



DATA: 20/05/2020

PROFESSOR: EMÍLIO G. F. MERCURI

ANTES DE INICIAR A RESOLUÇÃO LEIA ATENTAMENTE A PROVA E VERIFIQUE SE A MESMA ESTÁ COMPLETA.

A AVALIAÇÃO É INDIVIDUAL. BOA SORTE!

(1) Uma mistura de gases contém 0,001 moles de dióxido de enxofre (SO_2) e 0,999 moles de ar. Qual é a concentração de SO_2 expressa na unidade ppm_v ?

Note que ppm_v significa partes por milhão com base volumétrica.

Solução da Questão 1

A concentração em ppm_v pode ser determinada usando a equação:

$$C_{\text{SO}_2}(\text{ppm}_v) = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_{\text{total}}} \times 10^6 \quad (1)$$

Para resolver basta converter o número de moles de SO_2 para volume usando a Lei dos Gases Ideais e o número total de moles para volume. Em seguida, basta dividir as duas expressões.

$$V_{\text{SO}_2} = 0,001 \text{ moles SO}_2 \times \frac{RT}{P} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{total}} &= (0,999 + 0,001) \text{ moles totais} \times \frac{RT}{P} \\ &= (1,000) \text{ mol} \times \frac{RT}{P} \end{aligned} \quad (3)$$

Substituindo as Equações 2 e 3 na Equação 1, obtém-se:

$$\begin{aligned} C_{\text{SO}_2}(\text{ppm}_v) &= \frac{0,001 \text{ moles SO}_2 \times \frac{RT}{P}}{(1,000) \text{ mol} \times \frac{RT}{P}} \times 10^6 \\ &= \frac{0,001 \text{ L SO}_2}{1 \text{ L total}} \times 10^6 = 1000 \text{ ppm}_v \quad \blacksquare \end{aligned}$$

(2) A concentração de SO_2 foi medida no ar atmosférico e obteve-se o valor médio de 100 ppb_v. Qual é a concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$? Considere que a temperatura é 28°C e a pressão é 1 atm.

Solução da Questão 2

Para realizar essa conversão será usada a Lei dos Gases Ideais para converter de volume de SO_2 para moles de SO_2 , obtendo uma relação de número de moles por litro. Esse resultado pode ser convertido em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ usando a massa molecular (MM) de SO_2 ($\text{MM} = 32 + 2 \times 16 = 64 \text{ u}$).

Primeiro, usa-se a definição de ppb_v:

$$100 \text{ ppb}_v = \frac{100 \text{ m}^3 \text{ SO}_2}{10^9 \text{ m}^3 \text{ Ar atmosférico}}$$

Agora, converte-se o volume de SO_2 no numerador para unidade de massa. Isso será realizado em duas etapas. Primeiro, converta o volume para o número de moles usando a Lei dos Gases Ideais ($n = \frac{PV}{RT}$) usando a temperatura e pressão informadas:

$$\begin{aligned} \frac{100 \text{ m}^3 \text{ SO}_2}{10^9 \text{ m}^3 \text{ Ar atmosférico}} \times \frac{P}{RT} &= \frac{100 \text{ m}^3 \text{ SO}_2}{10^9 \text{ m}^3 \text{ Ar atmosférico}} \times \frac{1 \text{ atm}}{8,205 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{m}^3 \text{atm}}{\text{molK}}\right) (301\text{K})} \\ &= \frac{4,05 \times 10^{-6} \text{ moles de SO}_2}{\text{m}^3 \text{ Ar}} \end{aligned}$$

A segunda consiste em converter os moles de SO_2 para massa de SO_2 usando a massa molecular do composto químico:

$$\frac{4,05 \times 10^{-6} \text{ moles de SO}_2}{\text{m}^3 \text{ Ar}} \times \frac{64 \text{ g SO}_2}{\text{mol SO}_2} \times \frac{10^6 \mu\text{g}}{\text{g}} = \frac{260 \mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

Portanto, para as condições de temperatura e pressão informadas, tem-se que:

$$100 \text{ ppb}_v \rightarrow 260 \mu\text{g}/\text{m}^3 \quad \blacksquare$$

(3) Foram realizadas medições diárias de material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 micrômetros (MP_{10}) em um bairro de Curitiba. Os dados em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de médias diárias para 60 dias de medição podem vistos na tabela abaixo ou podem ser baixados com o link: <http://www.lactea.ufpr.br/EAMB7014/P1/MP10.csv>

