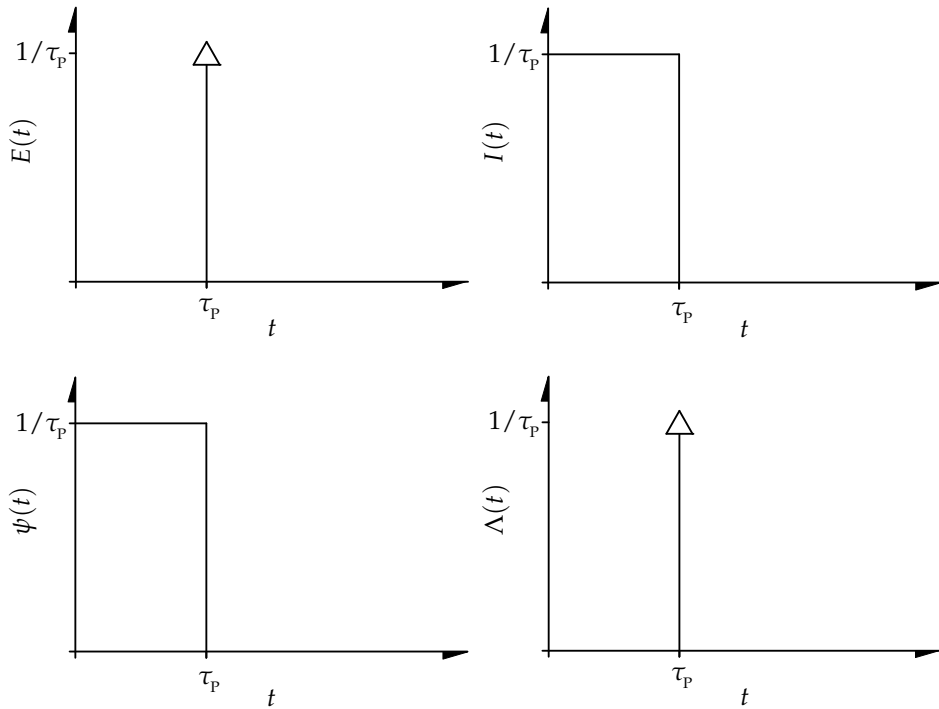


Figura 2.10 Funções que descrevem a DTR num RP.

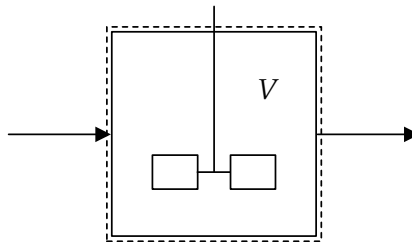


Figura 2.11 Representação esquemática de um Reactor Contínuo Perfeitamente Agitado (RCPA).

Funções que descrevem a DTR num RCPA

Num RCPA o material à saída é idêntico ao material em qualquer ponto no seu interior. Isso significa que a distribuição das idades internas é igual à

distribuição das idades à saída. Então,

$$I(t) = E(t) \quad (2.65)$$

ou

$$\mathbf{I}(\theta) = \mathbf{E}(\theta). \quad (2.66)$$

Também, das Eqs. 2.65, 2.40 e 2.8,

$$\frac{1 - F(t)}{\tau_M} = \frac{dF(t)}{dt}. \quad (2.67)$$

Separando as variáveis na Equação 2.67 e integrando com base na condição inicial $F(0) = 0$, obtém-se

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (2.68)$$

ou

$$\mathbf{F}(\theta) = 1 - \exp(-\theta). \quad (2.69)$$

Facilmente se chega também a (*vd.* Fig. 2.12)

$$E(t) = \frac{1}{\tau_M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (2.70)$$

ou

$$\mathbf{E}(\theta) = \exp(-\theta). \quad (2.71)$$

Este é um resultado que merece detida atenção. Um RCPA, enquanto conceito que idealiza um estado de mistura máxima, exhibe como função densidade de tempos de residência a função de decaimento exponencial (Eq. 2.70 ou 2.71). Todavia, um sistema contínuo cuja função densidade tenha a forma da Equação 2.70 (ou 2.71) não corresponde necessariamente a um estado de mistura máxima. Este assunto será explorado no Capítulo 4.

Continuando a focar um RCPA, tem-se ainda (*vd.* Fig. 2.12)

$$\Lambda(t) = \frac{1}{\tau_M} \quad (2.72)$$

ou

$$\mathbf{\Lambda}(\theta) = 1. \quad (2.73)$$

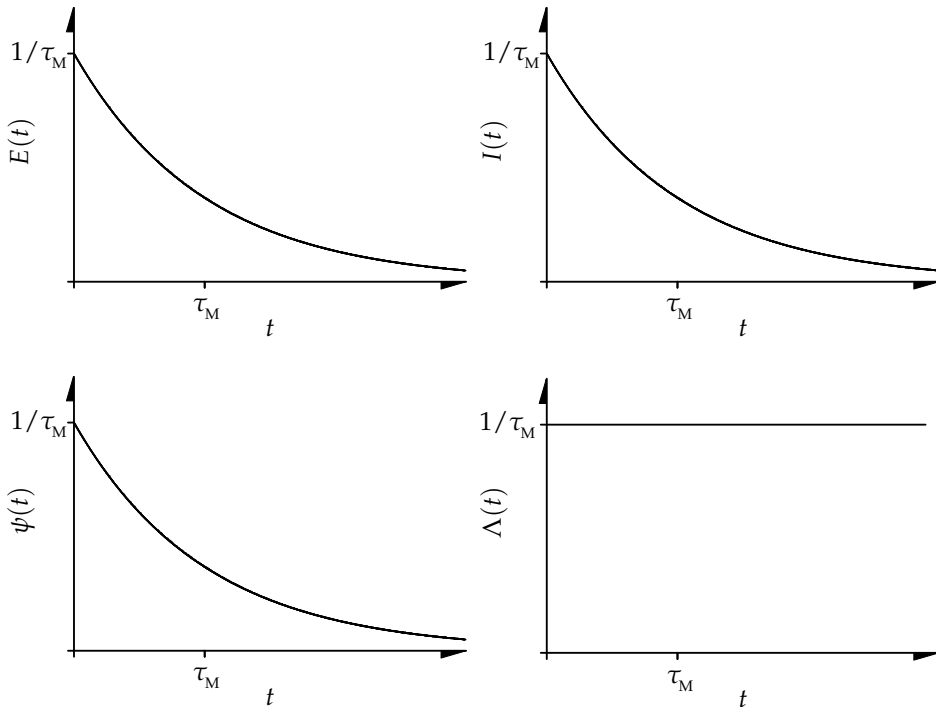


Figura 2.12 Funções que descrevem a DTR num RCPA.

2.7 Metodologia empregue na medição de DTR

2.7.1 Técnicas de estímulo/resposta

A DTR é uma característica de todos os sistemas contínuos reais. Cumpre portanto averiguar como essa característica nos é revelada pela experimentação.

Noção de marcador

A determinação experimental da DTR é comumente realizada por marcação do fluido na entrada do sistema e pela sua detecção à saída. Para isso faz-se variar no tempo a concentração de um *marcador* ou *tracer*. É naturalmente desejável que a DTR das partículas de *tracer* seja uma manifestação fidedigna da DTR de quaisquer outras partículas que percorrem o sistema. Por conseguinte, um *tracer* deverá ser qualquer material que não modifique a hidro-

dinâmica do escoamento e que seja facilmente detectado. Em termos ideais, deverá possuir exactamente os mesmos atributos hidrodinâmicos do fluido em que é misturado; por outro lado, é fundamental que apresente alguma característica diferenciada de modo a ser facilmente detectado e medido através de algum instrumento analítico (Nauman e Buffham, 1983).

São várias as substâncias que podem ser utilizadas como *tracers* (electrólitos detectados por medições de condutividade eléctrica ou de pH, substâncias corantes e outras detectadas por espectrofotometria, materiais radioactivos, etc). A sua escolha depende de factores tão variados como o tipo de fluido em questão, custo, precisão exigida na análise, aplicabilidade, etc. Apesar de ser possível encontrar *tracers* adsortivos ou mesmo reactivos, é apenas do caso de *tracers* ditos hidrodinâmicos que aqui nos ocuparemos. O que importa reter é que o uso de *tracers* está associado a uma perturbação à entrada do sistema, cuja resposta (transiente) correspondente permite conhecer a DTR e, assim, inferir sobre as características de escoamento. As técnicas de estímulo/resposta são a via comum na determinação de tempos de residência e funções afins.

Resposta a um estímulo arbitrário

Consideremos um sistema que opera um caudal volumétrico Q_v , em que as concentrações de *tracer* à entrada e à saída são, respectivamente, $c_E(t)$ e $c_S(t)$. Supondo que não existe interacção entre as partículas de *tracer*, que o tempo de residência de cada uma não influi no das restantes, e também que quaisquer que sejam as amostras de populações de partículas consideradas a DTR é comum a todas elas, então é possível expressar a concentração de *tracer* à saída, $c_S(t)$, em termos da sua concentração de entrada, $c_E(t)$, e da função $E(t)$.

O número total de partículas que deixam o sistema durante um intervalo $(t, t + dt)$ é $Q_v c_S(t) dt$. Esta quantidade deve ser formada por partículas de *tracer* que entraram no sistema em todos os intervalos $(t', t' + dt')$ possíveis anteriores a t , ou seja desde $t' = -\infty$ até $t' = t$. Como o número de partículas que entram no sistema durante um intervalo $(t', t' + dt')$ e que saem ao longo do intervalo $(t, t + dt)$ é dado por $Q_v c_E(t') E(t - t') dt dt'$, tem-se (Nauman e Buffham, 1983),

$$Q_v c_S(t) dt = Q_v dt \int_{-\infty}^t c_E(t') E(t - t') dt' \quad (2.74)$$

ou

$$c_S(t) = \int_{-\infty}^t c_E(t') E(t - t') dt'. \quad (2.75)$$

A Equação 2.75 apresenta uma forma análoga à do integral de convolução ou fórmula de Faltung (*vd.* p. ex. Seinfeld e Lapidus, 1974). Os limites de integração resultam do facto de se estar perante um sistema que foi perturbado num tempo passado indefinido (i. e., $c_E(t) \geq 0$ para $t < 0$). Um sistema diz-se *inicialmente relaxado* ou *em repouso* quando $c_E(t) = 0$ para todo o tempo $t < 0$ (Nauman e Buffham, 1983). Sucede que a maioria das perturbações habitualmente usadas na DTR permite que o sistema se considere inicialmente relaxado, pelo que

$$c_S(t) = \int_0^t c_E(t') E(t - t') dt' = \int_0^t c_E(t - t') E(t') dt' = c_E(t) * E(t), \quad (2.76)$$

onde o símbolo * indica a operação.

Como a transformada de Laplace do integral de convolução é igual ao produto das transformadas de Laplace das funções envolvidas (Seinfeld e Lapidus, 1974), tem-se

$$\bar{c}_S(s) = \bar{c}_E(s) \bar{E}(s). \quad (2.77)$$

A razão $\bar{c}_S(s)/\bar{c}_E(s)$ corresponde à função de transferência do sistema. Usando para esta a notação habitual, $G(s)$, vem então

$$G(s) = \mathcal{L}\{E(t)\} = \bar{E}(s) \quad (2.78)$$

ou

$$G(S) = \mathcal{L}\{\mathbf{E}(\theta)\} = \bar{E}(S); \quad (S = \tau s). \quad (2.79)$$

Assinale-se que a função de transferência representa, no domínio Laplace, um modelo matemático para um dado sistema. Tal função é absolutamente independente do estímulo imposto. Como adiante se verá, o interesse da Equação 2.78 (ou da Eq. 2.79) evidencia-se na obtenção da expressão analítica de $E(t)$ bem como dos parâmetros do modelo considerado. A este propósito, convém também notar que a relação traduzida pela Equação 2.78 está de algum modo implícita na descrição feita na Secção 2.2.2.

Estímulos mais comuns

Sem perda de generalidade, em vez de estímulos arbitrários interessa considerar agora estímulos particulares que são uma ferramenta prática importante, tanto no plano experimental como do ponto de vista matemático. Ou seja, perturbações caracterizadas por funções matemáticas definidas, que podem ser incorporadas em equações de balanço, integradas, sujeitas a transformação de Laplace, etc.

Na Figura 2.13 tipifica-se o aspecto gráfico de três tipos de perturbações bem como das respostas correspondentes. Destacam-se a função degrau (também designada função *Heaviside*), $H(t)$ (Fig. 2.13-(a)), e a função impulso, $\delta(t)$ (Fig. 2.13-(b)), cujas aproximações experimentais são as mais usadas em estudos de DTR. A variação sinusoidal na concentração de *tracer* (Fig. 2.13-

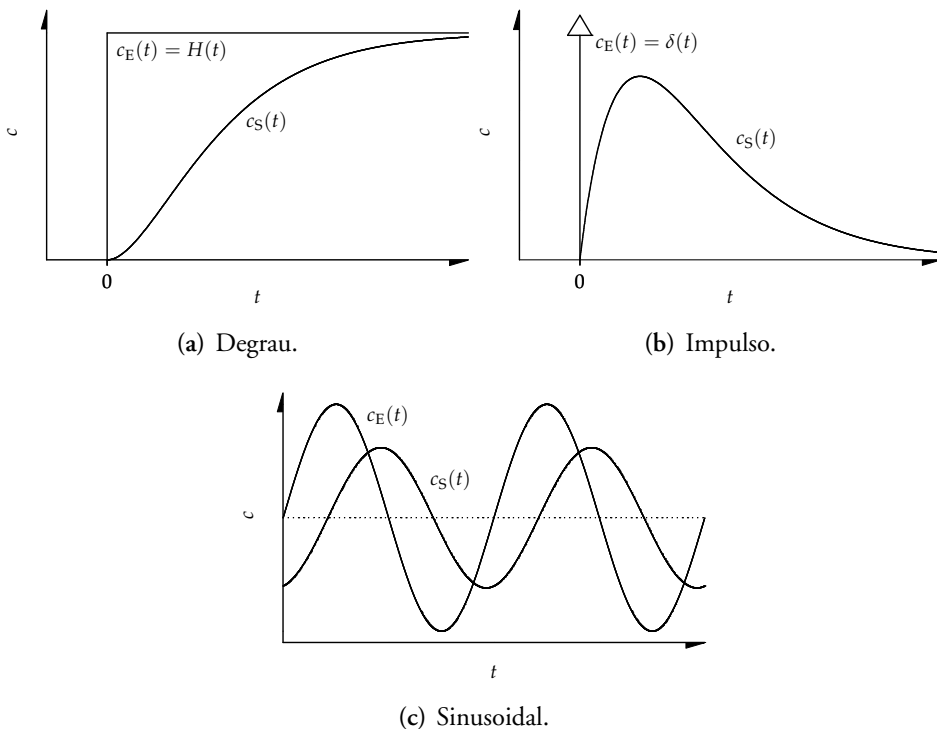


Figura 2.13 Perturbações típicas na concentração de *tracer* à entrada (c_E) e respostas (de um sistema arbitrário) correspondentes (c_S).

(c) é também uma via possível. De resto, é bem conhecido o seu emprego generalizado na teoria de controlo automático, onde se usa a informação decorrente da resposta de frequência – variação na amplitude do sinal entre a entrada e a saída, e do ângulo de fase – para caracterizar sistemas. Já no contexto dos estudos de DTR envolve alguns problemas de execução experimental relacionadas com a dificuldade em gerar flutuações periódicas na concentração de *tracer*, facto que obsta a uma utilização mais alargada.

Curva F e curva C de Danckwerts

Resposta normalizada a uma perturbação em degrau. A função degrau unitário apresenta a seguinte forma (*vd.* Fig. 2.13-(a))

$$H(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t > 0 \end{cases} \quad (2.80)$$

ou, no caso em que a perturbação tem início num instante t_0 ulterior a $t = 0$,

$$H(t - t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ 1, & t > t_0 \end{cases} \quad (2.81)$$

(Seinfeld e Lapidus, 1974).

Considere-se agora que um sistema a operar em condições estacionárias é submetido, no instante $t = 0$, a um incremento repentino, de c_{i1} a c_{i2} , na concentração de *tracer* na corrente de alimentação. A concentração de entrada pode então expressar-se por $c_E = c_0 H(t)$, em que $c_0 = (c_{i2} - c_{i1})$ corresponde à amplitude do degrau (normalmente $c_{i1} = 0$). Se a concentração de saída, $c_S(t)$, for registada é possível representar a função do tempo,

$$F(t) = \frac{c_S(t)}{c_0}, \quad (2.82)$$

vulgarmente conhecida como *curva F de Danckwerts*. Obviamente, $F(t)$ é adimensional, e o seu aspecto gráfico pode ser exemplificado com base na Figura 2.13-(a), pois qualitativamente a resposta do sistema é idêntica, variando $F(t)$ entre 0 e 1.⁸

⁸Esta descrição aplica-se de modo semelhante ao caso em que a concentração de *tracer* é sujeita a um decréscimo abrupto. Este procedimento permite obter directamente a função

Note-se que $F(t)$ foi já definida na Secção 2.2 como a função de distribuição de tempos de residência. Este é um aspecto que importa salientar porque demonstra a utilidade das técnicas estímulo/resposta na determinação da DTR, em particular daquelas em que se faz uso da perturbação em degrau. Mas ainda que esta seja um estímulo com atributos claramente positivos, não deixa de ter algumas limitações. A Tabela. 2.1 resume algumas das suas vantagens/desvantagens, não sem dar relevo a aspectos relacionados com a vertente experimental.

Tabela 2.1 Algumas características da perturbação em degrau.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> – Conduz directamente (por normalização da resposta) à função $F(t)$. – É relativamente simples gerar uma variação em degrau na concentração de <i>tracer</i>. – Fácil de manipular do ponto de vista matemático. 	<ul style="list-style-type: none"> – Maior consumo de <i>tracer</i> do que a perturbação em impulso. – Após longos tempos de resposta do sistema, i. e., quando $c_S(t)/c_0 \cong 1$, a medição da concentração de <i>tracer</i> pode tornar-se difícil. – A obtenção de $E(t)$ exige a diferenciação numérica da curva $F(t)$, o que é procedimento matemático intrinsecamente sensível.

Resposta normalizada a uma perturbação em impulso. A função impulso unitário, ou função Delta de Dirac, é outra perturbação muito comum em estudos de DTR (*vd.* Fig. 2.13-b)). Ela corresponde ao caso limite de outra função especial que é o pulso quadrado (Seinfeld e Lapidus, 1974),

$$\delta(t) = \lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{1}{\zeta} [H(t) - H(t - \zeta)] . \quad (2.83)$$

Como a área sob a curva correspondente ao pulso quadrado é igual à unidade,

washout, sendo a perturbação em causa um degrau negativo, $H(t - t_0) = \begin{cases} 1, & t < t_0 \\ 0, & t > t_0 \end{cases}$.

vem

$$\int_0^{+\infty} \delta(t) dt = 1, \quad (2.84)$$

donde, a função Delta se define como

$$\delta(t) = \begin{cases} 0, & t \neq 0 \\ +\infty, & t = 0 \end{cases} \quad (2.85)$$

(para que a área do pulso se mantenha unitária, o limite na Eq. 2.83 terá de tender para infinito). No caso em que o impulso ocorre num instante $t_0 > 0$

$$\delta(t - t_0) = \begin{cases} 0, & t \neq t_0 \\ +\infty, & t = t_0 \end{cases}. \quad (2.86)$$

Também, para qualquer função $f(t)$ contínua tem-se

$$\int_0^{+\infty} f(t) \delta(t - t_0) dt = f(t_0) \quad (2.87)$$

(como o integrando é igual a zero para todos os tempos à excepção de $t = t_0$, então $f(t) = f(t_0)$). Se a área sob a curva não é unitária mas apresenta um valor finito M , os resultados anteriores são multiplicados por M .

A aproximação experimental a um impulso perfeito consiste na introdução no sistema de uma quantidade conhecida de *tracer* durante o menor intervalo de tempo possível. Seja então $c_E(t)$ a concentração de *tracer* à entrada do sistema e c^0 uma concentração de referência, definida como a concentração que existiria no reactor se todo o *tracer* (m moles) se distribuisse instantânea e uniformemente pela totalidade do volume disponível, V . Assim,

$$c_E(t) = \frac{m}{Q_v} \frac{1}{\Delta t} = \frac{m}{V} \frac{V}{Q_v} \delta(t) = c^0 \tau \delta(t). \quad (2.88)$$

Se $c_S(t)$ for a concentração de *tracer* à saída do reactor, pode então definir-se

$$C(t) = \frac{c_S(t)}{c^0}, \quad (2.89)$$

a que se chama *curva C de Danckwerts*.

Notando agora que ao fim de um tempo t a quantidade de *tracer* que deixa o sistema corresponde a uma fracção do total introduzido (m moles) com tempos de residência inferiores a t , tem-se

$$\int_0^t Q_v c_S(t') dt' = m \int_0^t E(t') dt'. \quad (2.90)$$

Derivando ambos os membros da equação anterior em ordem a t , vem

$$Q_v c_S(t) = m E(t). \quad (2.91)$$

A conservação de massa (*tracer*) pode ser expressa por

$$m = \int_0^{+\infty} Q_v c_S(t) dt. \quad (2.92)$$

Combinando as Equações 2.91 e 2.92 facilmente se obtém

$$E(t) = \frac{c_S(t)}{\int_0^{+\infty} c_S(t) dt} = \frac{C(t)}{\int_0^{+\infty} C(t) dt}. \quad (2.93)$$

Ou seja, a perturbação em impulso permite obter directamente a função densidade, $E(t)$, bastando para isso normalizar⁹ a respectiva resposta.

Multiplicando ambos os membros da Equação 2.92 por $1/c^0$ é possível obter, após rearranjo,

$$\tau = \int_0^{+\infty} C(t) dt \quad (2.94)$$

⁹ Note-se que neste contexto particular o termo *normalização* é usado no sentido em que se deve tornar unitária a área sob a curva correspondente à resposta, seja esta dada em concentrações absolutas ($c_S(t)$) ou relativas (curva C de Danckwerts) que, como mostra a Equação 2.93, é indiferente.

ou

$$1 = \int_0^{+\infty} \mathbf{C}(\theta) \, d\theta. \quad (2.95)$$

Assim,

$$E(t) = \frac{C(t)}{\tau} \quad (2.96)$$

ou

$$\mathbf{E}(\theta) = \mathbf{C}(\theta). \quad (2.97)$$

Facilmente se deprende da Equação 2.97 que os momentos normalizados da DTR podem ser directamente calculados com base na curva $\mathbf{C}(\theta)$,

$$\mu_{n\theta} = \frac{\int_0^{+\infty} \theta^n \mathbf{C}(\theta) \, d\theta}{\int_0^{+\infty} \mathbf{C}(\theta) \, d\theta} \quad (2.98)$$

ou, uma vez que $\mathbf{C}(\theta)$ é uma concentração normalizada,

$$\mu_{n\theta} = \int_0^{+\infty} \theta^n \mathbf{C}(\theta) \, d\theta. \quad (2.99)$$

A descrição anterior revela a utilidade da perturbação em impulso em estudos de DTR, mas há aspectos menos favoráveis que lhe estão associados e que importa não ignorar (*vd.* Tab. 2.2).

Em síntese, poder-se-á afirmar que a função degrau e a função impulso merecem destaque particular em virtude dos seus atributos matemáticos e aos que à execução experimental dizem respeito. Saliente-se, no entanto, que a conjugação destes dois factores requer alguma prudência, designadamente no que concerne ao tratamento de sistemas cujas fronteiras não são do tipo que implicitamente tem vindo a ser considerado, isto é fechado-fechado. Para informação mais detalhada sobre esse assunto e sobre outras especificidades relacionadas com o tratamento matemático em estudos experimentais de DTR, sugere-se, por exemplo, o trabalho de Levenspiel e Bischoff (1963) no qual o tema é apresentado de modo notavelmente bem sistematizado.

Tabela 2.2 Algumas características da perturbação em impulso.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> – Conduz directamente (por normalização da resposta) à função $E(t)$. – Exige um menor consumo de <i>tracer</i> comparativamente à perturbação em degrau. – Fácil de manipular do ponto de vista matemático. 	<ul style="list-style-type: none"> – Não é fácil injectar o <i>tracer</i> de modo suficientemente rápido para que a perturbação se aproxime realmente de um impulso perfeito. – À medida que o tempo de resposta aumenta, a medição precisa das baixas concentrações torna-se difícil. Este é um factor importante na análise da cauda da resposta.

Curva F e curva C de Danckwerts num RP

O procedimento conducente às curvas F e C (teóricas) resume-se à modelação do sistema mediante a aplicação de balanços mássicos ao *tracer*, seguida da resolução das equações do modelo com base em condições iniciais e condições fronteira adequadas. Ainda que tal modelação se possa confinar ao domínio temporal, recorrer-se-á aqui ao domínio Laplace para exemplificar a utilidade dessa metodologia, a qual, acrescente-se, se pode tornar ainda mais relevante no caso da modelação de sistemas de complexidade acrescida.

Para um reactor tubular de volume V e de área de secção recta A cujo escoamento é idealmente considerado como pistão puro, o balanço mássico ao *tracer* num elemento de volume $dV = Adz$ (*vd.* Fig. 2.9) conduz a

$$u \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} + \frac{\partial c(t, z)}{\partial t} = 0 \quad (2.100)$$

c. i.: $t = 0, \quad c(0, z) = 0$

c. f.: $z = 0, \quad c(t, 0) = c_E(t)$

em que u é a velocidade linear média do fluido, z a distância axial e L o

comprimento do reactor. Por aplicação de transformadas de Laplace, vem

$$u \frac{d\bar{c}(s, z)}{dz} + s \bar{c}(s, z) - c(0, z) = 0 \quad (2.101)$$

$$\text{c. f.: } z = 0, \quad \bar{c}(s, 0) = \bar{c}_E(s).$$

Este exemplo simples ilustra a utilidade do recurso à transformação de Laplace. Com efeito, a equação diferencial parcial original é convertida numa equação diferencial ordinária cuja solução é simples de obter. A forma geral da solução da Equação 2.101 é dada por

$$\bar{c}(s, z) = A_1 \exp \left[-\frac{s}{u} z \right]. \quad (2.102)$$

A constante de integração, A_1 , obtém-se da condição fronteira para $z = 0$, donde resulta $A_1 = \bar{c}(s, 0) = \bar{c}_E(s)$. Concretizando a Equação 2.102 para $z = L$ (onde $\bar{c}(s, L) = \bar{c}_S(s)$), e tendo em conta que $L/u = (LA)/(uA) = V/Q_v = \tau_p$, obtém-se

$$G(s) = \frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \exp(-\tau_p s), \quad (2.103)$$

que é a função de transferência para o reactor em causa.

Curva F. Para uma perturbação em degrau de amplitude c_0 tem-se

$$\mathcal{L}\{c_E(t)\} = \mathcal{L}\{c_0 H(t)\} = \frac{c_0}{s} = \bar{c}_E(s). \quad (2.104)$$

Retomando a Equação 2.103, vem então

$$c_S(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{c_0 \exp(-\tau_p s)}{s} \right\}, \quad (2.105)$$

consequentemente,

$$F(t) = \frac{c_S(t)}{c_0} = H(t - \tau) \quad (2.106)$$

e

$$\mathbf{F}(\theta) = H(\theta - 1). \quad (2.107)$$

Curva C. Para uma perturbação em impulso tem-se

$$\mathcal{L}\{c_E(t)\} = \mathcal{L}\{\tau_p c^0 \delta(t)\} = \tau_p c^0 = \bar{c}_E(s). \quad (2.108)$$

Assim,

$$c_S(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\tau_p c^0 \exp(-\tau_p s)\} = \tau_p c^0 \mathcal{L}^{-1}\{\exp(-\tau_p s)\}, \quad (2.109)$$

isto é

$$C(t) = \frac{c_S(t)}{c^0} = \tau_p \delta(t - \tau_p) \quad (2.110)$$

e

$$C(\theta) = \delta(\theta - 1). \quad (2.111)$$

Na Figura 2.14 apresentam-se as curvas **F** e **C** para para um RP.

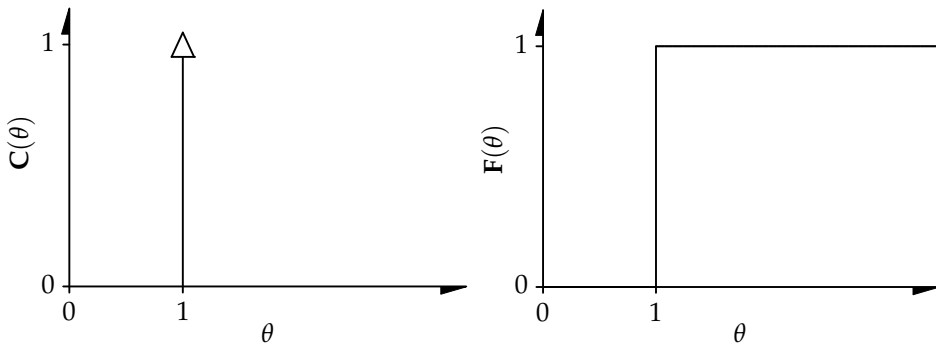


Figura 2.14 Curva F e curva C de Danckwerts para um RP.

Curva F e curva C de Danckwerts num RCPA

Consideremos que um RCPA de volume V (*vd.* Fig. 2.11), operando um caudal constante Q_v , é submetido, em $t = 0$, a uma perturbação na concentração de *tracer* na entrada. Num instante genérico, $t > 0$, a equação de balanço mássico ao *tracer* pode ser expressa por

$$\tau_M \frac{dc_S(t)}{dt} = c_E(t) - c_S(t) \quad (2.112)$$

c. i.: $t = 0, \quad c_S(0) = 0$

em que $\tau_M = V/Q_v$ corresponde ao tempo de passagem no reactor. Aplicando transformadas de Laplace à Equação 2.112 e tendo em conta a respectiva condição inicial, vem

$$\tau_M s \bar{c}_S(s) - c_S(0) = \bar{c}_E(s) - \bar{c}_S(s). \quad (2.113)$$

Assim, a função de transferência para o reactor é dada por

$$G(s) = \frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \frac{1}{\tau_M s + 1}. \quad (2.114)$$

Curva F. Para uma perturbação em degrau de amplitude c_0 tem-se

$$\mathcal{L}\{c_E(t)\} = \mathcal{L}\{c_0 H(t)\} = \frac{c_0}{s} = \bar{c}_E(s). \quad (2.115)$$

Retomando a Equação 2.114, vem então

$$c_S(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{c_0}{s(\tau_M s + 1)} \right\} = c_0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1/\tau_M}{s(s + 1/\tau_M)} \right\}, \quad (2.116)$$

donde

$$F(t) = \frac{c_S(t)}{c_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (2.117)$$

e

$$\mathbf{F}(\theta) = 1 - \exp(-\theta). \quad (2.118)$$

Curva C. Para uma perturbação em impulso tem-se

$$\mathcal{L}\{c_E(t)\} = \mathcal{L}\{\tau_M c^0 \delta(t)\} = \tau_M c^0 = \bar{c}_E(s). \quad (2.119)$$

Então

$$c_S(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\tau_M c^0}{\tau_M s + 1} \right\} = c^0 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + 1/\tau_M} \right\} \quad (2.120)$$

ou seja,

$$C(t) = \frac{c_S(t)}{c^0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (2.121)$$

e

$$C(\theta) = \exp(-\theta). \quad (2.122)$$

Na Figura 2.15 apresentam-se as curvas **F** e **C** para um RCPA.

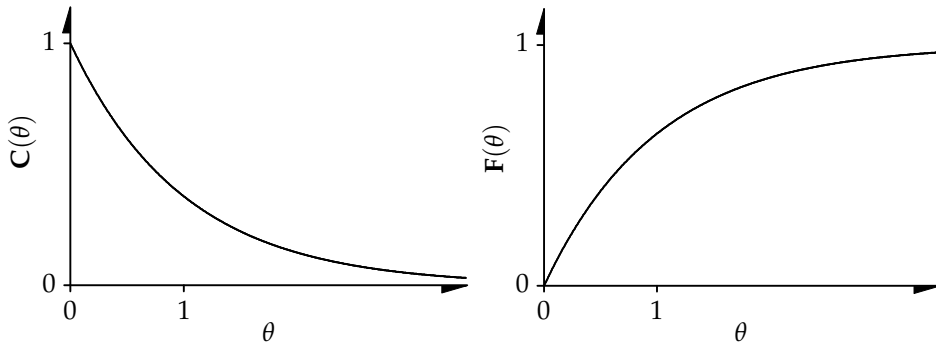


Figura 2.15 Aspecto típico da curva **F** e curva **C** de Danckwerts para um RCPA.

2.7.2 Diagnóstico de comportamentos anómalos

Os conceitos de RCPA e RP inscrevem-se num plano idealizado. O seu préstimo não só foi atrás devidamente relevado como voltará a ser patente nos Capítulos seguintes. No entanto, vale a pena determo-nos aqui um pouco em torno de um aspecto prático fundamental na análise do escoamento em sistemas reais.

Compreender-se-á que o facto de um sistema real denotar um comportamento diverso dos que caracterizam cada um daqueles casos limite (RCPA e RP) pode ser apenas, e não mais do que isso, a consequência natural da oposição da realidade à idealidade. Com efeito, não será difícil reconhecer a possibilidade de ocorrência de factores indesejáveis que afectam nefasta e, por vezes, seriamente as condições de operação em sistemas contínuos. A importância dos estudos de DTR em geral, e da sua vertente experimental em particular, afirma-se não apenas na avaliação do escoamento em sistemas reais mas também no diagnóstico de anomalias que prejudicam o seu regular funcionamento. Na Figura 2.16 representam-se esquematicamente dois casos típicos de anomalias: *zonas estagnantes* e *curto-circuitos*.

As zonas estagnantes representam regiões que exibem um contacto de

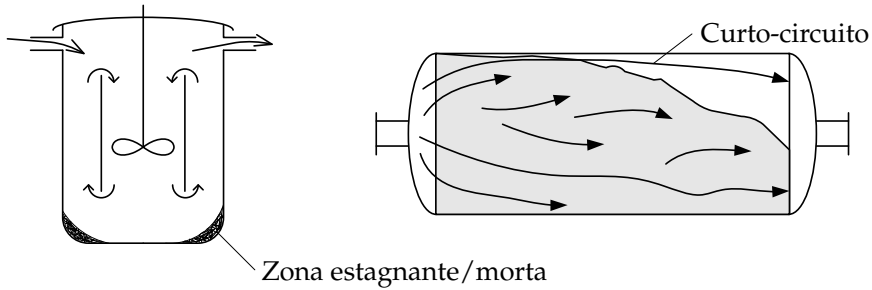


Figura 2.16 Zona estagnante e curto-circuito.

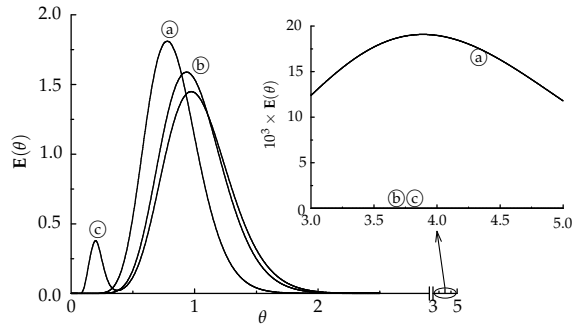
matéria relativamente pobre quando comparado com a parte "activa" do sistema, isto é, aquela que efectivamente processa o fluido. Dependendo das características particulares de cada sistema, assim como das condições em que este opera, a transferência de massa entre a região (ou regiões) estagnante e a região activa do sistema pode ser mais ou menos intensa, ou pode mesmo não existir. Neste último caso, a região em que o fluido se encontra completamente estagnado é designada *zona morta*.

Os curto-circuitos podem ser interpretados como zonas de escoamento preferencial indesejável, em que parte do fluido se escoia muito mais rapidamente do que a maior porção de fluido que o sistema processa.

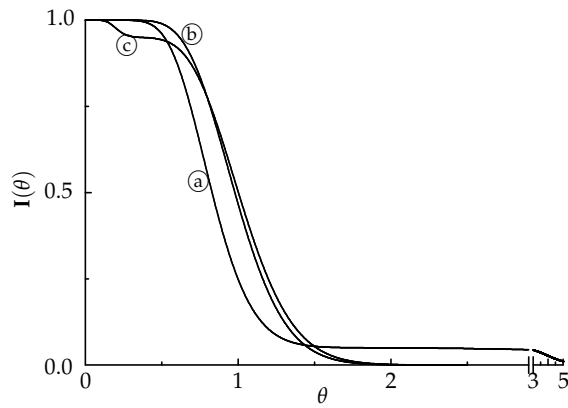
Como exemplos de sistemas reais onde é possível a ocorrência de qualquer das anomalias mencionadas, podem referir-se sistemas de leito fixo com deficiências ao nível do empacotamento do leito, assim como o caso de reactores agitados mecanicamente com relações altura/diâmetro e/ou posições relativas das condutas de entrada e saída mal projectadas (Westerterp et al., 1984).

