

2 MODELAGEM

Neste item vamos estudar quais são os **conceitos básicos** envolvidos no processo da **modelagem matemática** de sistemas. Os modelos matemáticos são de grande importância para a ciência e a engenharia em geral, especialmente a partir do instante em que o computador digital veio simplificar significativamente a tarefa do cálculo numérico. Alternativas menos eficientes para se fazer a análise do comportamento de sistemas passam pelo uso do próprio **sistema real** para realizar testes - o que para os processos químicos é praticamente inviável - ou o uso de **modelos físicos**, do tipo das plantas piloto ou das unidades de bancada.

2.1 Modelo Matemático

Um modelo matemático é uma representação conceitual; uma idealização da situação real. Há, basicamente, três abordagens diferentes para a obtenção dos modelos matemáticos: a **fenomenológica**, baseada na aplicação de princípios fundamentais, a **empírica**, baseada em dados experimentais, e a **híbrida**, uma combinação ponderada das duas anteriores.

A modelagem fenomenológica se baseia em **princípios básicos de conservação** e em **relações constitutivas**. A sua construção é um **processo iterativo** de ajustes sucessivos, que segue as seguintes etapas:

- 1- Definição do **sistema a ser modelado**: uma coluna de destilação, a sua seção de esgotamento (abaixo do prato de alimentação), apenas um prato, um setor particular de um prato, etc.
- 2- Escolha das **variáveis dependentes fundamentais** que descrevem o sistema: massa, energia, quantidade de movimento. Estas variáveis não são diretamente mensuráveis.
- 3- Escolha das **variáveis de estado** que permitem medir as variáveis dependentes fundamentais: concentração, temperatura, velocidade.
- 4- Aplicação dos **princípios básicos de conservação** das variáveis fundamentais em uma determinada região do sistema - **volume de controle** (no volume de controle as variáveis dependentes fundamentais não podem mudar com a posição). Isto é, a seguinte igualdade tem que ser satisfeita:

$$\boxed{[X \text{ acumulado}] = [\text{entrada líquida de X}] + [\text{geração líquida de X}]}$$

- 5- Determinação das expressões matemáticas dos princípios básicos em termos das variáveis de estado, resultando em relações entre variáveis dependentes e independentes; as **equações básicas**.

6- Verificação de igualdade entre o número de equações básicas e o de variáveis dependentes; com a igualdade já se tem o **modelo**. Entretanto, se o número de equações for menor, deve-se verificar se todas as variáveis fundamentais foram consideradas; se o foram, introduzir **equações constitutivas**: leis como a de resfriamento de Newton [$q = h \cdot (T - T_r)$], da condução de calor de Fourier ($q = -k \cdot \frac{dT}{dy}$), da difusão de Fick ($j_A = -c \cdot D_{AB} \cdot \nabla x_A$), dos gases ideais ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$), relações cinéticas, etc.

Exemplo da necessidade de equações constitutivas:

Seja um tanque com uma vazão de entrada "F" constante:



Considerando constantes a área transversal "A" e a massa específica "ρ", o balanço da variável fundamental "massa" pode ser expresso como,

$$[\text{massa acumulada}] = [\text{entrada líquida de massa}]$$

Matematicamente

$$\rho \cdot A \cdot h(t + \Delta t) - \rho \cdot A \cdot h(t) = \rho \cdot F(t^*) \cdot (t + \Delta t - t)$$

com

$$t < t^* < t + \Delta t$$

Neste caso foi aplicado o Teorema do Valor Médio no cálculo da integral

$$\int_t^{t+\Delta t} F(\tau) d\tau = F(t^*) (t + \Delta t - t)$$

Observar que a variável fundamental está sendo medida pelo produto da massa específica e o volume, o que, neste caso, resulta somente na variável nível "h".

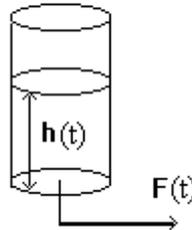
Cancelando densidade, levando a zero o intervalo de tempo e usando a definição de derivada:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{h(t + \Delta t) - h(t)}{\Delta t} = \frac{F(t)}{A}$$

$$\boxed{\frac{dh(t)}{dt} = \frac{F(t)}{A}}$$

Esta equação já representa o **modelo matemático**, pois se trata de **uma** equação e **uma** variável dependente, $h(t)$.

Para um tanque descarregando com vazão $F(t)$:



Nas mesmas condições anteriores o balanço de massa é:

$$\rho \cdot A \cdot h(t + \Delta t) - \rho \cdot A \cdot h(t) = -\rho \cdot F(t^*) \cdot (t + \Delta t - t)$$

$$\boxed{\frac{dh(t)}{dt} = -\frac{F(t)}{A}}$$

Trata-se de **uma** equação e de **duas** variáveis dependentes, "h" e "F" (*observar que a vazão de saída é função da diferença de pressão através do orifício de descarga*). É necessária mais uma equação.

Podemos utilizar o princípio de conservação da energia mecânica (equação de Bernoulli), obtendo a seguinte equação constitutiva:

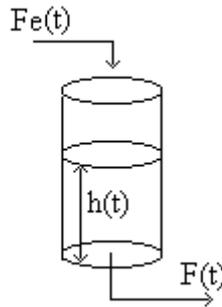
$$\boxed{F(t) = c \cdot \sqrt{h(t)}}$$

Esta é a equação que completa o **modelo**.

2.2 Alguns Modelos Típicos da Engenharia de Processos

Vamos estudar os modelos de um conjunto de sistemas que são característicos na área de engenharia de processos.

