Aula 5: Equações Diferenciais Ordinárias e Reatores

Professor: Emílio Graciliano Ferreira Mercuri, D.Sc.
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA,
Universidade Federal do Paraná - UFPR
emiliomercuri@gmail.com

No estudo de reações e reatores para aplicações em Engenharia Ambiental eventualmente nos deparamos com Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs). O Objetivo dessa aula é apresentar técnicas de resolução de EDOs e aplicá-las no estudo de reatores ideais que podem ter reações químicas e/ou biológicas ocorrendo no sistema.

No final deste documento há uma lista de bibliografias para o estudo de reatores e uma lista de livros para o estudo de equações diferenciais ordinárias. Encorajo os(as) discentes a consultar estes documentos, são materiais complementares recomendados para a disciplina EAMB7014.

1 Equações Diferenciais de 1ª Ordem

No estudo a seguir iremos usar a letra C como a incógnita de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs). Essa variável, C, pode representar uma infinidade de grandezas físicas quando se estuda equações diferenciais de 1ª ordem. Entretanto, para dar um pouco de contextualização nos problemas de reações e reatores de Engenharia Ambiental, considere que C representa a concentração de uma substância química ou concentração de uma espécie ou comunidade biológica.

A concentração $C = C(t)$ pode variar ao longo do tempo t (variável independente do problema) de acordo com a equação diferencial ordinária linear:

$$C' + p(t)C = q(t) \tag{1}$$

sendo $C' = \dfrac{dC}{dt}$. Além disso, assuma que as funções $p(t)$ e $q(t)$ são contínuas no intervalo de tempo t de interesse.

1.1 Caso Homogêneo

Vamos resolver primeiro o caso homogêneo $q(t) = 0$, depois gereralizaremos para o caso não homogêneo.

$$C' + p(t)C = 0 \tag{2}$$

$$\frac{dC}{dt} = -p(t)C \tag{3}$$

Integrando:

$$\int \frac{dC}{C} = -\int p(t)dt + D \tag{4}$$

sendo D uma constante de integração.

$$\ln|C| = -\int p(t)dt + D \tag{5}$$

$$|C| = e^{-\int p(t)dt + D} = e^D e^{-\int p(t)dt} = Be^{-\int p(t)dt} \tag{6}$$

Retirando o módulo, fazemos $C = \pm Be^{-\int p(t)dt}$ e $A = \pm B$.

$$C = Ae^{-\int p(t)dt} \quad \blacksquare \tag{7}$$

1.2 Caso não Homogêneo $C' + p(t)C = q(t)$

Existem dois métodos que são amplamente conhecidos para a resolução dessa equação:

1. Método do Fator Integrante
2. Método da Variação de Parâmetros[1]

Iremos abordar nessa aula apenas o Método do Fator Integrante. Para mais informações a respeito dos métodos recomendo a referência: Greenberg, Michael D. Advanced engineering mathematics. Prentice-Hall, 1988.

Método do Fator Integrante

Para resolver a Equação 1 multiplicamos toda a equação pela função $\sigma(t)$, conhecida como fator integrante.

$$\sigma C' + \sigma p\, C = \sigma q \tag{8}$$

A ideia por trás do método é procurar $\sigma(t)$ de forma que o lado esquerdo de 8 seja igual à derivada:

$$\sigma C' + \sigma p\, C = \frac{d}{dt}(\sigma C). \tag{9}$$

Como o lado esquerdo da Equação 8 é igual ao lado esquerdo da Equação 9, pode-se igualar o lado direito de 8 com o lado direito de 9. Assim, igualando os lados direitos tem-se

$$\frac{d}{dt}(\sigma C) = \sigma q, \tag{10}$$

e essa equação pode ser ser resolvida por integração. Essa técnica é creditada a Leonhard Euler (1707-1783).

As funções $p(t)$ e $q(t)$ podem ser quaisquer funções do tempo no caso geral, apesar de em alguns exemplos a seguir elas serem constantes.

Certo! Mas como encontrar $\sigma(t)$?