Seja qual for o tipo de anomalia em questão, o seu efeito reflectir-se-á de algum modo no desempenho do sistema. Nessas circunstâncias, as funções que caracterizam a DTR são uma fonte informativa relevante na identificação do problema. Com a Figura 2.17 pretende-se ilustrar os atributos das funções densidade aí representadas e a complementaridade da informação que concedem. Apesar de ser possível que ambos os tipos de anomalia referidas coexistam no mesmo sistema, consideram-se na Figura 2.17 três casos separadamente para facilitar a sua interpretação: zonas estagnantes (curvas (a)), curto-circuitos (curvas (c)), e um caso de referência correspondente à ausência de anomalias (curvas (b)). Podemos supor que as curvas representadas terão re-

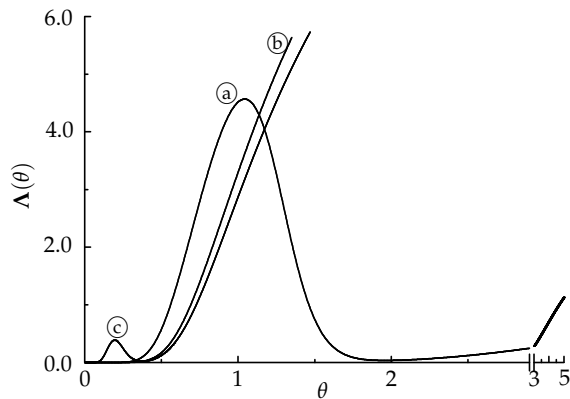
2.7. METODOLOGIA EMPREGUE NA MEDIÇÃO DE DTR



(a)



(b)



(c)

Figura 2.17 Identificação de anomalias com base nos gráficos das funções $E(\theta)$, $I(\theta)$ e $\Lambda(\theta)$. Curvas (a): zonas estagnantes; curvas (b): ausência de anomalias; curvas (c): curto-circuito.

sultado de experiências com *tracer* levadas a cabo num dado sistema real onde as condições de escoamento correspondem a uma situação intermédia relativa aos extremos ideais, como de resto as curvas (b) dão a entender.

Zonas estagnantes

O que se pode esperar da presença de zonas estagnantes é a existência de fracções de partículas com tempos de residência bastante mais elevados do que aqueles que caracterizam a maior parte da população de partículas. Como consequência, a curva $E(\theta)$ deverá apresentar uma cauda mais longa do que seria presumível em circunstâncias normais (ou seja, a probabilidade de haver partículas à saída do sistema com tempos de residência elevados não é nula). No entanto, esta facilidade em intuir sobre as consequências da presença de zonas estagnantes na evolução da curva $E(\theta)$ nem sempre se aplica de igual modo ao problema inverso, isto é, interpretar, por mera observação, a curva $E(\theta)$ quando esta deriva de medições experimentais.

Do ponto de vista prático, a medição da resposta do sistema cessa quando deixa de existir uma variação evidente na concentração de *tracer* e, assim, as curvas são truncadas a partir de um dado instante (por exemplo, podemos supor que na experiência que deu origem às curvas da Fig. 2.17 se optou por truncar a resposta a partir de $\theta = 3$). Centrando a nossa atenção nas caudas das curvas (a) e (b) (Fig. 2.17-(a)), poderemos, em face do que se disse, ser levados a pensar que a curva (a) traduz um comportamento normal, pois para tempos adimensionais próximos do final do período de medição é a que apresenta uma cauda menor. No entanto, observando em pormenor a Figura 2.17-(a) para tempos superiores a $\theta = 3$, verifica-se não ser esse o caso. A curva (b) tende claramente para zero após o instante em que as curvas foram truncadas, enquanto que a curva (a) tem uma evolução oposta. Ou seja, a identificação de zonas estagnantes apenas com base numa inspecção da curva $E(\theta)$ experimental nem sempre evita ambiguidades.

Uma outra região da curva que deve ser objecto de análise é a que corresponde à posição do respectivo pico. Confrontando as curvas (a) e (b) (Fig. 2.17-(a)), observa-se que a primeira apresenta o pico claramente deslocado para a esquerda daquele que correspondente à situação normal (note-se no entanto que as curvas da Fig. 2.17 resultam de uma simulação na qual se procurou obter, deliberadamente, uma distinção suficientemente nítida dos casos considerados; na prática tal distinção nem sempre é tão evidente). Este

resultado pode sugerir a presença de zonas estagnantes no sistema e será retomado mais adiante quando se proceder a uma aproximação quantitativa do problema. Neste ponto, e continuando a encarar a questão numa base essencialmente qualitativa, interessa sublinhar que a curva $\mathbf{E}(\theta)$ nem sempre se revela suficiente na detecção inequívoca de zonas estagnantes em sistemas reais.

Recorrendo à função $\mathbf{I}(\theta)$ (Fig. 2.17-(b)), verifica-se que as zonas estagnantes são em geral facilmente identificáveis tanto pelo deslocamento da curva para a esquerda (em relação ao caso normal) como pela cauda pronunciada que lhe é característica. Repare-se que esta é agora mais fácil de identificar comparativamente ao caso da função $\mathbf{E}(\theta)$.

A função intensidade (Fig. 2.17-(c)) é a que permite identificar de forma mais expedita e inequívoca a presença de zonas estagnantes. De resto, é importante recordar que a função $\Lambda(\theta)$ foi originalmente proposta por Naor e Shinnar (1963) tendo essencialmente em vista este tipo de aplicações. Ao contrário do que acontece em circunstâncias normais, em que $\Lambda(\theta)$ é monótona crescente, as zonas estagnantes levam ao aparecimento de um máximo, geralmente na vizinhança de $\theta = 1$ (Himmelblau e Bischoff, 1968). Naturalmente que as partículas no interior do sistema terão de o deixar em algum instante. Ou seja, tal como o revela a evolução da curva (a) na Figura 2.17-(c), a função $\Lambda(\theta)$ retoma o comportamento crescente para valores de θ elevados.

Vejam agora de forma abreviada como se pode fazer uma estimativa quantitativa da fracção de zonas estagnantes com base na curva $\mathbf{E}(\theta)$ experimental. Para isso é necessário recordar o que se disse na Sec. 2.2.3 sobre a relação entre o tempo de residência médio, \hat{t}_r , e o tempo de passagem no sistema, τ . Em circunstâncias normais (ausência de anomalias) essas duas quantidades são iguais. A questão para a qual queremos uma resposta é a de saber como pode ser essa relação teórica usada para avaliar a presença de zonas estagnantes. Uma vez que na presente Secção temos vindo a considerar que as curvas da Figura 2.17 foram supostamente obtidas por via experimental, expressemos o tempo de residência médio por $\hat{t}_{r\text{exp}}$. Também, porque as curvas estão representadas em termos adimensionais, interessa considerar a razão $\hat{t}_{r\text{exp}}/\tau$ que denotaremos por $\hat{\theta}_{\text{exp}}$. Ou seja, o que pretendemos é avaliar se a igualdade $\hat{\theta}_{\text{exp}} = \hat{\theta} = 1$ se verifica quando $\hat{\theta}_{\text{exp}}$ é calculado por meio da Equação 2.37 (ou, o mesmo é dizer, se $\hat{t}_{r\text{exp}} = \tau$ quando $\hat{t}_{r\text{exp}}$ é calculado pela Eq. 2.15), utilizando nesse cálculo pontos da curva (a) da Figura 2.17-

(a) tal como ela se encontra truncada.¹⁰ Mesmo sem concretizar a resolução do problema com valores numéricos, não será difícil prever que em tais circunstâncias se obteria a desigualdade $\hat{\theta}_{\text{exp}} < 1$ (ou $\hat{t}_{\text{r exp}} < \tau$). Isto porque no cálculo de $\hat{\theta}_{\text{exp}}$ (ou de $\hat{t}_{\text{r exp}}$) se estaria a desprezar a contribuição de pequenas fracções de partículas com tempos de residência elevados (*vd.* pormenor da Fig. 2.17-(a)). São essas fracções que justificam o deslocamento do pico da curva (a) para a esquerda do pico respeitante à curva (b), que atrás foi referido.

A fracção do volume do sistema correspondente às zonas estagnantes pode ser estimada se se considerar que o valor de $\hat{\theta}_{\text{exp}}$ reflecte o tempo de residência médio do fluido na parte activa do sistema, ou seja,

$$\hat{\theta}_{\text{exp}} = \int_0^{+\infty} \theta \mathbf{E}(\theta) d\theta = \frac{\hat{t}_{\text{r exp}}}{\tau} \quad (2.123)$$

(é óbvio que em termos práticos o limite superior do integral que consta da Eq. 2.123 será o valor de θ a partir do qual a curva é truncada). Se considerarmos que

$$\hat{t}_{\text{r exp}} = \frac{V_a}{Q_{va}} = \frac{V - V_e}{Q_{va}}, \quad (2.124)$$

onde V_a é a parte do volume total, V , acessível à maior porção de fluido (que atrás designámos como a parte activa do sistema), V_e é o volume correspondente às zonas estagnantes, e Q_{va} a fracção do caudal total, Q_v , que percorre a parte activa do sistema. Manipulando a Equação 2.124 obtém-se

$$\frac{V_e}{V} = 1 - \frac{Q_{va}}{V} \hat{t}_{\text{r exp}} = 1 - \frac{Q_{va}}{Q_v} \frac{\hat{t}_{\text{r exp}}}{\tau}. \quad (2.125)$$

Em geral, é possível considerar que $Q_{va}/Q_v \cong 1$ (Himmelblau e Bischoff, 1968), donde resulta

$$\frac{V_e}{V} \cong 1 - \frac{\hat{t}_{\text{r exp}}}{\tau} = 1 - \hat{\theta}_{\text{exp}}. \quad (2.126)$$

¹⁰Cabe aqui ressaltar que devido a erros experimentais e outros decorrentes dos procedimentos numéricos usados (designadamente no cálculo numérico de integrais) não se pode esperar que a igualdade $\hat{\theta}_{\text{exp}} = 1$ (ou $\hat{t}_{\text{r exp}} = \tau$) possa ser estritamente verificada, mesmo na ausência de anomalias. Supõe-se no entanto que na presente discussão tais erros podem ser ignorados.

Esta é uma metodologia que pode ser posta em prática para diagnosticar e quantificar deficiências no escoamento em sistemas reais. No entanto, a sua aplicação depende do conhecimento prévio do valor de τ , e nem sempre é esse o caso.

Curto-circuitos

Se existe uma fracção de partículas sujeita a correntes de curto-circuito, é natural que essa fracção apresente tempos de residência substancialmente menores do que a maior parte da população de partículas. Como resultado dessa saída antecipada de partículas, a função $\mathbf{E}(\theta)$ apresenta geralmente dois picos que se diferenciam, quer na sua ocorrência temporal, quer na intensidade que exibem. Um desses picos corresponde à maior parte da população de partículas (aquela que percorre a parte activa do sistema) e ocorre para tempos de residência mais ou menos próximos, por excesso, do tempo de residência médio em circunstâncias normais. O outro pico, de menor intensidade porque a uma menor fracção de partículas diz respeito, surge para tempos de residência mais ou menos próximos de zero, dependendo das características particulares das correntes de curto-circuito a que se referem. A curva © da Figura 2.17-(a) ilustra um caso em que os dois picos se distinguem claramente.

Em alternativa à função $\mathbf{E}(\theta)$, a curva $\mathbf{I}(\theta)$ é outra via possível para identificar curto-circuitos. A presença deste tipo de anomalia leva a que a existência de fracções de partículas com idades internas reduzidas seja inferior ao que se detecta numa situação normal. Deste modo, observa-se um decréscimo acentuado da curva $\mathbf{I}(\theta)$ para valores de θ reduzidos (*vd.* curva © na Fig. 2.17-(b)).

Geralmente, as funções $\mathbf{E}(\theta)$ e/ou $\mathbf{I}(\theta)$ são suficientes para identificar os curto-circuitos. Os casos em que tal não se verifica justificam o recurso à função intensidade, $\mathbf{\Lambda}(\theta)$. Como existem fracções de partículas no interior do sistema que apesar da sua reduzida idade interna têm grande probabilidade em sair nos instantes imediatos, a curva $\mathbf{\Lambda}(\theta)$ apresenta um máximo para valores de θ reduzidos. Esse máximo é, em geral, de magnitude inferior ao que caracteriza a presença de zonas estagnantes (*vd.* curva © na Fig. 2.17-(c))

Uma análise comparativa mais cuidada incidindo nas posições relativas dos picos principais das curvas © e © na Figura 2.17-(a) permite inferir sobre a relação entre $\hat{\theta}_{\text{exp}}$ e $\hat{\theta} = 1$ (ou $\hat{t}_{\text{r exp}}$ e τ). Como o pico da curva ©,

correspondente à maior parte da população de partículas, se encontra ligeiramente deslocado para a direita do pico que se refere ao caso normal (curva ⑥), é de esperar que a presença de curto-circuitos leve à desigualdade $\hat{\theta}_{\text{exp}} > 1$ (ou $\hat{t}_{\text{rexp}} > \tau$).

Procuremos exemplificar aquela desigualdade recorrendo a uma situação passível de ser observada na prática. Por vezes, pode acontecer que picos devidos a curto-circuitos sejam de tal modo estreitos que a sua detecção se torne difícil. Por exemplo, podemos imaginar o caso em que a medição da concentração de *tracer* é feita em tempos discretos e que em algum intervalo de amostragem se poderá encontrar um pico que não é detectado. A omissão desses pontos reflectir-se-á no resultado do cálculo do integral que leva a $\hat{\theta}_{\text{exp}}$ (ou \hat{t}_{rexp}). Por seu lado, esse resultado traduzir-se-á na desigualdade $\hat{\theta}_{\text{exp}} > 1$ (ou $\hat{t}_{\text{rexp}} > \tau$), uma vez que nesse cálculo se ignoram fracções consideráveis de partículas com tempos de residência bastante reduzidos.

A avaliação quantitativa da fracção de caudal que curto-circuita a parte activa do sistema pode ser efectuada com base no cálculo de $\hat{\theta}_{\text{exp}}$ (ou \hat{t}_{rexp}) omitindo nesse cálculo a contribuição do pico correspondente a essa anomalia. Considerando

$$\hat{t}_{\text{rexp}} \cong \frac{V}{Q_v - Q_{\text{vc}}}, \quad (2.127)$$

onde Q_{vc} é o caudal de curto-circuito, obtém-se, após rearranjo

$$\frac{Q_{\text{vc}}}{Q_v} \cong 1 - \frac{\tau}{\hat{t}_{\text{rexp}}} = 1 - \frac{1}{\hat{\theta}_{\text{exp}}}. \quad (2.128)$$

Importa aqui reforçar a ideia de que a realidade nem sempre conduz a resultados cuja interpretação é tão simples quanto as curvas da Figura 2.17 porventura dão a entender. Por exemplo, a ocorrência de transferência de massa entre as correntes de curto-circuito e as que transportam a maior parte do fluido através do sistema pode levar a que os picos surjam de tal modo próximos que a distinção entre eles deixe de ser tão fácil quanto a que a Figura 2.17-(a) sugere. Um outro exemplo que pode ser referido diz respeito à função intensidade. A sua utilidade na detecção de anomalias é inquestionável. A isso se deve o conceito que encerra e o comportamento gráfico que o objectiva. Em circunstâncias normais $\Lambda(\theta)$ é uma função monótona crescente, pelo que a ocorrência de um máximo, seja em que região do seu domínio for, dificilmente deixa lugar a dúvidas quanto à existência de anomalia.

lias. No entanto, nem sempre é fácil identificar o tipo de anomalia particular, principalmente no caso de curto-circuitos. Como se disse, a presença de zonas estagnantes leva ao aparecimento de um máximo na região próxima de $\theta = 1$. Por outro lado, por razões já invocadas, como é o caso da transferência de massa entre a parte activa do sistema e aquela que o curto-circuita, pode acontecer que o pico que lhe corresponde apareça em tempos adimensionais superiores e que apresente uma magnitude substancialmente acrescida quando comparado com o caso ilustrado na Figura 2.17-(c) (Curva ©). Deste modo poderá assemelhar-se ao pico da curva (a) da mesma figura e em consequência disso tornar difícil a distinção entre o que poderá ser curto-circuito ou zona estagnante.

As Equações 2.125 ou 2.127 podem ser encaradas como a expressão matemática de um modelo que procura descrever uma certa realidade física. Todavia, trata-se um modelo, por assim dizer, algo rudimentar. Por conseguinte, é de todo o interesse dispor de modelos mais flexíveis que concedam uma aproximação tão fidedigna quanto possível da realidade que pretendem descrever. A avaliação do desempenho de sistemas reais baseada em modelos matemáticos adequados é outra componente crucial da teoria da DTR, sendo a ela que se reserva o Capítulo que se segue.

Problemas resolvidos

Os problemas ilustrativos que se seguem são, nuns casos, exemplos adaptados de Himmelblau e Bischoff (1968), Fogler (1998) e Nauman (2002), noutros, exemplos preparados pelo autor.

Problema 2.1

A Fig. P2.1.1 representa a resposta de um reactor contínuo a uma perturbação em degrau. Determine e represente graficamente as funções $E(t)$, $W(t)$, $I(t)$ e $\Lambda(t)$. Calcule o valor de \hat{t}_r .

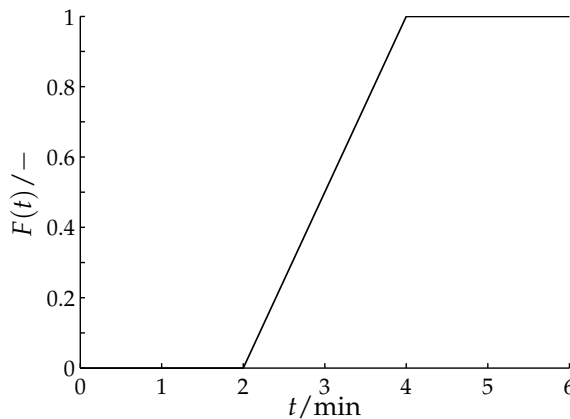


Figura P2.1.1

Solução.

De acordo com o gráfico da Fig. P2.1.1, a forma analítica de $F(t)$ é

$$F(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 2 \\ -1 + \frac{1}{2}t & , 2 \leq t < 4 \\ 1 & , t \geq 4 \end{cases} .$$

Assim, da Eq. 2.6 (p. 13) vem (*vd.* Fig. P2.1.2)

$$W(t) = \begin{cases} 1 & , 0 \leq t < 2 \\ 2 - \frac{1}{2}t & , 2 \leq t < 4 . \\ 0 & , t \geq 4 \end{cases}$$

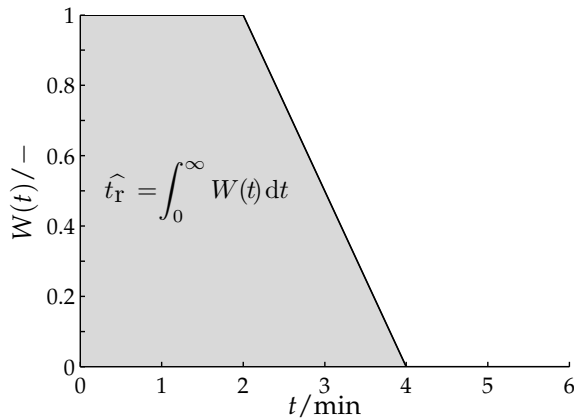


Figura P2.1.2

A Eq. 2.16 (p. 15) diz-nos que o valor de μ_1 corresponde à área sob a curva $W(t)$. Então,

$$\mu_1 = \int_0^{+\infty} W(t) dt = 2 \times 1 + \frac{(4 - 2) \times 1}{2} = 3 \text{ min.}$$

Dado que τ é agora conhecido (supondo que $\mu_1 = \hat{t}_r = \tau$, i.e. que não existem anomalias), de acordo com a Eq. 2.40 (p. 23), tem-se (*vd.* Fig. P2.1.3)

$$I(t) = \begin{cases} \frac{1}{3} & , 0 \leq t < 2 \\ \frac{1}{3} \left(2 - \frac{1}{2}t \right) & , 2 \leq t < 4 . \\ 0 & , t \geq 4 \end{cases}$$

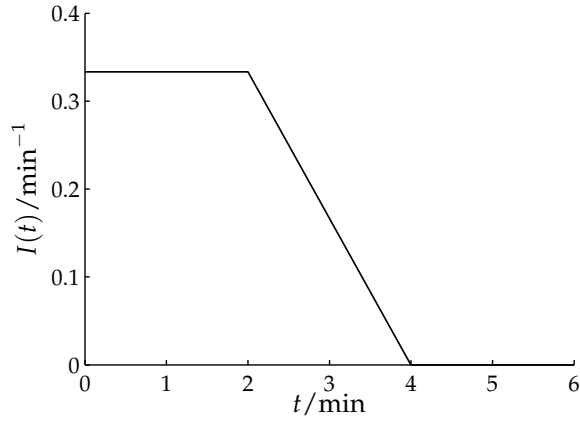


Figura P2.1.3

Recorrendo à Eq. 2.8 (p. 13), temos (*vd.* Fig. P2.1.4)

$$E(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 2 \\ \frac{1}{2} & , 2 \leq t < 4 \\ 0 & , t \geq 4 \end{cases} .$$

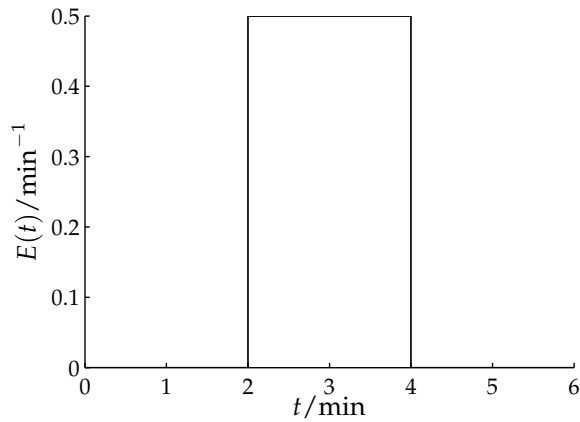


Figura P2.1.4

Podemos ainda verificar a condição expressa pela Eq. 2.3 (p. 12),

$$\int_0^{+\infty} E(t) dt = (4 - 2) \text{ min} \times 0.5 \text{ min}^{-1} = 1.$$

Finalmente, pela Eq. 2.50 ou pela Eq. 2.52 (p. 27), vem (*vd.* Fig. P2.1.5)

$$\Lambda(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 2 \\ \frac{1}{4-t} & , 2 \leq t < 4 \\ +\infty & , t \rightarrow 4 \end{cases}$$

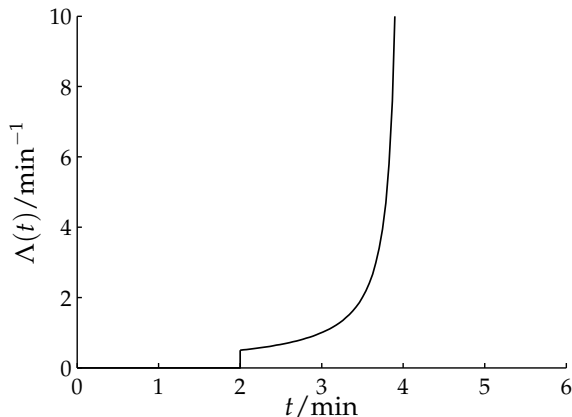


Figura P2.1.5

Problema 2.2

Considere a função $I(t)$ representada na Fig. P2.2.1. Determine e represente graficamente as funções $E(t)$, $W(t)$, $F(t)$ e $\Lambda(t)$. Calcule o valor de \hat{t}_r .

Solução.

Notando que $I(t) = 1$ quando $t \rightarrow 0$, tem-se que $\tau = 1$ min. Deste modo, $I(t) = W(t) = 1 - F(t)$ (Eqs. 2.39 e 2.40), p. 23), ou seja (*vd.* Fig. P2.2.2),

$$W(t) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}t & , 0 \leq t < 1 \\ \frac{1}{2} & , 1 \leq t < 1.25 \\ \frac{7}{4} - t & , 1.25 \leq t < 1.75 \\ 0 & , t \geq 1.75 \end{cases} .$$

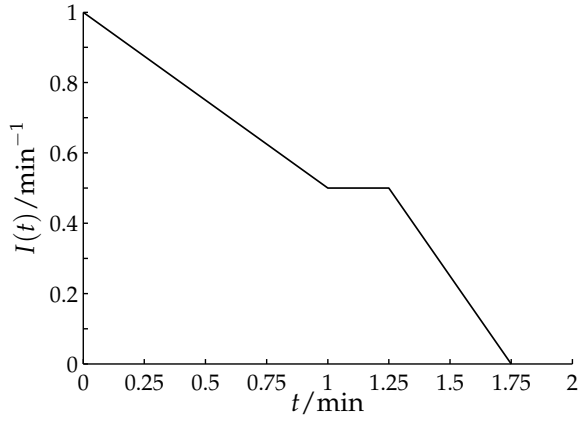


Figura P2.2.1

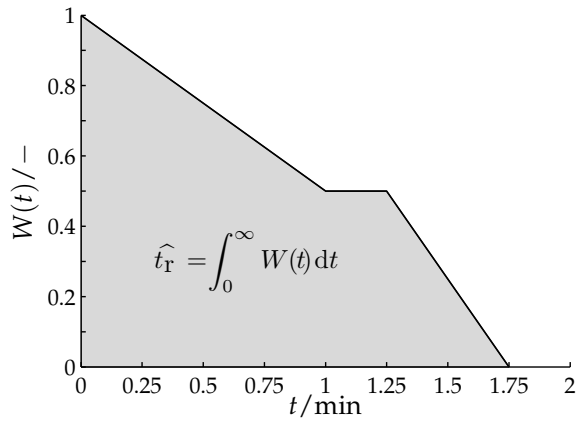


Figura P2.2.2

58 Conhecida a função $W(t)$, facilmente se obtém a sua complementar (vd. Fig. P2.2.3),

$$F(t) = \begin{cases} \frac{1}{2}t & , 0 \leq t < 1 \\ \frac{1}{2} & , 1 \leq t < 1.25 \\ -\frac{3}{4} + t & , 1.25 \leq t < 1.75 \\ 1 & , t \geq 1.75 \end{cases} .$$

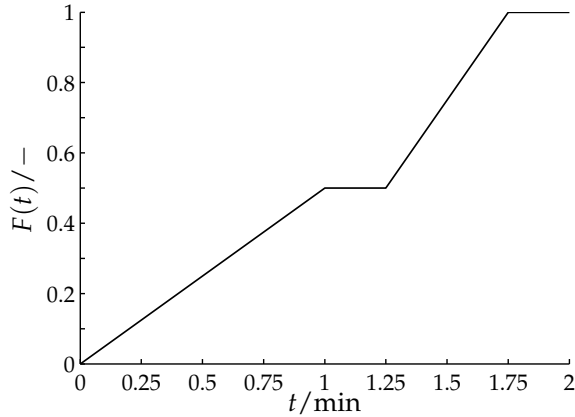


Figura P2.2.3

Recorrendo à Eq. 2.16 (p. 15),

$$\begin{aligned} \mu_1 = \hat{t}_r = \tau &= \int_0^{+\infty} W(t) dt \\ &= \frac{1 \times (1 - 0.5)}{2} + 1.25 \times 0.5 + \frac{(1.75 - 1.25) \times 0.5}{2} = 1 \text{ min.} \end{aligned}$$

Da Eq. 2.8 (p. 13), vem (vd. Fig. P2.2.4)

$$E(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} & , 0 \leq t < 1 \\ 0 & , 1 \leq t < 1.25 \\ 1 & , 1.25 \leq t < 1.75 \\ 0 & , t \geq 1.75 \end{cases} .$$

Também, em consonância com a Eq. 2.3 (p. 12),

$$\int_0^{+\infty} E(t) dt = 1 \text{ min} \times 0.5 \text{ min}^{-1} + (1.75 - 1.25) \text{ min} \times 1 \text{ min}^{-1} = 1.$$

Por último, atendendo à Eq. 2.50 ou à Eq. 2.52 (p. 27), é possível obter a

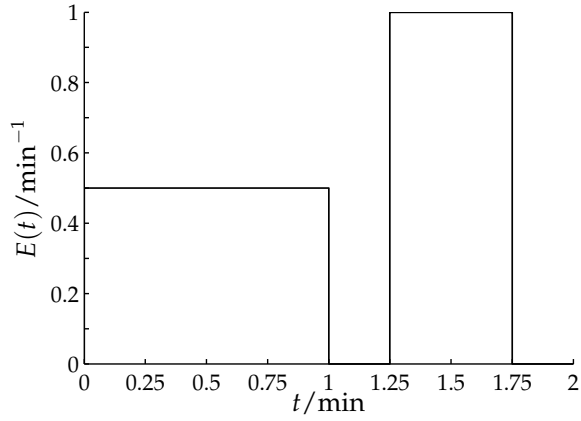


Figura P2.2.4

função $\Lambda(t)$ (vd. Fig. P2.2.5)

$$\Lambda(t) = \begin{cases} \frac{1}{2-t} & , 0 \leq t < 1 \\ 0 & , 1 \leq t < 1.25 \\ \frac{4}{7-4t} & , 1.25 \leq t < 1.75 \\ +\infty & , t \rightarrow 1.75 \end{cases} .$$

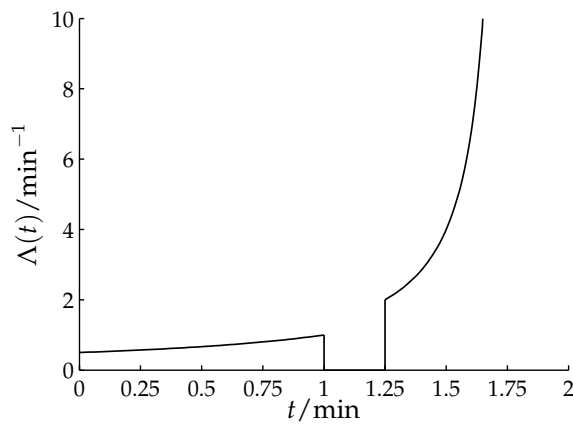


Figura P2.2.5

Problema 2.3

Considere a resposta de um reactor contínuo a uma perturbação em impulso, representada na Fig. P2.3.1. Determine e represente graficamente as funções $E(t)$, $F(t)$, $W(t)$, $I(t)$ e $\Lambda(t)$. Calcule o valor de \hat{t}_r .

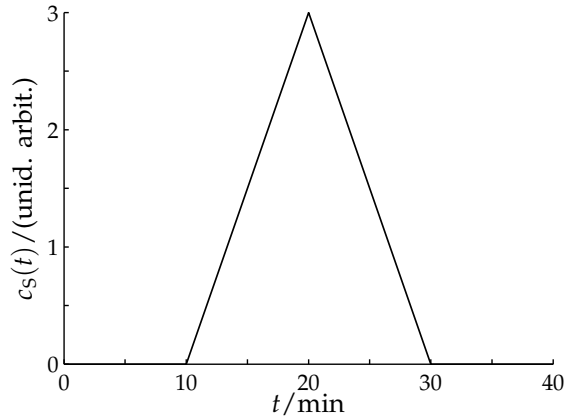


Figura P2.3.1

Solução.

Para transformar $c_S(t)$ (resposta não normalizada a um impulso) em $E(t)$ basta fazer uso da Eq. 2.93 (p. 39), isto é,

$$E(t) = \frac{c_S(t)}{\int_0^{+\infty} c_S(t) dt} = \frac{c_S(t)}{\frac{(30 - 10) \times 3}{2}} = \frac{c_S(t)}{30}.$$

Como $c_S(t)$ é representável analiticamente, facilmente se chega a (vd. Fig. P2.3.2)

$$E(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 10 \\ -\frac{1}{10} + \frac{1}{100}t & , 10 \leq t < 20 \\ \frac{3}{10} - \frac{1}{100}t & , 20 \leq t < 30 \\ 0 & , t \geq 30 \end{cases}.$$

A condição de área unitária associada a $E(t)$ (Eq. 2.3, p. 12) é verificada.

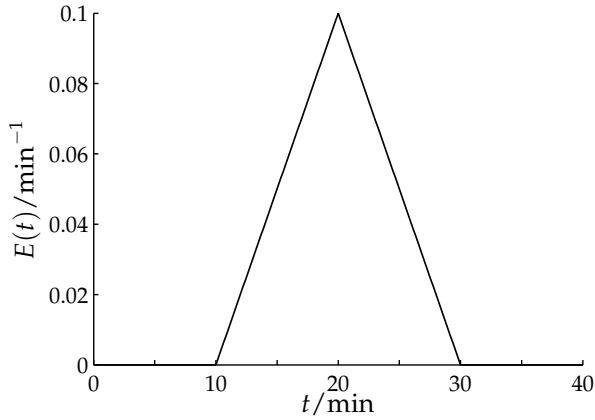


Figura P2.3.2

Com efeito,

$$\int_0^{+\infty} E(t) dt = \frac{(30 - 10) \text{ min} \times 0.1 \text{ min}^{-1}}{2} = 1.$$

Da relação entre \$E(t)\$ e \$F(t)\$ (Eq. 2.4, p. 12), vem (*vd.* Fig. P2.3.3)

$$F(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 10 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{10}t + \frac{1}{200}t^2 & , 10 \leq t < 20 \\ -\frac{7}{2} + \frac{3}{10}t - \frac{1}{200}t^2 & , 20 \leq t < 30 \\ 1 & , t \geq 30 \end{cases}.$$

Também, mediante a Eq. 2.6 (p. 13) tem-se (*vd.* Fig. P2.3.4)

$$W(t) = \begin{cases} 1 & , 0 \leq t < 10 \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{10}t - \frac{1}{200}t^2 & , 10 \leq t < 20 \\ \frac{9}{2} - \frac{3}{10}t + \frac{1}{200}t^2 & , 20 \leq t < 30 \\ 0 & , t \geq 30 \end{cases}.$$

Pela Eq. 2.16 (p. 15), tem-se que o valor de \$\mu_1\$ corresponde à área sob a

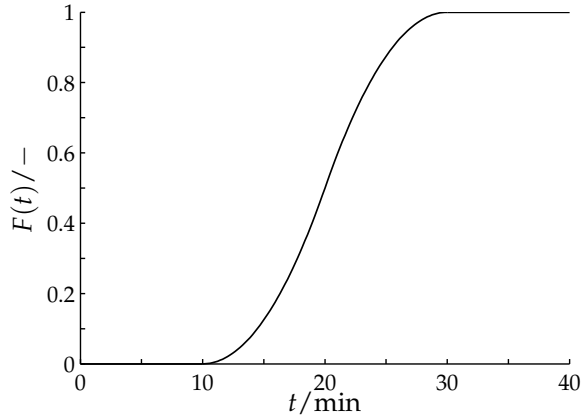


Figura P2.3.3

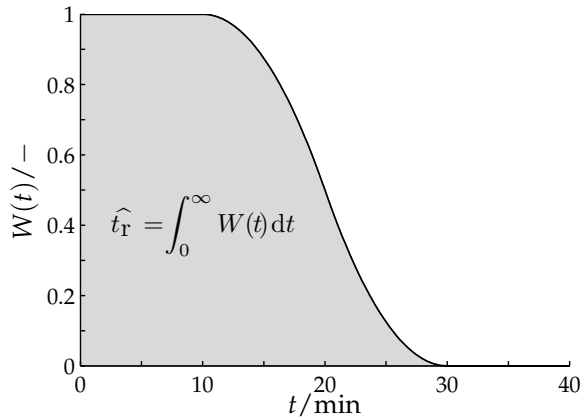


Figura P2.3.4

curva $W(t)$. Assim (considerando que $\mu_1 = \hat{t}_r = \tau$),

$$\begin{aligned} \mu_1 = \hat{t}_r = \tau &= \int_0^{+\infty} W(t) dt \\ &= 10 \times 1 + \int_{10}^{20} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{10}t - \frac{1}{200}t^2 \right) dt + \int_{20}^{30} \left(\frac{9}{2} - \frac{3}{10}t + \frac{1}{200}t^2 \right) dt \\ &= 10 + \frac{25}{3} + \frac{5}{3} = 20 \text{ min.} \end{aligned}$$

Na posse de τ e atendendo à Eq. 2.40 (p. 23), vem (*vd.* Fig. P2.3.5)

$$I(t) = \begin{cases} \frac{1}{20} & , 0 \leq t < 10 \\ \frac{1}{40} - \frac{1}{200}t + \frac{1}{4000}t^2 & , 10 \leq t < 20 \\ -\frac{7}{40} - \frac{3}{200}t - \frac{1}{4000}t^2 & , 20 \leq t < 30 \\ 0 & , t \geq 30 \end{cases}$$

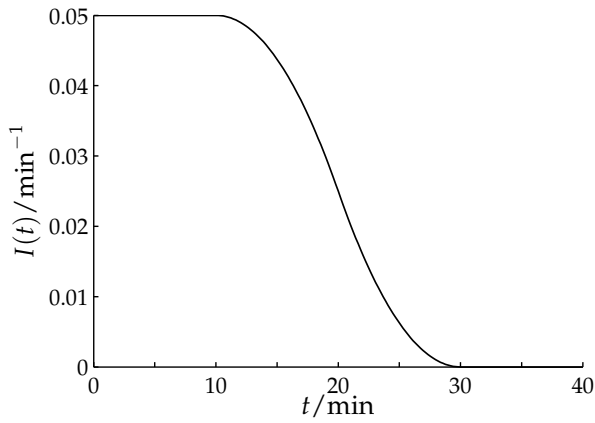


Figura P2.3.5

Por fim, pela Eq. 2.50 ou pela Eq. 2.52 (p. 27), vem (*vd.* Fig. P2.3.6)

$$\Lambda(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 10 \\ 2 \frac{10 - t}{-100 - 20t + t^2} & , 10 \leq t < 20 \\ -\frac{2}{30 - t} & , 20 \leq t < 30 \\ +\infty & , t \rightarrow 30 \end{cases}$$

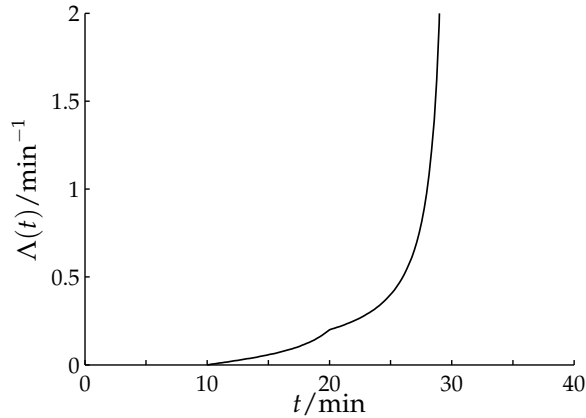


Figura P2.3.6

Problema 2.4

Os dados seguintes referem-se à resposta normalizada de um reactor contínuo a uma variação em degrau na concentração de *tracer*.

t/min	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
$F(t)/-$	0.00	0.00	0.01	0.07	0.20	0.38	0.55	0.69
t/min	8.00	9.00	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	
$F(t)/-$	0.79	0.86	0.92	0.96	0.98	1.00	1.00	

- Determine e represente graficamente a função densidade de tempos de residência, $E(t)$. Calcule os seus parâmetros característicos, $\mu_1 = \hat{t}_r$ e σ^2 .
- Determine e represente graficamente as funções $W(t)$ e $I(t)$. Calcule $\mu_1 = \hat{t}_r$ a partir da função $W(t)$.
- Calcule as frações de fluido com tempos de residência superiores a 10 min e com tempos de residência entre 4 min e 6 min.