Tanque de nível



Um balanço global de massa fornece,

$$\rho(t + \Delta t) \cdot V(t + \Delta t) - \rho(t) \cdot V(t) = \rho(t^*) \cdot Fe(t^*) \cdot \Delta t - \rho(t^*) \cdot F(t^*) \cdot \Delta t$$

que, uma vez aplicado o conceito de derivada, leva a:

$$\frac{d[\rho(t) \cdot V(t)]}{dt} = \rho(t) \cdot Fe(t) - \rho(t) \cdot F(t)$$

Se a massa específica do fluido " ρ " e a área transversal do tanque " A " podem ser consideradas constantes, a equação anterior se reduz a

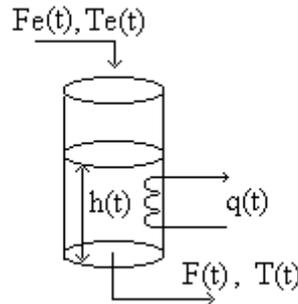
$$A \frac{dh(t)}{dt} = Fe(t) - F(t)$$

onde, fazendo $F(t) = c\sqrt{h(t)}$, vem

$$\boxed{A \frac{dh(t)}{dt} + c\sqrt{h(t)} = Fe(t)}$$

O modelo é formado por uma **equação diferencial ordinária de primeira ordem, não linear, com coeficientes constantes**; definindo $Fe(t)$ e uma **condição inicial**, $h(t_0)$, o sistema está totalmente especificado.

Tanque de aquecimento



Agora foi incorporada mais uma variável dependente fundamental, a “energia”. Assim é necessário estabelecer o balanço de massa e também o de energia.

O balanço de massa fornece:

$$\boxed{A \frac{dh(t)}{dt} + c\sqrt{h(t)} = F_e(t)}$$

A energia total, em geral, pode ser considerada formada pelas energias interna, cinética e potencial:

$$E(t) = U(t) + K(t) + P(t)$$

Desprezando pequenas variações de energias cinética e potencial (em geral as suas contribuições em sistemas químicos são, no mínimo, duas ordens de grandeza menores que a energia interna), e considerando que para líquidos $U(t) \cong H(t)^{(*)}$, um balanço global de energia fornece:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \rho_e(t) \cdot F_e(t) \cdot h_e(t) - \rho(t) \cdot F(t) \cdot h_s(t) + U(t) \cdot At \cdot [T_q(t) - T(t)]$$

Porém, a entalpia total "H" e as entalpias específicas de entrada "h_e" e de saída "h_s", são expressas pelas seguintes equações:

$$H(t) = \rho(t) \cdot A(t) \cdot h(t) \cdot c_p \cdot [T(t) - T_{ref}(t)]$$

$$h_e(t) = c_p \cdot [T_e(t) - T_{ref}(t)]$$

$$h_s(t) = c_p \cdot [T(t) - T_{ref}(t)]$$

Considerando que "A", "ρ" e "c_p" são constantes, é obtida a equação

$$A \frac{d[h(T - T_{ref})]}{dt} = F_e(T_e - T_{ref}) - F(T - T_{ref}) + \frac{U \cdot At}{\rho \cdot c_p} (T_q - T)$$

onde a variável independente “t” foi deixada implícita.

Desenvolvendo a derivada do produto de funções no lado esquerdo da equação

$$A \cdot h \cdot \frac{d(T - T_{\text{ref}})}{dt} = -A(T - T_{\text{ref}}) \frac{dh}{dt} + F_e(T_e - T_{\text{ref}}) - F(T - T_{\text{ref}}) + \frac{U \cdot At}{\rho \cdot c_p} (T_q - T)$$

Substituindo pelo balanço de massa na forma:

$$A \frac{dh}{dt} = F_e - F$$

resulta

$$A \cdot h \cdot \frac{d(T - T_{\text{ref}})}{dt} = -(T - T_{\text{ref}}) (F_e - F) + F_e (T_e - T_{\text{ref}}) - F (T - T_{\text{ref}}) + \frac{U \cdot At}{\rho \cdot c_p} (T_q - T)$$

Simplificando termos e explicitando o argumento "t":

$$A \cdot h(t) \frac{dT(t)}{dt} + \left(F_e(t) + \frac{U \cdot At}{\rho \cdot c_p} \right) \cdot T(t) = F_e(t) \cdot T_e(t) + \left(\frac{U \cdot At}{\rho \cdot c_p} \right) \cdot T_q(t)$$

O modelo é formado por **duas equações diferenciais ordinárias, de primeira ordem, não lineares e acopladas**, no sentido de que a solução da segunda depende de informações fornecidas pela solução da primeira. As variáveis de estado são h(t) e T(t).

(*) O vínculo entre entalpia e energia interna é dado por:

$$H = U + p \cdot V$$

O balanço de energia deveria ter mostrado também a energia, na forma de trabalho, necessária para introduzir e retirar o fluido do tanque. Isto é

$$\frac{dU}{dt} = F_e \cdot \rho \cdot u_e - F \cdot \rho \cdot u + Q + F_e \cdot p_e - F \cdot p = F_e \cdot \rho \cdot \left(u_e + \frac{p_e}{\rho} \right) - F \cdot \rho \cdot \left(u + \frac{p}{\rho} \right) + Q$$

Substituindo pela entalpia

$$\frac{dH}{dt} - \frac{dpV}{dt} = F_e \cdot \rho \cdot h_e - F \cdot \rho \cdot h + Q$$

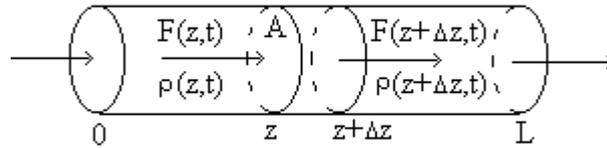
Entretanto

$$\frac{dpV}{dt} = V \frac{dp}{dt} + p \frac{dV}{dt}$$

Se o volume é constante e a mudança média depressão é desprezível (uma consideração razoável no caso dos líquidos),

$$\frac{dH}{dt} = F_e \cdot \rho \cdot h_e - F \cdot \rho \cdot h + Q$$

Escoamento isotérmico em um tubo



Neste caso as variáveis e as propriedades mudam não só com o tempo, mas também com a posição espacial. Para equacionar o balanço de massa global deve-se levar em consideração a variação com a posição espacial; a variável fundamental só pode ser considerada invariante num elemento diferencial de volume.

