



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

RAFAELA VIANNA SAWAKI

**DESENVOLVIMENTO DE UMA
FERRAMENTA EDUCACIONAL
DIRECIONADA A SIMULAÇÃO DE
REATORES QUÍMICOS**

Campinas

2019

RAFAELA VIANNA SAWAKI

**DESENVOLVIMENTO DE UMA FERRAMENTA
EDUCACIONAL DIRECIONADA A SIMULAÇÃO DE
REATORES QUÍMICOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Katia Tannous

Coorientador: Prof. Dr. João Bosco Ferreira Filho

Este trabalho corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Rafaela Vianna Sawaki sob orientação da Prof.^a Dr.^a Katia Tannous

Campinas

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Sa96d Sawaki, Rafaela Vianna, 1992-
Desenvolvimento de uma ferramenta educacional direcionada a simulação de reatores químicos / Rafaela Vianna Sawaki. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Katia Tannous.

Coorientador: João Bosco Ferreira Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reator químico. 2. Modelagem matemática. 3. Python (Linguagem de programação de computador). 4. Tecnologia educacional. 5. Simulação computacional. I. Tannous, Katia, 1962-. II. Ferreira Filho, João Bosco. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of an educational tool aimed at designing ideal chemical reactors

Palavras-chave em inglês:

Chemical reactors

Mathematical modeling

Python (Computer program language)

Educational technology

Computer simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Katia Tannous [Orientador]

Luís Fernando Mercier Franco

Leonardo de Souza Mendes

Data de defesa: 25-07-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-2719-5333>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2075649178288407>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Rafaela Vianna Sawaki aprovada em 25 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Katia Tannous (Orientadora)

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Leonardo de Souza Mendes

FEEC / UNICAMP

Prof. Dr. Luis Fernando Mercier Franco

FEQ / UNICAMP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico esta dissertação à todos os estudantes de engenharia que não tiveram acesso a uma infra-estrutura universitária de qualidade que possibilitasse uma vivência menos teórica na sua formação.

Agradecimentos

Primeiramente, quero agradecer aos meus pais, Waleska e Tadashi, por terem me dado força, carinho, suporte e incentivos para iniciar e terminar o mestrado e, principalmente, por terem tido fé em mim. Sem o esforço deles, com certeza, nada disso teria sido possível. Todas as lutas valeram a pena e conseguimos superar essas adversidades e seguir até a reta final. Infelizmente, não puderem estar na defesa, mas com certeza as energias positivas chegaram e dominaram. Além disso, também quero agradecer a minha avó, Vera, e o meu tio, André, por todo apoio que me deram durante esta caminhada, por todas as mensagens motivacionais e pela assistência emocional aos meus pais.

Também quero agradecer os meus amigos de Fortaleza, do Cursinho Popular da Vila Soma e à minha nova família feita em Campinas na República dos Pássaros. Foi fundamental toda a partilha de momentos e aprendizados com a Taís, Geo, Paula, Lupita, Clara, Luna, Anne, Roberto, Cacau, Francisco, Arthur, Cony, Gonzalo, Titu, Aline, Pietro, Edgar, Mariel, Gabi, Chicão, Carol e Murilo. Em especial, agradeço a Taís por ter proposto a divisão do quarto e, assim, termos vivenciado dias incríveis, dias tristes, dias estressantes, dias de IFCH, dias de Frenéticas (que nem sabíamos o que começava ali), dias de compras, dias de limpeza, dias de funk, dias de descanso, dias de saidinhas baratas, enfim, por ter se tornado uma irmã maravilhosa que me ensinou muito durante nossa convivência.

Agradeço também ao meu companheiro Levi. Por todo seu esforço em viajar para visitar em Campinas e me assegurar dias tranquilos. Também por me deixar mostrar todos os cantinhos que tive carinho em Barão Geraldo, apoiar através de uma oficina o Cursinho Popular da Vila Soma, abraçar meus amigos, e assim, me deixar em harmonia em nosso cotidiano. Seus conselhos também foram fundamentais para o prosseguimento e escrita da dissertação.