Para encontrar $\sigma(t)$ abriremos o lado direito da equação 9:

$$\sigma C' + \sigma p\, C = \sigma C' + \sigma' C \tag{11}$$

$$\cancel{\sigma C'} + \sigma p\, C = \cancel{\sigma C'} + \sigma' C \tag{12}$$

Simplificando:

$$\sigma'(t) = p(t)\sigma(t) \tag{13}$$

A Equação 13 tem o mesmo formato da Equação 2. Como σ é uma função arbitrária, podemos fazer $A = 1$, sem perda de generalidade e obter:

$$\sigma = e^{\int p(t) dt} \tag{14}$$

Substituindo 14 em 10:

$$\frac{d}{dt}\left(e^{\int p(t)dt} C\right) = e^{\int p(t)dt} q(t) \tag{15}$$

Integrando ambos os lados:

$$e^{\int p(t)dt} C = \int e^{\int p(t)dt} q(t)\, dt + E \tag{16}$$

sendo E uma constante de integração.

Agora, multiplicando ambos os lados da Equação 16 por $e^{-\int p(t)dt}$, pode-se obter a solução geral:

$$C = e^{-\int p(t)dt}\left(\int e^{\int p(t)dt} q(t)\, dt + E\right) \quad \blacksquare \tag{17}$$

[1] O método de variação dos parâmetros foi criado pelo matemático suíço Leonhard Euler (1707-1783) e completado pelo matemático ítalo-francês Joseph-Louis Lagrange (1736-1813).

1.3 Exemplo

Resolver:

$$3y' + 9y = 3x \tag{18}$$

Solução:

Primeiro é preciso reconhecer que a Equação 18 não está no formato da Equação 1: $C' + p(t)C = q(t)$, trocando as letras: $y' + p(x)y = q(x)$,. O coeficiente que multiplica a derivada na equação deve ser igual à unidade. Vamos transformar a equação para o formato correto:

$$y' + 3y = x \tag{19}$$

Identifica-se que: $p(x) = 3$ e $q(x) = x$.

Portanto, o fator integrante é:

$$\sigma(x) = e^{\int p(x)dx} = e^{\int 3dx} = e^{3x} \tag{20}$$

A solução geral do método do fator integrante é:

$$y = e^{-\int p(x)dx} \left(\int e^{\int p(x)dx} q(x)\, dx + C \right) \tag{21}$$

Portanto:

$$y = e^{-3x} \left(\int e^{3x} x\, dx + C \right) \tag{22}$$

Para resolver a integral iremos usar o método de integração por partes. Para quem não lembra o método de integração por partes, segue uma dica de como memorizar a fórmula: pense da derivada do produto:

$$(uv)' = u'v + v'u$$

Integre:

$$\int (uv)' = \int u'v + \int v'u$$

Reorganize e pronto:

$$\int u'v = (uv)\Big| - \int v'u$$

Agora vamos resolver somente a integral:

$$\int e^{3x} x\, dx \tag{23}$$

Escolhendo: $u' = e^{3x}$ e $v = x$. Portanto: $u = \frac{1}{3}e^{3x}$ e $v' = 1$.

Aplicando:

$$\int e^{3x} x\, dx = \frac{x}{3}e^{3x} - \int 1\, \frac{1}{3}e^{3x} dx = \frac{x}{3}e^{3x} - \frac{1}{3}\frac{1}{3}e^{3x} = \left(\frac{x}{3} - \frac{1}{9} \right) e^{3x} \tag{24}$$

$\therefore$

$$y(x) = e^{-3x} \left[\left(\frac{x}{3} - \frac{1}{9} \right) e^{3x} + C \right] = \frac{x}{3} - \frac{1}{9} + Ce^{-3x} \quad \blacksquare \tag{25}$$

A constante de integração C pode ser encontrada com alguma condição inicial ou de contorno do problema.

2 Reatores

Estudaremos 3 tipos de reatores ideais.