Considerando se um perfil de velocidades plano

$$A \cdot \Delta z \cdot [\rho(z^*, t + \Delta t) - \rho(z^*, t)] = F(z, t^*) \cdot \rho(z, t^*) \cdot \Delta t - F(z + \Delta z, t^*) \cdot \rho(z + \Delta z, t^*) \cdot \Delta t$$

com

$$z < z^* < z + \Delta z \quad \text{e} \quad t < t^* < t + \Delta t$$

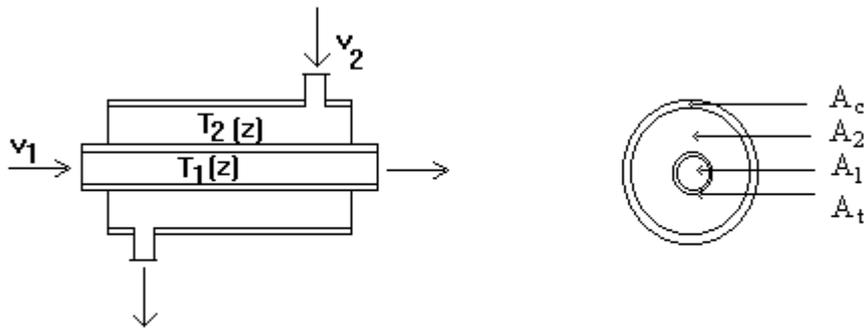
Considerada a relação entre vazão e velocidade do fluído, $F = v \cdot A$, para uma área transversal "A" constante, e usando a definição de derivada,

$$\lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta z \rightarrow 0}} \frac{[\rho(z^*, t + \Delta t) - \rho(z^*, t)]}{\Delta t} = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta z \rightarrow 0}} \frac{[v(z, t^*) \cdot \rho(z^*, t) - v(z + \Delta z, t^*) \cdot \rho(z + \Delta z, t^*)]}{\Delta z}$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [v(z, t) \cdot \rho(z, t)]}{\partial z}}$$

Uma **equação diferencial parcial**, nas variáveis independentes "t" e "z", que requer uma **condição inicial** e uma **condição de contorno** para poder obter sua solução

Trocador de calor em contracorrente



Neste sistema com variação espacial aparece a variável fundamental "energia".

Para elaborar um modelo apropriado devem ser estabelecidas **considerações simplificadoras** que facilitem a construção. No caso do trocador podem ser:

- fluxo empistonado

- gradiente máximo; apenas a direção espacial com máxima variação é considerada.

- propriedades constantes; pelo balanço de massa, como $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial (v \cdot \rho)}{\partial z}$ então, se

$$\rho(z, t) = \text{cte} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow -\frac{\partial (v \cdot \rho)}{\partial z} = -\rho \cdot \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \Rightarrow v = \text{cte.}$$

- a condução axial do calor nas paredes metálicas é desprezível

- o isolamento térmico é perfeito

O balanço de energia do fluido 1 (num elemento de volume Δz) é da forma

$$A_1 \cdot \Delta z \cdot \rho_1 \cdot c_{p1} \cdot [T_1(z^*, t + \Delta t) - T_1(z^*, t)] = A_1 \cdot v_1 \cdot \rho_1 \cdot c_{p1} \cdot [T_1(z, t^*) - T_1(z + \Delta z, t^*)] \cdot \Delta t + h_1 \cdot a_1 \cdot \Delta z \cdot (T_t - T_1) \cdot \Delta t$$

Dividindo por " $\Delta z \cdot \Delta t$ ", levando ao limite e usando a definição de derivada parcial:

$$A_1 \cdot \rho_1 \cdot c_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = -A_1 \cdot v_1 \cdot \rho_1 \cdot c_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial z} + h_1 \cdot a_1 \cdot (T_t - T_1)$$

Através de um processo semelhante é obtido o resto do modelo

$$A_t \cdot \rho_t \cdot c_t \cdot \frac{\partial T_t}{\partial t} = h_1 \cdot a_1 \cdot (T_1 - T_t) + h_2 \cdot a_2 \cdot (T_2 - T_t)$$

$$A_2 \cdot \rho_2 \cdot c_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = + A_2 \cdot v_2 \cdot \rho_2 \cdot c_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial z} + h_2 \cdot a_2 \cdot (T_1 - T_2) + h_c \cdot a_c \cdot (T_c - T_2)$$

$$A_c \cdot \rho_c \cdot c_c \cdot \frac{\partial T_c}{\partial t} = h_c \cdot a_c \cdot (T_2 - T_c)$$

Nestas equações "A" representa área transversal do tubo, "a" representa perímetro do tubo e "h" representa coeficiente de transferência de calor (*observar que já usamos a letra "h" para indicar 3 variáveis diferentes!*).

Trata-se de um **sistema de equações diferenciais parciais e ordinárias**.