MP ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
0	9.419853	21	3.143867
1	11.234195	22	3.901416
2	6.615351	23	8.140361
3	8.729838	24	12.173703
4	10.297500	25	6.063636
5	9.268868	26	8.371369
6	9.094262	27	6.796307
7	6.018974	28	5.931591
8	3.775407	29	8.309281
9	5.604160	30	13.677743
10	3.274590	31	7.043739
11	2.567487	32	9.303918
12	2.653669	33	9.616862
13	8.011311	34	3.633600
14	6.880075	35	9.283745
15	4.666662	36	7.730922
16	5.717371	37	3.827560
17	9.090639	38	4.948920
18	7.685316	39	6.174358
19	6.637460	40	9.153401
20	4.772823		

A análise de frequência é mais confiável quando é realizado um teste de hipótese no qual se verifica se os dados amostrados são oriundos da população de uma determinada distribuição de probabilidades.

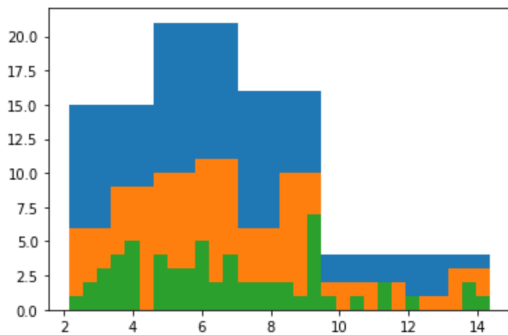
Responda quanto à probabilidade dos dados seguirem o comportamento da distribuição gaussiana:

- Mostre um histograma dos dados, eles parecem seguir uma distribuição normal?
- Aplice o teste de Normalidade Shapiro-Wilk nos dados usando dois níveis de significância: 1% e 5%. O que o teste revela?

Solução da Questão 3

Essa questão foi resolvida usando o Google Colab. Os códigos estão em anexo no final deste PDF.

- Mostre um histograma dos dados, eles parecem seguir uma distribuição normal?



Dependendo do número de barras o histograma se parece mais ou menos com uma distribuição normal. O histograma neste caso não está dando uma boa resposta analítica se os dados seguem uma distribuição normal. É necessário ter uma amostra maior para uma avaliação mais precisa. ■

- Aplice o teste de Normalidade Shapiro-Wilk nos dados usando dois níveis de significância: 1% e 5%. O que o teste revela?
 - Para nível de significância de 1% : A amostra parece gaussiana (falha em rejeitar H0). ■
 - Para nível de significância de 5%: A amostra não parece gaussiana (rejeita H0). ■

(4) Para os mesmos dados da questão 3 e considerando um nível de significância de 1% para o teste de normalidade:

- a) Qual é a fração de tempo em que se pode esperar um MP_{10} acima de $8,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$?
- b) Qual é a probabilidade de não-excedência de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$?
- c) Qual é o valor da concentração de MP_{10} para uma probabilidade de não-excedência de 0,5?

Solução da Questão 4

Essa questão foi resolvida usando o Google Colab. Os códigos estão em anexo no final deste PDF.

- a) Qual é a fração de tempo em que se pode esperar um MP_{10} acima de $8,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$?
Em 33,6% do tempo pode-se esperar MP_{10} acima de $8,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. ■
 - b) Qual é a probabilidade de não-excedência de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$?
A probabilidade de não-excedência de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ é 0,86. ■
 - c) Qual é o valor da concentração de MP_{10} para uma probabilidade de não-excedência de 0,5?
A concentração de MP_{10} para uma probabilidade de não-excedência de 0,5 é $6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. ■
-

(5) Um dispositivo para purificação de um efluente industrial líquido está sendo projetado por engenheiros. O líquido possui uma substância perigosa que precisa ser removida. Para uma análise preliminar foi escolhido utilizar a concepção e modelagem do balanço de materiais para estudar o efeito de três tipos de reatores completamente misturados de volume V . A Figura 1 ilustra o processo de forma simplificada, a única diferença entre os 3 reatores é a ordem da reação bioquímica que está sendo usada para remover a substância perigosa do fluido a ser tratado:

Reator A: reação de ordem 0, constante $k_A = 1 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$

Reator B: reação de ordem 1, constante $k_B = 1 \text{ dia}^{-1}$

Reator C: reação de ordem 2, constante $k_C = 1 \text{ L (mg)}^{-1} \text{ dia}^{-1}$

A vazão de entrada é a mesma da saída, Q , a concentração afluyente da substância perigosa C_a é constante, e a condição inicial é o reator com concentração C_0 da substância perigosa. Qual dos três reatores promove a maior remoção das impurezas a longo prazo? Discuta os resultados e a proposta dos engenheiros com base no resultado da concentração efluente C que pode variar ao longo do tempo t . Não foram informados valores numéricos para as variáveis proposi-tadamente, com exceção às constantes das reações bioquímicas. Entretanto, o(a) discente pode estipular valores para comparação numérica caso julgue necessário.