1. Reator de batelada
2. Reator de fluxo de pistão
3. Reator de mistura completa

Nas últimas aulas deduzimos, a partir do Teorema de Transporte de Reynolds (TTR), uma equação geral para o balanço de massa. Partimos de uma abordagem integral no volume de controle usando o TTR e passamos para uma abordagem diferencial, após diversas simplificações, chegando na equação:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_a - \dot{m}_e + \dot{m}_r$$

O lado esquerdo da equação mostra a taxa de variação a massa do sistema (ou volume de controle) ao longo do tempo: $\frac{dm}{dt}$. Do lado direito tem-se o fluxo de massa afluente ao reator $\dot{m}_a$, o fluxo de massa efluente ao reator $\dot{m}_e$ e o termo que representa a taxa das reações químicas ou biológicas $\dot{m}_r$ para produção ou destruição de massa dentro do reator.

O termo reator é um termo genérico para análise de uma confluência de fluxos que pode ou não ter reações de produção ou destruição de massa. Portanto, o termo reator (no contexto desta disciplina) não deve se restringir apenas a um “tanque”, mas a qualquer sistema no ambiente em que possamos modelar de acordo com o balanço de massa descrito acima.

2.1 Lançamento de cargas instantâneas e conservativas

Nessa subseção estudaremos reatores em que ocorre o lançamento instantâneo de cargas conservativas, ou seja, não sofrem reações químicas ou biológicas.

Além disso, em alguns casos será adotada a hipótese simplificadora de reator completamente misturado. Para entender essa hipótese utilizaremos por analogia o conceito de soluções químicas, que são misturas ou dispersões homogêneas. O soluto é adicionado ao fluido solvente no tempo t_0 e imediatamente há uma mistura homogênea (completa) no reator.

2.1.1 Reator de batelada

O reator em batelada (ou estático) não possui nenhum fluxo de entrada nem de saída, conforme indica a Figura abaixo. Considera-se que o reator tem volume V e é completamente misturado. Repare na simbologia de uma pá misturadora, usada para indicar a homogeneidade dentro do reator e a condição de completamente misturado.

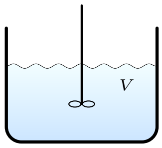

Figura 1: Reator de batelada

Considere que inicialmente o reator tem somente um fluido (ou solvente) e nesse fluido a concentração C de um marcador (ou soluto) é nula. No tempo $t_0 = 0$ é realizada a adição instantânea de um soluto que tem comportamento conservativo. O marcador de massa m é adicionado ao volume V, sendo V o volume do fluido e do marcador, e portanto, em t_0 o reator tem concentração do marcador $C_0 = m/V$. A Figura 2 mostra a evolução da concentração normalizada C/C_0 nesse exemplo introdutório:

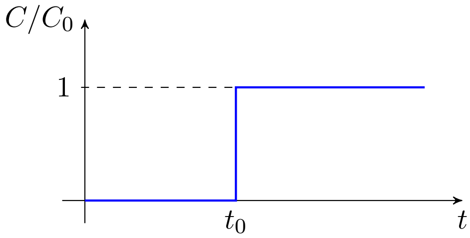

Figura 2: Variação da concentração ao longo do tempo para um reator de batelada com marcador instantâneo e conservativo

A função do gráfico da Figura 2 é conhecida como Função Heaviside (ou função degrau).

Trata-se de um reator ideal muito simples onde:

- $t < 0 \rightarrow C = 0$
- $t > 0 \rightarrow C = C_0$

Como não há fluxos de entrada (afluentes) ou de saída (efluentes) tem-se que $\dot{m}_a = \dot{m}_e = 0$. A equação do balanço de massa fica:

$$\frac{dm}{dt} = \cancel{\dot{m}_a} - \cancel{\dot{m}_e} + \cancel{\dot{m}_r}$$

$$\frac{dm}{dt} = 0$$

2.1.2 Reator de fluxo de pistão

Um reator de fluxo de pistão (ou tubular), também chamado de reator de fluxo pistonado, é um reator ideal no qual se usa a analogia de um pistão se movimentando dentro de um cilindro. O pistão é uma simbologia para representar alguma substância se movimentando dentro do cilindro preenchido por um fluido. Trata-se de uma grande aproximação e só tem validade quando os efeitos de difusão são muitos pequenos em comparação com os efeitos da advecção no fluido.

Considere um tubo bem longo, como uma mangueira de jardim, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Reator de fluxo de pistão

Iremos adotar as seguintes hipóteses simplificadoras:

1. Não há mistura na direção longitudinal do tubo.
2. Há mistura completa na seção transversal do tubo
3. A vazão de entrada é igual à vazão de saída, Q, além de ser constante ao longo do tempo.