Considerando desprezíveis as capacidades térmicas dos metais, os balanços térmicos de tubo e carcaça são **quase-estacionários**; assim:

$$T_1(t) = \frac{h_1 \cdot a_1}{h_1 \cdot a_1 + h_2 \cdot a_2} \cdot T_1(t) + \frac{h_2 \cdot a_2}{h_1 \cdot a_1 + h_2 \cdot a_2} \cdot T_2(t)$$

$$T_c(t) = T_2(t)$$

O modelo simplificado pode ser escrito

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} + U_1 \cdot a_1 \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = +v_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} + U_2 \cdot a_2 \cdot (T_1 - T_2)$$

onde

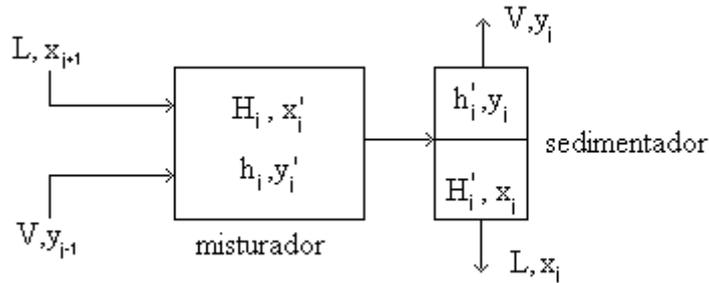
$$U_i = \frac{1}{A_i \cdot \rho_i \cdot c_{p_i} \cdot a_i} \cdot \left[\frac{1}{\frac{1}{h_1 \cdot a_1} + \frac{1}{h_2 \cdot a_2}} \right] \quad i = 1,2$$

Operações em estágios contracorrente

Alguns exemplos deste tipo de operação são: extração líquido-líquido; absorção de gases; destilação (retificação e esgotamento).

Duas fases não miscíveis, contendo algum componente que pode se trocado entre elas, são colocadas em contato íntimo, usualmente pela dispersão de uma das fases na outra, na forma de gotas ou bolhas. A diferença de concentrações é a força impulsora para a transferência do componente de uma fase para outra. A operação em contracorrente mantém a máxima força impulsora entre as fases.

Extração



Nesta figura usa-se a seguinte nomenclatura:

L, V: vazões molares dos líquidos pesado e leve, respectivamente.

H_j, h_j, H'_j, h'_j : retenções molares nas fases pesada e leve, no misturador e sedimentador, respectivamente.

x_j, y_j, x'_j, y'_j : frações molares nas fases pesada e leve do componente a separar, no sedimentador e misturador, respectivamente.

As considerações simplificadoras são:

- retenções (*holdups*) constantes; não requer balanço global de massa.
- mistura perfeita nas duas fases nos dois equipamentos.
- estágio em equilíbrio $y'_j = y_j^* = m(x'_j)$; a relação de equilíbrio é válida durante o transiente.
- efeitos térmicos desprezíveis.

O balanço de massa do componente no misturador fornece a seguinte equação:

$$\frac{d}{dt} (H_j x'_j + h_j y'_j) = L (x_{j+1} - x'_j) + V (y_{j-1} - y'_j)$$

Usando a relação de equilíbrio

$$H_j \frac{d}{dt} \left[x'_j + \frac{h_j}{H_j} m(x'_j) \right] = L \cdot x_{j+1} - [L \cdot x'_j + V \cdot m(x'_j)] + V \cdot y_{j-1}$$

Os balanços de massa do componente nas fases do sedimentador fornecem:

$$\frac{d}{dt}(H'_j \cdot x_j) = L(x'_j - x_j)$$

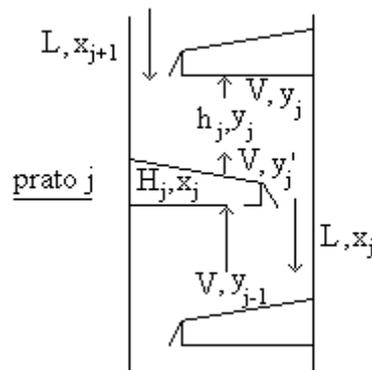
$$\frac{d}{dt}(h'_j \cdot y_j) = V[m(x'_j) - y_j]$$

O modelo resultante está formado por 3 equações diferenciais ordinárias acopladas, para cada estágio.

Quando a massa retida no sedimentador pode ser considerada desprezível frente à do misturador, os balanços no primeiro são **quase-estacionários**, assim $x'_j = x_j$ e $y'_j = y_j$; então

$$H_j \frac{d}{dt} \left[x_j + \frac{h_j}{H_j} m(x_j) \right] = L \cdot x_{j+1} - [L \cdot x_j + V \cdot m(x_j)] + V \cdot m(x_{j-1})$$

Destilação



As considerações simplificadoras são:

- a retenção de vapor, na forma de bolhas na fase líquida, e a de líquido, na forma de pequenas gotas na fase vapor, são desprezíveis; as não desprezíveis são constantes.

- a mistura é perfeita nas duas fases.

- o estágio está em equilíbrio: $y'_j = y^*_j = m(x_j)$

O balanço de massa do componente na fase líquida fornece:

$$\frac{d(H_j \cdot x_j)}{dt} = L \cdot (x_{j+1} - x_j) + V \cdot (y_{j-1} - y'_j)$$

O balanço de massa do componente na fase vapor fornece:

$$\frac{d(h_j \cdot y_j)}{dt} = V \cdot (y'_j - y_j)$$

Combinando

$$H_j \cdot \frac{d}{dt} \left(x_j + \frac{h_j}{H_j} \cdot y_j \right) = L \cdot x_{j+1} - (L \cdot x_j + V \cdot y_j) + V \cdot y_{j-1}$$

Considerando estado **quase-estacionário** para o vapor, $y_j = y'_j$, e usando a relação de equilíbrio:

$$H_j \cdot \frac{d}{dt} \left[x_j + \frac{h_j}{H_j} \cdot m(x_j) \right] = L \cdot x_{j+1} - [L \cdot x_j + V \cdot m(x_j)] + V \cdot m(x_{j-1})$$

Estas equações são válidas nas seções de retificação e esgotamento se não houver alimentações ou retiradas. Além dos pratos com alimentação e retirada, o modelo se completa com equações para condensador e refeedor.