Solução.

Os dados tabelados podem ser representados graficamente como na Fig. P2.4.1.

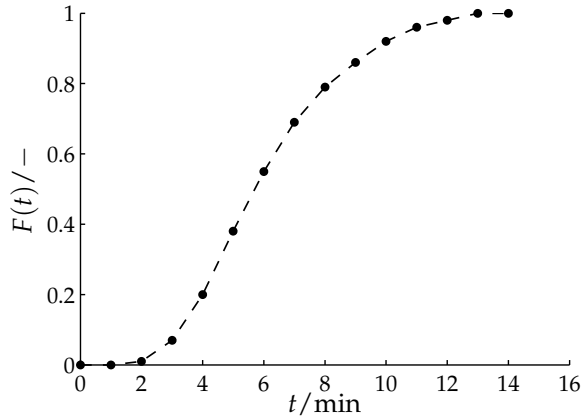


Figura P2.4.1

(a) Não dispomos da forma analítica de $F(t)$. Para determinar $E(t)$ (*vd.* Eq. 2.8, p. 13) é necessário diferenciar numericamente os dados tabelados. Para o efeito, podemos usar diferenças centradas para os pontos interiores, $t_i = 1$ a $t_i = 13$,

$$E(t_i) = \left. \frac{dF(t)}{dt} \right|_{t_i} \approx \frac{F(t_{i+1}) - F(t_{i-1}))}{t_{i+1} - t_{i-1}},$$

diferenças progressivas para $t_i = 0$,

$$E(t_i) = \left. \frac{dF(t)}{dt} \right|_{t_i} \approx \frac{F(t_{i+1}) - F(t_i)}{t_{i+1} - t_i},$$

e diferenças regressivas para $t_i = 14$,

$$E(t_i) = \left. \frac{dF(t)}{dt} \right|_{t_i} \approx \frac{F(t_i) - F(t_{i-1}))}{t_i - t_{i-1}}.$$

Os valores obtidos encontram-se na Tab. P2.4 e a sua representação gráfica na Fig. P2.4.2 (as áreas sombreadas referem-se à alínea (c); *vd.* infra).

Antes de determinar os parâmetros característicos de $E(t)$ é de todo o interesse verificar se a área sob a curva $E(t)$ é unitária (*vd.* Eq. 2.3, p. 12). Naturalmente, o integral em questão tem de ser calculado numericamente.

Tabela P2.4

t/min	$F(t)/-$	$E(t)/\text{min}^{-1}$	$W(t)/-$	$I(t)/\text{min}^{-1}$
0	0.000	0.000	1.000	0.164
1	0.000	0.005	1.000	0.164
2	0.010	0.035	0.990	0.163
3	0.070	0.095	0.930	0.153
4	0.200	0.155	0.800	0.131
5	0.380	0.175	0.620	0.102
6	0.550	0.155	0.450	0.074
7	0.690	0.120	0.310	0.051
8	0.790	0.085	0.210	0.034
9	0.860	0.065	0.140	0.023
10	0.920	0.050	0.080	0.013
11	0.960	0.030	0.040	0.007
12	0.980	0.020	0.020	0.003
13	1.000	0.010	0.000	0.000
14	1.000	0.000	0.000	0.000

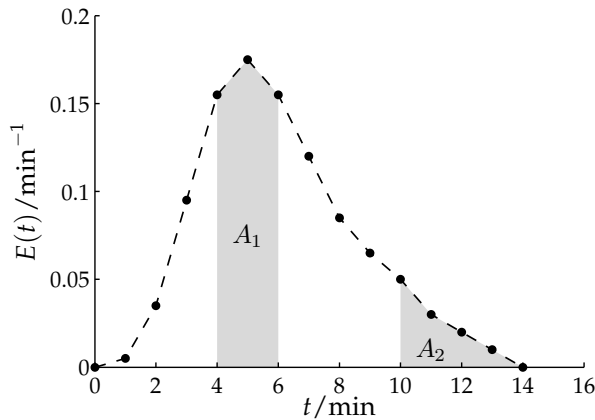


Figura P2.4.2

Recorrendo à regra dos trapézios¹¹ e a valores da Tab. P2.4, vem

$$\mu_0 = \int_0^{14} E(t)dt = 1.00.$$

¹¹Dados $n + 1$ pares de valores $\{(x_i, f(x_i))\}_{i=0}^n$ em abscissas equidistantes, $h = x_{i+1} - x_i$,

Continuando a recorrer ao mesmo método de integração numérica e a valores da Tab. P2.4, vem (*vd.* Eq. 2.15, p. 15),

$$\mu_1 = \hat{t}_r = \int_0^{14} t E(t) dt = 6.09 \text{ min}$$

e (*vd.* Eq. 2.19, p. 16)

$$\sigma^2 = \mu_2' = \int_0^{14} (t - \hat{t}_r)^2 E(t) dt = 6.13 \text{ min}^2.$$

(b) A determinação de $W(t)$ a partir de $F(t)$ (Eq. 2.6, p. 13) é directa. O resultado encontra-se na Tab. P2.4 e a sua representação gráfica na Fig. P2.4.3.

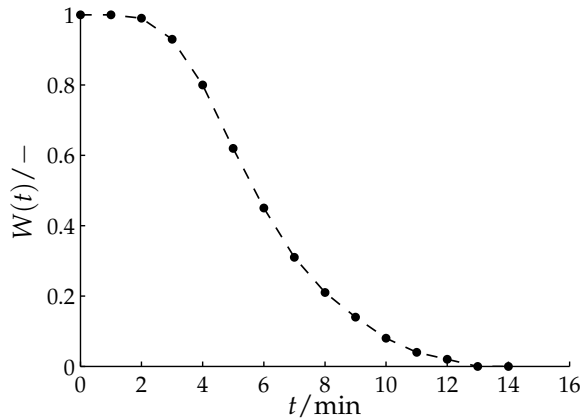


Figura P2.4.3

O cálculo de $\mu_1 = \hat{t}_r$ com base em dados de $W(t)$ pode ser realizado resol-

o integral de $f(x)$ entre x_0 e x_n é aproximado por

$$I = \int_{x_0}^{x_n} f(x) dx \approx \frac{h}{2} \left(f(x_0) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) + f(x_n) \right).$$

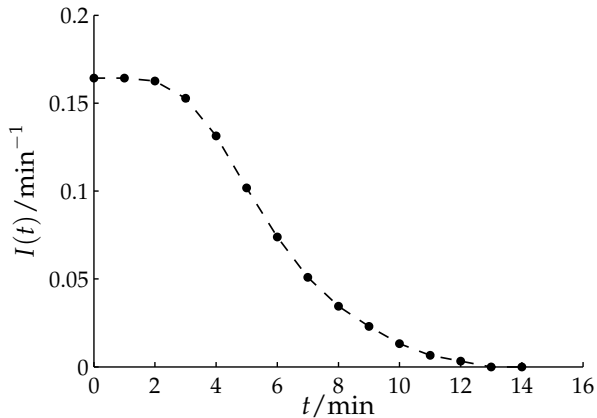


Figura P2.4.4

vendo numericamente o integral na Eq. 2.17 (p. 16), do que resulta

$$\hat{t}_r = \int_0^{14} W(t) dt = 6.09 \text{ min} .$$

Uma vez calculado \hat{t}_r (ou seja, τ), é possível determinar $I(t)$ (Eqs. 2.39 ou 2.40, p. 23). Os valores obtidos e a sua representação gráfica encontram-se na Tab. P2.4 e na Fig. P2.4.4, respectivamente.

(c) As fracções pretendidas podem ser determinadas (por integração numérica) de acordo com a Eq. 2.7 (13). Assim, a fracção com tempos de residência entre 4 min e 6 min é (*vd.* Fig P2.4.2)

$$F(t = 6) - F(t = 4) = A_1 = \int_4^6 E(t) dt = 0.330 .$$

69

Por seu lado, a fracção com tempos de residência superiores a 10 min é

$$F(t \rightarrow \infty) - F(10) = A_2 = \int_{10}^{14} E(t) dt = 0.085 .$$



Problema 2.5

Pretende-se determinar a DTR num reactor contínuo laboratorial, de fase líquida, agitado mecanicamente. Para o efeito, é injectada muito rapidamente uma pequena quantidade de *tracer* à entrada do reactor, sendo registada a variação temporal da sua concentração (em milimolar) à saída, como se indica a seguir.

t/s	0	18	30	48	66	78	90	100	120
$c_S(t)/mM$	0.00	2.00	4.40	6.90	7.70	7.50	7.10	6.00	5.40
t/s	138	150	180	210	240	270	300	330	360
$c_S(t)/mM$	4.30	3.70	2.20	1.40	0.80	0.50	0.25	0.16	0.01

Sabendo que o volume do reactor é 7 L, e que é utilizado um caudal de 4 L min^{-1} , determine:

- A quantidade de *tracer* utilizada.
- A função densidade de tempos de residência, $E(t)$, o tempo de residência médio e a variância da distribuição.
- A fracção de fluido na corrente de saída com idades compreendidas entre 200 s e 300 s.
- A função distribuição de tempos de residência, $F(t)$ e a função densidades de idades internas, $I(t)$.
- Compare as funções $\mathbf{E}(\theta)$, $\mathbf{F}(\theta)$, $\mathbf{I}(\theta)$ e $\mathbf{W}(\theta)$ referentes ao actual problema a ao Prob. 2.4, normalizando, em cada caso, o tempo de residência pelo momento de primeira ordem.

Solução.

Os dados tabelados podem ser representados graficamente como se mostra na Fig. P2.5.1.

- Uma vez que a perturbação sob análise é um impulso (ou, em termos mais rigorosos, uma sua aproximação), a quantidade de *tracer* utilizada pode

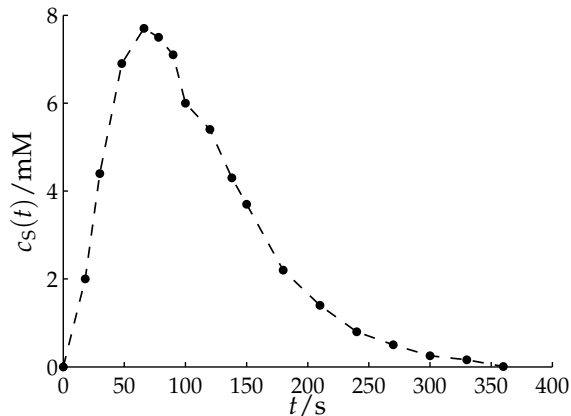


Figura P2.5.1

ser calculada recorrendo à Eq. 2.92 (p. 39)

$$\begin{aligned}
 m &= Q_v \int_0^{360} c_S(t) dt \\
 &= 4 \text{ L s}^{-1} \frac{1}{60} \times 998.050 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s} \\
 &= 66.5 \times 10^{-3} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

O valor $998.050 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}$ corresponde ao integral calculado numericamente (aplicando a regra dos trapézios nas sucessivas regiões com abcissas equidistantes).

(b) Os valores de $E(t)$ são calculados de acordo com a Eq. 2.93 (p. 39), ou seja,

$$E(t) = \frac{c_S(t)}{\int_0^{360} c_S(t) dt} = \frac{c_S(t)}{998.050} \text{ s}^{-1} \quad (c_S(t) \text{ em mM}).$$

A Tab. P2.5 resume os valores de $E(t)$ calculados pela relação anterior. O gráfico de $E(t)$ encontra-se representado na Fig. P2.5.2.

Tabela P2.5

t/s	$E(t) \times 10^3/s^{-1}$	$F(t)/-$	$W(t)/-$	$I(t) \times 10^3/s^{-1}$
0	0.000	0.000	1.000	9.378
18	2.004	0.018	0.982	9.209
30	4.409	0.057	0.943	8.848
48	6.913	0.158	0.842	7.893
66	7.715	0.290	0.710	6.658
78	7.515	0.381	0.619	5.801
90	7.114	0.469	0.531	4.978
100	6.012	0.535	0.465	4.362
120	5.411	0.649	0.351	3.291
138	4.308	0.737	0.263	2.471
150	3.707	0.785	0.215	2.020
180	2.204	0.873	0.127	1.188
210	1.403	0.927	0.073	0.681
240	0.802	0.960	0.040	0.371
270	0.501	0.980	0.020	0.187
300	0.250	0.991	0.009	0.082
330	0.160	0.997	0.003	0.024
360	0.010	1.000	0.000	0.000

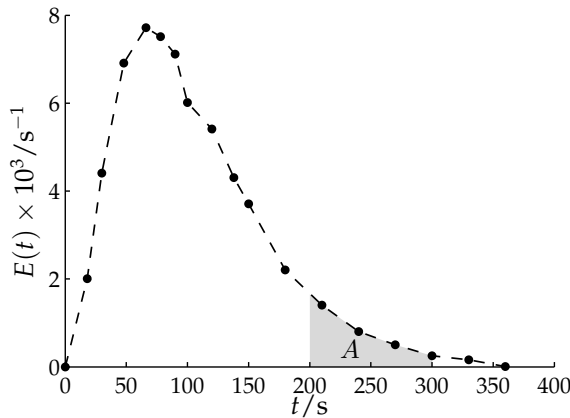


Figura P2.5.2

Antes de determinar os parâmetros característicos de $E(t)$ é de toda a conveniência verificar se a área sob a curva $E(t)$ é unitária (vd. Eq. 2.3, p. 12).

Recorrendo à regra dos trapézios e a valores da Tab. P2.5, vem

$$\mu_0 = \int_0^{360} E(t) dt = 1.00.$$

Continuando a fazer uso do mesmo método de integração numérica e aos valores tabelados (Tab. P2.5), vem (*vd.* Eq. 2.15, p. 15),

$$\mu_1 = \hat{t}_r = \int_0^{360} t E(t) dt = 106.6 \text{ s}$$

e (*vd.* Eq. 2.19, p. 16)

$$\sigma^2 = \mu'_2 = \int_0^{360} (t - \hat{t}_r)^2 E(t) dt = 3736.3 \text{ s}^2.$$

O valor de \hat{t}_r é superior ao valor de $\tau = V/Q_v = 105 \text{ s}$ em apenas cerca de 1.6%. Esta diferença é perfeitamente justificável apenas no plano do numérico (erro de truncatura associado à fórmula de quadratura; erros de arredondamento). Não deve, pois, ser entendida como decorrente de qualquer anomalia no sistema.

(c) A fracção de fluido com tempos de residência (ou idades à saída do sistema) entre 200 s e 300 s corresponde à área sombreada na Fig. P2.5.2. O integral tem de ser calculado numericamente, para o que é necessário dispor do valor de $E(t)$ para $t = 200 \text{ s}$ o qual não consta dos dados recolhidos. O problema pode ser solucionado por interpolação. Assim, usando como pontos base os pares de valores correspondentes aos tempos 180, 210 e 240 s, obtém-se, por interpolação quadrática, $E(t = 200) = 1.644$ (*vd.* Fig. P2.5.2). Pela regra dos trapézios vem então

$$A = \int_{200}^{300} E(t) dt = 0.079.$$

(d) A função $F(t)$ corresponde à soma acumulada de $E(t)$. Assim, por aplicação da Eq. 2.4 (p. 12), facilmente se obtêm os valores de $F(t)$ presentes na Tab. P2.5, cuja representação gráfica consta da Fig. P2.5.3.

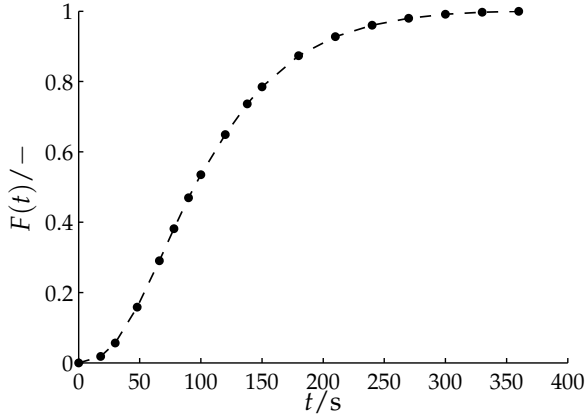


Figura P2.5.3

Como $F(t)$ é já conhecida e como $\tau = \hat{t}_r = \mu_1$, os valores de $I(t)$ pode ser calculados de acordo com a Eq. 2.40 (23). Tais valores são apresentados na Tab. P2.5 e representados graficamente na Fig. P2.5.4.

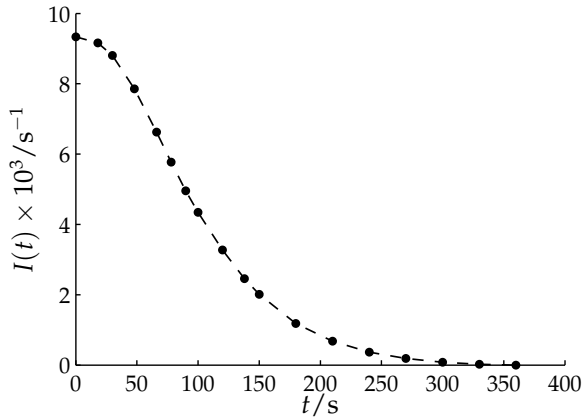


Figura P2.5.4

(e) A relevância desta alínea reside no facto de as gamas (de tempos de residência) implicadas no actual problema e no Prob. 2.4 serem substancialmente diversas. Como essa diferença dificulta a comparação dos resultados,

é de toda a conveniência normalizar os tempos de residência com base nos valores de $\mu_1 = \hat{t}_r$ obtidos em cada caso. A Fig. P2.5.5 resume os resultados dessas normalizações na forma das funções $E(\theta)$, $F(\theta)$, e $W(\theta)$ (Eqs. 2.28, 2.29 e 2.30, p. 20), e ainda $I(\theta)$ (Eq. 2.44, p. 24). Aí se evidencia a clara vantagem deste procedimento.

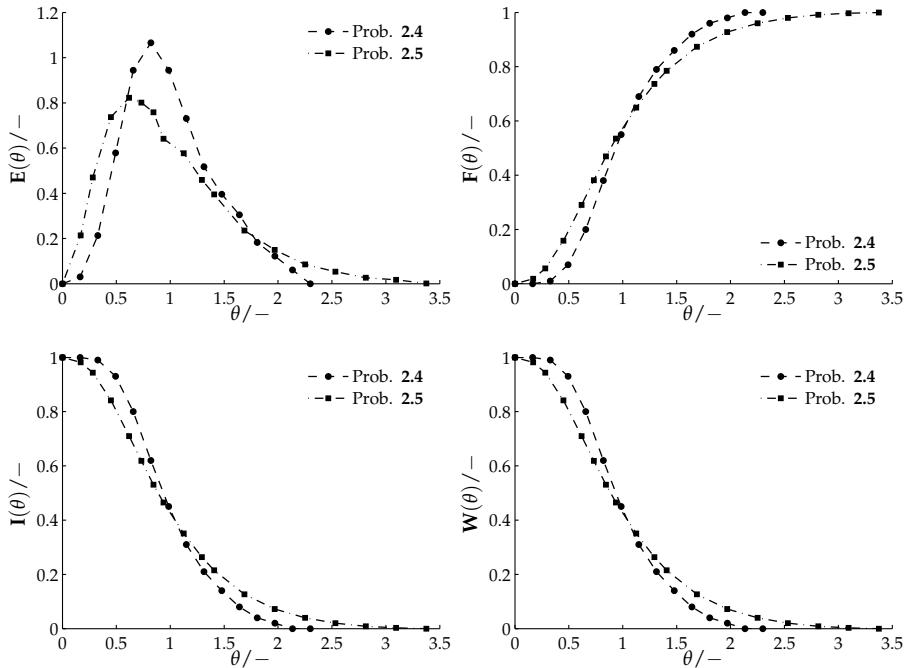


Figura P2.5.5

Problema 2.6

Considere a Fig. P2.6.1, na qual se representam as curvas $W(t)$ referentes a um tanque com 8 m^3 de capacidade a operar um caudal de $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, em circunstâncias normais e anômalas. Identifique o tipo de anomalia socorrendo-se dos valores da Tab. P2.6, referentes às curvas representadas na Fig. P2.6.1.

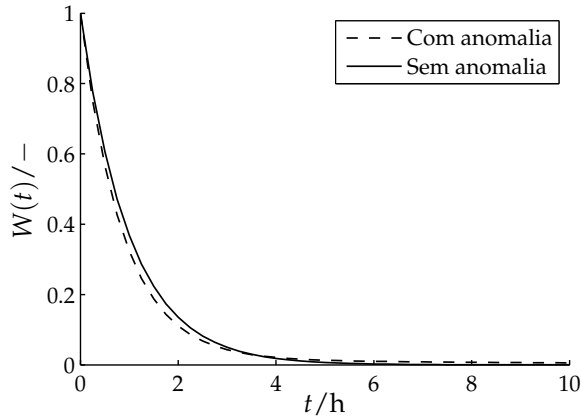


Figura P2.6.1

Tabela P2.6

t/h	$W_{ca}/-$	$W_{sa}/-$	t/h	$W_{ca}/-$	$W_{sa}/-$
0.00	1.0000	1.0000	2.75	0.0538	0.0640
0.25	0.7519	0.7788	3.00	0.0433	0.0498
0.50	0.5661	0.6063	3.25	0.0353	0.0388
0.75	0.4275	0.4722	3.50	0.0293	0.0302
1.00	0.3236	0.3680	3.75	0.0247	0.0235
1.25	0.2457	0.2865	4.00	0.0211	0.0183
1.50	0.1875	0.2231	4.25	0.0184	0.0143
1.75	0.1437	0.1739	4.50	0.0163	0.0111
2.00	0.1109	0.1354	4.75	0.0147	0.0087
2.25	0.0863	0.1054	5.00	0.0133	0.0067
2.50	0.0678	0.0821			

Nota: $W_{ca} \equiv$ com anomalia; $W_{sa} \equiv$ sem anomalia.

Temos duas vias independentes para determinar o valor esperado para o tempo de residência médio. Por um lado,

$$\tau = \frac{V}{Q_v} = \frac{8 \text{ m}^3}{8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}} = 1 \text{ h}.$$

Por outro lado, uma vez que dispomos da curva $W(t)$, podemos determinar \hat{t}_r mediante a Eq. 2.17 (p. 16). Recorrendo à regra dos trapézios para proceder

às integrações numéricas a partir dos valores tabelados (Tab. P2.6), vem

$$\hat{t}_{r,sa} = \int_0^5 W_{sa} dt = 0.999 \text{ h} \approx \tau,$$

$$\hat{t}_{r,ca} = \int_0^5 W_{ca} dt = 0.919 \text{ h} < \tau.$$

As integrações foram realizadas truncando as curvas $W(t)$ (*vd.* Fig. P2.6.1) para tempos de residência superiores a 5 h. Quando o sistema opera em circunstâncias normais, essa truncatura não afecta substancialmente o cálculo de \hat{t}_r (i.e., $\hat{t}_{r,sa} \approx \tau$). Ao contrário, em condições anómalas verifica-se que $\hat{t}_{r,ca} < \tau$. A diferença em questão é de cerca de 8%, sendo difícil de justificar com argumentos confinados ao numérico. De facto, tal diferença sugere que a anomalia em questão é uma zona estagnante.

As discrepâncias que na Fig. P2.6.1 são reveladas de um modo apenas subtil, surgem-nos mais vincadas se recorrermos a uma representação semi-logarítmica. A Fig. P2.6.2 ilustra isso mesmo. O prolongamento da cauda da distribuição para além de tempos bastante superiores a 5 h é aí claramente visível. Os valores de $W(t)$ nessa gama são muito baixos. Do ponto de vista prático, tal pode implicar que a medição de concentrações se torne difícil ou mesmo impossível, dependendo do nível de precisão do equipamento.

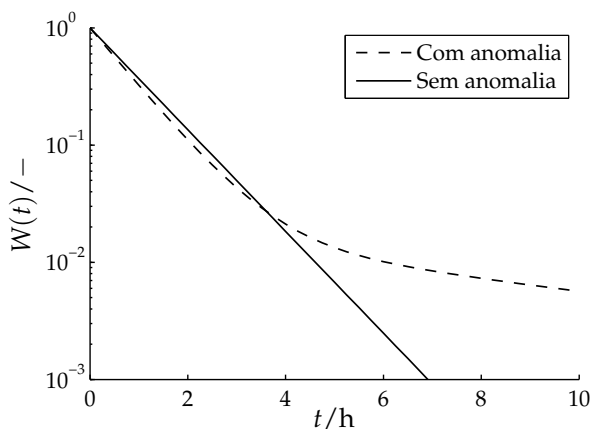


Figura P2.6.2

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 3

Modelos de escoamento não-ideal

Procurámos expor no Capítulo precedente algumas das noções que representam, seja de um ponto de vista qualitativo, seja na sua expressão matemática, uma plataforma de apoio a estudos de DTR. Concedemos que, em virtude do exercício analítico pelo qual nos regulámos na exposição dessas noções, tenhamos conduzido o leitor a uma percepção algo fragmentada do tema. Serve-nos este Capítulo para procurar debelar essa possibilidade, através de uma síntese dos vários conceitos anteriormente definidos, realizada com base na exemplificação da aplicação desses conceitos a modelos de escoamento não-ideal.

A complexidade dos modelos é função dos objectivos que norteiam o seu uso, das características particulares dos sistemas a que se aplicam e, concomitantemente, da formulação matemática que se lhes aplica. A sua profusão recomenda uma classificação adequada, sendo justamente a estrutura matemática que lhes inere que serve essa classificação, a qual, por seu lado, pode tomar diferentes graus de sistematização. No nosso caso, porém, é suficiente adoptar a classificação sugerida por Levenspiel (1998) que distingue dois grupos principais de modelos. Por um lado os que advêm da analogia entre o escoamento em sistemas reais e o fenómeno de difusão – *modelos dispersivos*, também referidos como *modelos a um parâmetro*. Por outro lado, modelos cuja elaboração se baseia na combinação de elementos básicos ideais (RCPA, RP, outros) através de arranjos vários – *modelos combinados*, também designados por *modelos de parâmetros múltiplos*.

3.1 Modelos combinados

Em geral, os modelos a um parâmetro adequam-se ao tratamento de sistemas com padrões de escoamento uniforme, como no caso de colunas com

ou sem enchimento, reactores tubulares de leito fixo, etc. No entanto, dificilmente traduzem o que se passa em sistemas de escoamento não uniforme cuja ocorrência é possível, por exemplo, em leitos fluidizados, tanques agitados mecanicamente, etc. Estes casos podem ser tratados considerando os sistemas formados por regiões ligadas entre si, em que os escoamentos inter e intra-regionais podem ser diferenciados. Cada uma dessas regiões pode ser vista como um subsistema, caracterizado por algum parâmetro, sendo o escoamento em cada subsistema habitualmente restringido a casos simples, designadamente, escoamento pistão, mistura perfeita, zona morta (fluido completamente estagnado) ou zona estagnante (fluido parcialmente estagnado). Os tipos de correntes entre subsistemas podem ser simples, cruzadas, representativas de curto-circuitos ou de correntes de recirculação. Da combinação destes elementos decorrem os modelos de parâmetros múltiplos (Himmelblau e Bischoff, 1968).

3.1.1 RP e RCPA em série

Consideremos um sistema modelado pela combinação de um RP em série com um RCPA, conforme se ilustra na Figura 3.1. O volume total do sistema, V , reparte-se por uma fracção β que corresponde à zona de escoamento pistão, e uma outra, $(1 - \beta)$, de mistura perfeita. Recordando as funções de transferência respeitantes a cada um desses elementos, expressas nas Equações 2.103 e 2.114, tem-se, respectivamente,

$$G_1(s) = \exp(-\tau_1 s), \quad \tau_1 = \frac{\beta V}{Q_v} = \beta \tau; \quad (3.1)$$

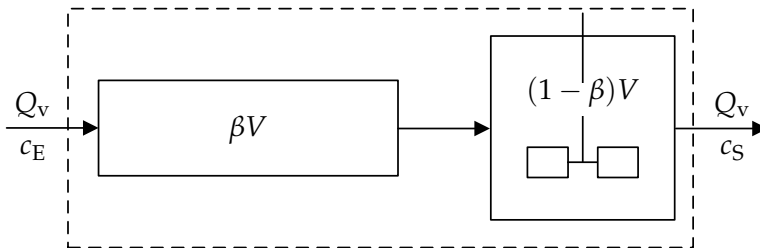


Figura 3.1 Modelo que combina em série um RP e um RCPA.

$$G_2(s) = \frac{1}{\tau_2 s + 1}, \quad \tau_2 = \frac{(1 - \beta) V}{Q_v} = (1 - \beta) \tau. \quad (3.2)$$

Atendendo também a que para uma associação de subsistemas em série se tem

$$G(s) = \prod_i G_i(s), \quad (3.3)$$

a função de transferência global do sistema vem

$$G(s) = \bar{E}(s) = \frac{\exp(-\tau_1 s)}{\tau_2 (s + 1/\tau_2)}, \quad (3.4)$$

da qual, por inversão para o domínio tempo e recordando que $\theta = t/\tau$, resulta

$$E(t) = \frac{1}{\tau_2} \exp\left[-\frac{t - \tau_1}{\tau_2}\right] H(t - \tau_1) \quad (3.5)$$

ou

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\theta) &= \frac{\tau}{\tau_2} \exp\left[-\frac{\theta - \tau_1/\tau}{\tau_2/\tau}\right] H(\theta - \tau_1/\tau) \\ &= \frac{1}{1 - \beta} \exp\left[-\frac{\theta - \beta}{1 - \beta}\right] H(\theta - \beta). \end{aligned} \quad (3.6)$$

A Equação 3.6, concretizada para um valor arbitrário de β , encontra-se representada na Figura 3.2. O efeito do RP em série com qualquer outro subsistema é o atraso na resposta do conjunto, atraso esse igual ao tempo de passagem no RP.

3.1.2 RP e RCPA em paralelo

O sistema agora considerado (*vd.* Fig. 3.3) envolve um parâmetro adicional relativamente ao caso anterior, parâmetro esse que traduz a fracção α do caudal total, Q_v , que vai percorrer a zona de escoamento pistão. Assim,

$$G_1(s) = \exp(-\tau_1 s), \quad \tau_1 = \frac{\beta V}{\alpha Q_v} = \frac{\beta}{\alpha} \tau; \quad (3.7)$$

$$G_2(s) = \frac{1}{\tau_2 s + 1}, \quad \tau_2 = \frac{(1 - \beta) V}{(1 - \alpha) Q_v} = \frac{(1 - \beta)}{(1 - \alpha)} \tau. \quad (3.8)$$

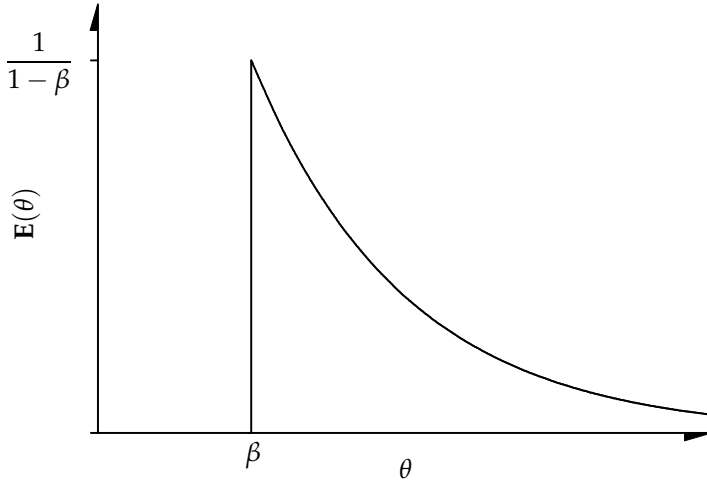


Figura 3.2 Curva $E(\theta)$ para o modelo que combina em série um RP e um RCPA.

Tendo em conta que a associação é agora em paralelo,

$$G(s) = \sum_i G_i(s). \quad (3.9)$$

No entanto, a aplicação desta relação ao caso vertente exige que se atenda ao ponto de confluência das correntes de saída dos subsistemas. Nesse ponto, o

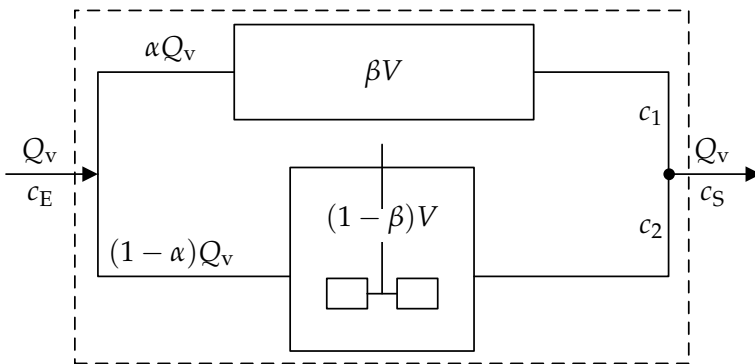


Figura 3.3 Modelo que combina em paralelo um RP e um RCPA.

balanço material ao *tracer* resulta em

$$Q_v c_S(t) = \alpha Q_v c_1(t) + (1 - \alpha) Q_v c_2(t). \quad (3.10)$$

No domínio Laplace, tem-se

$$Q_v \bar{c}_S(s) = \alpha Q_v \bar{c}_1(s) + (1 - \alpha) Q_v \bar{c}_2(s). \quad (3.11)$$

Multiplicando a expressão anterior por $1/[Q_v \bar{c}_E(s)]$ vem

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \alpha \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} + (1 - \alpha) \frac{\bar{c}_2(s)}{\bar{c}_E(s)}, \quad (3.12)$$

o que equivale a

$$G(s) = \bar{E}(s) = \alpha G_1(s) + (1 - \alpha) G_2(s). \quad (3.13)$$

Concretizando (*vd.* Eqs. 3.7 e 3.8),

$$G(s) = \bar{E}(s) = \alpha \exp(-\tau_1 s) + \frac{(1 - \alpha)}{\tau_2} \left(\frac{1}{s + 1/\tau_2} \right). \quad (3.14)$$

Finalmente, invertendo agora para o domínio tempo, vem

$$E(t) = \alpha \delta(t - \tau_1) + \frac{(1 - \alpha)}{\tau_2} \exp(-t/\tau_2) \quad (3.15)$$

ou

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\theta) &= \alpha \delta(\theta - \tau_1/\tau) + \frac{\tau}{\tau_2} (1 - \alpha) \exp(-\tau/\tau_2) \\ &= \alpha \delta(\theta - \beta/\alpha) + \frac{(1 - \alpha)^2}{(1 - \beta)} \exp\left[-\theta \frac{1 - \alpha}{1 - \beta}\right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

O aspecto gráfico desta função encontra-se ilustrado na Figura 3.4.