Agradeço a minha orientadora Kátia Tannous, por toda a paciência e orientação dada, a sua luta para que tivesse uma bolsa e que pudesse ministrar aulas para testar o REAJA. Também ao meu co-orientador, João Bosco, por todo o suporte dado e também ao seu designer de interface, Cícero Giovany, pela ajuda no desenho da interface, com certeza, meu trabalho está melhor.

Por fim, gostaria de agradecer aos professores e funcionários da FEQ e o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (PROEX nº 0566/2017), CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (Bolsa Nº 169113/2018-3) e FAE-PEX/Unicamp (Bolsa Nº 2773/19).

*“Se você não gosta de alguma coisa, mude-a! Se você não pode mudá-la, mude a sua
atitude.”*

(Maya Angelou)

Resumo

Esta pesquisa tem como objetivo o desenvolvimento de uma ferramenta educacional de simulação dos reatores batelada, CSTR e PFR, operando isotermicamente, adiabaticamente e com troca térmica utilizando a linguagem de programação Python. Para o desenvolvimento desta ferramenta foram utilizados os softwares Jupyter Notebook v3.6 para codificação da modelagem matemática; Qt v5 para desenho da interface gráfica; e, PyCharm 2018.1 para integração do código em Python com a interface. Além destes, o software Aspen Plus e Excel/método de Runge-Kutta de 4a ordem foram aplicados para verificação da modelagem matemática. O aplicativo foi desenvolvido mediante as etapas gerais do Processo Ágil juntamente com a prática de desenvolvimento orientado a testes, como forma de organizar a elaboração e execução do mesmo. O algoritmo do projeto de reatores químicos foi baseado no proposto por Fogler (2009) utilizando como base a montagem da lógica da resolução dos sistemas de equações não-linear e ordinárias diferenciais compostos por leis de velocidade, balanços molares e de energia. Além disso, houve adição de cálculos termodinâmicos da constante de equilíbrio e concentração não utilizados por este autor. Já para a validação do software, foi criado um questionário sobre sua usabilidade aos estudantes de engenharia química. Como resultado, o software possui uma interface principal que introduz ao objetivo e funcionalidades do software através de imagens, textos e botões e, a partir dessa, tem-se o acesso aos três módulos do simulador (módulo isotérmico, adiabático e com troca térmica). Todos estes módulos possuem dois submódulos de cálculos termodinâmicos que determinam a concentração inicial e a constante de equilíbrio e um módulo de cálculo cinético que determina a constante de velocidade de reação. Ao final dos preenchimentos dos campos de entrada, é apresentada uma tela contendo gráficos comparativos de concentração, temperatura e conversão em função do volume e do tempo de reação, permitindo ao usuário escolher a melhor opção dentre os reatores simulados. Para conferir a confiabilidade da modelagem feita, foram realizados testes de verificação no Jupyter Notebook através da replicação de 36 casos de estudo, como a reação de Diels-Alder e isomerização do n-butano, retirados de livros didáticos clássicos de reatores químicos. Os resultados destes testes foram comparados com os exercícios de livros didáticos, valores da literatura e através do Aspen Plus e planilha Excel mediante o erro relativo. Para a modelagem matemática utilizada, obtiveram-se erros relativos menores que 5%, o que confere confiabilidade, porém quando comparados com o

Aspen ou valores da literatura, alguns erros ficaram maiores que 10%, os quais são justificados pelas simplificações feitas para fins didáticos. Os testes de usabilidade referente ao módulo isotérmico foram aplicados no minicurso da 21a Semana de Engenharia Química da UNICAMP e na disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos, a qual nesta também foi avaliado o módulo adiabático. Mediante análise da avaliação do questionário, inferiu-se que o software é uma ferramenta simples e intuitiva que poderia ser utilizada como complemento dentro de sala de aula, pois facilitou o entendimento dos conteúdos relacionados a cinética e reatores químicos, podendo considerar-se uma ferramenta de êxito.

Palavras-chaves: Reatores Químicos, Modelagem matemática, Python, Tecnologia educacional, Simulação computacional.