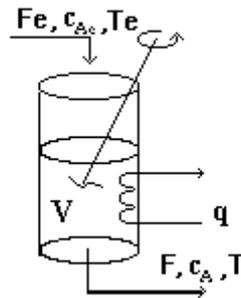
É importante observar que **as equações que descrevem o comportamento dinâmico dos pratos são as mesmas que as que descrevem os estágios no extrator**. Este fato não é isolado, existindo muitos exemplos de modelos iguais de sistemas fisicamente diferentes.

Ainda poderíamos desprezar h_j / H_j :

$$H_j \cdot \frac{dx_j}{dt} = L \cdot x_{j+1} - [L \cdot x_j + V \cdot m(x_j)] + V \cdot m(x_{j-1})$$

Variando o índice j , estas equações representam **equações diferenciais de diferenças**.

Reator tanque agitado contínuo (CSTR)



Reação irreversível exotérmica



Pelo balanço de massa global

$$\frac{d(\rho \cdot v)}{dt} = \rho_e \cdot F_e - \rho \cdot F$$

Considerando densidade constante $\rho_e = \rho = \text{cte}$, e área transversal $A = \text{cte}$:

$$\boxed{\frac{dh}{dt} = \frac{1}{A} F_e - \frac{1}{A} F}$$

O balanço de massa do componente A fornece

$$\frac{d(c_A \cdot V)}{dt} = F_e \cdot c_{Ae} - F \cdot c_A - V \cdot r$$

$$c_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dc_A}{dt} = F_e \cdot c_{Ae} - F \cdot c_A - V \cdot r$$

Como $V = A \cdot h$

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{A \cdot h} \left[F_e \cdot c_{Ae} - F \cdot c_A - V \cdot r - c_A \cdot A \cdot \frac{dh}{dt} \right] = \frac{1}{A \cdot h} \left[F_e \cdot c_{Ae} - F \cdot c_A - V \cdot r - c_A \cdot F_e + c_A \cdot F \right]$$

$$\boxed{\frac{dc_A}{dt} = \frac{F_e}{A \cdot h} (c_{Ae} - c_A) - r}$$

Finalmente usando o balanço de energia, desprezando pequenas variações de energia cinética e potencial e considerando que para líquidos $U \cong H$, vem:

$$\frac{dH}{dt} = \rho_e \cdot F_e \cdot h_e(T_e) - \rho \cdot F \cdot h(T) - q$$

onde:

H: entalpia total da massa reacional

$h(T)$: entalpia específica, função da temperatura.

Por um lado:

$$H = H(T, n_A, n_B)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_A} \frac{dn_A}{dt} + \frac{\partial H}{\partial n_B} \frac{dn_B}{dt}$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \rho V c_p$$

$$\frac{\partial H}{\partial n} = \tilde{H}(T) \quad \text{é a entalpia molar parcial.}$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d}{dt} (V \cdot c_A) = F_e c_{Ae} - F \cdot c_A - V \cdot r$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -F \cdot c_B + V \cdot r$$

então:

$$\frac{dH}{dt} = \rho \cdot V \cdot c_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A (F_e \cdot c_{Ae} - F \cdot c_A - V \cdot r) + \tilde{H}_B (-F \cdot c_B + V \cdot r)$$

Por outro lado

$$\frac{\partial h_e}{\partial T} = c_{pe} \Rightarrow h_e(T_e) = h_e(T) + c_{pe}(T_e - T)$$

assim,

$$\rho_e \cdot F_e \cdot h_e(T_e) = F_e \cdot [\rho_e \cdot h_e(T_e)] = F_e [\rho_e h_e(T) + \rho_e \cdot c_{pe} \cdot (T_e - T)] = F_e [c_{Ae} \cdot \tilde{H}_A(T) + \rho_e \cdot c_{pe} \cdot (T_e - T)]$$

também

$$\rho \cdot F \cdot h(T) = F [\rho \cdot h(T)] = F [c_A \cdot \tilde{H}_A(T) + c_B \cdot \tilde{H}_B(T)]$$

Substituindo estes termos no balanço de energia global e simplificando termos, vem:

$$\rho \cdot V \cdot c_p \frac{dT}{dt} = \rho_e \cdot c_{pe} \cdot F_e \cdot (T_e - T) + (\tilde{H}_A - \tilde{H}_B) r \cdot V - q$$

Para $\rho_e = \rho$, $c_{pe} = c_p$ e $\tilde{H}_A - \tilde{H}_B = -\Delta H_r$ vem

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{F_c(t)}{A \cdot h(t)} [T_c(t) - T(t)] + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho \cdot c_p} \cdot r(t) - \frac{q(t)}{\rho \cdot c_p \cdot A \cdot h(t)}$$

F(t), r(t) e q(t) vem dadas por equações constitutivas, por exemplo:

$$F(t) = c \sqrt{h(t)}$$

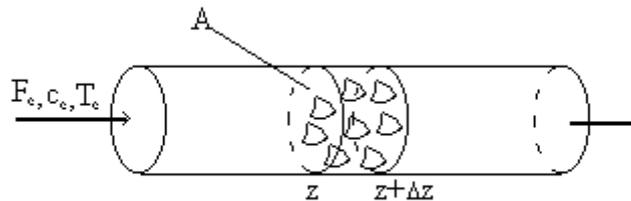
$$r(t) = k_o^{-E/RT(t)} c_A(t) \quad \text{para reação de primeira ordem}$$

$$q(t) = U \cdot A_t [T(t) - T_q(t)] \quad \text{Lei do resfriamento de Newton}$$

A descrição destas três variáveis é muito específica do caso considerado.