3.1.3 RCPA com curto-circuito e zona morta

Como foi referido na Secção 2.7.2, existem razões de vária ordem passíveis de levar sistemas reais a exibir certo tipo de anomalias ao nível do escoamento.

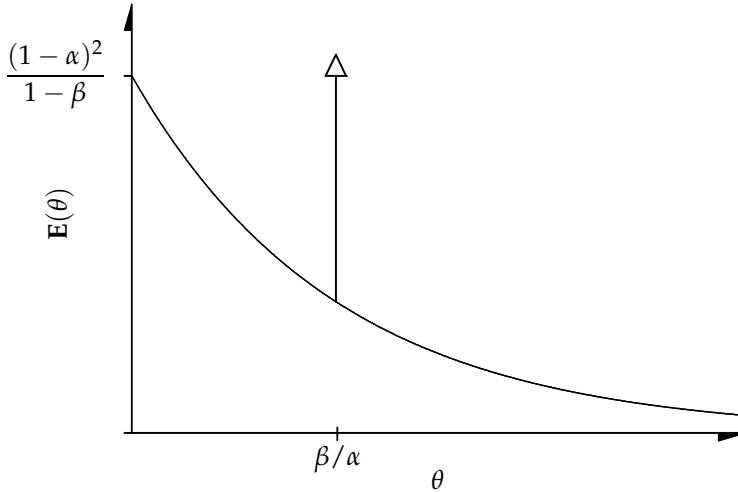


Figura 3.4 Curva $E(\theta)$ para o modelo que combina em paralelo um RP e um RCPA.

De entre essas anomalias, as mais comuns são os curto-circuitos, as zonas estagnantes e as zonas mortas.

A Figura 3.5 representa um modelo (proposto por Chollete e Cloutier (1959)) que prevê a ocorrência conjunta de um curto-circuito e de uma zona morta. A parte activa do sistema é modelada por um RCPA. Entre ela e a zona morta está vedada qualquer transferência de massa.

A função $E(\theta)$ para o modelo representado na Figura 3.5 pode obter-se facilmente por combinação da função de transferência correspondente ao RCPA

$$G_1(s) = \frac{1}{\tau_1 s + 1}, \quad \tau_1 = \frac{\beta V}{\alpha Q_v} = \frac{\beta}{\alpha} \tau, \quad (3.17)$$

com a equação de balanço mássico ao *tracer* no ponto em que confluem a corrente de curto-circuito e a que deixa o RCPA. Dessa combinação resulta

$$G(s) = \bar{E}(s) = (1 - \alpha) + \frac{\alpha}{\tau_1 (s + 1/\tau_1)}. \quad (3.18)$$

Invertendo para o domínio tempo, vem

$$E(t) = (1 - \alpha) \delta(t) + \frac{\alpha}{\tau_1} \exp(-t/\tau_1) \quad (3.19)$$

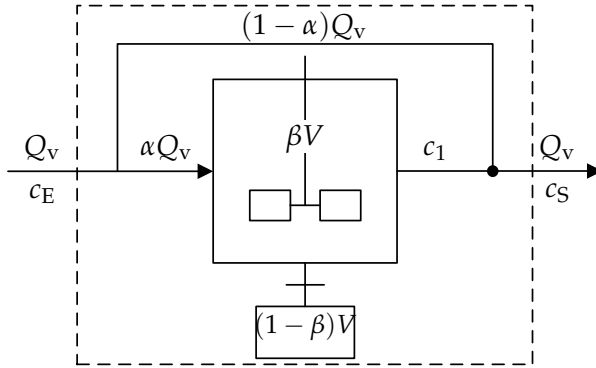


Figura 3.5 Modelo que combina um RCPA com curto-circuito e zona-morta.

ou

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}(\theta) &= (1 - \alpha) \delta(\theta) + \frac{\alpha \tau}{\tau_1} \exp(-\theta \tau / \tau_1) \\
 &= (1 - \alpha) \delta(\theta) + \frac{\alpha^2}{\beta} \exp(-\theta \alpha / \beta) .
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

O gráfico desta função é qualitativamente idêntico ao gráfico da Figura 3.2, embora sem qualquer atraso no tempo.

A título ilustrativo, podemos aproveitar este caso e verificar a consistência matemática do modelo face às definições das funções $\mathbf{E}(\theta)$ e $\mathbf{F}(\theta)$.

A condição de área unitária respeitante à função $\mathbf{E}(\theta)$ é satisfeita, pois

$$\begin{aligned}
 \int_0^{+\infty} \mathbf{E}(\theta) d\theta &= (1 - \alpha) \int_0^{+\infty} \delta(\theta) d\theta + \frac{\alpha^2}{\beta} \int_0^{+\infty} \exp(-\theta \alpha / \beta) d\theta \\
 &= (1 - \alpha) + \frac{\alpha^2}{\beta} \left(-\frac{\beta}{\alpha} \right) (0 - 1) \\
 &= 1 .
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Para avaliar a função $\mathbf{F}(\theta)$, façamos o exercício simples de obtê-la através de

duas vias distintas. Uma das possibilidades é a seguinte,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}(\theta) &= \int_0^{\theta} \mathbf{E}(\theta) \, d\theta \\
 &= (1 - \alpha) \int_0^{\theta} \delta(\theta) \, d\theta + \frac{\alpha^2}{\beta} \int_0^{\theta} \exp(-\theta \alpha/\beta) \, d\theta \\
 &= (1 - \alpha) H(\theta) + \alpha [1 - \exp(-\theta \alpha/\beta)] . \tag{3.22}
 \end{aligned}$$

Como alternativa, podemos recorrer à função de transferência do sistema (Eq. 3.18) e determinar a resposta no domínio tempo para uma perturbação em degrau de amplitude c_0 ($\bar{c}_E(s) = c_0/s$). Então,

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{(1 - \alpha)}{s} + \frac{\alpha}{\tau_1} \frac{1}{s(s + 1/\tau_1)} \right\} \\
 &= (1 - \alpha) H(t) + \alpha [1 - \exp(-t/\tau_1)] . \tag{3.23}
 \end{aligned}$$

Considerando $\theta = t/\tau = tQ_v/V$ facilmente se obtém a Equação 3.22.

Recordando a notação usada na Secção 2.2 aquando da definição da função $\mathbf{F}(\theta)$, tem-se

$$\lim_{\theta \rightarrow 0^+} \mathbf{F}(\theta) = 1 - \alpha \quad \text{e} \quad \lim_{\theta \rightarrow +\infty} \mathbf{F}(\theta) = 1 . \tag{3.24}$$

A descontinuidade em $\theta = 0$ corresponde ao efeito de curto-circuito (na sua ausência ter-se-ia $\alpha = 0$ e $\lim_{\theta \rightarrow 0^+} \mathbf{F}(\theta) = 0$). Repare-se ainda que no desenvolvimento do modelo se teve em consideração o volume efectivamente preenchido pelo fluido, βV , de modo a salvaguardar que $\lim_{\theta \rightarrow +\infty} \mathbf{F}(\theta) = 1$.

3.1.4 RCPA com zona estagnante

Em lugar de se considerar que existem partes do sistema em que o fluido se encontra completamente estagnado, é possível prever a ocorrência de transferência de massa entre a parte activa do sistema e a zona estagnante (Raghuraman e Ulbrecht, 1973). Nessas circunstâncias, um modelo simples pode ser como o que se representa na Figura 3.6.

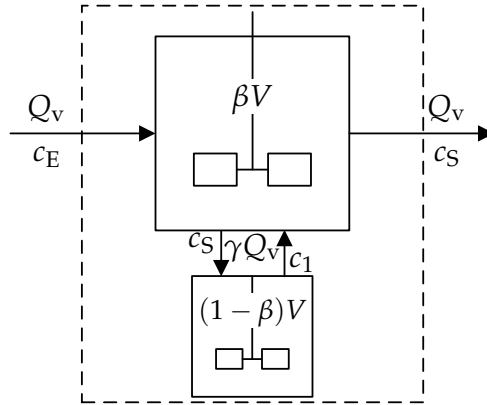


Figura 3.6 Modelo que combina um RCPA e uma zona estagnante perfeitamente agitada.

De um balanço ao *tracer* na parte activa do sistema resulta

$$\beta V \frac{dc_S(t)}{dt} = Q_v c_E(t) + \gamma Q_v c_1(t) - \gamma Q_v c_S(t) - Q_v c_S(t) \quad (3.25)$$

$$\text{c. i. : } t = 0, \quad c_S(0) = 0.$$

Dividindo a equação anterior por Q_v e aplicando transformadas de Laplace, obtém-se

$$\tau \beta s \bar{c}_S(s) = \bar{c}_E(s) + \gamma \bar{c}_1(s) - (\gamma + 1) \bar{c}_S(s), \quad \tau = \frac{V}{Q_v}. \quad (3.26)$$

Para determinar \bar{c}_1 é necessário realizar um balanço à zona estagnante, a qual, por conveniência, podemos considerar também como uma região perfeitamente agitada. Assim,

$$(1 - \beta) V \frac{dc_1(t)}{dt} = \gamma Q_v c_S(t) \quad (3.27)$$

$$\text{c. i. : } t = 0, \quad c_1(0) = 0.$$

Por divisão desta equação por γQ_v e por aplicação de transformadas de La-

place, vem

$$\frac{(1-\beta)}{\gamma} \tau s \bar{c}_1(s) = \bar{c}_S(s) - \bar{c}_1(s), \quad (3.28)$$

ou seja,

$$\bar{c}_1(s) = \frac{\gamma \bar{c}_S(s)}{(1-\beta) \tau s + \gamma}. \quad (3.29)$$

Substituindo \bar{c}_1 na Equação 3.26 facilmente se chega à relação $\bar{c}_S(s)/\bar{c}_E(s)$, donde, a função de transferência para o sistema sob consideração é

$$G(s) = \bar{E}(s) = \frac{1}{\tau \beta s - \frac{\gamma^2}{(1-\beta) \tau s + \gamma} + \gamma + 1}. \quad (3.30)$$

A inversão da Equação 3.30 para o domínio tempo, ainda que menos simples e directa do que nos modelos anteriormente exemplificados, não deixa de ser possível. Esse exercício conduz-nos à seguinte expressão,

$$\begin{aligned} E(t) = & \frac{(1-\beta + \gamma(1-2\beta) + q) \exp\left(\frac{1+\gamma-\beta+q}{2(\beta-1)\beta\tau} t\right)}{2\beta\tau q} + \\ & + \frac{(-1+\beta + \gamma(-1+2\beta) + q) \exp\left(\frac{-1-\gamma+\beta+q}{2(\beta-1)\beta\tau} t\right)}{2\beta\tau q} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\text{em que } q = \sqrt{\gamma^2 + \gamma(4\beta^2 - 6\beta + 2) + (\beta - 1)^2}.$$

Expressando a Equação 3.31 em termos de θ vem

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\theta) = & \frac{(1-\beta + \gamma(1-2\beta) + q) \exp\left(\frac{1+\gamma-\beta+q}{2(\beta-1)\beta} \theta\right)}{2\beta\tau q} + \\ & + \frac{(-1+\beta + \gamma(-1+2\beta) + q) \exp\left(\frac{-1-\gamma+\beta+q}{2(\beta-1)\beta} \theta\right)}{2\beta q}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Como exemplo da aplicabilidade da função intensidade (*vd.* Sec. 2.5) na detecção de anomalias, consideremos que no modelo representado na Fi-

gura 3.6 se tem $\beta = 2/3$ e $\gamma = 1$. As Equações 3.32, 2.31 (p. 20) e 2.54 (p. 27) permitem-nos determinar a função $\Lambda(\theta)$. Esta tem o comportamento gráfico indicado na Figura 3.7, na qual se representa também o caso de um RCPA sem anomalias (o que equivale a dizer que $\beta = 1$ e $\gamma = 0$).

No caso de estarmos diante de um RCPA simples, a função $\Lambda(t)$, portanto, não normalizada, é constante e igual $1/\tau$ (*vd.* Fig. 2.12). Por seu lado, $\Lambda(\theta)$ é igual à unidade conforme se observa na Figura 3.7. O afastamento desse caso quando se modela o sistema por inclusão da zona estagnante é claramente evidenciado pelo gráfico da Figura 3.7.

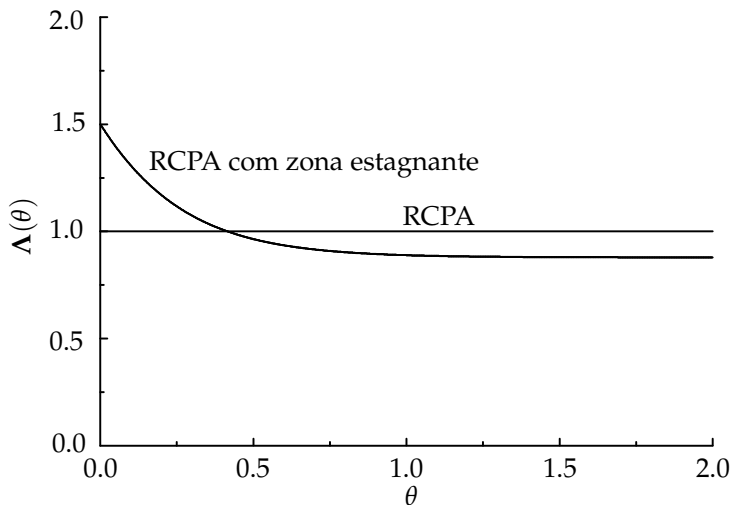


Figura 3.7 Curva $\Lambda(\theta)$ para ao modelo que combina um RCPA e uma zona estagnante perfeitamente agitada, juntamente com a curva $\Lambda(\theta)$ respeitante a um RCPA simples (Adap. de Nauman e Buffham, 1983).

3.1.5 Modelo de reactores em cascata

Consideremos um sistema de volume total V , operando um caudal volumétrico Q_v . O modelo dos reactores em cascata (MRC) consiste essencialmente em fazer corresponder o volume total do sistema a uma cadeia de N RCPA, todos com igual volume V_i , de modo que $V = NV_i$ (*vd.* Fig. 3.8).

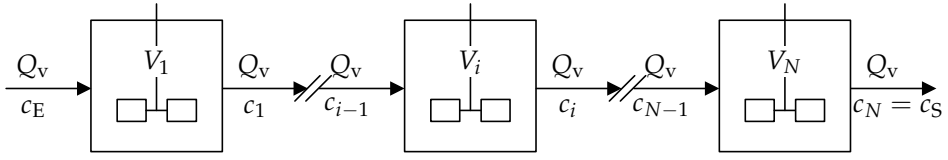


Figura 3.8 Modelo que combina em série N RCPA de igual volume.

Um balanço mássico ao *tracer* aplicado ao reactor i conduz a

$$V_i \frac{dc_i(t)}{dt} = Q_v c_{i-1}(t) - Q_v c_i(t) \quad (3.33)$$

c. i. : $t = 0, \quad c_i(0) = 0$

em que c_i é a concentração de *tracer* no reactor i . Aplicando transformadas de Laplace à Equação 3.33, tendo em conta a respectiva condição inicial, e considerando que $\tau = V/Q_v$ (tempo de passagem na bateria) vem

$$G_i(s) = \frac{\bar{c}_i(s)}{\bar{c}_{i-1}(s)} = \frac{1}{1 + s\tau/N} . \quad (3.34)$$

Como

$$G(s) = \prod_{i=1}^N G_i(s) = \prod_{i=1}^N \frac{\bar{c}_i(s)}{\bar{c}_{i-1}(s)} , \quad (3.35)$$

a função de transferência para o sistema sob consideração é

$$G(s) = \bar{E}(s) = \left(\frac{N}{\tau} \right)^N \left(\frac{1}{s + N/\tau} \right)^N . \quad (3.36)$$

Invertendo a equação anterior para o domínio tempo vem

$$E(t) = \left(\frac{N}{\tau} \right)^N \frac{t^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-Nt/\tau) \quad (3.37)$$

ou ainda

$$\mathbf{E}(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} \exp(-N\theta) . \quad (3.38)$$

Na Figura 3.9 apresentam-se as curvas correspondentes à Equação 3.38

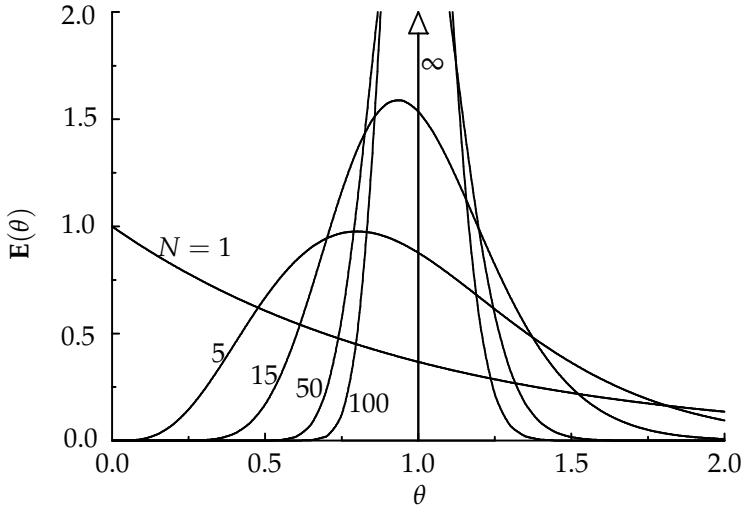


Figura 3.9 Curvas $E(\theta)$ do modelo dos reatores em cascata para vários valores do parâmetro N .

concretizada para vários valores do parâmetro N . A variação de N equivale a uma mudança no padrão de escoamento. Para $N = 1$ estamos diante de um caso-limite (RCPA, mistura máxima). À medida que N aumenta, o volume V_i de cada elemento da cascata diminui (note-se que V tem um valor fixo), ou seja, decresce a contribuição de cada estágio caracterizado pelo escoamento num RCPA. No limite, isto é, quando $N \rightarrow +\infty$, assiste-se à prevalência de um outro caso-extremo de escoamento (RP, mistura mínima).

Consideremos agora o problema inverso, isto é, que uma vez na posse de curvas $E(\theta)$ como as representadas na Figura 3.9, se pretende estimar o parâmetro N . Uma possibilidade, partindo de pares de valores $[\theta, E(\theta)]$, consiste em aplicar um método de ajuste de modelos não-lineares ao modelo cuja forma é dada pela Equação 3.38. Podemos, no entanto, usar o presente modelo para exemplificar a utilidade do método dos momentos na determinação de parâmetros. Para isso é necessário recordar a expressão do teorema de van der Laan (*vd.* Sec. 2.2.2) e aplicá-la sucessivamente à Equação 3.36 até que uma relação entre os momentos da DTR e o parâmetro N seja obtida. Assim,

$$\mu_1 = (-1)^1 \left. \frac{d\bar{E}(s)}{ds} \right|_{s=0} = \tau, \quad (3.39)$$

$$\mu_2 = (-1)^2 \left. \frac{d^2 \bar{E}(s)}{ds^2} \right|_{s=0} = \tau^2 \left(1 + \frac{1}{N} \right). \quad (3.40)$$

Normalizando os momentos pelo tempo de passagem (do mesmo modo como as curvas da Fig. 3.9 estão normalizadas), facilmente se chega a

$$\mu_{1\theta} = 1, \quad (3.41)$$

$$\mu_{2\theta} = 1 + \frac{1}{N}, \quad (3.42)$$

ou ainda

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N}, \quad (3.43)$$

donde se verifica que $0 \leq \sigma_\theta^2 \leq 1$. Ou seja, o parâmetro N pode ser estimado com base no conhecimento da variância.

De um modo geral, a experiência tem demonstrado que o modelo dos reactores em cascata permite descrever de forma bastante razoável uma vasta gama de condições de escoamento/mistura em sistemas reais. Pequenos valores de N , por exemplo, adequam-se a tanques agitados mecanicamente, ao passo que sistemas de escoamento com configuração tubular se podem modelar usando valores elevados de N (Nauman e Buffham, 1983).

3.1.6 MRC com zonas mortas e curto-circuitos

A diversidade de situações que a realidade deixa antever justifica a elaboração de modelos mais flexíveis. Em tais circunstâncias, os modelos simples até aqui considerados podem revelar-se úteis como base de construção de outros mais complexos. Disso é exemplo o modelo proposto por Chiang e Chollete (1970), esquematizado na Figura 3.10, o qual consiste numa cadeia formada pela combinação sugerida por Chollete e Cloutier (1959). Nesse caso, por exemplo a função de distribuição de tempos de residência tem a seguinte forma

$$F(t) = 1 - \sum_i^N \frac{N!}{(N-i)!i!} \alpha^i (1-\alpha)^{N-i} \sum_j^i \exp[-(\alpha N t)/(\beta \tau)] \frac{\left(\frac{\alpha N}{\beta \tau} t\right)^{j-1}}{(j-1)!}, \quad (3.44)$$

3.2. MODELO PISTÃO DISPERSIVO

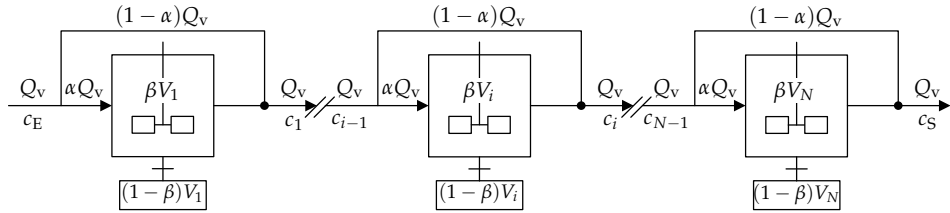


Figura 3.10 Modelo que combina em série RCPA cada qual com um curto-circuito e uma zona morta.

ou, fazendo $\theta = t/\tau = tQ_v/V$,

$$F(\theta) = 1 - \sum_i^N \frac{N!}{(N-i)!i!} \alpha^i (1-\alpha)^{N-i} \sum_j^i \exp[-(\alpha N \theta)/\beta] \frac{\left(\frac{\alpha N}{\beta} \theta\right)^{j-1}}{(j-1)!}. \quad (3.45)$$

A sua obtenção é matematicamente um pouco mais exigente quando comparada com os casos simples anteriores. Essa dificuldade acrescida é no entanto compensada pela flexibilidade do modelo como sugere a Figura 3.11. Nesta, exemplifica-se a aplicação do modelo a um caso em que não existem zonas mortas ($\beta = 1$), verificando-se apenas curto-circuitos ($\alpha = 0.6$) a cada zona perfeitamente agitada da cadeia.

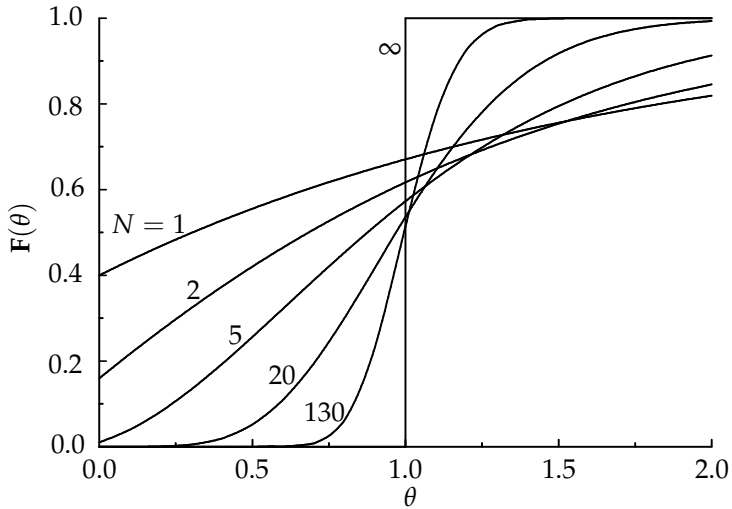
3.2 Modelo pistão dispersivo

Em determinados sistemas reais, como por exemplo em reactores tubulares, verifica-se que as respectivas DTR apresentam desvios em relação à DTR de um RP, sem contudo deixar de ser patente, em muitos casos, a presença de distribuições marcadamente simétricas, aproximadas a uma distribuição normal (ou Gaussiana). A ocorrência do fenómeno dispersivo, acrescido ao transporte por convecção, leva, em maior ou menor grau, à existência de mistura ao invés da sua ausência como é idealmente descrito pelo escoamento puramente pistão. O modelo matemático que traduz uma tal situação é o que geralmente se designa por *modelo pistão dispersivo* (MPD)¹.

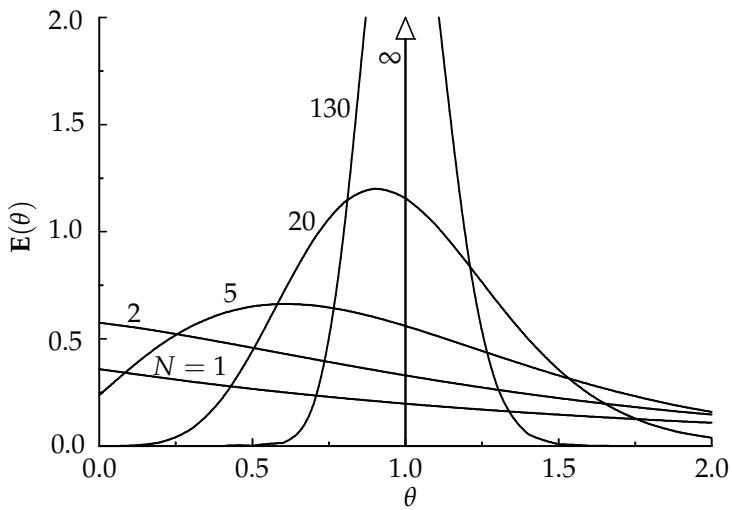
No MPD, a componente dispersiva, considerada apenas longitudinalmente², é representada por uma expressão equivalente à que traduz a lei de

¹O MRC é uma alternativa possível.

²Na sua forma mais complexa, o modelo prevê a ocorrência do fenómeno dispersivo



(a)



(b)

Figura 3.11 Curvas (a) $F(\theta)$ e (b) $E(\theta)$ para o modelo que combina em série N RCPA cada qual com um curto-circuito e uma zona morta.

Fick para a difusão molecular (*vd.* p. ex. Cussler, 1984), ou seja,

$$J = -\mathcal{D} \frac{dc}{dz}. \quad (3.46)$$

A constante de proporcionalidade entre o fluxo dispersivo, J , e o gradiente de concentração, $(dc)/(dz)$, ambos na direcção axial, z , é designada *coeficiente de dispersão axial*, \mathcal{D} . Embora apresente as mesmas unidades que a difusividade molecular toma em relação a ela valores superiores em virtude de contabilizar fenómenos como gradientes de velocidade locais, turbilhões, vórtices, e outros que ocorrem em escalas superiores à molecular (Westertep et al., 1984).

Da combinação do termo de transporte de matéria por convecção (escoamento puramente pistão) com a componente dispersiva, a equação do MPD toma a forma

$$\frac{\partial c(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} + \frac{\partial J}{\partial z} = 0. \quad (3.47)$$

Ou seja, tendo em conta a Equação 3.46 e considerando \mathcal{D} constante,

$$\frac{\partial c(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} - \mathcal{D} \frac{\partial^2 c(t, z)}{\partial z^2} = 0. \quad (3.48)$$

A Equação 3.48 pode ser convenientemente expressa em termos de variáveis normalizadas, considerando para o efeito as seguintes igualdades

$$\begin{aligned} C &= \frac{c}{c^0} & x &= \frac{z}{L} \\ \theta &= \frac{u t}{L} = \frac{u A t}{L A} = \frac{Q_v t}{V} = \frac{t}{\tau} \\ \text{Pe} &= \frac{u L}{\mathcal{D}}. \end{aligned}$$

Vem então

$$\frac{\partial C(\theta, x)}{\partial \theta} + \frac{\partial C(\theta, x)}{\partial x} - \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 C(\theta, x)}{\partial x^2} = 0, \quad (3.49)$$

onde é possível identificar explicitamente o parâmetro deste modelo, o *número de Péclet*, Pe . Este traduz a importância relativa dos dois fenómenos de transporte envolvidos. Correspondendo à razão entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por dispersão, a interpretação do

simultaneamente nas direcções axial e radial.

seu significado físico pode ser feita atendendo aos dois casos extremos seguintes,

$Pe \rightarrow +\infty$: o fenómeno dispersivo é desprezável quando comparado com o convectivo, situação que corresponde ao conceito de RP (mistura mínima);

$Pe \rightarrow 0$: o fenómeno convectivo é desprezável comparativamente ao dispersivo, caso referente ao conceito de RCPA (mistura máxima).

Retomando a Equação 3.49, e tendo em vista a completa definição do problema, é essencial estabelecer as respectivas condições fronteira (duas porque a equação apresenta um termo diferencial de segunda ordem relativamente à variável espacial) e condição inicial. Sendo claro que a escolha dessas condições irá determinar a forma da solução final, porventura menos óbvias serão as implicações dessa escolha na complexidade do tratamento matemático que dela decorre, assim como certas questões que se prendem com o significado físico das condições fronteira. O sentido desta afirmação tornar-se-á porventura mais nítido com a evocação das palavras de Westerterp et al. (1984) ou de Nauman e Buffham (1983) quando referem que o problema das condições fronteira no MPD, particularmente no caso de fronteiras abertas à difusão, encerra variadíssimas "subtilezas matemáticas" que o tornaram objecto de ampla discussão.

O termo dispersivo, que é uma característica intrínseca do modelo, introduz dificuldades conceptuais acrescidas comparativamente aos modelos até aqui considerados. A isso se deve o facto de também no caso vertente estarmos supostamente interessados numa expressão analítica explícita que traduza a DTR em sistemas descritos pelo MPD, ou pelo menos em informação relevante a esse respeito. Com efeito, esta é uma temática que envolve certas particularidades que justificam algumas considerações adicionais, pelo que se procurará aludir aqui, embora de forma necessariamente resumida, a alguns aspectos julgados relevantes ao seu enquadramento no presente contexto. Para um estudo mais detalhado sobre o tema sugerem-se, por exemplo, os trabalhos de Nauman (1981), Gibilaro (1978), Kreft e Zuber (1978), Michelsen e Ostergaard (1970), Pethö (1968), Levenspiel e Bischoff (1963), van der Laan (1958), Levenspiel e Smith (1957), os quais permitirão, também, atestar que o assunto foi objecto de ampla discussão durante décadas.

Neste ponto importa recordar o que se disse na Sec. 2.1.2 sobre o tipo de fronteiras usualmente consideradas na descrição de um sistema contínuo. Relacionado com isso, é de lembrar que a noção de sistema até aqui considerada e usada em contextos como a definição das funções de DTR, a descrição de técnicas de estímulo/resposta, bem como no desenvolvimento dos modelos nas secções precedentes, tem implícita a ideia de fronteiras fechadas à difusão, isto é, fronteiras do tipo fechado–fechado. Ora, se o que pretendemos agora obter é informação sobre a DTR num sistema descrito pelo MPD, em sentido estrito também aqui interessaria considerar apenas o caso de fronteiras fechadas à difusão. Contudo, o recurso a outros casos pode, não sem ressalvas, manifestar grande interesse prático, como de resto se procurará evidenciar a seguir, confrontando dois tipos de condições fronteira.

3.2.1 Fronteiras fechadas à difusão

Na Figura 3.12 representa-se esquematicamente a situação de condições fronteira fechadas à difusão. Um dos pressupostos essenciais reside no facto de o fenómeno dispersivo ocorrer no interior do sistema: ou seja, como a Figura 3.12 dá a entender (e tendo em conta que a única variável espacial sob consideração é a que define a distância axial) entre $x = 0$ (ou $z = 0$) e $x = 1$ (ou $z = L$); nas condutas de entrada (para $x < 0$) e de saída (para $x > 0$) o escoamento é puramente pistão (isto é, $\mathcal{D} = 0$). As concentrações relevantes que importa considerar na definição das condições fronteira são as seguintes,

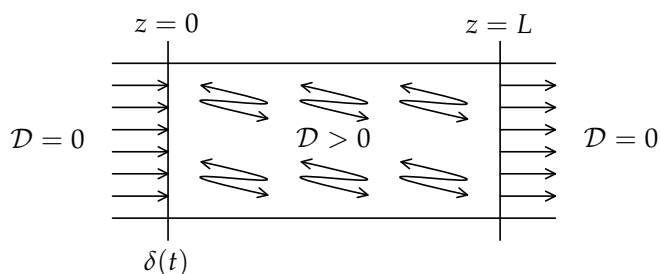


Figura 3.12 Fronteiras fechadas à difusão no MPD.

	Entrada	Saída
Não normalizadas	$c_E(t) = c(t, 0^-); c(t, 0^+)$	$c(t, L^-); c(t, L^+) = c_S(t)$
Normalizadas	$C_E(\theta) = C(\theta, 0^-); C(\theta, 0^+)$	$C(\theta, 1^-); c(\theta, 1^+) = c_S(\theta)$

Esta notação deixa antever que se torna necessário distinguir as condições (concentrações) imediatamente antes e após cada uma das fronteiras do sistema. De facto, é com base nas relações entre $C(\theta, 0^-)$ e $C(\theta, 0^+)$, e entre $C(\theta, 1^-)$ e $C(\theta, 1^+)$, respectivamente à entrada e à saída, que se definem as seguintes condições fronteira para a Equação 3.49

$$u c_E(t) = u c(t, 0^-) = u c(t, 0^+) - \mathcal{D} \left. \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right|_{0^+} \quad (3.50)$$

ou

$$C_E(\theta) = C(\theta, 0^-) = C(\theta, 0^+) - \frac{1}{\text{Pe}} \left. \frac{\partial C(\theta, x)}{\partial x} \right|_{0^+} \quad (3.51)$$

e

$$u c(t, L^-) - \mathcal{D} \left. \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right|_{L^-} = u c(t, L^+) = u c_S(t) \quad (3.52)$$

ou

$$C(\theta, 1^-) - \frac{1}{\text{Pe}} \left. \frac{\partial C(\theta, x)}{\partial x} \right|_{1^-} = C(\theta, 1^+) = C_S(\theta). \quad (3.53)$$

Estas relações, embora expressas em termos de concentrações, reflectem, na verdade, a existência de continuidade no fluxo através das fronteiras (Nauman e Buffham, 1983). Em virtude da natureza das condições do problema, tal como tem vindo a ser formulado (fronteiras fechadas à difusão), não é fisicamente possível haver continuidade na concentração em $x = 0$, ou seja, $C(\theta, 0^-) \neq C(\theta, 0^+)$. No entanto, em $x = 1$, essa continuidade é satisfeita. Com efeito, ao contrário do que sucede na fronteira de entrada, o fluido à saída transita de uma região de mistura (interior do sistema, onde ocorre dispersão) para uma região em que não existe mistura. Consequentemente, não existe forma de a composição variar quando o fluido atravessa a fronteira de saída. As Equações. 3.52 e 3.53 vêm então simplificadas, resumindo-se, respectivamente, a

$$\left. \frac{\partial c(t, z)}{\partial z} \right|_{L^-} = 0 \quad (3.54)$$

e

$$\left. \frac{\partial C(\theta, x)}{\partial x} \right|_{1^-} = 0 \quad \theta \geq 0. \quad (3.55)$$

Em $x = 1$ tem-se pois que $C(\theta, 1^-) = C(\theta, 1^+)$.