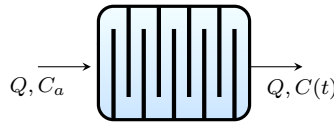


FIGURA 1. Reator para purificação de efluente líquido

Solução da Questão 5

A concepção da solução se baseia na formulação do balanço de massa para cada caso:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_a - \dot{m}_e + \dot{m}_r \quad (4)$$

RMC com reação de ordem 0:

$$V \frac{dC}{dt} = QC_a - QC - Vk \quad (5)$$

RMC com reação de ordem 1:

$$V \frac{dC}{dt} = QC_a - QC - VkC \quad (6)$$

RMC com reação de ordem 2:

$$V \frac{dC}{dt} = QC_a - QC - VkC^2 \quad (7)$$

A maior remoção das impurezas a longo prazo pode ser encontrada com as concentrações de equilíbrio, ou seja, as concentrações em regime permanente dos reatores com os diferentes materiais e cinéticas de reação:

Equilíbrio do RMC com reação de ordem 0:

$$0 = QC_a - QC - Vk \quad (8)$$

$$C = C_a - \frac{V}{Q}k \quad (9)$$

Equilíbrio do RMC com reação de ordem 1:

$$0 = QC_a - QC - VkC = QC_a - (Q + Vk)C \quad (10)$$

$$C = \frac{QC_a}{(Q + Vk)} \quad (11)$$

Equilíbrio do RMC com reação de ordem 2:

$$0 = QC_a - QC - VkC^2 \quad (12)$$

$$C = \frac{Q \pm \sqrt{Q^2 - 4(-Vk)QC_a}}{-2Vk} \quad (13)$$

Resposta: A solução de equilíbrio é dada pelas equações 9, 11 e 13. A resposta de qual dos três reatores promove a maior remoção das impurezas a longo prazo **não é direta**, ela depende da escala do reator, do dimensionamento do reator e da pureza do fluxo afluyente. Ou seja, para k fixo, a eficiência dos RMC depende de V , Q e C_a . ■

Outra forma de resolver a questão 5 é usando as soluções analíticas e gráficas das EDOs.

RMC com reação de 2ª ordem (solução na aula 6):

O caso particular da Equação de Riccati tem solução:

$$C(t) = \frac{1}{k(C_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 e^{\alpha_2 t})} (C_1 \alpha_1 e^{\alpha_1 t} + C_2 \alpha_2 e^{\alpha_2 t}) \quad (14)$$

sendo:

$$\alpha_1 = -\frac{Q}{2V} + \frac{\sqrt{\left(\frac{Q}{V}\right)^2 + 4\frac{Q}{V}C_a k}}{2} \quad (15)$$

$$\alpha_2 = -\frac{Q}{2V} - \frac{\sqrt{\left(\frac{Q}{V}\right)^2 + 4\frac{Q}{V}C_a k}}{2} \quad (16)$$

$$C_2 = \frac{C_0 k - \alpha_1}{(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (17)$$

$$C_1 = 1 - C_2 \quad (18)$$

RMC com reação de 1ª ordem (solução na aula 6):

$$C(t) = \frac{QC_a}{(Q + kV)} + \left(C_0 - \frac{QC_a}{(Q + kV)}\right) e^{-\left(\frac{Q}{V} + k\right)t} \quad (19)$$

RMC com reação de ordem zero (solução a seguir):

$$V \frac{dC}{dt} = QC_a - QC - Vk \quad (20)$$

$$\frac{dC}{dt} + C \frac{Q}{V} = \frac{Q}{V} C_a - k \quad (21)$$

Usando as constantes $\alpha = \frac{Q}{V}$ e $\beta = \frac{Q}{V} C_a - k$ para simplificar a notação:

$$\frac{dC}{dt} + \alpha C = \beta \quad (22)$$

A solução geral da EDO $C' + p(t)C = q(t)$ já demonstrada pelo Método do Fator Integrante é:

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

Identifica-se que $p(t) = \alpha$ e $q(t) = \beta$, portanto:

$$C(t) = e^{-\int \alpha dt} \left(\int e^{\int \alpha dt} \beta dt + E \right) = e^{-\alpha t} \left(\beta \frac{1}{\alpha} e^{\alpha t} + E \right) = \frac{\beta}{\alpha} + E e^{-\alpha t} \quad (23)$$

Para encontrar a constante de integração E , vamos usar a condição inicial: em $t = 0$ tem-se C_0 :

$$C_0 = \frac{\beta}{\alpha} + E \quad \rightarrow \quad E = C_0 - \frac{\beta}{\alpha} \quad (24)$$