O modelo está formado por um sistema de **equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, não lineares, acopladas.**

Reator tubular de leito fixo



Considerando somente gradientes na direção axial, para um fluido incompressível, a $v(z)$ é constante, o balanço de massa de um componente determina:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} - r(c, t)$$

O balanço de energia depende do local onde acontece a reação

1 - Reação na fase fluída

No fluido

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{h \cdot a_t}{A \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot c_p} (T_s - T) + \frac{(-\Delta H)}{\rho \cdot c_p} r(c, T)$$

No sólido

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{h \cdot a_t}{A \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot c_s} (T - T_s)$$

2 - Reação na fase sólida

No fluido

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{h \cdot a_t}{A \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot c_p} (T_s - T)$$

No sólido

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{h \cdot a_t}{A(1 - \varepsilon)\rho_s \cdot c_s} (T - T_s) + \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{(-\Delta H)}{\rho_s \cdot c_s} r(c, T_s)$$

Trata-se de um sistema de **equações diferenciais parciais, não lineares e acopladas**.

São necessárias 3 condições iniciais e 2 de contorno

$$\varepsilon = \frac{\text{volume de vazio}}{\text{volume total}}$$

$r(c, T)$: a taxa de reação representa os diferentes fenômenos envolvidos

- transporte de reagentes
- difusão nos poros
- adsorção/dessorção
- reação
- transporte de produtos

2.3 Tipos de Modelos

Segundo a natureza do processo descrito

| | |
|--|--|
| Determinísticos | Estocásticos |
| As variáveis e os parâmetros têm valores definidos. | Só são conhecidas as probabilidades de parâmetros e variáveis terem certos valores. |
| Lineares | Não Lineares |
| Satisfazem o princípio da superposição Se $y = f(u)$, então $f(a.u_1 + b.u_2) = a.f(u_1) + b.f(u_2) = a.y_1 + b.y_2$ | Ao contrário dos modelos lineares, o princípio da superposição não é satisfeito. |
| Estacionários | Dinâmicos |
| Não há variação com o tempo. | Há variação com o tempo. |
| Invariantes no Tempo | Variantes no Tempo |
| Os parâmetros não mudam com o tempo. | Os parâmetros mudam com o tempo. |
| Macroscópicos | Microscópicos |
| Não há variação no espaço; também chamados de sistemas concentrados . | Há variação no espaço; sistemas distribuídos ; gradiente máximo é um subtipo. |

Segundo a natureza das equações envolvidas (tempo contínuo)

Algébricas: macroscópicos no estado estacionário.

Diferencias Ordinárias: macroscópicos dinâmicos ou microscópicos gradiente máximo no estado estacionário.

Diferenciais Parciais: microscópicos no estado estacionário (para gradientes em mais de uma direção) ou dinâmicos.

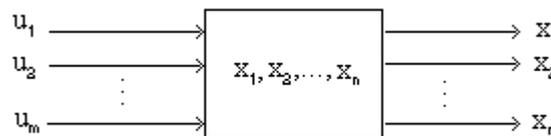
de Diferenças: com variação discreta numa única direção espacial, no estado estacionário (operações em estágios no estado estacionário).

Diferenciais de Diferenças: dinâmicos com variação discreta numa única direção espacial (operações em estágio).

2.4 Formas gerais dos modelos matemáticos obtidos pelo processo de modelagem

Não levando em conta a estocasticidade dos valores envolvidos, os modelos apresentados para descrever o comportamento dinâmico dos processos e das operações mais comuns são: determinísticos, não lineares, variantes no tempo, dinâmicos, **macroscópicos** ou **microscópicos**.

Modelos macroscópicos



$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, \dots, x_n, u_1, \dots, u_m)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = f_2(x_1, \dots, x_n, u_1, \dots, u_m)$$

...

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(x_1, \dots, x_n, u_1, \dots, u_m)$$

De forma compacta, usando notação matricial, estas equações podem ser escritas

$$\frac{d\underline{x}}{dt} = \dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u})$$

onde

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad \underline{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_m \end{bmatrix} \quad \underline{f} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix}$$

Exemplo: **CSTR**

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{1}{A} \cdot F_e(t) - \frac{1}{A} \cdot c \cdot \sqrt{h(t)}$$

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{F_e(t)}{A \cdot h(t)} [c_{Ae}(t) - c_A(t)] - k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T(t)}} \cdot c_A(t)$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{F_e(t)}{A \cdot h(t)} [T_e(t) - T(t)] + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho \cdot c_p} \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T(t)}} \cdot c_A(t) - \frac{U(t) \cdot A_t \cdot [T(t) - T_q(t)]}{\rho \cdot c_p \cdot A \cdot h(t)}$$

Segundo a nomenclatura usada em termos gerais teríamos, por exemplo,

$$x_1(t) = h(t); \quad x_2(t) = c_A(t); \quad x_3(t) = T(t)$$

$$u_1(t) = F_e(t); \quad u_2(t) = c_{Ae}(t); \quad u_3(t) = T_e(t) \quad u_4(t) = U(t) \quad u_5(t) = T_q(t)$$

--X--

No caso linear

$$\frac{dx_1}{dt} = a_{11} x_1 + \dots + a_{1n} x_n + b_{11} u_1 + \dots + b_{1m} u_m$$

$$\frac{dx_2}{dt} = a_{21} x_1 + \dots + a_{2n} x_n + b_{21} u_1 + \dots + b_{2m} u_m$$

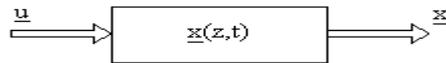
...

$$\frac{dx_n}{dt} = a_{n1} x_1 + \dots + a_{nn} x_n + b_{n1} u_1 + \dots + b_{nm} u_m$$

$$\dot{\underline{x}} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{x} + \underline{\underline{B}} \cdot \underline{u} \quad \text{ou} \quad \frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{x} + \underline{\underline{B}} \cdot \underline{u}$$

$$\underline{\underline{A}} = [a_{ij}] \quad \underline{\underline{B}} = [b_{ij}]$$

Modelos microscópicos



Em termos de processos de Engenharia Química é suficiente uma representação da forma,

$$\frac{\partial \underline{x}}{\partial t} = \underline{f} \left(\frac{\partial^2 \underline{x}}{\partial z^2}, \frac{\partial \underline{x}}{\partial z}, \underline{x}, \underline{u} \right)$$

pois, em muitos casos, é possível considerar uma situação de gradiente máximo e uma variação espacial máxima de segunda ordem, como a que acontece no caso dos processos difusivos.