Considerando que o sistema se encontra inicialmente numa situação estacionária, a condição inicial poderá ser

$$c(0, z) = 0 \quad 0 < z < L \quad (3.56)$$

ou

$$C(0, x) = 0 \quad 0 < x < 1. \quad (3.57)$$

Assim, a condição inicial dada pela Equação 3.57, juntamente com as condições fronteira definidas através das Equações 3.51 e 3.55 permitem resolver a Equação 3.49 de modo a obter a concentração $C(\theta, x)$ e, em particular, a expressão que determina o seu valor à saída do sistema, $C_S(\theta) = C(\theta, 1^+)$. Para isso deverá ainda especificar-se o tipo de perturbação cuja expressão matemática irá corresponder a $C_E(\theta)$. Se recordarmos que em sistemas fechados à difusão a resposta normalizada a uma perturbação em impulso corresponde à função densidade $\mathbf{E}(\theta)$ (*vd.* Sec. 2.7.1), é razoável que optemos por esse tipo de estímulo. Note-se, no entanto, que tal escolha não é absolutamente necessária; a forma de $C_S(\theta)$ depende de $C_E(\theta)$, mas $\mathbf{E}(\theta)$ é uma função característica de cada sistema que não depende do tipo de perturbação. Considerando então uma injeção instantânea de m moles de *tracer* à entrada do sistema, temos

$$c_E(t) = \frac{m}{Q_v} \delta(t) = \frac{m}{V} \frac{V}{Q_v} \delta(t) = C^0 \tau \delta(t) \quad (3.58)$$

ou

$$C_E(\theta) = \delta(\theta). \quad (3.59)$$

Em suma, a solução da Equação 3.49 passa pelo recurso às Equações 3.51, 3.55 e 3.57, em que $C_E(\theta)$ pode ser dada pela Equação 3.59. Tal solução só pode ser obtida numericamente com base num tratamento matemático cuja complexidade ultrapassa os propósitos deste texto. Westerterp et al. (1984) citam um trabalho de Otake e Kunigita (1958) no qual terá sido obtida a seguinte solução para a Equação 3.49 com base nas condições fronteira e inicial

referidas (note-se que de acordo com estas, $\mathbf{C}(\theta) = \mathbf{E}(\theta)$):

$$\mathbf{E}(\theta) = \exp \left[\frac{\text{Pe}}{2} \left(1 - \frac{\theta}{2} \right) \right] \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\xi_n (\text{Pe} \sin \xi_n + 2\xi_n \cos \xi_n)}{\left[\xi_n^2 + \left(\frac{\text{Pe}}{2} \right)^2 + \text{Pe} \right]} \exp \left(-\frac{\xi_n^2 \theta}{\text{Pe}} \right) \quad (3.60)$$

onde ξ_n corresponde à *n*ésima raiz positiva da equação

$$\cot \xi_n = \frac{\xi_n}{\text{Pe}} - \frac{\text{Pe}}{4\xi_n}. \quad (3.61)$$

Por seu lado, Brenner (1962) propôs outra via de resolução do problema, considerando para o efeito a função degrau negativo como a perturbação imposta ao sistema. Neste caso, a condição inicial toma a forma

$$C(0, x) = 1 \quad 0 < x < 1, \quad (3.62)$$

sendo as condições fronteira (normalizadas) dadas por

$$0 = C(\theta, 0^+) - \frac{1}{\text{Pe}} \left. \frac{\partial C(\theta, x)}{\partial x} \right|_{0^+} \quad (3.63)$$

e

$$0 = \left. \frac{\partial C(\theta, x)}{\partial x} \right|_{1^-}. \quad (3.64)$$

Através de um tratamento matemático adequado, é possível obter a função *washout*,

$$\mathbf{W}(\theta) = 1 - \mathbf{F}(\theta) = \exp(\text{Pe}/2) \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{8\xi_n \sin \xi_n}{\text{Pe}^2 + 4\text{Pe} + 4\xi_n^2} \exp \left(-\frac{\text{Pe}^2 + 4\xi_n^2}{4\text{Pe}} \theta \right) \quad (3.65)$$

em que ξ_n corresponde à *n*ésima raiz positiva da equação

$$\tan \xi_n = \frac{4\xi_n \text{Pe}}{4\xi_n^2 - \text{Pe}^2}. \quad (3.66)$$

Cabe no entanto dizer que a Equação 3.65 conduz a resultados satisfatórios apenas na gama de valores de Péclet inferiores a aproximadamente 16. Já a

relação³

$$\widetilde{\mathbf{W}}(\theta) = 1 - \widetilde{\mathbf{F}}(\theta) = 1 - \int_0^\theta \sqrt{\frac{\text{Pe}}{4\pi\theta^3}} \exp\left(-\frac{\text{Pe}(1-\theta)^2}{4\theta}\right) d\theta \quad (3.67)$$

permite obter excelentes aproximações na gama $\text{Pe} > 16$, facto tanto mais interessante quanto se notar que a Equação 3.67 decorre do uso da condição fronteira $C(\theta, 0^+) = 0$ em vez daquela expressa pela Equação 3.63 (Nauman e Buffham, 1983). Isto sugere que a escolha do tipo de condições fronteira para a resolução da equação do MPD é um factor cuja influência na solução se vai esbatendo à medida que Pe vai assumindo valores cada vez mais elevados. Esta é uma observação que importa sublinhar.

A Figura 3.13 mostra o comportamento da função $\mathbf{E}(\theta)$ para diferentes valores de Pe . Como se pode observar, o modelo permite prever diversas condições de escoamento/mistura extremadas pelos casos correspondentes a um RCPA ($\text{Pe} \rightarrow 0$) e RP ($\text{Pe} \rightarrow +\infty$). No entanto, estimar o parâmetro Pe por ajuste da Equação 3.60 a curvas $\mathbf{E}(\theta)$ vs. θ como as da Figura 3.13 pode não ser fácil mesmo recorrendo a métodos de regressão sofisticados.

As dificuldades que se prendem com a obtenção e o emprego, no *domínio tempo*, da solução da Equação 3.49 no caso de fronteiras fechadas à difusão podem, em termos práticos, ser obviadas encarando o problema segundo duas perspectivas.

Por um lado, fazer uso do já aludido facto segundo o qual a escolha do tipo de condição fronteira não tem uma influência marcante na solução da Equação 3.49 quando o número de Péclet apresenta valores elevados. Sucede, porém, que o número de Péclet é justamente o parâmetro que em última análise se pretende determinar. Por conseguinte, esta estratégia, ainda que viável, não é directa.

Uma via alternativa consiste no recurso ao *domínio Laplace* para resolver o problema, à semelhança do que já foi feito no tratamento matemático de outros modelos previamente descritos. Aplicando transformadas de Laplace às Equações 3.49, 3.51 (em que $C_E(\theta) = \delta(\theta)$) e 3.53, obtém-se, respectiva-

³A notação $\widetilde{\mathbf{W}}(\theta)$ e $\widetilde{\mathbf{F}}(\theta)$ adoptada pretende significar que estamos diante de aproximações das funções $\mathbf{W}(\theta)$ e $\mathbf{F}(\theta)$, uma vez que na origem da Equação 3.65 não está a observância estrita das condições fronteira do tipo fechado–fechado.

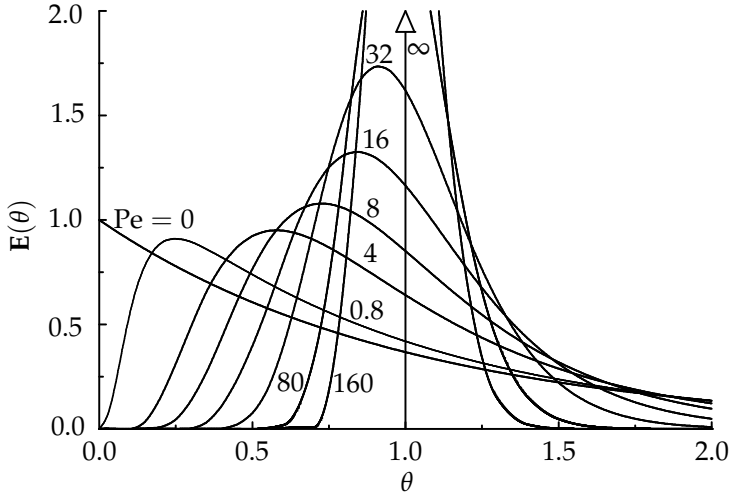


Figura 3.13 Curvas $E(\theta)$ do modelo pistão dispersivo (fronteiras do tipo fechado–fechado) para diferentes valores de Pe .

mente⁴,

$$s\bar{C}(s, x) - C(0^+, x) + \frac{d\bar{C}(s, x)}{dx} - \frac{1}{Pe} \frac{d^2\bar{C}(s, x)}{dx^2} = 0, \quad (3.68)$$

$$1 = \bar{C}(s, 0^+) - \frac{1}{Pe} \left. \frac{\partial \bar{C}(s, x)}{\partial x} \right|_{0^+}, \quad (3.69)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{C}(s, x)}{\partial x} \right|_{1^-} = 0. \quad (3.70)$$

A vantagem deste procedimento é evidente, porquanto a equação diferencial às derivadas parciais de segunda ordem foi transformada numa equação diferencial ordinária da mesma ordem mas cuja solução geral é fácil de obter. Esta, tendo em conta que $C(0^+, x) = 0$ (da condição inicial), tem a forma

$$\bar{C}(s, x) = A_1 \exp \left[\frac{Pe}{2}(1 - q)x \right] + A_2 \exp \left[\frac{Pe}{2}(1 + q)x \right], \quad (3.71)$$

⁴Note-se que aqui estamos a aplicar transformadas de Laplace a funções de θ e não de t , pelo que a variável da transformada é s e não s (*vd.* Eq. 2.79).

onde

$$q = \sqrt{1 + \frac{4S}{Pe}}. \quad (3.72)$$

As constantes de integração A_1 e A_2 são determinadas a partir das condições fronteira (Eqs. 3.69 e 3.70), e a Equação 3.71 pode ser concretizada para $x = 1$ (saída do sistema) para dar origem a $\bar{C}(S, 1) = \bar{C}_S(S)$. Por outro lado, se considerarmos que $\bar{C}_E(S) = \mathcal{L}\{C(\theta, 0^-)\} = \mathcal{L}\{\delta(\theta)\} = 1$, a relação $\bar{C}_S(S)/\bar{C}_E(S)$ que corresponde à função de transferência do sistema e, ao mesmo tempo, à transformada de Laplace de $\mathbf{E}(\theta)$ porque o sistema tem fronteiras fechadas à difusão, por simples manipulação matemática vem

$$G(S) = \bar{E}(S) = \frac{4q \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+q)^2 \exp\left(\frac{Pe}{2}q\right) - (1-q)^2 \exp\left(-\frac{Pe}{2}q\right)}. \quad (3.73)$$

A inversão da Equação 3.73 para o domínio tempo é extremamente difícil. Felizmente, tal facto não diminui a sua relevância pois em si mesma a Equação 3.73 é uma importante ferramenta na estimativa do parâmetro do MPD, Pe. Com efeito, recorrendo ao teorema de van der Laan⁵, não é difícil chegar às seguintes relações

$$\mu_{1\theta} = 1 \quad (3.74)$$

e

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} [1 - \exp(-Pe)]. \quad (3.75)$$

A Equação 3.74 reflecte um resultado esperado ao passo que a Equação 3.75 mostra a relação entre o número de Péclet e a variância normalizada para o MPD com fronteiras fechadas à difusão. Trata-se de uma relação não-linear mas da qual é possível estimar o valor de Pe com base nos momentos normalizados quando estes são calculados a partir de curvas $\mathbf{C}(\theta)$ (ou $\mathbf{E}(\theta)$) experimentais.

⁵Neste caso, uma vez que a variável tempo foi objecto de normalização ($\theta = t/\tau$) na equação do modelo e respectivas condições auxiliares, a Eq. 2.23 toma a forma

$$\mu_{n\theta} = (-1)^n \left. \frac{d^n \bar{E}(S)}{dS^n} \right|_{S=0}.$$

3.2.2 Fronteiras abertas à difusão

Muito do que se disse na descrição anterior permitirá inferir que no caso de fronteiras abertas à difusão não se poderá esperar, independentemente do estímulo considerado, que a solução da Equação 3.49 corresponda, em rigor, a uma função de DTR. Esta interpretação afigurar-se-á agora evidente à luz do enquadramento que tem vindo a ser feito a respeito do problema das condições fronteira. Mas uma análise mais aprofundada revela-nos que a questão persiste em não ser trivial.

O número de publicações dirigidas ao estudo teórico e/ou experimental do MPD com fronteiras abertas à difusão é diverso. Como resultado, várias soluções para a Equação 3.49 foram propostas. Mais do que inventariar todos esses resultados (como exemplo, podem referir-se os já citados trabalhos de Nauman (1981), Gibilaro (1978), Kreft e Zuber (1978), Michelsen e OSTERGAARD (1970), PETHÖ (1968), Levenspiel e Bischoff (1963), van der Laan (1958), Levenspiel e Smith (1957)), importa realçar o interesse prático que em termos gerais decorre do recurso ao MPD com fronteiras abertas à difusão. Nessa perspectiva, podemos invocar a pretensão de simplificar procedimentos na obtenção da solução da Equação 3.49, designadamente pelo recurso à via analítica, e de que essa solução apresente um formalismo matemático mais simples quando comparado com a Equação 3.60.

O único caso em que a Equação 3.49 apresenta solução analítica é aquele em que se consideram fronteiras do tipo aberto-aberto, sendo comum dizer-se que o reactor tem um "comprimento infinito" (Levenspiel e Bischoff, 1963), como se ilustra na Figura 3.14. O significado físico que esta expressão pretende traduzir é o de que os efeitos de entrada/saída no sistema são desprezáveis, ou seja, supõe-se que na secção do reactor $0 < x < 1$, bem como nas regiões que lhe são contíguas, o fluxo se encontra estabilizado. Levenspiel e Smith (1957) foram os primeiros autores a descrever uma tal abordagem num trabalho que se tornou uma referência quase constante em muitos outros que se lhe seguiram.

As condições fronteira são agora definidas do seguinte modo

$$x = \pm\infty, \quad C(\theta, x) = \text{valor finito}, \quad (3.76)$$

e decorrem do facto de se introduzir uma quantidade limitada de *tracer*, o que leva a que as concentrações tomem necessariamente um valor finito. A condição inicial é dada pela Equação 3.57 e a perturbação continua a ser um

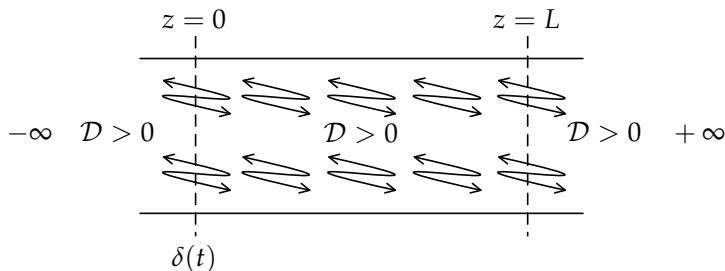


Figura 3.14 Fronteiras abertas à difusão no MPD.

impulso de Dirac. Nestas circunstâncias, a Equação 3.49 pode ser resolvida analiticamente (*vd.* Levenspiel e Smith (1957) ou, para mais pormenores matemáticos, por exemplo, Crank (1970) ou Jost (1960)), donde se obtém

$$C(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\text{Pe}}{\pi \theta}} \exp \left[-\frac{\text{Pe}(1-\theta)^2}{4\theta} \right], \quad (3.77)$$

que é uma expressão formalmente mais simples do que a Equação 3.60. A Figura 3.15 apresenta várias curvas obtidas com base na Equação 3.77 correspondentes a diferentes valores de Pe . Refira-se uma vez mais que não se poder afirmar, neste caso, que $C(\theta) = E(\theta)$. Isto mesmo pode ser confirmado pela diferença entre as Equações 3.60 e 3.77, graficamente por comparação directa das respectivas curvas correspondentes ao mesmo valor de Pe , ou ainda por comparação de um número restrito de parâmetros (momentos) que caracterizem essas curvas.

Se confrontarmos as curvas da Figura 3.13 com as da Figura 3.15, verificamos que o padrão global é qualitativamente comparável. Ou seja, à medida que o valor de Pe aumenta, a dispersão das curvas em torno da média diminui e, no limite ($\text{Pe} \rightarrow +\infty$), em ambos os casos se tende para a situação de escoamento puramente pistão. Uma análise comparativa um pouco mais cuidada permitirá também confirmar o que atrás se disse sobre a influência da escolha das condições fronteira para a Equação 3.49 na respectiva solução quando o número de Péclet apresenta valores médios ou elevados. Com efeito, podemos verificar que, digamos para $\text{Pe} > 16$, vai deixando de haver uma distinção clara entre as curvas $E(\theta)$ da Figura 3.13 e as curvas $C(\theta)$ da Figura 3.15. Daí ser razoável considerar, para muitos fins práticos (valores de Pe elevados), a

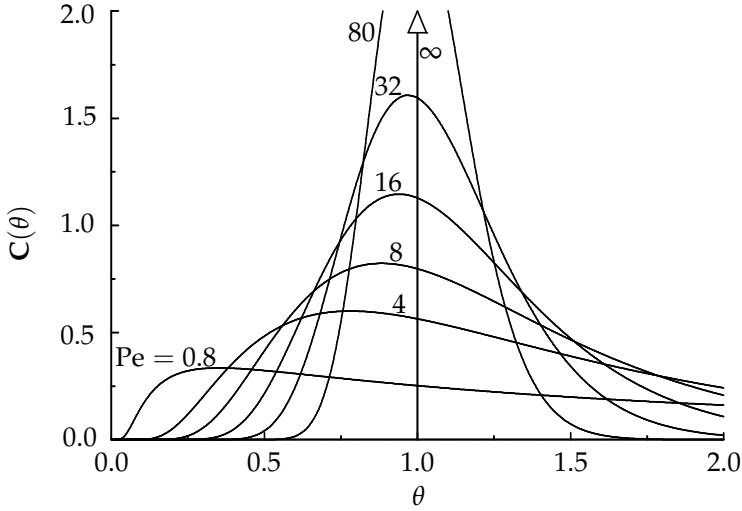


Figura 3.15 Curvas $C(\theta)$ do modelo pistão dispersivo (fronteiras do tipo aberto–aberto) para diferentes valores de Pe .

aproximação $\mathbf{E}(\theta) \cong C(\theta)$ quando o MPD é tratado considerando fronteiras abertas à difusão.

Os momentos normalizados e a variância correspondentes à Equação 3.77 podem ser determinados recorrendo às expressões⁶

$$\mu_{n\theta} = \int_0^{+\infty} \theta^n C(\theta) d\theta, \quad (3.78)$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^{+\infty} \theta^2 C(\theta) d\theta - \left[\int_0^{+\infty} \theta C(\theta) d\theta \right]^2. \quad (3.79)$$

Estas podem ser levadas (por mudança de variável) à forma de integrais do tipo

$$\int_0^{+\infty} y^{n-1} e^{-y} dy = \Gamma(n)$$

⁶Recorde-se que $C(\theta)$ é uma concentração normalizada, pelo que $\int_0^{+\infty} C(\theta) d\theta = 1$.

($\Gamma(n)$ é a função *Gama*) os quais são finitos quando $n > 0$ (Dwight, 1961). Deste modo, Levenspiel e Smith (1957) chegaram aos seguintes resultados

$$\mu_{1\theta} = 1 + \frac{2}{\text{Pe}}, \quad (3.80)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{\text{Pe}} + \frac{8}{\text{Pe}^2}. \quad (3.81)$$

Neste caso, o momento de primeira ordem difere da unidade. Recordando o que se disse aquando da definição da função $\mathbf{E}(\theta)$ e dos respectivos momentos normalizados (*vd.* Sec. 2.2.4), facilmente se depreende que a curva $\mathbf{C}(\theta)$ dada pela Equação 3.77 não pode, em sentido estrito, ser considerada uma função densidade de tempos de residência.

Podemos tentar dar uma interpretação física à diferença entre os momentos de primeira ordem para os dois tipos de condições fronteira considerados. Primeiro, é importante recordar que os momentos têm vindo a ser normalizados pelo tempo de passagem, τ . Sucede que a igualdade $\mu_1 = \tau$, supondo satisfeitos outros requisitos que se prendem com as propriedades do fluido, é válida com base no pressuposto de que o sistema apresenta fronteiras fechadas à difusão. Não sendo este o caso, e mesmo imaginando que se introduz um impulso perfeito em $x = 0$ e $\theta = 0$, a ocorrência de dispersão levará algumas partículas injectadas a fazerem uma incursão algures em $x < 0$, após o que voltam a entrar na secção $0 < x < 1$. A duração dessa incursão traduzir-se-á num tempo de residência acrescido à saída comparativamente com o caso em que as partículas atravessam as fronteiras do sistema uma só vez (fronteiras do tipo fechado–fechado). Como resultado, $\hat{t}_r > \tau$, ou seja $\mu_{1\theta} > 1$.

A Equação 3.80 mostra que a diferença entre $\mu_{1\theta}$ e a unidade será tanto menor quanto maior for o número de Péclet, ou seja, quanto menor for a dispersão. Se existe pouca dispersão, é provável que o número de partículas que contribuem com tempos de residência mais elevados em relação às que atravessam as fronteiras apenas uma vez seja menor do que no caso em que a dispersão é elevada. Isto é, para números de Péclet elevados, a não observância da condição de fronteiras fechadas à difusão não será um factor crítico no emprego do MPD com fronteiras do tipo aberto–aberto.

As Equações 3.80 e 3.81 mostram que o número de Péclet pode ser estimado com base no conhecimento de $\mu_{1\theta}$ e σ_{θ}^2 , respectivamente. Todavia, a Equação 3.80 conduz a resultados menos exactos, uma vez que nela o número

de Péclet aparece associado apenas ao termo que de algum modo quantifica o desvio entre o caso de fronteiras fechadas e o de abertas à difusão. A variância (Eq. 3.81), por seu lado, envolve o parâmetro Pe em dois termos, um dominante ($2/Pe$), e outro que diz respeito ao desvio atrás referido (*vd.* também as Eqs. 3.74 e 3.75).

O trabalho de Levenspiel e Bischoff (1963) é uma referência a respeito da análise do problema das condições fronteira no MPD. Aí, o tema é tratado com uma profundidade e com uma extensão que não encontram par na descrição que aqui realizámos. No entanto, os exemplos a que demos primazia são porventura suficientes para revelar um dos aspectos essenciais da questão: a inexistência de um tratamento unificado capaz de fazer face ao problema das condições fronteira. Em condições transientes, as quais são uma inerência das técnicas de estímulo/resposta e da análise de experiências com *tracer*, não existe equivalência entre fronteiras fechadas e abertas. Como consequência, a resposta transiente em sistemas abertos não pode ser directamente interpretada em termos da função densidade de tempos de residência. Em lugar disso, as experiências, conceptuais ou reais, que têm em vista essa resposta transiente, dão origem a funções cuja natureza depende, por vezes subtilmente, do método exacto empregue na injeção e detecção das partículas de *tracer* (Nauman e Buffham, 1983). A especificidade de cada sistema real recomenda prudência na escolha do tipo de solução da Equação 3.49, não apenas de entre os dois casos aqui considerados mas também de entre outros descritos na literatura, e a sua escolha deverá adequar-se, tanto quanto possível, à metodologia experimental adoptada. Todavia, e sem depreciar o juízo anterior, há que reconhecer que o resultado prático de uma atenção minuciosa ao problema das condições fronteira acaba por revelar-se infrutífero em circunstâncias diversas. Se se atender ao facto de que o cumprimento de uma prática experimental rigorosa é insuficiente para eliminar erros na medição de tempos de residência, nem sempre se justificará recorrer a um modelo matemático que inclua pormenores conceptuais cuja eficácia acaba por ser anulada, designadamente por uma prevalência do efeito dos erros experimentais. Por outro lado, como se viu, o problema da escolha das condições fronteira é tanto menos relevante quanto maior for o número de Péclet. De facto, à medida que este aumenta, as curvas apresentadas nas Figuras 3.13 e 3.15 tendem a assimilar-se às curvas de uma distribuição Gaussiana. Muitos sistemas reais exibem padrões de escoamento caracterizados por valores de Péclet elevados, circunstância que confere alguma legitimidade à opção por modelos mais simples.

Problemas resolvidos

Os problemas ilustrativos que se seguem são, nuns casos, exemplos adaptados de Himmelblau e Bischoff (1968) e Fogler (1998), noutros, exemplos preparados pelo autor.

Problema 3.1

Na Fig. P3.1 está representada a resposta de um dado sistema a uma perturbação em impulso na concentração de um *tracer*. As equações das rectas ajustadas que se apresentam na mesma figura são as seguintes:

$$\ln [c_S(t)] = 0.360 - 1.429 t, \quad 0 \leq t < 4.5;$$

$$\ln [c_S(t)] = 2.818 - 0.702 t, \quad 4.5 \leq t < 10.$$

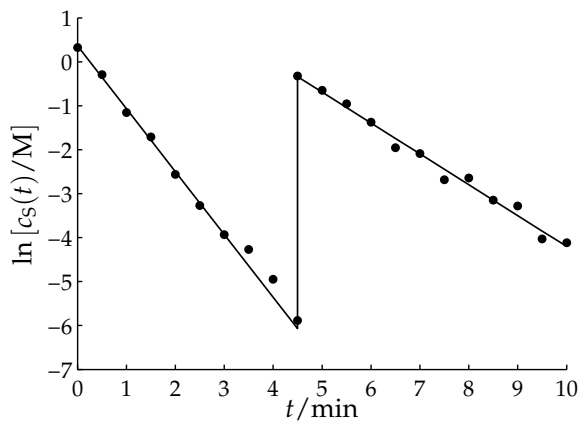


Figura P3.1

- (a) Usando uma combinação de reactores ideais, elabore um modelo que permita prever essa resposta. Identifique e determine os parâmetros do modelo proposto.
- (b) Determine a função densidade de idades internas.

Solução.

(a) A resposta global do sistema reparte-se por duas regiões temporais, caracterizadas por evoluções qualitativamente idênticas entre si. Ou seja, como

se observa na Fig. P3.1, dois comportamentos lineares com declives diversos em coordenadas semi-logarítmicas, o que, em coordenadas lineares, equivale a dois decaimentos exponenciais com intervalo de ocorrência distintos. Assim, o modelo proposto corresponde à associação em paralelo de um RCPA e uma série formada por um RP e um RCPA, como se ilustra na Fig. P3.2.

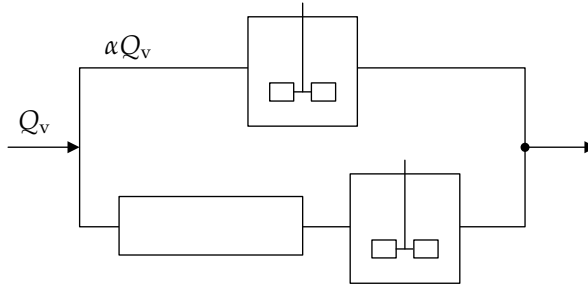


Figura P3.2

Tem-se então, para o ramo superior,

$$\frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} = \frac{1}{1 + \tau_{M1} s}, \quad \tau_{M1} = \frac{V_{M1}}{\alpha Q_v}.$$

Para o ramo inferior:

$$\frac{\bar{c}_2(s)}{\bar{c}_E(s)} = \exp(-\tau_p s), \quad \tau_p = \frac{V_P}{(1 - \alpha) Q_v};$$

$$\frac{\bar{c}_3(s)}{\bar{c}_2(s)} = \frac{1}{1 + \tau_{M2} s}, \quad \tau_{M2} = \frac{V_{M2}}{(1 - \alpha) Q_v}.$$

Para o ponto de confluência das correntes:

$$Q_v \bar{c}_S(s) = \alpha \bar{c}_1(s) Q_v + (1 - \alpha) \bar{c}_3(s) Q_v,$$

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \alpha \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} + (1 - \alpha) \frac{\bar{c}_3(s)}{\bar{c}_E(s)},$$

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \alpha \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} + (1 - \alpha) \frac{\bar{c}_3(s)}{\bar{c}_2(s)} \frac{\bar{c}_2(s)}{\bar{c}_E(s)}.$$

Então,

$$\bar{E}(s) = \frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \frac{\alpha}{1 + \tau_{M1} s} + \frac{(1 - \alpha) \exp(-\tau_p s)}{1 + \tau_{M2} s}.$$

Os parâmetros do modelo são então α , τ_p , τ_{M1} e τ_{M2} . Note-se que os dados sob análise são $c_S(t)$ e não $E(t)$. Quer isto dizer que devemos procurar a transformada inversa de $\bar{c}_E(s)$ e não a de $\bar{E}(s)$. Como a perturbação é um impulso, $c_E(t) = C^0 \tau \delta(t)$ e $\bar{c}_E(s) = C^0 \tau$. Assim,

$$\bar{c}_S(s) = \frac{\alpha C^0 \tau}{1 + \tau_{M1} s} + \frac{(1 - \alpha) C^0 \tau \exp(-\tau_p s)}{1 + \tau_{M2} s},$$

o que, invertendo para o domínio tempo, leva a

$$c_S(t) = \frac{\alpha C^0 \tau}{\tau_{M1}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{M1}}\right) + \frac{(1 - \alpha) C^0 \tau}{\tau_{M2}} \exp\left(-\frac{t - \tau_p}{\tau_{M2}}\right) H(t - \tau_p),$$

ou, de acordo com a definição da função degrau unitário,

$$c_S(t) = \begin{cases} \frac{\alpha C^0 \tau}{\tau_{M1}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{M1}}\right) & , t < \tau_p \\ \frac{\alpha C^0 \tau}{\tau_{M1}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{M1}}\right) + \frac{(1 - \alpha) C^0 \tau}{\tau_{M2}} \exp\left(-\frac{t - \tau_p}{\tau_{M2}}\right) & , t \geq \tau_p. \end{cases}$$

Se quisermos uma comparação directa com as rectas ajustadas da Fig. P3.1, então,

$$\ln [c_S(t)] = \begin{cases} \ln \left(\frac{\alpha C^0 \tau}{\tau_{M1}} \right) - \frac{t}{\tau_{M1}} & , t < \tau_p \\ \ln \left(\frac{\alpha C^0 \tau}{\tau_{M1}} \right) - \frac{t}{\tau_{M1}} + \ln \left[\frac{(1 - \alpha) C^0 \tau}{\tau_{M2}} \right] - \frac{t - \tau_p}{\tau_{M2}} & , t \geq \tau_p \end{cases}.$$

Da análise do gráfico da Fig. P3.1 tira-se directamente que $\tau_p = 5$ min. Por outro lado, quando $t < \tau_p$ vem

$$1.429 = \frac{1}{\tau_{M1}} \Rightarrow \tau_{M1} = 0.70 \text{ min},$$

$$0.360 = \ln \left(\frac{\alpha C^0 \tau}{\tau_{M1}} \right) \Rightarrow \alpha C^0 \tau = 0.70 \times e^{0.360} \approx 1.$$

A resposta do sistema globalmente considerado para tempos $t \geq \tau_p$ é dada pela soma das respostas de cada ramo. Todavia, no presente caso, o decaimento exponencial da concentração no ramo superior é mais rápido do que o atraso que se verifica no ramo inferior. Ou seja, para $t \geq \tau_p$, a contribuição do ramo superior na concentração de saída do sistema global é essencialmente nula:

$$c_S(t \rightarrow 4.5^-) \approx e^{-6} = 2.5 \times 10^{-3} \ll 1 = e^0 \approx c_S(t \rightarrow 4.5^+).$$

Assim, podemos considerar como aproximação razoável que, para $t \geq \tau_p$,

$$\ln [c_S(t)] \approx \ln \left[\frac{(1 - \alpha) C^0 \tau}{\tau_{M2}} \right] - \frac{t - \tau_p}{\tau_{M2}}.$$

Então do declive da recta (*vd.* Fig. P3.1),

$$0.702 = \frac{1}{\tau_{M2}} \Rightarrow \tau_{M2} = 1.42 \text{ min.}$$

Por outro lado, quando $t \rightarrow 4.5^+$,

$$\ln [c_S(t)] = 2.818 - 0.702 \times 4.5 = -0.34,$$

pelo que

$$2.818 = \ln \left[\frac{(1 - \alpha) C^0 \tau}{\tau_{M2}} \right] \Rightarrow (1 - \alpha) C^0 \tau = 1.42 \times e^{-0.3225} \approx 1.03.$$

Finalmente,

$$\frac{\alpha C^0 \tau}{(1 - \alpha) C^0 \tau} = \frac{1.00}{1.03} \approx 1 \Rightarrow \alpha = 0.5.$$

(b) A determinação de $I(t)$ pode ser realizada com recurso à Eq. 2.40 (p. 23). Para isso, é necessário dispor da função $F(t)$. Vimos atrás que a função de transferência é

$$\bar{E}(s) = \frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = \frac{\alpha}{1 + \tau_{M1} s} + \frac{(1 - \alpha) \exp(-\tau_p s)}{1 + \tau_{M2} s}.$$

Sabemos que $E(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\bar{E}(s)\}$. Uma vez na posse da função densidade de tempos de residência, a função distribuição correspondente poderia ser obtida por integração daquela, de acordo com a Eq. 2.4 (p. 12). Essa integração pode, no entanto, ser evitada. Basta recordar que a resposta normalizada a uma perturbação em degrau nos conduz à função $F(t)$. Assim, substituindo na função de transferência $\bar{c}_E(s) = c_0/s$ (o que corresponde a uma perturbação em degrau de amplitude c_0 expressa no domínio Laplace), vem

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{c_0} = \frac{\alpha}{s(1 + \tau_{M1}s)} + \frac{(1 - \alpha) \exp(-\tau_p s)}{s(1 + \tau_{M2}s)}$$

Invertendo para o domínio tempo, dado que $c_S(t)/c_0 = F(t)$, vem

$$F(t) = \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{M1}}\right) \right] + (1 - \alpha) \left[1 - \exp\left(-\frac{t - \tau_p}{\tau_{M2}}\right) \right] H(t - \tau_p)$$

e

$$I(t) = \frac{1 - F(t)}{\tau}$$

Problema 3.2

Considere o gráfico da Fig P3.2, o qual corresponde à resposta de um dado sistema a uma perturbação em degrau.

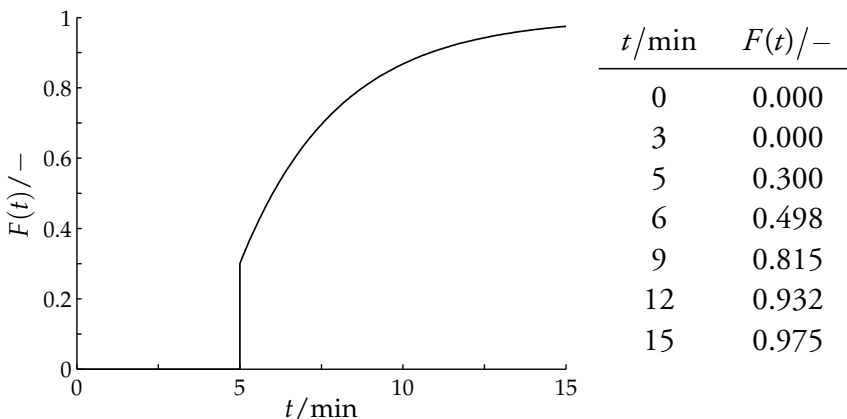
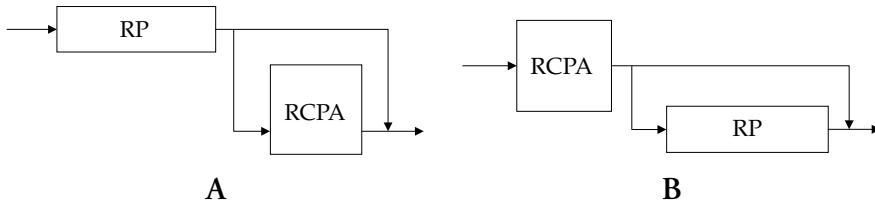


Figura P3.2

De entre os modelos **A** e **B** a seguir representados, identifique o que se adapta à resposta indicada e calcule os respectivos parâmetros. Determine, por via analítica, o momento de primeira ordem e a função $E(t)$.



Solução.

O modelo **B** implica uma resposta de um RCPA sem qualquer atraso, ao contrário do que se observa na Fig P3.2. Assim, o modelo correcto é o **A**.

Tem-se então, para o RP:

$$\frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} = \exp(-\tau_p s), \quad \tau_p = \frac{V_p}{Q_v}$$

Para o RCPA:

$$\frac{\bar{c}_2(s)}{\bar{c}_1(s)} = \frac{1}{1 + \tau_M s}, \quad \tau_M = \frac{V_M}{\alpha Q_v}$$

Para o ponto de confluência das correntes:

$$Q_v \bar{c}_S(s) = (1 - \alpha) \bar{c}_1(s) Q_v + \alpha \bar{c}_2(s) Q_v,$$

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = (1 - \alpha) \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} + \alpha \frac{\bar{c}_2(s)}{\bar{c}_E(s)},$$

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = (1 - \alpha) \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} + \alpha \frac{\bar{c}_2(s)}{\bar{c}_1(s)} \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)}.$$

Então,

$$\bar{E}(s) = \frac{\bar{c}_S(s)}{\bar{c}_E(s)} = (1 - \alpha) \exp(-\tau_p s) + \frac{\alpha \exp(-\tau_p s)}{1 + \tau_M s}.$$

Os parâmetros do modelo são então α , τ_p e τ_M .

A resposta no domínio Laplace, atendendo a que a perturbação é um de-

grau ($\bar{c}_E(s) = c_0/s$), é

$$\frac{\bar{c}_S(s)}{c_0} = \frac{(1 - \alpha) \exp(-\tau_p s)}{s} + \frac{\alpha \exp(-\tau_p s)}{s(\tau_M s + 1)}.$$

Invertendo para o domínio tempo, vem

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{c}_S(s)}{c_0} \right\} = \frac{c_S(t)}{c_0} = F(t),$$

ou seja,

$$\begin{aligned} F(t) &= (1 - \alpha) H(t - \tau_p) + \alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - \tau_p}{\tau_M} \right) \right] \right\} H(t - \tau_p) \\ &= \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - \tau_p}{\tau_M} \right) \right] \right\} H(t - \tau_p). \end{aligned}$$

Os valores de τ_p e α podem ser retirados directamente da análise do gráfico da resposta do sistema. O atraso puro devido ao RP dá-nos $\tau_p = 5$ min. Por outro lado, observando que quando $t \rightarrow \tau_p$ vem $F(t) = 1 - \alpha = 0.3$, tem-se que $\alpha = 0.7$. Para $t > \tau_p$ a resposta do sistema é

$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - \tau_p}{\tau_M} \right) \right],$$

o que equivale a

$$1 - F(t) = \exp \left[- \left(\frac{t - \tau_p}{\tau_M} \right) \right]$$

ou

$$\ln(1 - F(t)) = - \frac{t - \tau_p}{\tau_M}.$$

Uma vez que τ_p é já conhecido, por regressão linear (usando os valores tabelados), vem

$$-0.33(3) = - \frac{1}{\tau_M},$$

donde se tira $\tau_M = 3$.