Abstract

This research aims to develop an educational tool for simulation of chemical reactors, batch, CSTR and PFR, operating isothermically, adiabatically and with thermal exchange using the Python programming language. For the development of this tool we used Jupyter Notebook v3.6 software for coding mathematical modeling; Qt v5 for graphic interface design; and, PyCharm 2018.1 for integration of Python code with the interface. In addition, the software Aspen Plus and Excel/Runge-Kutta 4th order method were applied to verify the mathematical modeling. The application was developed through the stages of the Agile Process, as well as the practice of testdriven development, as a way to organize the elaboration and execution of the same. The algorithm of the design of chemical reactors was based on that proposed by Fogler (2009) using as base the assembly of the logic of the resolution of the systems of nonlinear equations and ordinary differential equations composed by laws of velocity, molar and energy balances. In addition, there were addition of thermodynamic calculations of the equilibrium constant and concentration not used by this author. In order to validate the software interface, a questionnaire was created on the usability of the simulator to be applied to chemical engineering students. As a result, the software has a main interface that introduces the objective and functionalities of the software through images, texts and buttons and, from this, one has access to the three modules of the simulator (isothermal, adiabatic and exchange module thermal). All these modules have two modules of thermodynamic calculations that determine the initial concentration and the equilibrium constant and a kinetic calculation module that determines the reaction rate constant. At the end of the input field fills, a screen containing comparative graphs of concentration, temperature and conversion is presented, depending on the volume and the reaction time, allowing the user to choose the best option among the simulated reactors. To verify the reliability of the modeling, verification tests were performed in Jupyter Notebook through the replication of 36 case studies, such as the Diels-Alder reaction and isomerization of n-butane, taken from classic didactic books of chemical reactors. The results of these tests were compared with the textbook exercises, literature values and through the Aspen Plus and Excel spreadsheet using the relative error. For the mathematical modeling used, relative errors of less than 5 % were obtained, which confers reliability, but when compared with the Aspen or literature values, some errors were greater than 10 %, which are justified by the simplifications made for educational

purposes. The usability tests for the isothermal module were applied in the mini-course of the 21st Week of Chemical Engineering of UNICAMP and in the elective discipline Topics in Chemical Processes, which also evaluated the adiabatic module. Based on the evaluation of the questionnaire evaluation, it was inferred that the software is a simple and intuitive tool that could be used as a complement in the classroom, since it facilitated the understanding of contents related to kinetics and chemical reactors, it can be considered a tool was successful.

Keywords: Chemical Reactors, Mathematical Modeling and Industrial Mathematics, Python, Educational Technology, Computer simulation.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Tela do simulador TENUA®	37
Figura 1.2 – Tela do simulador Reactor Lab	37
Figura 1.3 – Etapas de desenvolvimento orientado a testes	40
Figura 1.4 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento de um projeto para um reator químico	42
Figura 1.5 – Etapas de resolução da modelagem de um reator	43
Figura 1.6 – Balanço de energia em um sistema aberto	57
Figura 1.7 – Balanço de massa em um sistema aberto	60
Figura 1.8 – Reator contínuo de tanque agitado (CSTR)	61
Figura 1.9 – Reator tubular de escoamento empistonado (PFR)	63
Figura 1.10 – Reator batelada	64
Figura 2.1 – Etapas utilizadas no processo de software	67
Figura 2.2 – Etapas da elaboração e desenvolvimento do simulador REAJA	70
Figura 2.3 – Algoritmo para o projeto de reatores isotérmicos	72
Figura 2.4 – Algoritmo para o projeto de reatores não-isotérmicos	72
Figura 2.5 – Etapas da modelagem matemática para reatores isotérmicos	74
Figura 2.6 – Etapas da modelagem matemática para reatores adiabáticos	80
Figura 2.7 – Etapas da modelagem matemática do reator CSTR com troca térmica	84
Figura 2.8 – Etapas da modelagem matemática do reator PFR com troca térmica	88
Figura 2.9 – Etapas dos testes de verificação do módulo de concentração inicial	96
Figura 2.10 – Etapas dos testes de verificação	101
Figura 3.1 – Tela inicial do simulador REAJA	122
Figura 3.2 – Tela inicial do simulador REAJA ao clicar no menu 'Ajuda'	123
Figura 3.3 – <i>Tooltips</i> no simulador	123
Figura 3.4 – Tela inicial de reator isotérmico com reação única	124
Figura 3.5 – Barra de ferramentas 'Arquivo'	124
Figura 3.6 – Etapa 1 do módulo de reator isotérmico	125
Figura 3.7 – Primeira etapa de visualização da fórmula de Soave-Redlich-Kwong	126
Figura 3.8 – Segunda etapa de visualização da fórmula de Soave-Redlich-Kwong	127
Figura 3.9 – Terceira etapa de visualização da fórmula de Soave-Redlich-Kwong	127