Substituindo na solução:

$$C(t) = \frac{\beta}{\alpha} + \left(C_0 - \frac{\beta}{\alpha}\right) e^{-\alpha t} \quad (25)$$

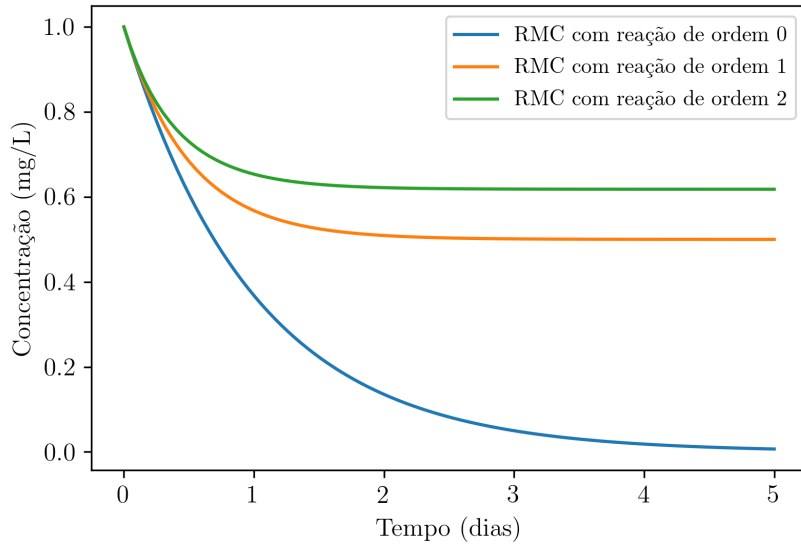
Voltando para as variáveis do problema:

$$C(t) = \frac{\frac{Q}{V}C_a - k}{\frac{Q}{V}} + \left(C_0 - \frac{\frac{Q}{V}C_a - k}{\frac{Q}{V}} \right) e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (26)$$

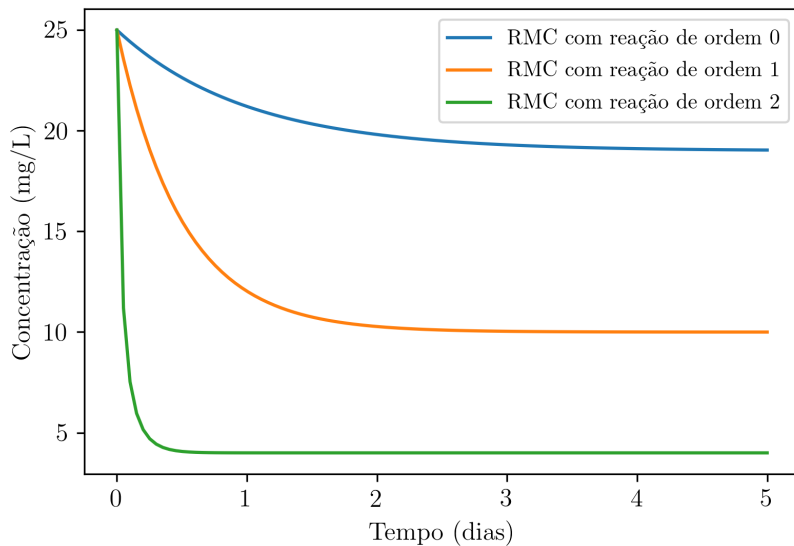
$$C(t) = C_a - k\frac{V}{Q} + \left(C_0 - C_a + k\frac{V}{Q} \right) e^{-\frac{Q}{V}t} \quad (27)$$

As Equações 27, 19 e 14 são as soluções para os RMC com reações de ordem 0, 1 e 2, respectivamente.

Caso numérico 1. Usando os valores hipotéticos para comparação $C_0 = 1$ mg/L, $C_a = 1$ mg/L, $Q = 1$ L/dia e $V = 1$ L, tem-se a seguinte solução gráfica:



Caso numérico 2. Usando os valores hipotéticos para comparação $C_0 = 25$ mg/L, $C_a = 20$ mg/L, $Q = 1$ L/dia e $V = 1$ L, tem-se a seguinte solução gráfica:



Resposta: A solução de equilíbrio é dada pelas equações 9, 11 e 13. A resposta de qual dos três reatores promove a maior remoção das impurezas a longo prazo **não é direta**, ela depende da escala do reator, do dimensionamento do reator e da pureza do fluxo afluente. Ou seja, para k fixo, a eficiência dos RMC depende de V , Q e C_a .