Para determinar analiticamente o momento de primeira ordem, basta re-

correr à FT e ao teorema de van der Laan:

$$\mu_1 = (-1) \left. \frac{d\bar{E}(s)}{ds} \right|_{s=0} = \tau_p + \alpha\tau_M.$$

Finalmente, obtém-se $E(t)$ pela transformada inversa de $\bar{E}(s)$:

$$E(t) = \frac{\alpha \exp\left(\frac{t-\tau_p}{\tau_M}\right)}{\tau_M} H(t - \tau_p) + (1 - \alpha) \delta(t - \tau_p) H(t - \tau_p).$$

Problema 3.3

A Fig. P3.3 contém dados referentes à resposta normalizada de um sistema contínuo a uma perturbação em degrau (pontos discretos), e, ao mesmo tempo a curva obtida a partir de um modelo formado pela da combinação de dois RCPA. Os valores tabelados são resultado da modelação.

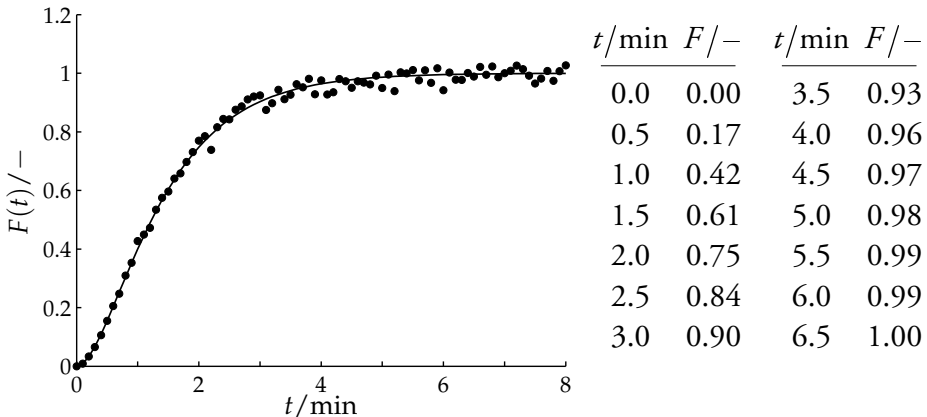


Figura P3.3

Recorra aos valores da tabela anterior para estimar o tempo de passagem no sistema. Verifique se os RCPA do modelo têm ou não igual capacidade. (Sugestão: recorra ao teorema de van der Laan.)

Solução.

Pressupondo que o sistema não apresenta anomalias ($\tau = \hat{t}_r = \mu_1$), a forma mais directa de determinar o tempo de passagem é através da Eq. 2.17 (p. 16).

Assim,

$$\mu_1 = \int_0^{6.5} W(t) dt = \int_0^{6.5} [1 - F(t)] dt.$$

Resolvendo o integral numericamente (regra dos trapézios) a partir dos valores tabelados, vem $\tau = \hat{t}_r = \mu_1 = 1.495$ min.

O comportamento da resposta revela-nos que a associação dos dois RCPA tem de ser em série (a curva revela um ponto de inflexão). Considerando então que o volume total do sistema se divide em duas fracções complementares $V = \beta V + (1 - \beta) V$, para o primeiro e segundo reactores da série vem, respectivamente

$$G_1(s) = \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} = \frac{1}{\tau_1 s + 1}, \quad \tau_1 = \frac{\beta V}{Q_v} = \beta \tau,$$

e

$$G_2(s) = \frac{\bar{c}_1(s)}{\bar{c}_E(s)} = \frac{1}{\tau_2 s + 1}, \quad \tau_2 = \frac{(1 - \beta) V}{Q_v} = (1 - \beta) \tau.$$

A função de transferência do sistema global é então

$$\bar{E}(s) = \frac{1}{(1 + \beta s \tau) [1 + (1 - \beta) s \tau]},$$

o que, por inversão para o domínio tempo, vem

$$E(t) = \frac{\exp\left(-\frac{t}{\beta \tau}\right) - \exp\left[-\frac{t}{(1 - \beta) \tau}\right]}{(2\beta - 1) \tau}.$$

Aplicando o teorema de van der Laan,

$$\begin{aligned} \mu_1 &= (-1) \left. \frac{d\bar{E}(s)}{ds} \right|_{s=0} = \tau \\ &= \int_0^{6.5} (1 - F(t)) dt = 1.495, \end{aligned}$$

resultado a que já tínhamos chegado.

Para o momento de segunda ordem, vem,

$$\begin{aligned} \mu_2 &= (-1)^2 \left. \frac{d^2 \bar{E}(s)}{ds^2} \right|_{s=0} = 2 (1 - \beta + \beta^2) \tau^2 \\ &= 2 \int_0^{6.5} t (1 - F(t)) dt = 3.535. \end{aligned}$$

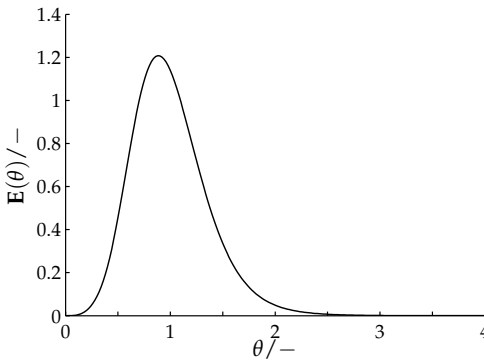
A equação quadrática em β permite-nos determinar este parâmetro, mediante o qual podemos calcular a razão entre os volumes dos RCPA que constituem o modelo. Essa razão não é mais do que $\beta/(1 - \beta)$.

A resolução da equação quadrática leva às soluções $\beta \approx 0.70$ e $\beta \approx 0.30$. Estas são, como era de prever, complementares (note-se que $0 \leq \beta \leq 1$). Como $\beta \neq 0.5$, os RCPA do modelo têm diferentes capacidades.



Problema 3.4

Na Fig. P3.4 apresentam-se a curva $E(\theta)$ e alguns pontos da mesma para o modelo indicado.



θ	$E(\theta)$	θ	$E(\theta)$
0.0	0.0000	2.0	0.0487
0.2	0.0243	2.2	0.0218
0.4	0.2280	2.4	0.0099
0.6	0.7339	2.6	0.0046
0.8	1.1616	2.8	0.0021
1.0	1.1390	3.0	0.0010
1.2	0.8123	3.2	0.0005
1.4	0.4682	3.4	0.0002
1.6	0.2351	3.6	0.0001
1.8	0.1089		

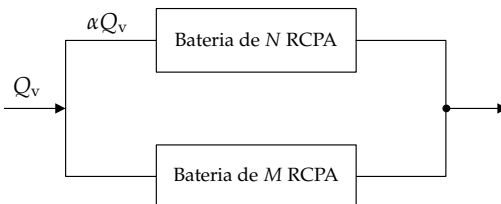


Figura P3.4

- (a) Deduza a expressão correspondente a $\mathbf{E}(\theta)$, justificando devidamente todos os passos que efectuar.
- (b) Com base nos valores tabelados, calcule o momento de primeira ordem normalizado, $\mu_{1\theta}$, e comente o resultado obtido.
- (c) Sabendo que $\alpha = 0.3$ e $N = 5$, estime o número de RCPA no ramo inferior.

Solução.

Sem comprometer a flexibilidade do nosso modelo, podemos supor que os volumes dos RCPA de ambos os ramos (superior e inferior) são iguais.

- (a) Tendo em conta que os dados disponíveis estão expressos em termos da variável tempo normalizada pelo tempo de passagem, podemos recuperar a Eq. 3.33 (p. 90) e introduzir a variável $\theta = t/\tau$. Assim, $dt = \tau d\theta$, pelo que,

$$\frac{V_i}{\tau} \frac{dC_i(\theta)}{d\theta} = Q_v C_{i-1}(\theta) - Q_v C_i(\theta)$$

c. i. : $\theta = 0, \quad C_i(0) = 0.$

Também, dado que $V_i = V/N$, tem-se

$$\frac{V_i}{\tau Q_v} = \frac{V}{N \tau Q_v} = \frac{1}{N},$$

donde

$$\frac{1}{N} \frac{dC_i(\theta)}{d\theta} = C_{i-1}(\theta) - C_i(\theta)$$

c. i. : $\theta = 0, \quad C_i(0) = 0.$

Aplicando transformadas de Laplace, vem

$$\frac{\bar{C}_i(s)}{\bar{C}_{i-1}(s)} = \frac{1}{1 + \frac{s}{N}}.$$

Assim, nos ramos superior e inferior ter-se-á, respectivamente,

$$\frac{\bar{C}_N(s)}{\bar{C}_E(s)} = \left(\frac{1}{1 + \frac{s}{N}} \right)^N \quad \text{e} \quad \frac{\bar{C}_M(s)}{\bar{C}_E(s)} = \left(\frac{1}{1 + \frac{s}{M}} \right)^M.$$

Para o ponto de confluência, vem

$$Q_v \bar{C}_S(s) = \alpha \bar{C}_N(s) Q_v + (1 - \alpha) \bar{C}_M(s) Q_v,$$

$$\frac{\bar{C}_S(s)}{\bar{C}_E(s)} = \alpha \frac{\bar{C}_N(s)}{\bar{C}_E(s)} + (1 - \alpha) \frac{\bar{C}_M(s)}{\bar{C}_E(s)}.$$

Então,

$$\bar{E}(s) = \frac{\bar{C}_S(s)}{\bar{C}_E(s)} = \alpha \left(\frac{1}{1 + \frac{s}{N}} \right)^N + (1 - \alpha) \left(\frac{1}{1 + \frac{s}{M}} \right)^M.$$

Dado que temos vindo a considerar o tempo normalizado, a inversão da equação anterior leva-nos directamente a $\mathbf{E}(\theta)$,

$$\mathbf{E}(\theta) = \frac{\alpha N^N}{(N - 1)!} \theta^{N-1} \exp(-N \theta) + \frac{(1 - \alpha) M^M}{(M - 1)!} \theta^{M-1} \exp(-M \theta).$$

(b) Usando os valores tabelados para as integrações numéricas, tem-se, por aplicação da regra dos trapézios,

$$\mu_{1\theta} = \int_0^{3.6} \theta \mathbf{E}(\theta) d\theta = 1.0.$$

Como seria de prever, na ausência de anomalias, $\mu_{1\theta} = 1$. Este resultado pode ser consubstanciado pela aplicação do teorema de van der Laan. Com efeito,

$$\mu_{1\theta} = (-1) \left. \frac{d\bar{E}(s)}{ds} \right|_{s=0} = \alpha + (1 - \alpha) = 1.0.$$

(c) Para determinar o número M de RCPA no ramo inferior, podemos recorrer ao momento de segunda ordem, donde

$$\begin{aligned} \mu_{2\theta} &= (-1)^2 \left. \frac{d^2 \bar{E}(s)}{ds^2} \right|_{s=0} = \frac{(1 - \alpha)(M + 1)}{M} + \frac{\alpha(N + 1)}{N} \\ &= \int_0^{3.6} \theta^2 \mathbf{E}(\theta) d\theta = 1.1296. \end{aligned}$$

Então, conhecendo $\alpha = 0.3$ e $N = 5$ ficamos com uma equação apenas em M donde se tira $M \approx 10$.

Problema 3.5

Pretende-se aproximar a distribuição de tempos de residência de um misturador de 200 cm^3 , pelo modelo de escoamento de Cholette e Cloutier, o qual prevê a existência de uma zona morta e de uma corrente de curto-circuito. A Tab. P5.1 é o resultado de um teste estímulo/resposta realizado nesse misturador quando o mesmo opera $20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ de fluido. Deduza a função de transferência do sistema considerando que a fracção de caudal de curto-circuito é $(1 - \alpha)$ e que a fracção de volumes mortos é $(1 - \beta)$. Determine o volume do

Tabela P5.1

t/s	$c_S(t)/\text{u.a.}^\dagger$	t/s	$c_S(t)/\text{u.a.}$
0.25	146.90	24.00	12.13
1.00	137.86	27.00	9.38
3.00	113.58	30.00	6.56
6.00	88.28	33.00	5.07
9.00	54.22	36.00	3.45
12.00	40.22	39.00	2.68
15.00	32.48	42.00	1.76
18.00	22.06	45.00	1.23
21.00	15.26	-	-

† u.a. \equiv unidades arbitrárias.

sistema directamente acessível ao fluido e o caudal correspondente (sugestão: utilize o momento de primeira ordem de $E(t)$).

Solução.

O modelo em questão foi objecto de análise na Secção 3.1.3. A Fig. 3.5 (p. 85) e a simbologia que nela consta ajustam-se ao actual problema.

A função de transferência é dada pela Eq. 3.18 (p. 84), ou seja,

$$G(s) = \bar{E}(s) = (1 - \alpha) + \frac{\alpha}{\tau_1 (s + 1/\tau_1)}, \quad \tau_1 = \frac{\beta V}{\alpha Q_v} = \frac{\beta}{\alpha} \tau,$$

o que é equivalente a

$$G(s) = \bar{E}(s) = (1 - \alpha) + \frac{\alpha^2}{(\tau \beta s + \alpha)}.$$

Uma vez conhecida a função de transferência, podemos recorrer ao teorema de van der Laan, de modo que

$$\mu_1 = (-1) \left. \frac{d\bar{E}(s)}{ds} \right|_{s=0} = \left. \frac{\alpha^2 \tau \beta}{(\alpha + \tau \beta s)^2} \right|_{s=0} = \tau \beta.$$

O momento de primeira ordem pode ser calculado (*vd.* Eq. 2.98, p. 40) através de

$$\mu_1 = \hat{t}_r = \frac{\int_0^{45} t c_S(t) dt}{\int_0^{45} c_S(t) dt},$$

em que os integrais têm de ser obtidos numericamente. Utilizando os valores da Tab. P5.1, vem

$$\int_0^{45} c_S(t) dt = 1432.71 \text{ e } \int_0^{45} t c_S(t) dt = 13042.01, \text{ donde } \hat{t}_r = 9.10 \text{ s.}$$

Ora,

$$\tau = \frac{V}{Q_v} = \frac{200 \text{ cm}^3}{20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}} = 10 \text{ s} \neq \hat{t}_r.$$

O valor de \hat{t}_r refere-se ao tempo médio de passagem na fracção do sistema efectivamente acessível ao fluido, ou seja (de resto, em conformidade com o

resultado a que chegámos por aplicação do Teorema de van der Laan),

$$\mu_1 = \hat{t}_r = \tau \beta,$$

donde se tira que

$$\beta = \frac{\hat{t}_r}{\tau} = \frac{9.10}{10} = 0.91.$$

Para determinar o valor do parâmetro α , temos, atendendo a que a perturbação é um impulso, i.e. $c_E(t) = C^0 \tau \delta(t)$ e $\bar{c}_E(s) = C^0 \tau$,

$$\bar{c}_S(s) = C^0 \tau (1 - \alpha) + \frac{\alpha^2 C^0 \tau}{(\tau \beta s + \alpha)}.$$

Invertendo para o domínio tempo, vem então

$$c_S(t) = C^0 \tau (1 - \alpha) \delta(t) + \frac{C^0 \alpha^2}{\beta} \exp\left(-\frac{\alpha}{\tau \beta} t\right).$$

Ora, de acordo com a definição da função Delta, para $t > 0$, $\delta(t) = 0$, pelo que, nessas circunstâncias

$$c_S(t) = \frac{C^0 \alpha^2}{\beta} \exp\left(-\frac{\alpha}{\tau \beta} t\right).$$

Este é o modelo que temos de ajustar aos dados tabelados (Tab. P5.1).

Neste ponto, podemos, ou proceder a um ajuste não-linear, ou linearizar o modelo original, o que equivale a

$$\ln [c_S(t)] = \ln \left[\frac{C^0 \alpha^2}{\beta} \right] - \frac{\alpha}{\tau \beta} t.$$

No primeiro caso (modelo não-linear) somos conduzidos à curva representada na Fig. P5.1 (os pontos correspondem aos valores tabelados) e aos seguintes valores para os parâmetros do modelo de regressão

$$\frac{\alpha}{\tau \beta} = 0.1059 \quad \text{e} \quad \frac{C^0 \alpha^2}{\beta} = 153.3975,$$

donde se tira, respectivamente⁷, $\alpha = 0.96$ e $C^0 = 150.1$.

⁷Este exemplo serve também para alertar para a prudência que deve acompanhar o trata-

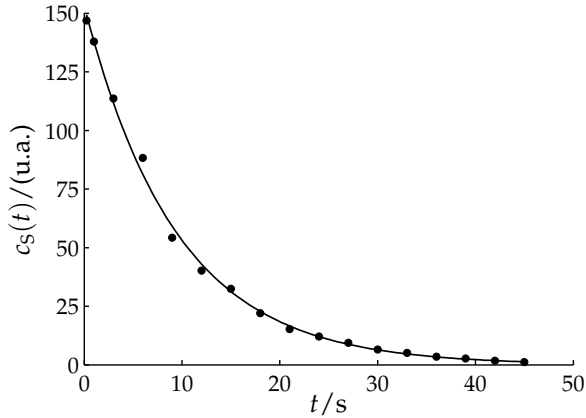


Figura P5.1

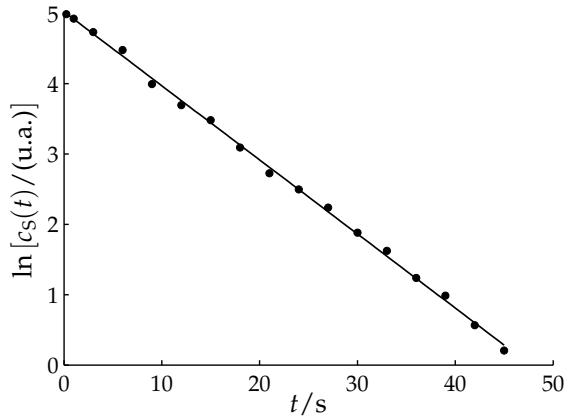


Figura P5.2

No caso da linearização, a recta de regressão é a representada na Fig. P5.2 e os valores para os parâmetros do modelo de regressão são

$$\frac{\alpha}{\tau\beta} = 0.1054 \quad \text{e} \quad \ln \left[\frac{C^0 \alpha^2}{\beta} \right] = 5.0243,$$

donde se tira, respectivamente, $\alpha = 0.96$ e $C^0 = 150.4$.

mento numérico dos resultados. Há que tomar cuidado com o efeito da propagação de erros de arredondamento sob pena de sermos conduzidos a resultados duvidosos. Por exemplo, se em vez do factor 0.1059 considerarmos uma sua aproximação com apenas duas casas decimais teremos $\alpha = 0.11 \times \tau \times \beta = 0.11 \times 10 \times 0.91 = 1.00$. Nestas circunstâncias somos levados a concluir que não existem correntes de curto-circuito.

Em suma, o volume do sistema directamente acessível ao fluido é

$$\beta \times V = 0.91 \times 200 \text{ cm}^3 = 182 \text{ cm}^3,$$

e o caudal no volume do sistema directamente acessível ao fluido,

$$\alpha \times Q_v = 0.96 \times 20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} = 19.2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Problema 3.6

A Tab. P6.1 sumaria o resultado de um teste estímulo/resposta realizado num reactor tubular à escala piloto. Estime o valor do número de Péclet e , com base neste, o número de RCPA, N , do modelo de reactores em cascata (MRC) que se ajuste aos resultados experimentais.

Tabela P6.1

$\theta/-$	$\mathbf{E}(\theta)/-$	$\theta/-$	$\mathbf{E}(\theta)/-$	$\theta/-$	$\mathbf{E}(\theta)/-$
0.0001	0	0.9231	2.1289	1.5385	0.0891
0.2051	0.0000	0.9744	2.2910	1.5897	0.0556
0.4103	0.0000	1.0256	2.2009	1.6410	0.0298
0.4615	0.0001	1.0769	2.0193	1.6923	0.0199
0.5128	0.0018	1.1282	1.8017	1.7436	0.0108
0.5641	0.0137	1.1795	1.3619	1.7949	0.0073
0.6154	0.0530	1.2308	1.0795	1.8462	0.0035
0.6667	0.2115	1.2821	0.7685	1.8974	0.0016
0.7179	0.4306	1.3333	0.5206	1.9487	0.0010
0.7692	0.7096	1.3846	0.3549	2.0000	0.0000
0.8205	1.3411	1.4359	0.2089		
0.8718	1.9003	1.4872	0.1331		

Solução.

Como vimos na Secção 3.2, o número de Péclet, Pe , é o parâmetro da modelo pistão dispersivo (MPD). Isto remete-nos para a questão de saber que tipo de

fronteiras deve ser considerado e, por consequência, a que equação recorrer. A resposta a este questão depende, ela própria, do valor de Pe . Mas é justamente Pe que pretendemos determinar.

Para ultrapassar esta dificuldade começemos por representar graficamente os dados experimentais, como na Fig. P6.1.

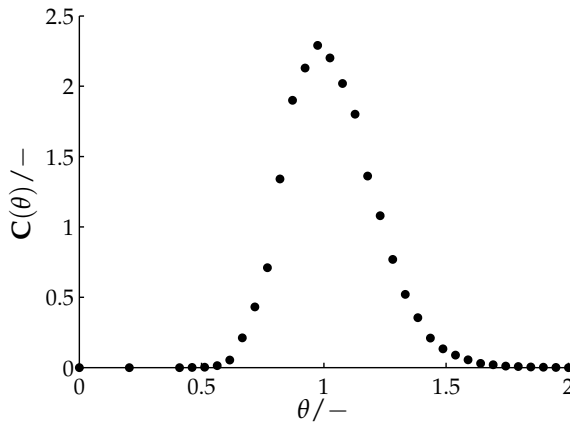


Figura P6.1

Confrontando agora a Fig. P6.1 com a Fig. 3.13 (p. 102) ou com a Fig. 3.15 (p. 106), verificamos que, nas condições experimentais que deram origem aos valores da Tab. P6.1, o escoamento é caracterizado por valores de Pe elevados. Nestas circunstâncias, o problema da escolha das condições fronteira não é um problema crucial. Assim, o modelo a ajustar aos pontos experimentais poderá ser o mais simples, sem prejuízo da qualidade da estimativa do parâmetro Pe . Podemos então optar pelo modelo de escoamento expresso pela Eq. 3.77 (p. 105),

$$C(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \theta}} \exp \left[-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta} \right].$$

O carácter não-linear deste modelo exige a adopção de um método de ajuste conforme. Essa via conduz-nos ao resultado $Pe = 66.3$.

Para estimar valor do parâmetro N do MRC a partir de Pe interessa relacionar a variância associada ao MRC (Eq 3.43, p. 92),

$$\sigma_{\theta, \text{MRC}}^2 = \frac{1}{N},$$

com a variância associada ao MPD com fronteiras abertas à difusão (Eq 3.81, p. 107),

$$\sigma_{\theta, \text{MPD}}^2 = \frac{2}{\text{Pe}} + \frac{8}{\text{Pe}^2}.$$

Em ambos os modelos, para valores de Pe e N elevados, as curvas revelam o perfil típico de uma distribuição normal (Gaussiana). Se considerarmos $\sigma_{\theta, \text{MRC}}^2 = \sigma_{\theta, \text{MPD}}^2$ temos então que

$$\frac{1}{N} = \frac{2}{\text{Pe}} + \frac{8}{\text{Pe}^2},$$

ou seja,

$$N = \frac{1}{\frac{2}{\text{Pe}} + \frac{8}{\text{Pe}^2}} = \frac{1}{\frac{2}{66.3} + \frac{8}{66.3^2}} = 31.3.$$

Na Fig. P6.2, aos pontos experimentais sobrepõem-se as curvas calculadas pelo MPD ($\text{Pe} = 66.3$) e pelo MRC ($N = 32$, após arredondamento, por excesso, para o inteiro mais próximo do valor de N acima obtido). Como se pode observar, a capacidade de ambos os modelos reproduzirem os dados experimentais é bastante satisfatória, sendo mesmo notável no caso do MPD.

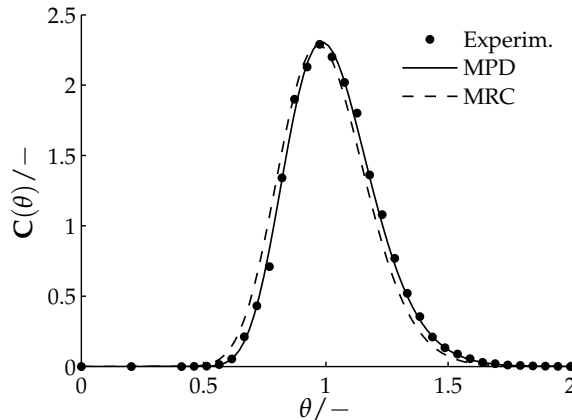


Figura P6.2

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO 4

DTR, mistura e reacção química

Falámos até aqui de vários aspectos da teoria da DTR, realçando a modelação do escoamento em sistemas contínuos. Aludimos a dois importantes modelos de escoamento ideal que traduzem padrões radicalmente opostos (RP e RCPA), assim como a diversos modelos representativos do escoamento em sistemas reais. Todavia, não descrevemos ainda o *estado de mistura* em sistemas contínuos com base em preceitos substantivos, pois até este ponto mais não fizemos do que considerar, de modo ou subentendido ou indiferenciado, a mistura como algo implicitamente associado ao escoamento. É tempo de perguntar em que medida tais modelos (representativos de situações, quer extremas e ideais, quer intermédias e reais) consentem uma previsão fidedigna do desempenho de *reactores químicos*. De resto, foi justamente essa a questão que colocámos em relevo logo no início deste texto (*vd.* Introdução, p. 1). Para lhe dar resposta, introduziremos no actual Capítulo dois novos registos: *mistura e reacção química*.

No que toca à mistura, privilegiaremos a análise de aspectos essenciais, julgados suficientes a um entendimento integrado do problema. Quanto à reacção química, e sem prejuízo do alcance daquele julgamento, circunscreveremos o assunto a reacções de estequiometria simples, em condições isotérmicas, cuja cinética seja representativa de variações lineares e não-lineares da velocidade da reacção. Ainda no que diz respeito à reacção química, impõe-se um reparo de salvaguarda de um dos pressupostos relativos ao fluido (*vd.* Sec. 2.1.1). Tradicionalmente, a DTR diz respeito a partículas ou elementos de fluido cuja integridade é conservada na sua passagem pelo sistema. Esta suposição afigurar-se-á violável na circunstância em que partículas que constituem o fluido são matéria reagente. Porém, tal dificuldade é facilmente superável se se considerar, conforme sugerem Nauman e Buffham (1983), que as

funções que descrevem a DTR, ao contrário de dizerem respeito às moléculas reagentes, referem-se a moléculas de *tracer* em tudo idênticas àquelas, excepto na sua capacidade reagente.

O problema da concorrência da mistura e reacção química examinado no contexto da teoria da DTR não é trivial. O conjunto de questões que convoca tem expressão em factores correlativos com um grau de interdependência nem sempre fácil de precisar. E esta face da questão tem a sua relevância própria, porquanto não é simples fixar um modo de apresentar o tema que se presume apto a facultar uma percepção directa das subtilezas do seu conteúdo. De resto, a diferenciação que encontrámos justamente na forma como o tema é exposto em fontes de autorias diversas não nos deixou indiferentes. O que se segue é, pois, a síntese resultante da consulta de várias fontes bibliográficas, das quais destacamos trabalhos como os de Levenspiel (1998), Westerterp et al. (1984), Nauman e Buffham (1983), Himmelblau e Bischoff (1968), Kattan e Alder (1972), Weinstein e Alder (1967), Zwietering (1959), entre outros.

Estado de agregação, temporalidade da mistura e DTR

O *estado de agregação* da matéria fluente é um dos intrincados factores intervenientes no problema da mistura *versus* reacção química, de que acima falávamos. A esse respeito é comum fazer-se a distinção entre *macrofluido* e *microfluido* (vd. Fig. 4.1).

Num macrofluido, as moléculas percorrem o sistema agregadas em pequenos glóbulos sem que haja interferência de moléculas de glóbulos distin-

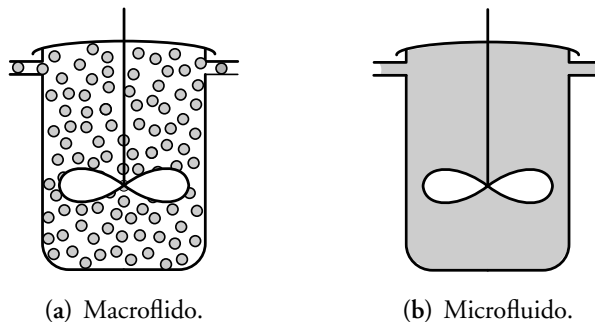


Figura 4.1 Representação esquemática dos estados extremos de agregação num fluido (Adap. de Levenspiel, 1998).

tos. Em tais circunstâncias o fluido diz-se *totalmente segregado*. Num microfluido, as moléculas podem fluir individualmente. O estado de agregação será mínimo, o que significa que, no limite, a capacidade de mistura à escala molecular será irrestrita. As duas representações anteriores remetem-nos para os modelos de mistura baseados nos conceitos de *macromistura* e *micromistura*.

A macromistura é completamente determinada pela DTR. O que é necessário e suficiente conhecer é o intervalo de tempo que os elementos de fluido permanecem no sistema e não o que aí lhes acontece ou em que local geométrico elas residem. A micromistura especifica todos os outros aspectos da mistura, incluindo pormenores à escala molecular. Por conseguinte, a sua relação com a DTR é menos nítida. Como veremos, ainda que a DTR permita determinar os extremos da condição de micromistura, designados *segregação total* e *misturabilidade máxima*¹, a análise dessa condição de mistura exige a consideração de um factor adicional que é a *temporalidade da mistura*, ou seja, quão prematura ou tardia é a mistura no sistema.

Dito isto, a pergunta que se impõe é *saber em que medida o conhecimento da DTR possibilita a determinação da conversão num reactor químico*.

4.1 Macromistura, DTR e reacção química

Modelo de segregação total

O estado de mistura conhecido por *segregação total* adequa-se ao caso em que o fluido percorre o reactor na forma de glóbulos discretos aos quais está vedada qualquer interacção. Tais glóbulos, que são pequenos comparativamente com as dimensões do reactor mas que contêm um número apreciável de moléculas, correspondem às *partículas* ou *elementos de fluido* da teoria da DTR (*vd.* Sec. 2.1.1, p. 7). Portanto, a segregação total equivale a uma forma extrema de mistura (ou falta dela) à escala molecular (Nauman e Buffham,

¹Na literatura anglo-saxónica, a designação usada é *maximum mixedness*. Ou seja, existe uma demarcação entre o significado dessa designação e o que corresponde a expressões como *maximum mixture* ou *maximum mixing*, estas últimas facilmente traduzíveis literalmente como *mistura máxima*. Em virtude de não termos encontrado semelhante tradução literal para o caso de *maximum mixedness*, adoptamos neste texto o termo *misturabilidade*. A distinção entre *misturabilidade máxima* e *mistura máxima* é importante no sentido em que a primeira não implica necessariamente a segunda. Num RCPA, sendo a mistura perfeita, ela é máxima assim como o é também a misturabilidade. Porém, num sistema contínuo arbitrário, a misturabilidade máxima não corresponde inevitavelmente à condição determinada pelo conceito ideal de mistura perfeita ou máxima.

1983). O modelo de mistura que representa este caso firma-se na suposição de que os glóbulos que reúnem as moléculas se comportam como pequenos reactores descontínuos perfeitamente agitados (RDPA). Segue-se destes pressupostos que a conversão média à saída do reactor, $\langle \mathcal{X} \rangle$, será função de dois factores: a cinética da reacção processada em cada glóbulo e a DTR dos glóbulos. Ou seja (*vd.* p. ex. Levenspiel, 1998),

$$\left(\begin{array}{c} \text{conversão média} \\ \text{à saída do sistema} \end{array} \right) = \sum_{\substack{\text{glóbulos} \\ \text{à saída}}} \left(\begin{array}{c} \text{conversão num glóbulo} \\ \text{com idade entre} \\ t \text{ e } t + dt \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{fracção da corrente de} \\ \text{saída com idade entre} \\ t \text{ e } t + dt \end{array} \right)$$

Em termos simbólicos

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \int_0^{+\infty} \mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t) dt, \quad (4.1)$$

onde $\mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t)$ é a conversão de um dado reagente obtida num RDPA.

É importante assinalar que as suposições que conduziram à Equação 4.1 não incluem qualquer restrição quanto à forma da função $E(t)$. Quer isto dizer – e convém tê-lo presente – que *o modelo de segregação total admite qualquer DTR*.

Efeito da macromistura na previsão do desempenho de reactores químicos

Como se disse, a macromistura é cabalmente descrita pela DTR. Mas significará isso que a DTR permite determinar inequivocamente a conversão em reactores químicos? Para responder a esta questão é proveitoso reunir diversos modos de a encarar, pois a informação daí resultante facultará uma percepção acrescida sobre o assunto.

Por um lado, vale a pena considerar estados de mistura representados por modelos de escoamento que nos são já familiares. É o caso das funções densidade de tempos de residência de um RP (função Delta) e de um RCPA (decaimento exponencial), as quais são habitualmente consideradas como extremos naturais da macromistura (Kattan e Alder, 1972). Por outro lado, interessa confrontar resultados (conversões) obtidos por aplicação do modelo de segregação total (Eq. 4.1), adequado a macrofluidos, com resultados obtidos mediante aplicação de balanços de massa, mais conformes com os microflui-

dos. Para isso, é suficiente considerar apenas dois tipos de cinética química, a temperatura constante, representativos de variações linear e não-linear na velocidade de reacção (de primeira e segunda ordem, respectivamente).

Para o tipo de cinética referida, trata-se de um exercício simples resolver as equações de balanço de massa (reagente) respeitantes a sistemas ideais como RDPA (termo $\mathcal{X}_{RDPA}(t)$ da Eq. 4.1), RP e RCPA, com a finalidade de determinar a conversão, tomando os dois últimos em estado estacionário. As Equações 4.2 a 4.7 incluídas na Tabela 4.1 são o resultado desse exercício.

Tabela 4.1 Conversão nos sistemas ideais RDPA, RP e RCPA, determinada com base em balanços de matéria, para as cinéticas indicadas.

$-\mathcal{R}(c) = k c$	$-\mathcal{R}(c) = k c^2$
$\mathcal{X}_{RDPA} = 1 - \exp(-k t) \quad (4.2)$	$\mathcal{X}_{RDPA} = \frac{k c_0 t}{1 + k c_0 t} \quad (4.5)$
$\mathcal{X}_{RP} = 1 - \exp(-k \tau_p) \quad (4.3)$	$\mathcal{X}_{RP} = \frac{k c_0 \tau_p}{1 + k c_0 \tau_p} \quad (4.6)$
$\mathcal{X}_{RCPA} = \frac{k \tau_M}{1 + k \tau_M} \quad (4.4)$	$\mathcal{X}_{RCPA} = 1 - \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k c_0 \tau_M}}{2k c_0 \tau_M} \quad (4.7)$

Nota: c_0 é a concentração inicial (sistema descontínuo) ou de entrada (sistema contínuo) de reagente; τ_p e τ_M são os tempos de passagem no RP e no RCPA, respectivamente;

$$\mathcal{X} = \frac{c_0 - c}{c_0}.$$

Reacção de primeira ordem. Para aplicar o modelo de segregação total a um RP no qual se processa uma reacção de primeira ordem, basta integrar a Equação 4.1 quando concretizada com as Equações 4.2 (Tab. 4.1) e 2.59 (p. 29)

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{X} \rangle_{RP} &= \int_0^{+\infty} [(1 - \exp(-k t)) \delta(t - \tau_p)] dt \\ &= 1 - \exp(-k \tau_p) \equiv \mathcal{X}_{RP}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Realizando o exercício análogo para o caso de um RCPA, ou seja por substituição das Equações 4.2 e 2.70 (p. 29) na Equação 4.1, vem

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{X} \rangle_{\text{RCPA}} &= \int_0^{+\infty} \left[(1 - \exp(-k t)) \frac{1}{\tau_M} \exp(-t/\tau_M) \right] dt \\ &= \frac{k \tau_M}{1 + k \tau_M} \equiv \mathcal{X}_{\text{RCPA}}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Estes resultados representam já alguma informação importante. Por um lado, indicam que no *caso particular de reacções de primeira ordem* a conversão é unicamente determinada pela DTR. Por outro lado, revelam que a distinção entre macrofluido e microfluido é irrelevante, o que quer dizer que nesse caso particular o grau de segregação não tem qualquer efeito na conversão. É de notar que a validade destas afirmações não se esgota nos modelos de reactores considerados, visto que estes, conforme se ilustra na Fig. 4.2, traduzem limites (idealizados) que demarcam o escoamento em sistemas reais (a única ressalva que a estes se impõe é a de que não exibem anomalias).