Figura 3.10–Interface da determinação da concentração	128
Figura 3.11–Tela da etapa 2	128
Figura 3.12–Tela do cálculo da constante de velocidade	129
Figura 3.13–Tela do cálculo da constante de equilíbrio	129
Figura 3.14–Tela das fórmulas do cálculo da constante de equilíbrio	129
Figura 3.15–Relatório de erros	130
Figura 3.16–Interface do gráfico e da tabela com resultados finais para o módulo isotérmico	131
Figura 3.17–Manejo dos gráficos	131
Figura 3.18–Perfil de conversão e concentração do etano em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	134
Figura 3.19–Perfil de conversão e concentração do etileno em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	135
Figura 3.20–Perfil de conversão e concentração do ácido acético e etanol em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	137
Figura 3.21–Perfil de conversão e concentração do acetato de etila em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	138
Figura 3.22–Tela inicial de reator adiabático com reação única	141
Figura 3.23–Etapa 1 do módulo adiabático	141
Figura 3.24–Interface dos parâmetros das constantes de velocidade para o módulo adiabático	142
Figura 3.25–Etapa 2 do reator adiabático	142
Figura 3.26–Continuação da etapa 2 do reator adiabático	143
Figura 3.27–Interface do gráfico e tabela com resultados finais dos reatores adiabáticos	143
Figura 3.28–Perfil de conversão do butadieno na reação de Diels-Alder em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	145

Figura 3.29–Perfil da temperatura na reação de Diels-Alder em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	146
Figura 3.30–Perfil da conversão do n-butano em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	149
Figura 3.31–Perfil da temperatura na reação de isomerização do n-butano em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	150
Figura 3.32–Tela inicial de reator com troca térmica com reação única	151
Figura 3.33–Etapa 1 do reator com troca térmica	152
Figura 3.34–Etapa 2 do reator com troca térmica	152
Figura 3.35–Continuação da etapa 2 do reator com troca térmica	153
Figura 3.36–Etapa 3 do reator com troca térmica	153
Figura 3.37–Interface do gráfico e tabela com resultados finais dos reatores com troca térmica	154
Figura 3.38–Perfil da conversão do reagente A do caso de estudo 3 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	156
Figura 3.39–Perfil da temperatura da reação (T) e do meio de troca térmica (Tm) para o caso de estudo 3 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	157
Figura 3.40–Perfil da conversão do reagente A do caso de estudo 5 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	158
Figura 3.41–Perfil da temperatura da reação (T) e do meio de troca térmica (Tm) para o caso de estudo 5 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA	159
Figura 3.42–Ícones criados para facilitar a compreensão de funções nas interfaces gráficas	163
Figura 3.43–Resultado quanto a aprender a usar o simulador	164