Se um marcador conservativo for introduzido instantaneamente em $t = 0$ na extremidade afluente, a leitura na extremidade efluente será:

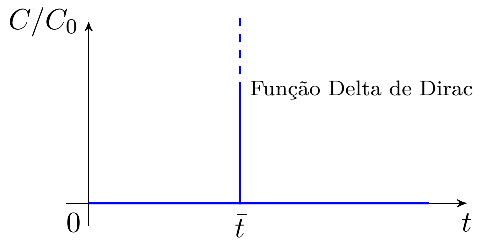

Figura 4: Variação da concentração ao longo do tempo para um reator de fluxo pistonado com marcador instantâneo e conservativo

A Figura 4 ilustra uma função Delta de Dirac, que tem como propriedade ser nula em todo o domínio e valer infinito no ponto $t = \bar{t}$. O tempo $\bar{t}$ é conhecido como tempo de detenção (ou retenção) do reator.

$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \tag{26}$$

2.1.3 Reator de Mistura Completa (RMC)

Considere um reator que possui um fluxo de entrada e outro de saída, inicialmente com a mesma vazão Q, conforme ilustrado na Figura 5. Além disso, há mistura perfeita (homogênea) e instantânea após a adição de um marcador instantâneo e conservativo em $t = 0$. A hipótese simplificadora de que a mistura é perfeita é o mesmo que considerar que não há gradientes de concentração dentro do reator.

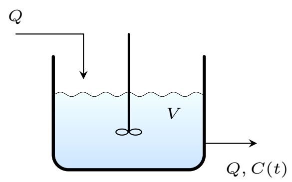

Figura 5: Reator de mistura completa

A Figura 6 ilustra a variação da concentração ao longo do tempo para esse reator.

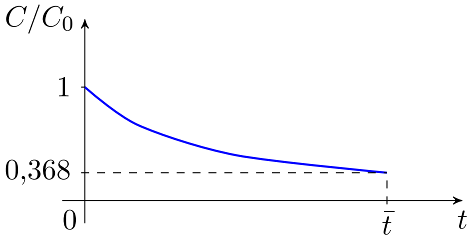

Figura 6: Variação da concentração ao longo do tempo para um reator de mistura completa com marcador instantâneo e conservativo. Após o tempo de retenção a concentração irá cair a zero de forma assintótica no tempo.

Considere o balanço de massa para o marcador instantâneo e conservativo no RMC:

$$\frac{dm}{dt} = \cancel{\dot{m}_a} - \dot{m}_e + \cancel{\dot{m}_r} \tag{27}$$

O termo $\dot{m}_a$ foi cancelado pois o lançamento do marcador é instantâneo, ou seja, não há fluxo afluente do marcador. O termo $\dot{m}_r$ é zero pois não existem reações químicas nem biológicas.

Se o marcado tem massa A, a concentração inicial $C(t = 0)$ do marcador no reator é:

$$C(t = 0) = C_0 = \frac{A}{V} \tag{28}$$

O fluxo de massa efluente $\dot{m}_e$ pode ser escrito como CQ. Repare que $C = C(t)$ é a concentração interna no reator, que varia ao longo do tempo. O balanço de massa é:

$$\frac{dA}{dt} = -CQ = -\frac{A}{V}Q \tag{29}$$

Chega-se a uma equação separável que já vimos como resolver nas últimas aulas:

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{Q}{V}A \tag{30}$$

A solução é:

$$A = A_0 e^{-t/\bar{t}} \tag{31}$$

Dividindo a Equação 35 pelo volume V, obtém-se:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-t/\bar{t}} \tag{32}$$

Quando $t = \bar{t}$:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-1} = 0{,}368 \tag{33}$$

No tempo de retenção 36,8% do marcador ainda está no reator.