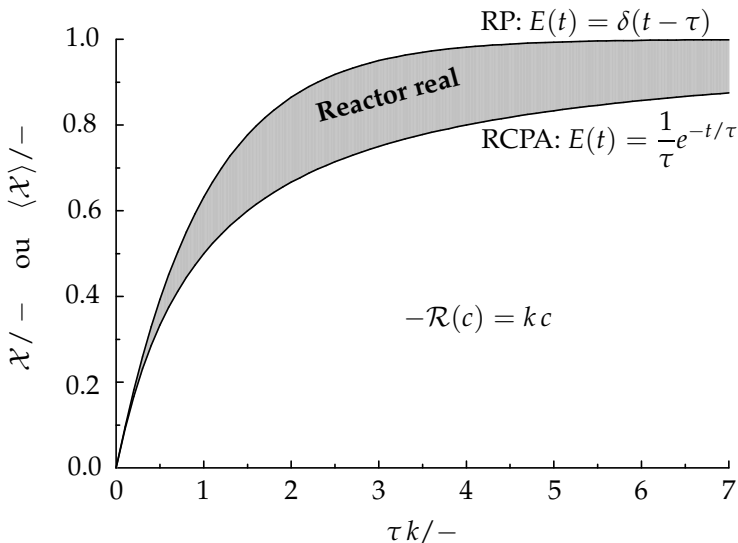


Figura 4.2 Limites de conversão para reacções de primeira ordem (Adap. de Nauman e Buffham, 1983).

Reacção de segunda ordem. No caso do RP, recorrendo agora à Equação 4.5, vem

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{X} \rangle_{\text{RP}} &= \int_0^{+\infty} \left[\left(\frac{k c_0 t}{1 + k c_0 t} \right) \delta(t - \tau_p) \right] dt \\ &= \frac{k c_0 \tau_p}{1 + k c_0 \tau_p} \equiv \mathcal{X}_{\text{RP}}.\end{aligned}\quad (4.10)$$

Para um RCPA, a Equação 4.1 não tem solução analítica no caso vertente. Após alguma manipulação matemática, chega-se ao seguinte resultado²

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{X} \rangle_{\text{RCPA}} &= \int_0^{+\infty} \left[\left(\frac{k c_0 t}{1 + k c_0 t} \right) \frac{1}{\tau_M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \right] dt \\ &= 1 - \frac{1}{k c_0 \tau_M} \exp\left(\frac{1}{k c_0 \tau_M}\right) \text{ei}\left(\frac{1}{k c_0 \tau_M}\right) \neq \mathcal{X}_{\text{RCPA}}.\end{aligned}\quad (4.11)$$

Continuando a ter em vista a questão original (em que medida o conhecimento da DTR possibilita a determinação da conversão num reactor químico), os resultados entretanto obtidos sugerem uma demarcação entre o que sucede num RP e num RCPA.

A confrontação das Equações 4.10 e 4.8 permite reiterar a afirmação de que o grau de segregação não influi na conversão no caso específico de um RP. Com efeito, face à hipótese subjacente ao escoamento pistão ideal, aos elementos de fluido que atravessam o reactor só é permitido misturarem-se com outros que possuem exactamente a mesma idade. É justamente esta restrição imposta pela DTR própria de um RP que subtrai significado à distinção entre macromistura e micromistura. Sendo o estado de mistura unicamente determinado pela DTR, também o é a conversão, qualquer que seja a cinética em causa. Por conseguinte, a especificidade do escoamento num RP não permite uma exploração completa das dúvidas que se nos vão deparando com as respostas parcelares à questão original. Deste ponto de vista, o resultado da

²A função $\text{ei}(x) = \int_x^{+\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$ é a função exponencial integral, cuja aproximação é

habitualmente facultada na forma de séries ou na forma tabelada (*vd.* p.ex. Levenspiel, 1998, p. 353 e referência incluída).

comparação das Equações 4.7 e 4.11 afigura-se mais interessante, tanto assim que recomenda uma reapreciação das afirmações feitas relativamente ao RCPA.

Como ficou assinalado, o modelo de segregação total consente qualquer DTR, donde se segue que a distribuição exponencial é um dos casos possíveis – aliás, esta afirmação está naturalmente implícita, quer na Equação 4.9, quer na 4.11 –. Sucede, no entanto, que a distribuição exponencial corresponde também a um outro extremo do estado de mistura, isto é, a mistura perfeita (*vd. Sec. 2.6.2*).

Os efeitos desta oposição radical no que toca ao estado de agregação podem ser interpretados do ponto de vista da temporalidade da mistura. No caso da segregação total, a mistura entre glóbulos com idades diferentes ocorre apenas à saída do reactor, onde aqueles se fundem na corrente efluente. O mesmo é dizer que qualquer que seja a mistura entre glóbulos distintos, ela ocorrerá tão tardiamente quanto possível. Em contraposição, o caso da mistura perfeita corresponde a uma mistura tão prematura quanto possível, isto é, imediatamente após a entrada no reactor (Nauman e Buffham, 1983).

Mas a temporalidade da mistura não é determinada unicamente pelo estado de agregação. Para demonstrá-lo, consideremos dois sistemas baseados na combinação em série de um RP e de um RCPA nas duas sequências possíveis, conforme se apresenta na Figura 4.3 na qual se inclui também a função $E(t)$. A forma desta, como vimos na Secção 3.1.1, é independente da ordenação desses elementos. Se fixarmos o estado de agregação, por exemplo tomando um microfluido como objecto de análise, a temporalidade da mistura ficará subordinada apenas ao padrão de escoamento global determinado pela sequência da combinação.

Para uma reacção de primeira ordem ($-\mathcal{R}(c) = kc$), as equações de balanço de massa respeitantes aos sistemas I e II (Fig. 4.3) conduzem à seguinte relação³

$$\langle \mathcal{X} \rangle_{\text{I}} \equiv \langle \mathcal{X} \rangle_{\text{II}} = \int_0^{+\infty} [1 - \exp(-kt)] \frac{1}{\tau_M} \exp\left[-\frac{t - \tau_p}{\tau_M}\right] H(t - \tau_p) dt = 1 - \frac{\exp(-k\tau_p)}{1 + k\tau_M}.$$

resultado idêntico ao expresso na Eq. 4.12, o que mostra uma vez mais que para reacções de primeira ordem a DTR é suficiente para determinar a conversão.

³Se considerarmos um macrofluido, a aplicação do modelo de segregação total conduz a

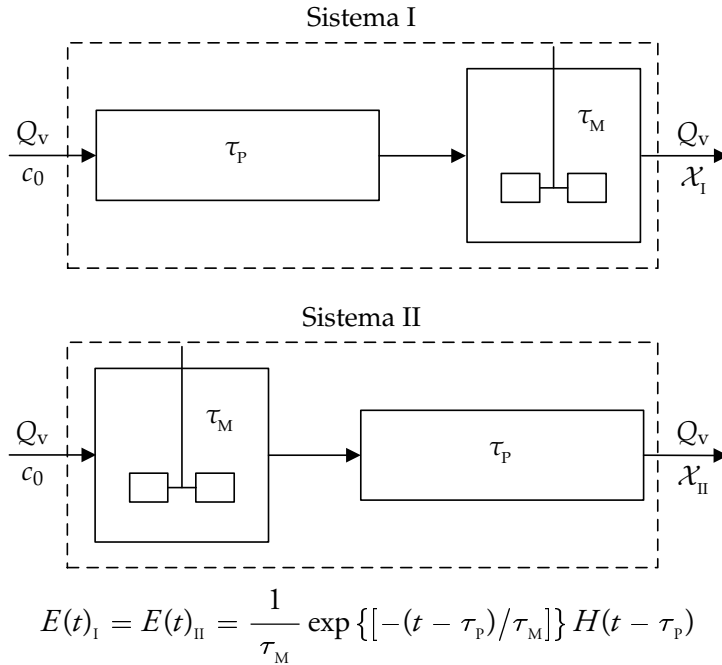


Figura 4.3 Arranjos da combinação em série de um RP e de um RCPA e respectiva função $E(t)$.

$$\mathcal{X}_I \equiv \mathcal{X}_{II} = 1 - \frac{\exp(-k\tau_p)}{1 + k\tau_M}. \quad (4.12)$$

No entanto, no caso em que a reacção é de segunda ordem ($-\mathcal{R}(c) = kc^2$), para o sistema I vem

$$\mathcal{X}_I = 1 + \frac{1}{2kc_0\tau_M} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4kc_0\tau_M}{1 + kc_0\tau_p}} \right) \quad (4.13)$$

enquanto que para o sistema II, o resultado é

$$\mathcal{X}_{II} = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4kc_0\tau_M}}{2kc_0\tau_M - kc_0\tau_p \left(1 - \sqrt{1 + 4kc_0\tau_M} \right)}. \quad (4.14)$$

Ou seja, exibindo a mesma DTR e processando o mesmo tipo de fluido,

os dois sistemas dão origem a diferentes conversões em virtude de a temporalidade da mistura ser diversa num e noutro. É interessante notar que o exercício efectuado revela também que se se conhecer em pormenor o padrão de escoamento num reactor químico, é possível determinar a correspondente DTR; porém, a afirmação contrária não é verdadeira, porquanto a mesma DTR pode ter origem em padrões de escoamento dissemelhantes.

Face a este conjunto de argumentos, não obstante serem eles circunscritos essencialmente a sistemas de escoamento ideal, torna-se evidente que o conhecimento da DTR é insuficiente para determinar inequivocamente a conversão, o que se aplica não apenas ao caso de reacções de segunda ordem como, de igual modo, a todos aqueles em que a cinética é não-linear. Se quisermos aprofundar a análise dessa insuficiência teremos de conhecer algo mais do que os tempos de residência das moléculas no reactor. Algo sobre o ambiente no qual elas reagem, designadamente sobre o efeito combinado do estado de agregação e da temporalidade da mistura. Numa palavra, temos de atender à micromistura.

4.2 Micromistura, DTR e reacção química

A interpretação da micromistura passa invariavelmente pela alusão ao trabalho original sobre o tema devido a Zwietering (1959). Relacionado com isso está a definição de tempo de vida ou idade residual (ou ainda esperança de vida, de acordo com a terminologia inicialmente proposta por Zwietering), que introduzimos na Secção 2.1.3 (*vd.* também Eq. 2.1, p. 9), retomámos na Secção 2.4, e que importa recuperar para este ponto.

Uma das formas de explicar o conceito de micromistura que se nos afigura bastante interessante consiste em considerar elementos de fluido, quer à entrada, quer à saída do reactor (Weinstein e Alder, 1967).

Um elemento de fluido que entra no reactor é constituído por moléculas que, em sentido lato, estão destinadas a terem tempos de residência diferentes. Como todas as moléculas à entrada possuem idades nulas, então as moléculas num elemento de fluido à entrada apresentam idades residuais iguais aos respectivos tempos de residência. Ou seja, o ambiente que rodeia uma molécula à entrada do reactor é caracterizado por moléculas com idades idênticas e com idades residuais diferentes. Analogamente, um elemento de fluido à saída do sistema é constituído por moléculas com diferentes tempos de residência.

Uma vez que todas as moléculas imediatamente antes da saída têm idades residuais nulas, os elementos de fluido são aí formados por moléculas cujas idades são iguais aos respectivos tempos de residência. Assim, o ambiente de uma molécula ao deixar o reactor consta de moléculas com a mesma idade residual e com idades diferentes. Quer isto dizer que no interior do reactor ter-se-á dado a transição de agrupamentos de moléculas com idades iguais para agrupamentos de moléculas com idades residuais iguais. A micromistura é, pois, essa transição de agrupamentos moleculares (Weinstein e Alder, 1967).

É curioso registar que a argumentação precedente, com base na qual se explica o conceito de micromistura, não deixa de estar de algum modo subordinada ao próprio conceito de DTR. Isso remete-nos para a ideia de que a DTR, que é uma característica de sistemas contínuos, imporá ela mesma algumas restrições à micromistura. Com efeito, Zwietering (1959) demonstrou que a DTR determina de modo único a distribuição de idades residuais, quer no interior do sistema, quer do fluido à entrada deste. Quando existe sobreposição destes duas distribuições, isso significa que terá de haver micromistura de modo a permitir a reunião de moléculas que entram no reactor e que têm uma determinada idade residual, com moléculas no interior do reactor, que portanto terão entrado anteriormente, cuja idade residual seja a mesma que a daquelas. O grau de sobreposição das duas distribuições representa uma medida da micromistura que tem de ocorrer no reactor por forma a satisfazer a respectiva DTR (Weinstein e Alder, 1967).

A invocação de sistemas de escoamento ideal dá-nos uma percepção acrescida sobre estas noções. No caso de um RP, cuja DTR é a função Delta, todas as moléculas à entrada estão destinadas a possuir o mesmo tempo de residência, o qual coincide com a idade residual dessas mesmas moléculas. Por seu lado, todas as moléculas no interior do sistema têm idades residuais inferiores aos tempos de residência a que estarão sujeitas as moléculas à entrada (*vd.* representações de $E(t)$ e $\psi(t)$ na Fig. 2.10, p. 30). Por conseguinte, o escoamento puramente pistão não permite a ocorrência de micromistura, visto que não pode existir associação de moléculas acabadas de entrar no reactor com outras que terão entrado anteriormente. Já no que diz respeito ao RCPA, verifica-se que a função de decaimento exponencial representa simultaneamente a DTR e a distribuição de idades residuais (*vd.* representações de $E(t)$ e $\psi(t)$ na Fig. 2.12, p. 32). Ou seja, existe uma sobreposição completa das duas distribuições, donde se segue que terá de ocorrer micromistura.

4.2.1 Limites da micromistura

O reconhecimento da importância do efeito conjugado do estado de agregação e da temporalidade da mistura na determinação do desempenho de reactores químicos, motivou Zwietering (1959) a provar que a micromistura é extremada por dois estados. Um, que já havia sido anteriormente considerado por Danckwerts (1958), é a segregação total. O outro, proposto e demonstrado por Zwietering (1959), é a misturabilidade máxima.

Já nos detivemos em larga medida no que toca à segregação total. Quanto à condição extrema que se lhe opõe, a misturabilidade máxima, também já lhe concedemos, ainda que de modo implícito, algum espaço, designadamente quando contrapusemos à segregação total a condição de mistura máxima na qualidade de modelos de mistura aplicáveis ao cálculo da conversão no caso específico de um RCPA com estados de agregação diversos. Antes de estendermos o assunto a reactores reais, ou, se se quiser, a sistemas com DTR arbitrárias, vale a pena recuperar algo do que já ficou dito a respeito daquele caso particular (RCPA) de modo a tirarmos proveito do seu enquadramento no contexto actual.

DTR exponencial

Para examinar a condição caracterizada por tempos de residência distribuídos exponencialmente é de interesse atender à Tabela 4.2. Nela incluem, para além das Equações 4.4 e 4.9 (reacção de primeira ordem) e das Equações 4.7 e 4.11 (reacção de segunda ordem), outras duas (Eqs. 4.15 e 4.16) que lhes correspondem quanto aos limites da micromistura, mas em que a cinética é de ordem 1/2 (ou seja, outro exemplo de cinética não-linear).

A representação gráfica de tais equações encontra-se resumida na Figura 4.4. Aí se pode confirmar que a micromistura não tem qualquer consequência na determinação da conversão no caso particular de reacções de primeira ordem. Já na circunstância em que as cinéticas são não-lineares, verifica-se uma separação nítida nos valores da conversão que correspondem a cada um dos extremos da micromistura. Acresce que tais extremos não só têm efeitos opostos consoante a ordem da reacção é superior ou inferior à unidade, como circunscrevem regiões notoriamente diferentes em certas gamas de conversão. Isto deixa antever algumas consequências do ponto de vista prático. Tomemos como exemplo o cálculo de projecto de um reactor contínuo agitado mecanicamente destinado a processar uma reacção de segunda ordem e a operar

Tabela 4.2 Conversões num RCPA para as cinéticas indicadas e para os limites da micromistura: mistura máxima e segregação total (*vd.* também Tab. 4.1).

$- \mathcal{R}(c) = k c^{0.5}$	
Mistura máxima	$\mathcal{X} = \frac{(k \tau)^2}{c_0} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4 c_0}{(k \tau)^2}} \right) \quad (4.15)$
Segregação total	$\langle \mathcal{X} \rangle = \frac{k \tau}{\sqrt{c_0}} \left\{ 1 - \frac{k \tau}{2\sqrt{c_0}} [1 - \exp(- (2\sqrt{c_0}) / (k\tau))] \right\} \quad (4.16)$
$- \mathcal{R}(c) = k c$	
Mistura máxima	$\mathcal{X} = \frac{k \tau}{1 + k \tau}$
Segregação total	$\langle \mathcal{X} \rangle = \frac{k \tau}{1 + k \tau}$
$- \mathcal{R}(c) = k c^2$	
Mistura máxima	$\mathcal{X} = 1 - \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 k c_0 \tau}}{2 k c_0 \tau}$
Segregação total	$\langle \mathcal{X} \rangle = 1 + \frac{1}{k c_0 \tau} \exp[1 / (k c_0 \tau)] \operatorname{ei} \left(\frac{-1}{k c_0 \tau} \right)$

a níveis de conversão elevados, reactor esse no qual se pressupõe uma DTR exponencial e se fixam todas as variáveis operatórias excepto o volume. Esse cálculo conduzirá a um volume substancialmente maior no caso em que o modelo usado se baseia em equações de balanços de massa tradicionais quando comparado com o previsto pelo modelo de segregação total.

Convém ter presente que, no contexto da teoria da DTR, uma das facetas cruciais de um RCPA releva justamente da particularidade da DTR que

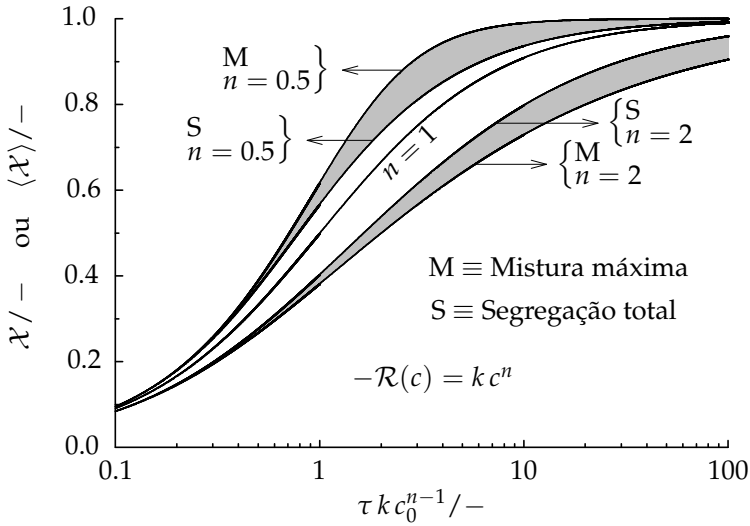


Figura 4.4 Influência do modelo de mistura (mistura máxima ou segregação total) na conversão obtida num reactor agitado que processa uma reacção de ordem n (Adap. de Westerterp et al., 1984).

lhe corresponde e ao que isso significa no plano da mistura. Para uma DTR exponencial, a liberdade de mistura à escala molecular é total, uma vez que à condição extrema de segregação total, também ela possível para uma DTR exponencial, se opõe a condição de mistura perfeita, isto é, a condição de mistura máxima. Cabe então perguntar o que é que se pode esperar de reactores reais que exibam uma DTR arbitrária.

DTR arbitrária

Para uma dada DTR arbitrária, a segregação total é sempre possível. Mas a mistura perfeita não o é, porquanto esta implica uma DTR exponencial. Ora, uma pergunta que se impõe é a de saber se para uma DTR arbitrária existe alguma condição de mistura equivalente à mistura perfeita. Esta foi a questão central que se colocou a Zwietering (1959) e a partir da qual desenvolveu o conceito de misturabilidade máxima.

Para demonstrar a oposição extrema entre o estado de segregação total e o estado de misturabilidade máxima, Zwietering (1959) propôs os modelos representados na Figura 4.5. Estes baseiam-se essencialmente num RP com

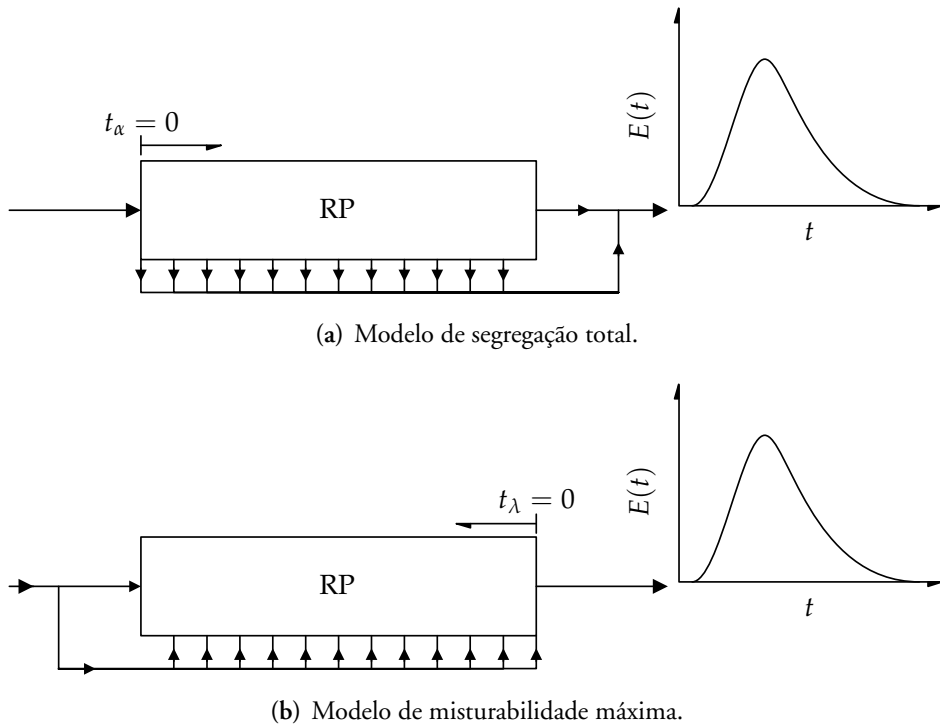


Figura 4.5 Modelos baseados num RP com saídas laterais propostos por Zwietering (1959) para representar um dos limites da micromistura (Adap. de Westerterp et al., 1984).

correntes, de volume desprezável, localizadas ao longo do reactor, correntes essas de saída ou de entrada consoante o limite de micromistura em questão.

Um reactor que exiba uma DTR arbitrária e no qual o estado de mistura corresponda à segregação total, é modelado por um RP com correntes de saída laterais, nas quais os respectivos caudais assumirão valores conducentes à coincidência da DTR do modelo com a DTR do reactor em estudo (*vd.* Fig. 4.5-(a)). Compreenda-se que a existência de mistura perfeita na direcção radial em cada posição axial do RP, implícita no próprio conceito de escoamento pistão puro, não desvirtua a modelação de um reactor com segregação total. Em cada posição axial do RP as moléculas poderão ter idades residuais diferentes, mas todas elas têm a mesma idade interna. Assim, a mistura na direcção radial ocorre apenas em elementos de fluido de composição uniforme, ou seja, em elementos de fluido cujas moléculas apresentam a mesma idade interna.

Tal mistura não tem qualquer efeito na conversão de saída do reactor. Por conseguinte, o modelo representado na Figura 4.5-(a) determina a ocorrência de mistura entre moléculas com idades internas distintas apenas à saída do sistema. A sua expressão matemática é dada pela Equação 4.1 como vimos anteriormente. Mas se tal mistura é possível unicamente à saída do sistema, isso significa, também, que ela é tão tardia quanto possível. Ou seja, o modelo de que se dá conta na Figura 4.5-(a) descreve simultaneamente um estado extremo de agregação – segregação total – e um caso limite no que toca à temporalidade da mistura – mistura tão tardia quanto possível –.

A Figura 4.5-(b) representa o modelo proposto por Zwietering (1959) para descrever o estado de misturabilidade máxima num reactor com uma DTR arbitrária. A principal diferença relativamente ao caso da segregação total reside nas correntes laterais, cujo sentido nos aparece agora invertido. Ou seja, o RP, em todo o seu comprimento, é alimentado lateralmente por várias correntes, sendo o caudal em cada uma delas determinado de modo a permitir a sobreposição das DTR do modelo e do reactor sob consideração. Este arranjo, ao contrário do que se refere ao modelo de segregação total, tem o notável atributo de revelar pormenores da mistura à escala molecular. Com efeito, as moléculas imediatamente após a sua entrada no sistema, portanto com idades $t_\alpha = 0$, misturam-se com o fluido no reactor que é composto por moléculas cujas idades são muito diferenciadas. Acresce que na mistura de dois grupos de moléculas com idades diferentes, um dos grupos terá idade $t_\alpha = 0$, isto é, a mistura de moléculas com idades diversas é tão prematura quanto possível.

Posto isto, interessa agora dar corpo matemático ao modelo de misturabilidade máxima, a partir do qual seja possível determinar a conversão num reactor com uma DTR arbitrária. A Figura 4.6 serve-nos de meio a essa formulação matemática.

Uma molécula que entra no RP do modelo tem uma dada interna $t_\alpha = 0$ e uma idade residual igual ao tempo de residência que lhe está destinado, ou seja $t_\lambda = t$, enquanto que à saída $t_\alpha = t$ e $t_\lambda = 0$. Assim, como se indica na Figura 4.6, a idade residual aumenta no sentido oposto ao do escoamento no RP, desde $t_\lambda = 0$ na saída, até $t_\lambda = +\infty$ na entrada. Para efeitos de balanço de matéria interessa considerar um elemento de volume numa posição axial arbitrária. Aí, as moléculas podem ter idades internas diferentes, mas todas elas apresentam a mesma idade residual. Por via disso, aquele elemento de volume pode ser expresso em termos do intervalo de idades residuais que lhe

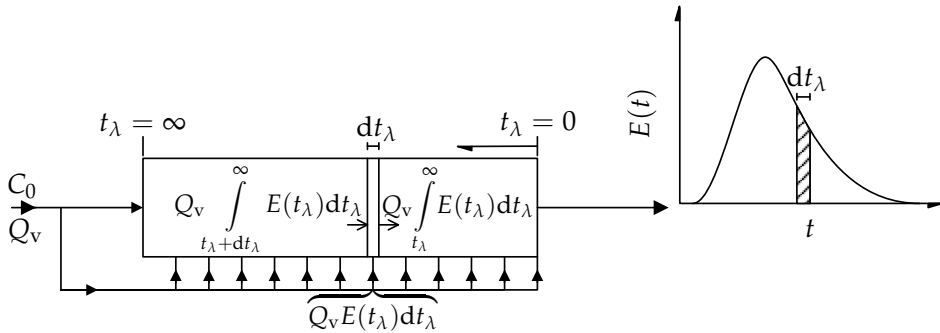


Figura 4.6 Termos relevantes na formulação matemática do modelo de misturabilidade máxima (Adap. de Westerterp et al., 1984).

corresponde, isto é entre t_λ e $t_\lambda + dt_\lambda$. Os termos necessários ao balanço de massa (global) nesse intervalo são os seguintes (*vd.* Fig. 4.6):

entrada longitudinal em $t_\lambda + dt_\lambda$:
$$Q_v \left[\int_{t_\lambda + dt_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda \right] c(t_\lambda + dt_\lambda);$$

saída longitudinal em t_λ :
$$Q_v \left[\int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda \right] c(t_\lambda);$$

entrada lateral:
$$Q_v (E(t_\lambda) dt_\lambda) c_0 ;$$

produção por reacção química:
$$Q_v \left[\int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda \right] dt_\lambda \mathcal{R}(c(t_\lambda)).$$

Introduzindo estes termos no balanço de massa parcial, em estado estacionário, respeitante a um dado reagente cuja concentração de entrada no reactor é c_0 ,

tem-se (o factor Q_v , sendo comum a todos os termos, é eliminado)

$$c(t_\lambda + dt_\lambda) \int_{t_\lambda + dt_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda - c(t_\lambda) \int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda c(t_\lambda) + \\ + (E(t_\lambda) dt_\lambda) c_0 + \mathcal{R}(c(t_\lambda)) dt_\lambda \int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda = 0. \quad (4.17)$$

Da combinação dos dois primeiros integrais, da divisão da Equação 4.17 por dt_λ e de algum rearranjo, resulta⁴

$$\frac{c(t_\lambda + dt_\lambda) - c(t_\lambda)}{dt_\lambda} \int_{t_\lambda + dt_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda - c(t_\lambda) \frac{F(t_\lambda + dt_\lambda) - F(t_\lambda)}{dt_\lambda} + \\ + c_0 E(t_\lambda) + \mathcal{R}(c(t_\lambda)) \int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda = 0. \quad (4.18)$$

No limite, quando $dt_\lambda \rightarrow 0$, obtém-se⁵

$$\frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = \frac{E(t_\lambda)}{\int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda} [c(t_\lambda) - c_0] - \mathcal{R}(c(t_\lambda)) \quad (4.19)$$

ou

$$\frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = \frac{E(t_\lambda)}{1 - F(t_\lambda)} [c(t_\lambda) - c_0] - \mathcal{R}(c(t_\lambda)) \quad (4.20)$$

⁴Os passos intermédios essenciais assentam nas seguintes igualdades

$$\int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda = \int_{t_\lambda}^{t_\lambda + dt_\lambda} E(t_\lambda) dt_\lambda + \int_{t_\lambda + dt_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda = [F(t_\lambda + dt_\lambda) - F(t_\lambda)] + \int_{t_\lambda + dt_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) dt_\lambda.$$

⁵ Quando $dt_\lambda \rightarrow 0$, tem-se: $\frac{F(t_\lambda + dt_\lambda) - F(t_\lambda)}{dt_\lambda} = \frac{dF(t_\lambda)}{dt_\lambda} = E(t_\lambda)$.

$$\text{c. f.: } \frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = 0, \quad t_\lambda \rightarrow +\infty.$$

A condição fronteira em $t_\lambda \rightarrow +\infty$ decorre do facto de a concentração $c(t_\lambda)$ ser limitada e positiva. A concentração de saída, c_S , é a que corresponde a uma idade residual $t_\lambda = 0$ (Zwietering, 1959).

Efeito da micromistura na previsão do desempenho de reactores químicos

A Equação 4.20 tem solução analítica apenas em alguns casos particulares, os quais, de resto, nos têm merecido recorrente alusão. Para além desses, a solução carece do recurso à via numérica. Os parágrafos seguintes tratam ambas as possibilidades.

Reacção de primeira ordem; DTR arbitrária. Na circunstância em que a cinética é do tipo $-\mathcal{R}(c) = kc$, a Equação 4.20 toma a forma

$$\frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = \frac{E(t_\lambda)}{1 - F(t_\lambda)} [c(t_\lambda) - c_0] + kc(t_\lambda) \quad (4.22)$$

de que a solução analítica é (Zwietering, 1959)

$$c(t_\lambda) = \frac{c_0 \exp(-kt_\lambda)}{1 - F(t_\lambda)} \int_{t_\lambda}^{+\infty} E(t_\lambda) \exp(-kt_\lambda) dt_\lambda. \quad (4.23)$$

Concretizando a Equação 4.23 para as condições de saída do sistema, isto é, $c_S = c(t_\lambda) = 0$, vem

$$c_S = c_0 \int_0^{+\infty} E(t) \exp(-kt) dt. \quad (4.24)$$

Ora, a Equação 4.24 não é mais do que uma outra forma da Equação 4.1 (modelo de segregação total) quando nesta se tem⁶ $\mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) = 1 - \exp(-kt)$,

⁶Com efeito, partindo da Eq. 4.1, tem-se

$$\int_0^{+\infty} E(t) (1 - e^{-kt}) dt = \int_0^{+\infty} E(t) dt - \int_0^{+\infty} E(t) e^{-kt} dt = 1 - \int_0^{+\infty} E(t) e^{-kt} dt = 1 - \langle \mathcal{X} \rangle.$$

o que demonstra uma vez mais que, no caso especial de reacções de primeira ordem, a conversão depende somente da DTR e não da micromistura.

Cinética arbitrária; DTR exponencial. Neste outro caso particular, atendendo a que $E(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau)$ e $F(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$, a Equação 4.20 vem

$$\frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = \frac{1}{\tau} [c(t_\lambda) - c_0] - \mathcal{R}(c(t_\lambda)). \quad (4.25)$$

Esta equação diferencial é naturalmente válida à saída do sistema. Aí a concentração é $c(t_\lambda = 0) = c_S$ é constante o que quer dizer que $dc(t_\lambda)/dt_\lambda = 0$ (Zwietering, 1959). Introduzindo estas condições na Equação 4.25, tem-se

$$0 = \frac{1}{\tau} [c_S - c_0] - \mathcal{R}(c_S). \quad (4.26)$$

Este resultado, a partir do qual facilmente se determina a conversão de saída, é idêntico ao que se obtém a partir de um balanço mássico a um RCPA em estado estacionário, o que confirma que o reactor com misturabilidade máxima e uma DTR exponencial corresponde a um reactor contínuo com mistura perfeita, isto é, a um RCPA.

Reacção de segunda ordem; DTR arbitrária. Tendo em vista a generalização da sua tese acerca dos limites da micromistura, Zwietering (1959) considerou uma reacção de segunda ordem como exemplo representativo de uma cinética não-linear. Ao mesmo tempo, conjugou esta condição com um caso que tipificasse um sistema contínuo com uma DTR arbitrária. Para o efeito, recorreu a duas formas explícitas da função $E(t)$, ambas respeitantes ao modelo de reactores em cascata (*vd.* Eq. 3.37), respectivamente com $N = 2$ e com $N = 3$.

Tomando como exemplo o caso de três RCPA em série, tem-se

$$E(t) = \frac{27 t^2}{2 \tau^3} \exp[(-3t)/\tau] \quad (4.27)$$

e

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt = 1 - \frac{9 t^2 + 6 \tau t + 2 \tau^2}{2 \tau^3} \exp[(-3t)/\tau] \quad (4.28)$$

(recorde-se que τ é o tempo de passagem na bateria). Introduzindo as duas expressões anteriores na Equação 4.20 e considerando uma cinética de segunda ordem, obtém-se após as devidas simplificações

$$\frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = \frac{27 t_\lambda^2}{9 \tau t_\lambda^2 + 6 \tau^2 t_\lambda + 2 \tau^3} [c(t_\lambda) - c_0] + k [c(t_\lambda)]^2 \quad (4.29)$$

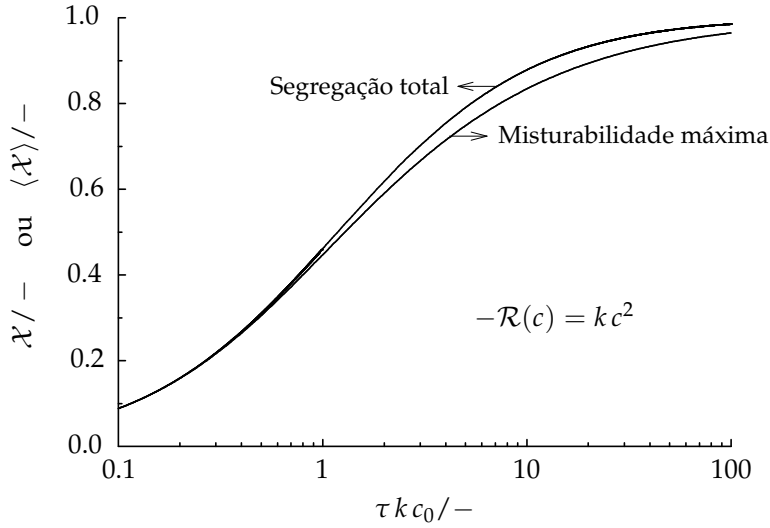
$$\text{c. i.:} \quad \frac{dc(t_\lambda)}{dt_\lambda} = 0, \quad t_\lambda \rightarrow +\infty.$$

A Equação 4.29 tem de ser resolvida numericamente. Após algum rearranjo adicional (*vd.* Zwietering, 1959), a sua solução para diferentes valores do parâmetro $\tau k c_0$ leva-nos às curvas representadas na Figura 4.7 que dizem respeito à misturabilidade máxima. Vale e pena determo-nos um pouco na análise dos resultados aí expressos.