Figura 3.44–Resultado quanto a pessoas que não possuem conhecimento prévio da disciplina de reatores conseguir utilizar o software	164
Figura 3.45–Resultado quanto a terem utilizado previamente outros simuladores de reatores químicos	164
Figura 3.46–Resultado quanto ao que era solicitado nas telas do simulador	165
Figura 3.47–Resultado quanto a realização das atividades	165
Figura 3.48–Resultado quanto ao sequenciamento das telas	165
Figura 3.49–Resultado utilização do REAJA em estudos ou disciplinas de reatores químicos	166
Figura 3.50–Resultado quanto ao software facilitar o entendimento da disciplina de reatores químicos	166
Figura 3.51–Resultado sobre a necessidade do REAJA como única ferramenta no aprendizado dos alunos	167
Figura 3.52–Resultado quanto a capacidade de processar os dados no simulador . . .	168
Figura 3.53–Resultado quanto a experiência do usuário usando o simulador	168
Figura 3.54–Resultado quanto a realização das atividades	169
Figura 3.55–Resultado quanto a capacidade de processar os dados no simulador . . .	169
Figura 3.56–Resultado sobre experiência do usuário com o REAJA	170
Figura 3.57–Resultado quanto ao sequenciamento das telas	170
Figura 3.58–Resultado quanto as informações em tela	170
Figura 3.59–Resultado quanto a aprender a usar o simulador	171
Figura 3.60–Resultado quanto a pessoas que não possuem conhecimento prévio da disciplina de reatores conseguir utilizar o software	171
Figura 3.61–Resultado quanto ao software facilitar o entendimento da matéria de reatores químicos	172
Figura 3.62–Resultado quanto a utilizar o REAJA para estudar reatores químicos . .	172
Figura 3.63–Resultado sobre a necessidade do REAJA como única ferramenta no aprendizado dos alunos	172
Figura A.1–Fluxograma do módulo da constante de reação e da constante de equilíbrio para reatores isotérmicos	186
Figura A.2–Fluxograma do módulo de reatores isotérmicos com reação única	187
Figura A.3–Fluxograma do módulo de reatores adiabáticos com reação única	188
Figura A.4–Fluxograma do módulo de reatores com troca térmica com reação única	189

Figura A.5–Fluxograma do módulo de cálculo da concentração 190

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Módulos do software Reactor Lab	38
Tabela 1.2 – Balanço molar para um sistema fechado	48
Tabela 1.3 – Parâmetros de interações de atração das equações cúbicas	52
Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens das equações cúbicas de estado (ECE)	53
Tabela 1.5 – Recomendação das equações cúbicas de estado de SRK e PR para usar na determinação de diversas propriedades de fluidos puros	54
Tabela 2.1 – Relação entre tipo de equações com as funções utilizadas em Python	73
Tabela 2.2 – Casos de estudo da constante de equilíbrio	95
Tabela 2.3 – Dados termodinâmicos dos componentes para cálculo da concentração inicial	97
Tabela 2.4 – Casos de estudo em reatores isotérmicos	98
Tabela 2.5 – Casos de estudo em reatores adiabáticos	99
Tabela 2.6 – Casos de estudo em reatores com troca térmica	100
Tabela 2.7 – Parâmetros termodinâmicos do caso de estudo 8 do módulo isotérmico	103
Tabela 2.8 – Parâmetros de entrada aplicados nos estudos de caso 2 e 8 para simu- lação no REAJA em reatores isotérmicos	103
Tabela 2.9 – Parâmetros de entrada aplicados aos estudos de caso 5 e 6 para simu- lação no REAJA em reatores adiabáticos	104
Tabela 2.10 – Parâmetros de entrada aplicados aos estudos de caso 3, 5, 7 e 8 para simulação dos reatores com troca térmica simulados no REAJA	106
Tabela 2.11 – Perfil dos participantes do minicurso na SEQ 2018	108
Tabela 2.12 – Ano de ingresso dos alunos da eletiva EQ052	108
Tabela 2.13 – Conteúdos da disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos	109
Tabela 3.1 – Resultados e desvios do cálculo do fator de compressibilidade para o etileno nas fases líquida e vapor	111
Tabela 3.2 – Resultados e desvios do cálculo da concentração do etileno nas fases líquida e vapor	112
Tabela 3.3 – Resultados do fator de compressibilidade e concentração inicial	112
Tabela 3.4 – Resultados das concentrações dos casos 3 e 4 comparando os valores função FSOLVE/Python com o método analítico e da literatura	113