Exemplo: **reator tubular**

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial t} = -v(t) \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} - r [c(z,t), T(z,t)]$$

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -v(t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} + \frac{h \cdot a_t}{A \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot c_p} [T_s(z,t) - T(z,t)] + \frac{(-\Delta H)}{\rho \cdot c_p} r [c(z,t), T(z,t)]$$

$$\frac{\partial T_s(z,t)}{\partial t} = \frac{h \cdot a_t}{A \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot c_s} [T(z,t) - T_s(z,t)]$$

--x--

No caso linear

$$\frac{\partial \underline{x}}{\partial t} = \underline{D} \frac{\partial^2 \underline{x}}{\partial z^2} - \underline{V} \frac{\partial \underline{x}}{\partial z} - \underline{L} \underline{x} + \underline{B} \underline{u}$$

2.5 As simplificações

Para utilizar ferramentas matemáticas completas na solução dos modelos de sistemas que queremos analisar, devemos transformar estes modelos em **invariantes no tempo, sistemas concentrados e lineares**.

Modelos que variam com o tempo (coeficientes variáveis)

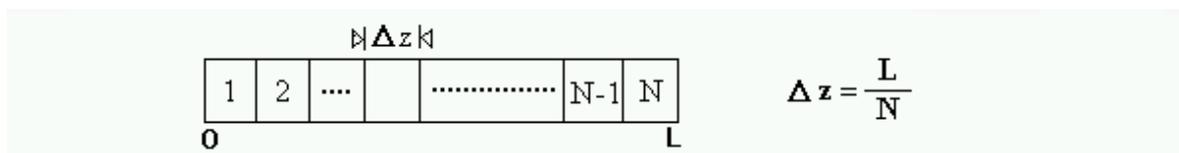
Em geral todos os sistemas se alteram com o tempo. Desta forma os modelos que representam esses sistemas devem ter uma estrutura que se altera com o tempo, o que se reflete em parâmetros variando com o tempo.

Como a matemática que queremos usar se aplica a modelos invariantes no tempo, utilizamos um intervalo de validade do modelo **suficientemente pequeno** para considerarmos que não há variações temporais nos parâmetros dos modelos analisados. Se o intervalo dentro do qual queremos fazer a nossa análise for maior que o necessário para garantir uma estrutura constante no tempo, devemos utilizar vários modelos com estruturas diferentes para cada sub-intervalo (onde a constância é considerada).

Modelos microscópicos (sistemas distribuídos)

Os modelos em sistemas distribuídos são aproximados por sistemas de equações diferenciais ordinárias.

Exemplo:
$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial \rho(z, t)}{\partial z}$$



A derivada na direção axial é aproximada levando em conta a sua definição:

$$\frac{df(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

diferença descendente $\frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x}$

diferença ascendente $\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$

diferença central $\frac{f(x + \frac{1}{2} \Delta x) - f(x - \frac{1}{2} \Delta x)}{\Delta x}$

No exemplo, para a diferença descendente:

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\rho(z, t) - \rho(z - \Delta z, t)}{\Delta z} \simeq \frac{\rho(z, t) - \rho(z - \Delta z, t)}{\Delta z} \equiv \frac{\rho_i(t) - \rho_{i-1}(t)}{\Delta z} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Aplicando esta aproximação,

$$\frac{d\rho_1}{dt} = -\frac{v}{\Delta z} \cdot (\rho_1 - \rho_0)$$

...

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\frac{v}{\Delta z} \cdot (\rho_i - \rho_{i-1})$$

...

$$\frac{d\rho_N}{dt} = -\frac{v}{\Delta z} \cdot (\rho_N - \rho_{N-1})$$

$$\text{com } \Delta z = \frac{L}{N}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{d\rho_1}{dt} \\ \frac{d\rho_2}{dt} \\ \vdots \\ \frac{d\rho_N}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{N}{L}v & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \frac{N}{L}v & -\frac{N}{L}v & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{N}{L}v & -\frac{N}{L}v \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \vdots \\ \rho_N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{N}{L}v \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \cdot \rho_0$$

Modelos não lineares

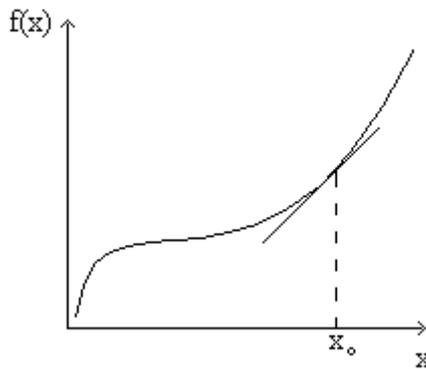
Os modelos não lineares são simplificados linearizando seus termos não lineares.