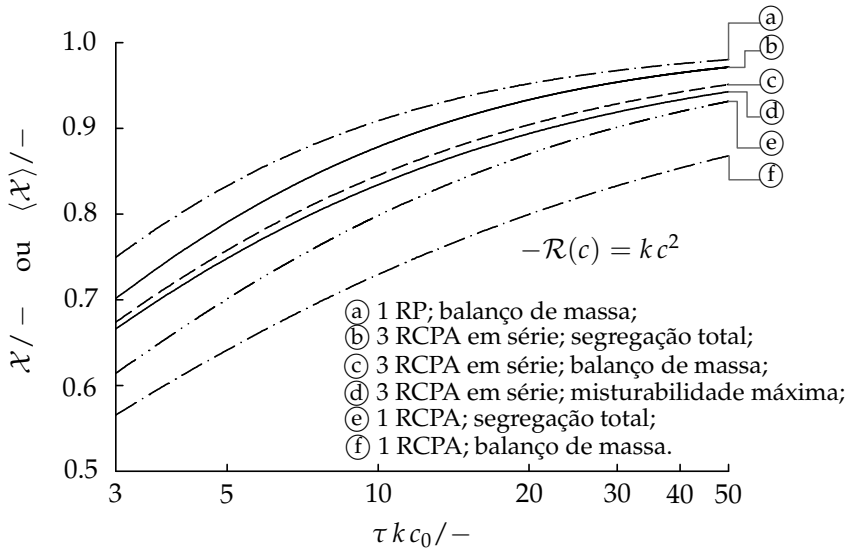
O gráfico da Figura 4.7-(a) representa os limites da micromistura para o sistema reaccional em apreço. Ao mesmo tempo revela em concreto algo que já havíamos antecipado. Com efeito, consubstancia-se a afirmação de que, para cinéticas não-lineares, a DTR por si só não nos conduz a um valor singular da conversão. E convém notar que a propriedade dessa afirmação persiste mesmo quando se atende à micromistura. Porém, como decerto será agora claro, a DTR manifesta o proveitoso atributo de permitir determinar os limites possíveis para essa conversão, ou, se se quiser, de facultar a banda de incerteza que estará associada a esse indicador do desempenho em reactores químicos.

A análise comparativa que as curvas da Figura 4.7-(b) concedem é outro exercício interessante. As curvas (a) e (f) dizem respeito à conversão num RP e num RCPA, respectivamente, cujos tempos de passagem, τ , são iguais ao tempo de passagem na bateria de três RCPA. Assim, se imaginarmos que a bateria é representativa do escoamento num dado sistema real, as curvas (a) e (f) não são mais do que as que correspondem aos dois tipos de escoamento ideal que delimitam as condições de escoamento nesse sistema real hipotético. A curva (e), incluída também com fins comparativos, diz respeito ao caso em que o sistema é igualmente modelado na sua globalidade como um único RCPA, mas no qual se adopta o modelo de segregação total.

Outro ponto de análise interessante é o que se prende com o exame atento das curvas (c) e (d) da Figura 4.7-(b). Desse confronto decorre a conclusão de



(a) Limites da micromistura.



(b) Pormenor dos limites da micromistura comparados com resultados obtidos com os modelos indicados.

Figura 4.7 Influência da micromistura na conversão obtida numa bateria de três RCPA onde se processa uma reacção de segunda ordem.

que o modelo fundado em balanços de massa dá origem a limites de conversão que não coincidem com os que dizem respeito à misturabilidade máxima. Essa divergência reside no facto de, para a DTR em causa, a condição de misturabilidade máxima admitir uma mistura tão prematura quanto possível, circunstância a que não se atende nos balanços de matéria, os quais são realizados reactor a reactor na bateria.

Quanto maior for a dispersão exibida pela DTR, maior é a gama de conversões delimitada pelos extremos da micromistura. Para sustentar esta afirmação, consideremos as curvas representadas na Figura 4.8. Nesta, as curvas a cheio são as mesmas que estão presentes na Figura 4.7-(a), enquanto que as curvas a tracejado na Figura 4.8 se referem aos extremos da micromistura no caso em que a DTR diz respeito a uma bateria de somente dois RCPA. Ora, como vimos no Capítulo 3, a DTR é tanto mais alargada quanto menor o número de RCPA em cascata (*vd.* Fig. 3.9, p. 91). Retomando novamente a Figura 4.8, verificamos, com efeito, que os extremos da micromistura delimitam uma região de conversões que é visivelmente mais apertada na série de três RCPA do que naquele em que a bateria é formada por somente duas dessas unidades. Depreende-se daqui que o acréscimo no número de reacto-

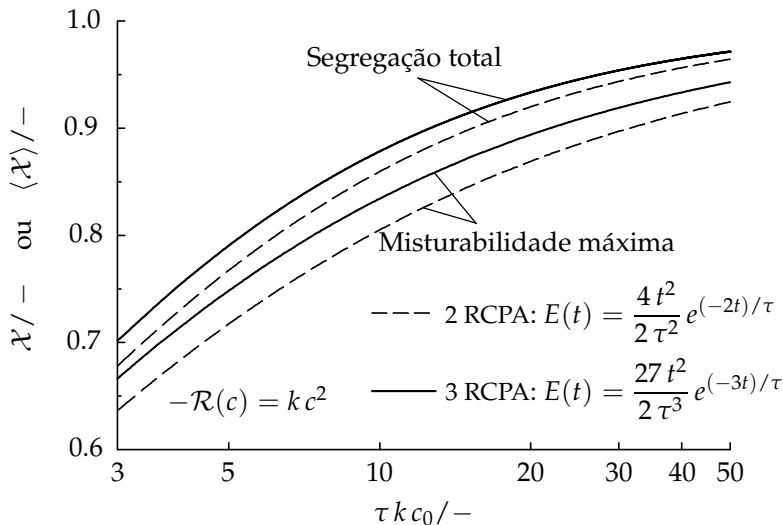


Figura 4.8 Limites da micromistura em sistemas cujas DTR são as indicadas no gráfico.

res em cascata tem por consequência a sucessiva aproximação dos extremos da micromistura. No limite, quando o número de RCPA é máximo, $N \rightarrow +\infty$, verifica-se a coalescência desses extremos. Por outras palavras, a micromistura é tanto menos importante quanto mais próximo se estiver de um escoamento puramente pistão.

Por fim, convém notar que a relativa simplicidade dos exemplos aqui adoptados no que toca à DTR (recurso a funções explícitas) não releva de qualquer constrangimento relativo ao quadro conceptual que descreve a micromistura. Reconheça-se, pois, a sua aplicabilidade geral a sistemas reais que exibam DTR arbitrárias *lato sensu*.

Problemas resolvidos

Os problemas ilustrativos que se seguem são, nuns casos, exemplos adaptados de Himmelblau e Bischoff (1968), Fogler (1998) e Nauman (2002), noutros, exemplos preparados pelo autor.

Problema 4.1

Considere o Problema 2.1 (p. 54). Supondo que o sistema em questão processa uma reacção de primeira ordem $A \xrightarrow{k} B$, com $k = 0.25 \text{ min}^{-1}$, determine a conversão pelo modelo de segregação total.

Solução. A conversão baseada no modelo de segregação total é dada pela Eq. 4.1 (p. 132),

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \int_0^{+\infty} \mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t) dt,$$

Como a reacção é de primeira ordem, tem-se (Eq 4.2, Tab. 4.1, p. 133),

$$\mathcal{X}_{\text{RDPA}} = 1 - \exp(-kt); \quad k = 0.25 \text{ min}^{-1}.$$

Vimos no Problema 2.1 que (t em min^{-1})

$$E(t) = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < 2 \\ \frac{1}{2} & , 2 \leq t < 4 \\ 0 & , t \geq 4 \end{cases}$$

Então,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{X} \rangle &= \int_2^4 \frac{1}{2} [1 - \exp(-0.25 t)] dt = \frac{1}{2} \left[t + \frac{1}{0.25} \exp(-0.25 t) \right]_2^4 \\ &= 1 + \frac{1}{2 \times 0.25} [\exp(-4 \times 0.25) - \exp(-2 \times 0.25)] \\ &= 0.523. \end{aligned}$$



Problema 4.2

O reactor a que dizem respeito os dados do Problema 2.4 (p. 65) destina-se a processar a reacção de primeira ordem $A \xrightarrow{k} B$, com $k = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Calcule a conversão à saída do reactor.

Solução. Como a reacção é de primeira ordem, é-nos suficiente conhecer a DTR para determinar a conversão (Eq. 4.1, p. 132),

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \int_0^{+\infty} \mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t) dt,$$

onde (Eq 4.2, Tab. 4.1, p. 133),

$$\mathcal{X}_{\text{RDPA}} = 1 - \exp(-k t).$$

Os valores discretos de $E(t)$ determinada no Problema 2.4 encontram-se na Tab. P4.2. Como o tempo t está expresso em minutos, antes de se determi-

Tabela P4.2

t/min	$E(t)/\text{min}^{-1}$	$\mathcal{X}_{\text{RDPA}}/-$	$\mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t)/\text{min}^{-1}$
0	0.000	0.000	0.000
1	0.005	0.259	0.001
2	0.035	0.451	0.016
3	0.095	0.593	0.056
4	0.155	0.699	0.108
5	0.175	0.777	0.136
6	0.155	0.835	0.129
7	0.120	0.878	0.105
8	0.085	0.909	0.077
9	0.065	0.933	0.061
10	0.050	0.950	0.048
11	0.030	0.963	0.029
12	0.020	0.973	0.019
13	0.010	0.980	0.010
14	0.000	0.985	0.000

nar $\mathcal{X}_{\text{RDPA}}$, é necessário converter as unidades da constante cinética igualmente para minutos, donde $k = 0.3 \text{ min}^{-1}$. Os valores de $\mathcal{X}_{\text{RDPA}}$ na Tab. P4.2 foram obtidos após essa conversão. Por integração numérica (regra dos trapézios), obtém-se então

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \int_0^{14} \mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t) dt = 0.796.$$

Problema 4.3

A reacção de primeira ordem $A \xrightarrow{k} B$, com $k = 0.5 \text{ min}^{-1}$, é processada num reactor tubular com enchimento, de diâmetro 0.1 m e comprimento $L = 6.36 \text{ m}$. Foi efectuado um teste com injeção rápida de um *tracer*, cuja concentração à saída foi registada ao longo do tempo, como se indicada na tabela seguinte.

t/min	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
$c_A/(\text{mg L}^{-1})$	0	1	5	8	10	8	6	4	3	2.2	1.5	0.6	0

Compare as conversões obtidas neste reactor utilizando:

- O modelo de segregação total.
- Modelo pistão dispersivo (MPD).
- Modelo de reactores em cascata (MRC).
- Modelo de escoamento pistão (RP) e modelo de mistura perfeita (RCPA).

Solução.

(a) O cálculo da conversão pelo modelo de segregação total é feito com base na Eq. 4.1 (p. 132),

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \int_0^{+\infty} \mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t) dt,$$

para o que é necessário dispor dos valores de $E(t)$ e de $\mathcal{X}_{\text{RDPA}}$. Os primeiros são determinados a partir dos dados originais e de acordo com a Eq. 2.93 (p. 39),

ou seja,

$$E(t) = \frac{c_A(t)}{\int_0^{14} c_A(t) dt}.$$

Os valores de $\mathcal{X}_{\text{RDPA}}$, tendo em conta que a reacção química sob estudo é de primeira ordem, são calculados pela Eq 4.2 (Tab. 4.1, p. 133),

$$\mathcal{X}_{\text{RDPA}} = 1 - \exp(-k t).$$

A Tab. P4.3 resume os valores relevantes para o cálculo da conversão pretendida. Antes de efectuarmos esse cálculo é prudente verificar a observância da condição de área unitária (Eq. 2.3, p. 12). Assim, por integração numérica (regra dos trapézios), vem

$$\int_0^{14} E(t) dt = 1.0.$$

Recorrendo novamente a valores da Tab. P4.3, obtém-se então

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \int_0^{14} \mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t) dt = 0.867.$$

(b) Para estabelecer o modelo pistão dispersivo envolvendo reacção química, basta recuperar a Eq. 3.48 (p. 95) e incluir na mesma o termo correspondente à reacção,

$$\frac{\partial c_A(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_A(t, z)}{\partial z} - \mathcal{D} \frac{\partial^2 c_A(t, z)}{\partial z^2} = \mathcal{R}_A.$$

Em estado estacionário, tem-se $\frac{\partial c_A(t, z)}{\partial t} = 0$. Também, atendendo a que $\mathcal{R}_A = -k c_A$, vem

$$u \frac{dc_A(z)}{dz} - \mathcal{D} \frac{d^2 c_A(z)}{dz^2} = -k c_A(z).$$

Tabela P4.3

t/min	$E(t)/\text{min}^{-1}$	$\mathcal{X}_{\text{RDPA}}/-$	$\mathcal{X}_{\text{RDPA}}(t) E(t)/\text{min}^{-1}$
0	0.0000	0.0000	0.0000
1	0.0197	0.3935	0.0078
2	0.0987	0.6321	0.0624
3	0.1579	0.7769	0.1227
4	0.1974	0.8647	0.1707
5	0.1579	0.9179	0.1450
6	0.1185	0.9502	0.1126
7	0.0790	0.9698	0.0766
8	0.0592	0.9817	0.0581
9	0.0434	0.9889	0.0430
10	0.0296	0.9933	0.0294
12	0.0118	0.9975	0.0118
14	0.0000	0.9991	0.0000

Quanto às condições fronteira (fechadas à difusão), temos, para a entrada,

$$u c_A(0^-) = u c_A(0^+) - \mathcal{D} \left. \frac{dc_A(z)}{dz} \right|_{0^+},$$

e, para a saída,

$$\left. \frac{dc_A(z)}{dz} \right|_{z=L} = 0.$$

Normalizando as variáveis de acordo com as seguintes quantidades

$$C_A = \frac{c_A}{c_{A0}}, \quad x = \frac{z}{L}, \quad \text{Pe} = \frac{uL}{\mathcal{D}},$$

vem,

$$\tau k C_A(x) + \frac{dC_A(x)}{dx} - \frac{1}{\text{Pe}} \frac{d^2 C_A(x)}{dx^2} = 0.$$

As condições fronteira são, para a entrada (notando que $c_A(0^-) = c_{A0}$),

$$c_A(0^-) = c_A(0^+) - \frac{\mathcal{D}}{uL} c_{A0} \left. \frac{dC_A(x)}{dx} \right|_{0^+}$$

$$1 = C_A(0^+) - \frac{1}{Pe} \left. \frac{dC_A(x)}{dx} \right|_{0^+},$$

e, para a saída,

$$\left. \frac{dC_A(x)}{dx} \right|_{x=1} = 0.$$

É de notar que equação diferencial e as respectivas condições fronteira acima descritas são formalmente equivalentes às Eqs. 3.68 a 3.70 (p. 102). Trata-se de uma equação diferencial ordinária de segunda ordem e coeficientes constantes, cuja solução geral tem a forma

$$C_A(x) = A_1 \exp \left[\frac{Pe}{2}(1 - q)x \right] + A_2 \exp \left[\frac{Pe}{2}(1 + q)x \right]; \quad q = \sqrt{1 + \frac{4\tau k}{Pe}}.$$

As constantes de integração A_1 e A_2 são determinadas a partir das condições fronteira. Por outro lado, notando que $C_A|_{x=0} = C_{A0}$ e $C_A|_{x=1} = C_S$ são, respectivamente, as concentrações à entrada e à saída do reactor, vem, após algum rearranjo,

$$\mathcal{X}_{MPD} = 1 - \frac{4q \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+q)^2 \exp\left(\frac{Pe}{2}q\right) - (1-q)^2 \exp\left(-\frac{Pe}{2}q\right)},$$

$$q = \sqrt{1 + \frac{4\tau k}{Pe}}.$$

(recordar que $\frac{C_{A1}}{C_{A0}} = 1 - \mathcal{X}_{MPD}$).

Para aplicarmos esta equação é necessário dispor do valor de Pe . Este tem de ser determinado a partir dos resultados experimentais e, ao mesmo tempo, fazendo uso do teorema de van der Laan. Como se viu na Secção 3.2.1, o valor de Pe pode ser determinado a partir da variância da distribuição (Eq.

3.75, p. 103), ou seja

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{\text{Pe}} - \frac{2}{\text{Pe}^2} [1 - \exp(-\text{Pe})] ,$$

ou, se o tempo não for normalizado, considerando que $\tau = \hat{t}_r$ e recordando que $\sigma_{\theta}^2 = \sigma^2/\tau^2$ (vd. Eq. 2.35, p. 20),

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Pe}} - \frac{2}{\text{Pe}^2} [1 - \exp(-\text{Pe})] .$$

Esta é uma equação não-linear em Pe, no pressuposto de que os valores de τ e σ^2 são conhecidos. De facto, podem sê-lo a partir de valores da Tab. P4.3 um vez que (Eq. 2.15, p. 15),

$$\mu_1 = \hat{t}_r = \tau = \int_0^{14} t E(t) dt = 5.13 \text{ min} .$$

Também (Eq. 2.19, p. 16),

$$\sigma^2 = \mu_2' = \int_0^{14} (t - \hat{t}_r)^2 E(t) dt = 5.95 \text{ min}^2 .$$

Aplicando então um método de resolução de equações não lineares a

$$\frac{5.951}{5.127^2} = \frac{2}{\text{Pe}} - \frac{2}{\text{Pe}^2} [1 - \exp(-\text{Pe})] ,$$

obtém-se

$$\text{Pe} = 7.69 .$$

Finalmente,

$$\mathcal{X}_{\text{MPD}} = 0.874 .$$

(c) Para o caso da conversão calculada a partir do modelo dos reactores em cascata, recuperemos a Eq. 3.33 (p. 90) e incluíamos na mesma o termo de

reação,

$$V_i \frac{dc_{A,i}(t)}{dt} = Q_v c_{A,i-1}(t) - Q_v c_{A,i}(t) - V_i k c_{A,i}.$$

Em estado estacionário, tem-se $\frac{dc_{A,i}(t)}{dt} = 0$, donde, após rearranjo, vem

$$\frac{C_{A,i}}{C_{A,i-1}} = \frac{1}{1 + \tau_i k}; \quad \tau_i = \frac{V_i}{Q_v} = \frac{\tau}{N}$$

(recordar que $C_{A,i} = c_{A,i}/c_{A0}$). Assim, se C_{A0} e $C_{A,S}$ forem as concentrações à entrada e à saída da bateria, respectivamente, e tendo em conta que

$$\frac{C_{A,S}}{C_{A0}} = \frac{C_{A,S}}{C_{A,N-1}} \frac{C_{A,N-1}}{C_{A,N-2}} \cdots \frac{C_{A,i}}{C_{A,i-1}} \cdots \frac{C_{A,2}}{C_{A,1}} \frac{C_{A,1}}{C_{A0}}$$

vem

$$\mathcal{X}_{\text{MRC}} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{N} k\right)^N}$$

A aplicação desta equação requer o conhecimento do parâmetro N , o qual, à semelhança do que se fez na alínea anterior, tem de ser determinado conjugando os resultados experimentais com o teorema de van der Laan. Vimos na Secção 3.1.5 que N pode ser calculado a partir do momento de segunda ordem (Eq. 3.40, p. 92),

$$\mu_2 = \tau^2 \left(1 + \frac{1}{N}\right).$$

160 Dos valores da Tab. P4.3, tira-se que

$$\mu_2 = \int_0^{14} t^2 E(t) dt = 32.24 \text{ min}^2.$$

e

$$N = \frac{\tau^2}{\mu_2 - \tau^2} = \frac{5.127^2}{32.241 - 5.127^2} = 4.42.$$

Dado que no MRC definimos o N como um valor inteiro (número de RCPA da série de reactores de igual volume), vamos arredondar por excesso o valor

de 4.42 para o inteiro mais próximo. Assim, tomando $N = 5$, vem

$$\mathcal{X}_{\text{MRC}} = 0.874.$$

É de realçar que os valores obtidos para \mathcal{X}_{MPD} e \mathcal{X}_{MRC} são iguais entre si (pelo menos se considerados até à terceira casa decimal) e diferem em apenas 0.8% do valor obtido para $\langle \mathcal{X} \rangle$. Ou seja, considerando as aproximações numéricas nos cálculos realizados, as conversões obtidas através dos diferentes modelos são essencialmente iguais. Este é um resultado esperado em virtude de a reacção química sob consideração ser de primeira ordem. Neste caso particular, o conhecimento da constante cinética e da DTR é condição suficiente para determinar a conversão.

(d) As Eqs. 4.3 e 4.4 (Tab. 4.1, p. 133) permitem-nos o cálculo da conversão considerando os casos ideais de escoamento pistão puro e de mistura perfeita, respectivamente. Tendo em conta que $k\tau = 2.564$, tem-se então

$$\mathcal{X}_{\text{RP}} = 1 - \exp(-k\tau) = 1 - \exp(-2.564) = 0.923$$

e

$$\mathcal{X}_{\text{RCPA}} = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{2.564}{1 + 2.564} = 0.719.$$

Como se indica na Fig. P4.3, estes são valores extremos entre os quais se

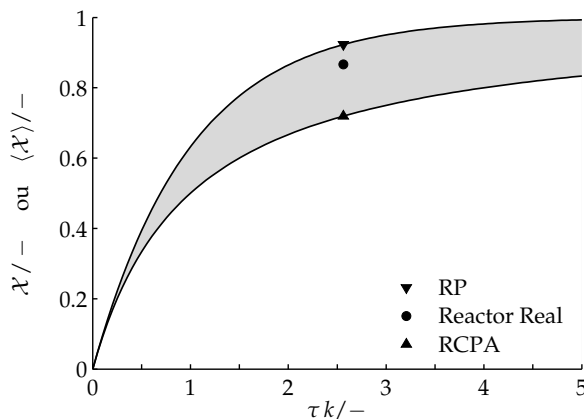


Figura P4.3

encontra o valor correspondente ao sistema real em apreço. Os pontos destacados na Fig. P4.3 (▲, ● e ▼) não são mais do que um caso particular ($k\tau = 2.564$) das curvas e da área sombreada da Fig. 4.2 (p. 134).

Problema 4.4

Considere que a reacção química de segunda ordem $2A \xrightarrow{k} B$, em que $k = 0.50 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, é para ser processada num reactor contínuo agitado mecanicamente em condições tais que $\tau = 10 \text{ min}$, sendo a concentração de reagente na alimentação $c_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Preveja a conversão à saída do sistema com base no modelo de segregação total. Repita o cálculo da conversão usando os modelos ideais RP e RCPA.

Solução. Como vimos na Secção 4.1, a substituição na Eq. 4.1 (p. 132) do termo correspondente à conversão num reactor descontínuo para uma reacção química de segunda ordem (Eq. 4.5, Tab. 4.1, p. 133),

$$\mathcal{X}_{\text{RDPA}} = \frac{k c_0 t}{1 + k c_0 t}$$

e do termo correspondente à DTR de um RCPA (Eq. 2.70, p. 31),

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

em que τ é o tempo de passagem no reactor, conduza a

$$\langle \mathcal{X} \rangle_{\text{RCPA}} = \int_0^{+\infty} \left[\left(\frac{k c_0 t}{1 + k c_0 t} \right) \frac{1}{\tau_M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \right] dt.$$

O integral que consta nesta equação não tem solução analítica, pelo que terá de ser determinado numericamente, ou, em alternativa, fazendo uso da função exponencial integral, por meio do qual a equação anterior se pode expressar como

$$\langle \mathcal{X} \rangle_{\text{RCPA}} = 1 - \frac{1}{k c_0 \tau} \exp\left(\frac{1}{k c_0 \tau}\right) \text{ei}\left(\frac{1}{k c_0 \tau}\right).$$

De acordo com os dados do problema, tem-se

$$\frac{1}{k c_0 \tau} = \frac{1}{0.50 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 1 \text{ mol L}^{-1} \times 10 \text{ min}} = \frac{1}{5} = 0.2.$$

Também (*vd.* p.ex. Levenspiel, 1998, p. 353 e referência incluída),

$$ei(0.2) = 1.222651,$$

pelo que

$$\langle \mathcal{X} \rangle_{\text{RCPA}} = 0.701.$$

Este valor encontra-se destacado no gráfico da Fig. P4.4 com o símbolo ●. A curva que contém esse ponto corresponde a todas as conversões possíveis, determinadas pelo modelo de segregação total para um RCPA que processa uma reacção de segunda ordem, na gama de $\tau k c_0$ indicada. Com efeito, o gráfico da Fig. P4.4 equivale a uma parte do gráfico da Fig. 4.4 (p. 142), em que a escala do eixo das abcissas é agora linear.

É igualmente fácil verificar que os pontos destacados pelos símbolos ▼ e ▲ no gráfico da Fig. P4.4 correspondem, respectivamente, à conversão num RP (Eq. 4.6, Tab. 4.1, p. 4.1)

$$\mathcal{X}_{\text{RP}} = \frac{k c_0 \tau}{1 + k c_0 \tau} = \frac{5}{1 + 5} = 0.833,$$

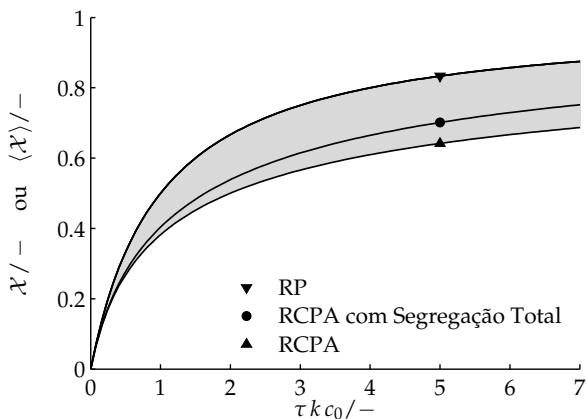


Figura P4.4

e à conversão num RCPA (Eq. 4.7, Tab. 4.1, p. 4.1)

$$\mathcal{X}_{\text{RCPA}} = 1 - \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k c_0 \tau}}{2k c_0 \tau} = 1 - \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \times 5}}{2 \times 5} = 0.642.$$

CAPÍTULO 5

Conclusão

O estudo do escoamento/mistura em sistemas contínuos, especialmente naqueles cuja finalidade é a promoção de reacções químicas, representa uma componente fundamental na análise de Processos Químicos. A teoria da DTR, pelo tratamento unificado que consente na caracterização do escoamento/mistura em sistemas contínuos, tem tido uma vasta aplicação nesse domínio. Foi justamente da teoria da DTR de que nos ocupámos no trabalho que aqui se conclui, ao longo do qual procurámos sistematizar alguns dos fundamentos desse tema.

O propósito de nos subtrairmos à veleidade de tratar o tema de forma exaustiva, levou-nos a começar por delimitar objectivos a respeito do conteúdo do trabalho de síntese que pensámos realizar. Isso significou explanar desde logo um conjunto de pressupostos que embora não desvirtuem, a nosso ver, o alcance desse trabalho, necessariamente o limitam, porquanto os aspectos focados não traduzem toda a esfera de aplicabilidade da teoria da DTR (que se estende à análise de sistemas heterogéneos, portanto com duas ou mais fases, sistemas cujas alimentações comportam reagentes não pré-misturados, sistemas que processam reacções de estequiometria múltipla, etc.).

Seguidamente, definimos diversas funções em volta das quais se organiza a estrutura matemática da teoria da DTR, como é o caso das funções densidade (ou de distribuição) de tempos de residência, de idades internas, de idades residuais e ainda a função intensidade. Atendemos às suas propriedades e, valendo-nos da evocação de alguns conceitos estatísticos que se lhes aplicam, estabelecemos a definição de tempo de residência médio e de distribuições normalizadas, e demonstrámos ainda como a transformada de Laplace da função densidade de tempos de residência pode ser interpretada como uma função geradora de momentos. Mostrámos como estabelecer relações entre as

funções que descrevem a DTR e analisámos a sua forma nos modelos ideais de escoamento com mistura perfeita (RCPA) e escoamento pistão puro (RP). Verificámos assim que um RCPA exhibe uma função densidade de tempos de residência exponencial e que num RP essa função é descrita pela função Delta, e divisámos nessa diferença padrões de escoamento/mistura radicalmente opostos.

Sendo a DTR uma característica de todos os sistemas contínuos reais, torna-se desejável dispor de meios adequados à sua medição. Este foi outro dos pontos focados. Descrevemos como é possível medir a DTR a partir de experiências simples com um *tracer*, dando relevo às perturbações em degrau e em impulso como estímulos a que normalmente se dá primazia nesse exercício. Sublinhámos ainda as vantagens desses estímulos, não só do ponto de vista matemático, porque se tira proveito do facto de existir uma relação directa entre a função degrau e a função Delta, como do ponto de vista prático, uma vez que as respostas normalizadas a um degrau e a um impulso correspondem, respectivamente, à função de distribuição e à função densidade de tempos de residência. Outro aspecto relevado é o que se prende com a utilidade dos estudos de DTR na identificação de anomalias como curto-circuitos, zonas estagnantes e zonas mortas, cuja possível presença em sistemas contínuos obsta o seu normal funcionamento.

A natureza idealizada dos conceitos de RP e de RCPA, e, por conseguinte, dos padrões de escoamento/mistura que lhes inerem, determina que a observância estrita desses limites nos esteja vedada no caso de sistemas reais. Nestes, o que de facto se pode esperar é a ocorrência, quer de condições mais ou menos próximas de um desses casos extremos, quer de alguma situação intermédia. Para quantificar de alguma forma o afastamento da idealidade é necessário dispor de modelos adequados. A análise resumida de alguns desses modelos, categorizados em dois grupos – modelos combinados e modelos dispersivos –, análise essa enquadrada na teoria da DTR, foi também outra componente de que nos ocupámos. No que toca aos modelos combinados, ilustrámos o potencial da sua conjugação com a teoria da DTR na descrição do escoamento/mistura em sistemas reais. Por outro lado, mostrámos como a inclusão de um termo de dispersão na equação do modelo de um RP permite representar a dispersão da DTR em determinados sistemas reais, de que o reactor tubular é caso paradigmático. No modelo pistão dispersivo, analisámos ainda algumas das implicações da escolha das condições fronteira na solução do problema, não sem sublinhar a delicadeza que deve presidir ao

tratamento da questão, nomeadamente quando o transporte de matéria por dispersão predomina sobre o transporte por convecção.

Ainda que a DTR faculte uma medida do padrão de escoamento/mistura num reactor químico, por si só ela não determina completamente o seu desempenho. Este foi o último tópico que explorámos. Para examinar a coexistência da mistura e reacção química no quadro da teoria da DTR, começámos por definir conceitos como macrofluido e microfluido, macromistura e micromistura, e temporalidade da mistura. Demonstrámos que no caso específico de reacções simples de primeira ordem a conversão é unicamente determinada pela DTR, e que, nessas circunstâncias, a distinção entre macrofluido e microfluido é insignificante. Verificámos que no caso de reacções simples mas com uma cinética não-linear, a DTR não consente a determinação inequívoca da conversão. Mas uma análise mais pormenorizada da micromistura e a identificação dos seus extremos – segregação total e misturabilidade máxima –, permitiu concluir que a DTR determina os limites possíveis para essa conversão.

Finalmente, cabe-nos dizer que o pendor didáctico que procurámos salvar guardar nesta monografia sobre a teoria da DTR, não nos impede de afirmar o desejo de que o interesse dos leitores pelo assunto se não venha a esgotar somente nesse plano. Espera-se pois que o nosso exercício sirva, também, para suscitar a curiosidade dos estudantes a quem é dirigido, de modo tendente a uma análise posterior mais profunda e pormenorizada sobre o tema, porventura para além dos limites impostos pelas premissas em que se alicerça o conteúdo deste documento.

(Página deixada propositadamente em branco)

Bibliografia

- Brenner, H. (1962). The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chem. Eng. Sci.*, 17:pp. 229–243.
- Buffham, B. A. and Kropholler, H. W. (1973). Tracer kinetics: some general properties, the mean residence time and applications to phase and chemical equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, 28:pp. 1081–1089.
- Chiang, D. and Chollete, A. (1970). Performance of tanks in series of non-ideal mixing. *Can. J. Chem. Eng.*, 48:p. 286.
- Chollete, A. and Cloutier, L. (1959). *Can. J. Chem. Eng.*, 37:p. 105.
- Crank, J. (1970). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford.
- Cussler, E. L. (1984). *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Danckwerts, P. V. (1953). Continuous flow systems: distribution of residence times. *Chem. Eng. Sci.*, 2:pp. 1–13.
- Danckwerts, P. V. (1958). The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 8:pp. 93–102.
- Dwight, H. B. (1961). *Tables of Integrals and Other Mathematical*. Macmillan, New York, 2nd edition.
- Fogler, H. S. (1998). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, New Jersey, 3rd edition.
- Froment, G. F. and Bischoff, K. B. (1979). *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley, New York.

- Gibilaro, L. G. (1977). Mean residence times in continuous flow systems. *Nature*, 270:pp. 47–48.
- Gibilaro, L. G. (1978). On the residence time distributions of systems with open boundaries. *Chem. Eng. Sci.*, 33:pp. 487–492.
- Guimarães, R. C. and Cabral, J. A. S. (1997). *Estatística*. McGraw-Hill, Lisboa.
- Haidari, A. H., Bakker, A., and Marshall, E. M. (2001). Design reactors via CFD. *Chem. Eng. Prog.*, 97(12):pp. 30–39.
- Himmelblau, D. M. and Bischoff, K. B. (1968). *Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems*. Wiley, New York.
- Jost, W. (1960). *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Academic Press, New York.
- Kattan, A. and Alder, R. J. (1972). A conceptual framework for mixing in continuous chemical reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 27:pp. 1013–1028.
- Kreft, A. and Zuber, A. (1978). On the physical meaning of the dispersion equation and its solution for different initial and boundary conditions. *Chem. Eng. Sci.*, 33:pp. 141–180.
- Levenspiel, O. (1998). *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York, 3rd edition.
- Levenspiel, O. (2002). Modeling in chemical engineering. *Chem. Eng. Sci.*, 57:pp. 4691–4696.
- Levenspiel, O. and Bischoff, K. B. (1963). Patterns of flow in chemical process vessels. *Adv. Chem. Eng.*, 4:pp. 95–198.
- Levenspiel, O. and Smith, W. K. (1957). Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. *Chem. Eng. Sci.*, 6:pp. 227–233.
- Michelsen, M. L. and Ostergaard, K. (1970). The use of residence time distribution data for estimation of parameters in the axial dispersion model. *Chem. Eng. Sci.*, 25:pp. 583–592.

- Montgomery, D. C. and Runger, G. C. (2003). *Applied Statistics and Probability for Engineers*. Wiley, New York, 3rd edition.
- Naor, P. and Shinnar, R. (1963). Representation and evaluation of residence time distributions. *I&EC Fund.*, 2:pp. 278–286.
- Nauman, E. B. (1981). Residence time distributions in systems governed by the dispersion equation. *Chem. Eng. Sci.*, 36:pp. 957–966.
- Nauman, E. B. (2002). *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. McGraw-Hill, New York.
- Nauman, E. B. (2004). Residence time distributions. In Paul, E. L., Atiemo-Oheng, V. A., and Kresta, S. M., editors, *Handbook Of Industrial Mixing - Science And Practice*. McGraw-Hill, New Jersey.
- Nauman, E. B. and Buffham, B. A. (1983). *Mixing in Continuous Flow Systems*. Wiley, New York.
- Otake, T. and Kunigita, E. (1958). *Kagaku Kogaku*, 22:p. 144. Citado por Westerterp *et al.* (1984).
- Pethö, A. (1968). Notes on the determination of the residence time distribution in continuous-flow systems. *Chem. Eng. Sci.*, 23:pp. 807–810.
- Raghuraman, J. and Ulbrecht, J. J. (1973). A model for residence time distributions in multistage systems with cross-flow between active and dead regions. *Chem. Eng. Sci.*, 28:pp. 585–591.
- Ranade, V. V. (2002). Computational flow modeling for chemical reactor engineering. In Stephanopoulos, G. and Perkins, J., editors, *Process Systems Engineering Series*, volume 5. Academic Press, London.
- Rodrigues, A. E. (1981). Theory of residence time distributions. In Rodrigues, A. E., Calo, J. M., and Sweed, N. H., editors, *Multiphase Chemical Reactors - Vol. 1 - Fundamentals*, pages 225–284. Sijthoff & Noordhoff International Publishers, Alphen aan den Rijn, The Netherlands. NATO Advanced Study Institutes Series - Series E: Applied Sciences-No. 51.

- Seinfeld, J. H. and Lapidus, L. (1974). *Mathematical Methods in Chemical Engineering: Process Modeling, Estimation and Identification*, volume 3. Prentice-Hall, New Jersey.
- van der Laan, E. T. (1958). Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluid flow. *Chem. Eng. Sci.*, 7:pp. 187–191.
- Weinstein, H. and Alder, R. J. (1967). Micromixing effects in continuous chemical reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 22:pp. 65–75.
- Wendt, J. F., Anderson, J. D., Degrez, G., Dick, E., and Grundmann, R. (1996). *Computational Fluid Dynamics: An Introduction*. Springer Verlag, New York, 2nd edition.
- Westerterp, K. R., van Swaaij, W. P. M., and Beenackers, A. A. C. M. (1984). *Chemical Reactor Design and Operation*. Wiley, Chichester.
- Zwietering, T. N. (1959). The degree of mixing in continuous flow systems. *Chem. Eng. Sci.*, 11:pp. 1–15.

(Página deixada propositadamente em branco)

Série

Ensino

•

Imprensa da Universidade de Coimbra

Coimbra University Press

2006