Tabela 3.5 – Erros relativos do cálculo da constante de equilíbrio químico utilizando energia de formação de Gibbs	114
Tabela 3.6 – Erros relativos do cálculo da constante de equilíbrio químico utilizando entalpia de formação	114
Tabela 3.7 – Comparação entre os resultados dos casos de estudo 1 a 9 e da modelagem de reatores isotérmicos	115
Tabela 3.8 – Comparação entre os resultados dos casos de estudo 1 a 10 e da modelagem de reatores adiabáticos	116
Tabela 3.9 – Comparação entre os resultados dos casos de estudo 1 a 7 e da modelagem de reatores com troca térmica	117
Tabela 3.10–Entradas dos módulos termodinâmicos	121
Tabela 3.11–Erros relativos máximos entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação do craqueamento do etano	132
Tabela 3.12–Comparação entre as vazões molares obtidas pelo REAJA e o ASPEN Plus [®] para o caso de estudo 2 do módulo isotérmico	132
Tabela 3.13–Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação da esterificação entre ácido acético e etanol	136
Tabela 3.14–Resultado do cálculo da concentração inicial do ácido acético e etanol .	139
Tabela 3.15–Comparação entre os volumes e tempos finais da simulação do REAJA utilizando dois valores de concentrações	139
Tabela 3.16–Comparação entre os resultados obtidos pelo REAJA e o ASPEN Plus [®]	140
Tabela 3.17–Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação da reação de Diels-Alder	144
Tabela 3.18–Comparação entre a temperatura e a conversão resultante da simulação do REAJA e ASPEN Plus [®] para a reação de Diels-Alder	147
Tabela 3.19–Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação da isomerização do n-butano	148
Tabela 3.20–Comparação entre temperatura e conversão da isomerização do n-butano obtidos pelo REAJA e ASPEN Plus [®]	151
Tabela 3.21–Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação do caso 3 do módulo com troca térmica	155

Tabela 3.22–Erros relativos máximos entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação do caso 5 do módulo com troca térmica	158
Tabela 3.23–Comparação das temperaturas do craqueamento da acetona entre os simuladores REAJA e ASPEN Plus®	160
Tabela C.1–Conteúdo detalhado e material pedagógico de apoio	194
Tabela C.2–Opiniões e sugestões feitas pelos alunos da disciplina	197
Tabela C.3–Opinião sobre as aulas do módulo de reatores	199

Nomenclatura

a	Coeficiente estequiométrico do reagente limitante A	[-]
a'	Coeficiente das equações de estado cúbica	$[Jm^3/mol^2]$
A	Reagente limitante da reação	[-]
$A_{Antoine}$	Coeficiente A da equação de Antoine	[-]
A_{cpj}	Coeficiente A da capacidade calorífica de um componente qualquer	[-]
A_f	Fator pré-exponencial ou de frequência	$[(mol/m^3)^{1-n}/s]$
A'	Coeficiente da equação cúbica em função do fator de compressibilidade	[-]
ΔA	Variação do coeficiente A de capacidade calorífica	[-]
b	Coeficiente estequiométrico do reagente B	[-]
b'	Coeficiente das equações de estado cúbica	$[m^3/mol]$
B	Reagente da reação	[-]
$B_{Antoine}$	Coeficiente B da equação de Antoine	[-]
B_{cpj}	Coeficiente B da capacidade calorífica de um componente qualquer	[-]
B'	Coeficiente da equação cúbica em função do fator de compressibilidade	[-]
ΔB	Variação do coeficiente B de capacidade calorífica	[-]
c	Coeficiente estequiométrico do produto C	[-]
C	Produto da reação	[-]
C_A	Concentração do reagente limitante A	$[mol/m^3]$
$C_{Antoine}$	Coeficiente C da equação de Antoine	[-]
C_{Ae}	Concentração de equilíbrio do reagente A	$[mol/m^3]$
C_{A0}	Concentração inicial do reagente limitante A	$[mol/m^3]$
C_B	Concentração do reagente B	$[mol/m^3]$
C_{Be}	Concentração de equilíbrio do reagente B	$[mol/m^3]$
C_C	Concentração do produto C	$[mol/m^3]$
C_{Ce}	Concentração de equilíbrio do produto C	$[mol/m^3]$
C_D	Concentração do produto D	$[mol/m^3]$