Equações diferenciais ordinárias

Uma variável dependente

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x)$$

Os termos não lineares são aproximados pelos dois primeiros termos de sua expansão em série de Taylor em torno de um valor nominal.



$$f(x) = f(x_0) + \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \left. \frac{df^2(x)}{dx^2} \right|_{x=x_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} + \dots \cong f(x_0) + \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0)$$

$$\frac{dx(t)}{dt} \cong f(x_0) + \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0)$$

A validade da aproximação depende de:

- objetivos do modelo (quanto de erro é aceito)
- forma da não linearidade

Variáveis desvio

Em geral a linearização é feita em torno do estado estacionário (quando houver)

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x) \Rightarrow f(\bar{x}) = 0$$

Linearizando

$$\frac{dx}{dt} = f(\bar{x}) + \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=\bar{x}} (x - \bar{x})$$

como $\bar{x} = \text{cte}$, $\frac{d\bar{x}}{dt} = 0$, então

$$\frac{d(x - \bar{x})}{dt} = \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=\bar{x}} (x - \bar{x})$$

Definindo $\Delta x = x - \bar{x}$, chamada **variável desvio**

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \left(\frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=\bar{x}} \right) \Delta x$$

Quando o sistema modelado está no estado estacionário as variáveis desvio são **nulas**.

Em muitos casos a análise do comportamento dinâmico se faz a partir do estado estacionário, o que implica em **condições iniciais nulas**.

Várias variáveis dependentes

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= f_1(x_1, x_2, u) \\ \frac{dx_2}{dt} &= f_2(x_1, x_2, u) \end{aligned} \right\} \frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{f}(\underline{x}, u)$$

$$\frac{dx_1}{dt} \cong f_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{u}) + \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{ee} (x_1 - \bar{x}_1) + \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{ee} (x_2 - \bar{x}_2) + \left. \frac{\partial f_1}{\partial u} \right|_{ee} (u - \bar{u})$$

$$\frac{dx_2}{dt} \cong f_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{u}) + \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{ee} (x_1 - \bar{x}_1) + \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{ee} (x_2 - \bar{x}_2) + \left. \frac{\partial f_2}{\partial u} \right|_{ee} (u - \bar{u})$$

Em termos de variáveis desvio:

$$\frac{d\Delta x_1}{dt} = \left[\left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{ee} \right] \Delta x_1 + \left[\left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{ee} \right] \Delta x_2 + \left[\left. \frac{\partial f_1}{\partial u} \right|_{ee} \right] \Delta u$$

$$\frac{d\Delta x_2}{dt} = \left[\left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{ee} \right] \Delta x_1 + \left[\left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{ee} \right] \Delta x_2 + \left[\left. \frac{\partial f_2}{\partial u} \right|_{ee} \right] \Delta u$$

$$\frac{d\Delta \underline{x}}{dt} = \left[\left. \frac{\partial \underline{f}}{\partial \underline{x}} \right|_{ee} \right] \Delta \underline{x} + \left[\left. \frac{\partial \underline{f}}{\partial u} \right|_{ee} \right] \Delta u$$

$$\frac{d\Delta \underline{x}}{dt} = \underline{\underline{A}} \Delta \underline{x} + \underline{\underline{b}} \Delta u \quad \text{ou} \quad \Delta \dot{\underline{x}} = \underline{\underline{A}} \cdot \Delta \underline{x} + \underline{\underline{b}} \cdot \Delta u$$

A matriz $\underline{\underline{A}}$ é a matriz Jacobiana do vetor \underline{f} ,

$$\underline{\underline{A}} = \frac{\partial \underline{\underline{f}}}{\partial \underline{\underline{x}}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \end{bmatrix}$$

Equações diferenciais parciais

$$\frac{\partial \underline{\underline{x}}}{\partial t} = \underline{\underline{f}} \left(\frac{\partial^2 \underline{\underline{x}}}{\partial z^2}, \frac{\partial \underline{\underline{x}}}{\partial z}, \underline{\underline{x}}, \underline{\underline{u}} \right)$$

$$\frac{\partial \Delta \underline{\underline{x}}}{\partial t} = \left[\frac{\partial \underline{\underline{f}}}{\partial \left[\frac{\partial^2 \underline{\underline{x}}}{\partial z^2} \right]} \right]_{ee} \frac{\partial^2 \Delta \underline{\underline{x}}}{\partial z^2} + \left[\frac{\partial \underline{\underline{f}}}{\partial \left[\frac{\partial \underline{\underline{x}}}{\partial z} \right]} \right]_{ee} \frac{\partial \Delta \underline{\underline{x}}}{\partial z} + \left[\frac{\partial \underline{\underline{f}}}{\partial \underline{\underline{x}}} \right]_{ee} \Delta \underline{\underline{x}} + \left[\frac{\partial \underline{\underline{f}}}{\partial \underline{\underline{u}}} \right]_{ee} \Delta \underline{\underline{u}}$$

2.6 Formas de representação de modelos dinâmicos

Até agora os modelos dinâmicos tem se apresentado na forma de equações diferenciais na variável independente tempo. Esta é a forma mais comum de um tipo de representação chamada de **Representação em Termos de Variáveis de Estado**. É muito geral, sendo válida para a caracterização de processos não lineares, variantes no tempo e que não necessariamente estejam inicialmente em estado estacionário.

Quando o modelo descreve variações contínuas com o tempo, resultam equações diferenciais. Se as variações só acontecem para valores de tempo discretos, resultam equações de diferenças.

Este tipo de representação será tratado mais adiante, quando será feita uma definição apropriada do conceito de **estado**.

Um outro tipo de representação, de alcance mais restrito, é a **representação entrada/saída**, aplicável a sistemas lineares, invariantes no tempo e inicialmente em estado estacionário. Neste tipo de representação apenas se busca caracterizar o efeito das entradas sobre as saídas do sistema, sem se preocupar pela descrição do que possa acontecer dentro dele.

No domínio do tempo contínuo os modelos aparecem na forma de **Integral de Convolução**; no tempo discreto, na forma de **Somatória de Convolução**.

Em domínios de variáveis transformadas os modelos aparecem na forma de **Funções de Transferência**.