2.1.4 RMC em série

Considere agora uma série de n reatores completamente misturados, cada reator com volume V_0, conforme ilustra a Figura 7. Essa série de reatores pode ser relacionada com um sistema de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) na qual existem reatores para diversas operações unitárias. A adição de sulfato de alumínio (coagulante) é um exemplo de um soluto ou marcador instantâneo, porém ele não é conservativo. Nesse exemplo introdutório consideraremos um marcador conservativo e instantâneo que é lançado no Reator 1 em $t = 0$. O volume do sistema é $V = n \times V_0$

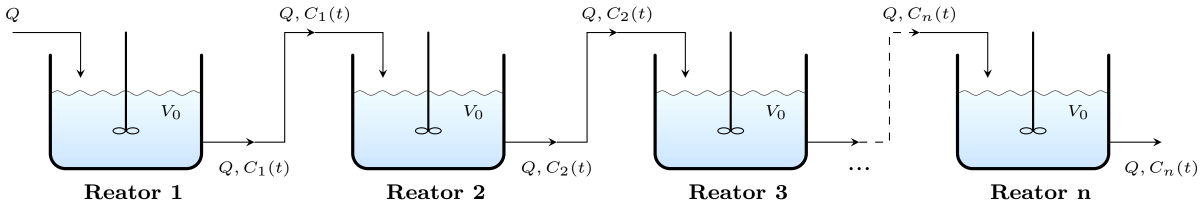

Figura 7: Reatores de mistura completa em série

A vazão de entrada e saída de cada reator é constante e igual a Q. Entretanto, $C_1(t)$, $C_2(t)$, $C_3(t)$, ... $C_n(t)$ são as concentrações do marcador em cada reator, que variam ao longo do tempo.

Balanço de massa para o 1º Reator

Considerando que um marcador (instantâneo e conservativo) de massa A_0 é adicionado no Reator 1 em $t = 0$. Representaremos por $A_1(t)$, $A_2(t)$, $A_3(t)$, ... $A_n(t)$ as massas desse marcador nos reatores 1, 2, 3, ..., n, respectivamente.

O balanço de massa para o 1º Reator é:

$$\frac{dA_1}{dt} = -\frac{Q}{V_0} A_1 \tag{34}$$

A solução é:

$$A_1 = A_0 e^{-\frac{Q}{V_0}t} \tag{35}$$

Balanço de massa para o 2º Reator

Considere o balanço de massa para o marcador no segundo RMC:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_a - \dot{m}_e + \cancel{\dot{m}_r} \tag{36}$$

No 2º reator há um fluxo afluente contínuo (não instantâneo) do marcador, dado por $\dot{m}_a = C_a Q_a = \frac{A_1}{V_0} Q$:

$$\frac{dA_2}{dt} = \frac{Q}{V_0} A_1 - \frac{Q}{V_0} A_2 \tag{37}$$

$$\frac{dA_2}{dt} = \frac{Q}{V_0} A_0 e^{-\frac{Q}{V_0}t} - \frac{Q}{V_0} A_2 \tag{38}$$

Fazendo $\lambda = \frac{Q}{V_0} = \bar{t}_0^{-1}$ (tanto Q quando V_0 são constantes), para simplificar:

$$\frac{dA_2}{dt} = \lambda A_0 e^{-\lambda t} - \lambda A_2 \tag{39}$$

$$\frac{dA_2}{dt} + \lambda A_2 = \lambda A_0 e^{-\lambda t} \tag{40}$$

Lembrando a solução geral do Método do Fator Integrante:

$$A_2 = e^{-\int p(t)dt} \left(\int e^{\int p(t)dt} q(t)\, dt + E \right)$$

Identifica-se que: $p(t) = \lambda$ e $q(t) = \lambda A_0 e^{-\lambda t}$. Substituindo:

$$A_2 = e^{-\int \lambda dt} \left(\int e^{\int \lambda dt} \lambda A_0 e^{-\lambda t}\, dt + E \right) \tag{41}$$

Simplificando:

$$A_2 = e^{-\lambda t}\left(\int e^{\lambda t}\lambda A_0 e^{-\lambda t}\,dt + E\right) \tag{42}$$

$$A_2 = e^{-\lambda t}\left(\int \cancel{e^{\lambda t}}\lambda A_0 \cancel{e^{-\lambda t}}\,dt + E\right) \tag{43}$$

$$A_2 = e^{-\lambda t}\left(\lambda A_0 \int dt + E\right) = e^{-\lambda t}\left(\lambda A_0 t + E\right) \tag{44}$$

$$A_2 = \lambda A_0 t e^{-\lambda t} + E e^{-\lambda t} \tag{45}$$

Condição inicial: em $t = 0 \rightarrow A_2 = 0$:

$$0 = \lambda A_0(0)e^{-\lambda(0)} + E e^{-\lambda(0)} \quad \rightarrow \quad E = 0 \tag{46}$$