C_{cpj}	Coeficiente C da capacidade calorífica de um componente qualquer	[-]
C_{De}	Concentração de equilíbrio do produto D	[mol/m ³]
ΔC_P	Variação da capacidade calorífica na reação	[J/mol.K]
C_{PA}	Capacidade calorífica do reagente A	[J/mol.K]
C_{PB}	Capacidade calorífica do reagente B	[J/mol.K]
C_{PC}	Capacidade calorífica do produto C	[J/mol.K]
C_{PD}	Capacidade calorífica do produto D	[J/mol.K]
C_{Pj}	Capacidade calorífica de um componente qualquer	[J/mol.K]
C_{Pj0}	Capacidade calorífica inicial de um componente qualquer	[J/mol.K]
C_{Pm}	Capacidade calorífica do meio de troca térmica	[J/mol.K]
C_{P0}	Variação da capacidade calorífica com inerte	[J/mol.K]
C_j	Concentração inicial de um componente qualquer	[mol/m ³]
C_{j0}	Concentração de um componente qualquer	[mol/m ³]
ΔC	Variação do coeficiente C de capacidade calorífica	[-]
d	Coeficiente estequiométrico do produto D	[-]
D	Produto da reação	[-]
D_{cpj}	Coeficiente D da capacidade calorífica de um componente qualquer	[-]
ΔD	Variação do coeficiente D de capacidade calorífica	[-]
E	Energia de ativação	[J/mol]
E_{cpj}	Coeficiente E da capacidade calorífica de um componente qualquer	[-]
$\hat{E}_{sistema}$	Energia acumulada no sistema	[J]
ΔE	Variação do coeficiente E de capacidade calorífica	[-]
F_A	Vazão molar do reagente limitante A	[mol/s]
F_{A0}	Vazão molar inicial do reagente limitante A	[mol/s]
F_B	Vazão molar do reagente B	[mol/s]
F_C	Vazão molar do produto C	[mol/s]
F_D	Vazão molar do produto D	[mol/s]
F_j	Fluxo molar de um componente qualquer	[mol/s]
F_{j0}	Fluxo molar de entrada de um componente qualquer	[mol/s]
F_m	Vazão molar do meio de troca térmica	[mol/s]

Δg_f^0	Varição da energia de formação de Gibbs	[J/mol]
$\Delta g_{r,298}^0$	Varição da energia de formação de Gibbs de reação à 298K	[J/mol]
h	Passo do método Runge-Kutta de 4ª ordem	[-]
$\Delta H_R(T)$	Entalpia de reação	[J/mol]
ΔH_R^0	Entalpia padrão de reação	[J/mol]
\hat{H}	Entalpia acumulada no sistema	[J/mol]
H_A^0	Entalpia do reagente A em condições padrão	[J/mol]
H_B^0	Entalpia do reagente B em condições padrão	[J/mol]
H_C^0	Entalpia do produto C em condições padrão	[J/mol]
H_D^0	Entalpia do produto D em condições padrão	[J/mol]
H_j	Entalpia de formação na saída do reator de um componente qualquer	[J/mol]
H_{j0}	Entalpia de formação na entrada do reator de um componente qualquer	[J/mol]
j	Coeficiente estequiométrico de um componente qualquer	[-]
k	Coeficiente do quarto termo de uma equação cúbica	[-]
k_A	Constante de velocidade do reagente limitante A	[(mol/m ³) ¹⁻ⁿ /s]
k_{ref}	Constante de velocidade na temperatura de referência	[(mol/m ³) ¹⁻ⁿ /s]
k(T)	Constante de velocidade em função da temperatura	[(mol/m ³) ¹⁻ⁿ /s]
k_1	Inclinação no início do intervalo do método Runge-Kutta	[-]
k_2	Inclinação no no ponto médio do intervalo do método Runge-Kutta	[-]
k_3	Inclinação no ponto médio do intervalo do método Runge-Kutta utilizando k_2	[-]
k_4	Inclinação no final do intervalo do método Runge-Kutta utilizando k_3	[-]
K_{eq}	Constante de equilíbrio	[-]
$K_{eq,ref}$	Constante de equilíbrio na temperatura de referência	[-]
l	Coeficiente do terceiro termo de uma equação cúbica	[-]
m	Coeficiente do segundo termo de uma equação cúbica	[-]
n	Ordem total da reação	[-]
N_A	Número de mols do reagente limitante A	[mol]