$\therefore$

$$A_2 = \lambda A_0 t e^{-\lambda t} \tag{47}$$

Usando o conceito de tempo de retenção $\bar{t}_0 = \frac{V_0}{Q}$

$$A_2(t) = \frac{Q}{V_0} A_0 t e^{-\frac{Q}{V_0}t} \tag{48}$$

Ou

$$\frac{A_2}{A_0} = \frac{t}{\bar{t}_0}\, e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}} \tag{49}$$

Para o 3º reator:

Agora, fazendo o balanço de massa do reator 3 e usando o resultado do reator 2 como dado de entrada para o reator 3 pode-se chegar na seguinte solução:

$$\frac{A_3}{A_0} = \left(\frac{t}{\bar{t}_0}\right)^2 \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}}}{2!} \tag{50}$$

Repare que $2! = 2$, o que pode parecer estranho, porque o fatorial? Ao fazer o balanço de massa para o reator 4, você poderá perceber que o denominador de $e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}}$ é $6 = 3!$. Ou seja, para entender o porquê do fatorial na expressão acima é preciso fazer a dedução do balanço de massa para mais alguns reatores, reator 4, 5, 6.., e por indução concluir que o fatorial aparece naturalmente.

Para o iº reator:

Para o i-ésimo reator o balanço de massa fornece:

$$\frac{A_i}{A_0} = \left(\frac{t}{\bar{t}_0}\right)^{i-1} \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}}}{(i-1)!} \tag{51}$$

Mudando da fração de massas para fração de concentrações:

$$\frac{C_i}{C_0} = \left(\frac{t}{\bar{t}_0}\right)^{i-1} \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}}}{(i-1)!} \quad \blacksquare \tag{52}$$

Exercícios Propostos

1) Deduzir a equação para o balanço de massa no reator 3 do exemplo de RMC em série:
Resposta:

$$\frac{A_3}{A_0} = \left(\frac{t}{\bar{t}_0}\right)^2 \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}}}{2}$$

2) Deduzir a equação para o balanço de massa no reator 4 do exemplo de RMC em série:
Resposta:

$$\frac{A_4}{A_0} = \left(\frac{t}{\bar{t}_0}\right)^3 \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}_0}}}{6}$$

Bibliografia sobre Reatores

- Nauman, E. Bruce. Chemical reactor design, optimization, and scaleup. John Wiley & Sons, 2008.
- Chapra, Steven C. Surface water-quality modeling. Waveland press, 2008.
- Introdução à Engenharia Ambiental, Tradução da 2ª Ed. norte-americana. P. Aarne Vesilind, Susan M. Morgan; revisão técnica de Carlos Alberto de Moya Figueira Netto e Lineu Belico dos Reis. São Paulo, Cengage Learning, 2011.
- Princípios de Engenharia Ambiental. Mackenzie L. Davis, Susan J. Masten. 3a ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- Engenharia Ambiental: Fundamentos, Sustentabilidade e Projeto. Mihelcic, James R., Julie Beth Zimmerman, and Ramira Maria Siqueira da Silva Pires. Grupo Gen-LTC, 2000.
- Mihelcic, James R. Fundamentals of environmental engineering. 1999.
- Scott A. Socolofsky & Gerhard H. Jirka. OCEN 475/677 : Special Topics in Mixing and Transport in the Environment (Environmental Fluid Mechanics)

Bibliografia sobre Equações Diferenciais Ordinárias

- Rice, Richard G., and Duong D. Do. Applied mathematics and modeling for chemical engineers. John Wiley & Sons, 2012.
- Greenberg, Michael D. Advanced engineering mathematics. Prentice-Hall, 1988.
- Butkov, Eugene. Física matemática. Livros Técnicos e Científicos, 1988.