N_{A0}	Número de mols iniciais do reagente limitante A	[mol]
N_B	Número de mols do reagente B	[mol]
N_{B0}	Número de mols iniciais do reagente B	[mol]
N_C	Número de mols do produto C	[mol]
N_{C0}	Número de mols iniciais do produto C	[mol]
N_D	Número de mols do produto D	[mol]
N_{D0}	Número de mols iniciais do produto D	[mol]
N_I	Número de mols de inertes	[mol]
N_{I0}	Número de mols iniciais de inertes	[mol]
N_j	Número de mols de uma espécie reacional qualquer	[mol]
N_{j0}	Número de mols iniciais de uma espécie reacional qualquer	[mol]
N_{T0}	Número de mols iniciais totais	[mol]
N_T	Número de mols totais	[mol]
$O(h^5)$	Erro por passo no método de Runge-Kutta	[-]
p_f^0	Energia de formação de uma função de estado qualquer	[-]
Δp_f^0	Varição da energia de formação de uma função de estado qualquer	[-]
P	Pressão	[Pa]
P_c	Pressão crítica	[Pa]
P_{sat}	Pressão de saturação	[Pa]
Q	Parâmetro de resolução de equações cúbicas	[-]
\dot{Q}	Taxa de calor que entra do sistema	[J/s]
r_A	Lei de velocidade do reagente limitante A	[mol/m ³ s]
r_B	Lei de velocidade do reagente B	[mol/m ³ s]
r_C	Lei de velocidade do produto C	[mol/m ³ s]
r_D	Lei de velocidade do produto D	[mol/m ³ s]
r_j	Lei de velocidade de uma espécie reacional qualquer	[mol/m ³ s]
R	Constante universal dos gases	[J/molK]
R'	Parâmetro de resolução de equações cúbicas	[-]
S	Parâmetro de resolução de equações cúbicas	[-]
t	Tempo reacional	[s]
T	Temperatura	[K]

T_c	Temperatura crítica	[K]
T_m	Temperatura do meio de troca térmica	[K]
T_{m0}	Temperatura inicial do meio de troca térmica	[K]
T_r	Temperatura reduzida	[K]
T_{ref}	Temperatura de referência	[K]
$T_{ref,H}$	Temperatura de referência da entalpia utilizada no cálculo	[K]
T_0	Temperatura inicial	[K]
U_a	Coefficiente global de troca térmica por volume reacional	[J/m ³ .s.K]
v	Vazão volumétrica	[m ³ /s]
v_0	Vazão volumétrica na entrada do reator	[m ³ /s]
v_j	Coefficiente estequiométrico de um componente qualquer	[-]
V	Volume reacional	[m ³]
V_0	Volume reacional inicial	[m ³]
w	Fator acêntrico	[-]
\dot{W}_s	Taxa de trabalho de eixo feito sobre o sistema	[J/s]
x	Variável independente	[-]
x_1	Raiz da equação cúbica	[-]
x_2	Raiz da equação cúbica	[-]
x_3	Raiz da equação cúbica	[-]
x_n	Valor atual de x	[-]
X	Conversão do reagente limitante	[-]
X_e	Conversão de equilíbrio	[-]
y	Variável dependente de x	[-]
y_{A0}	Fração molar inicial do reagente limitante A	[-]
y_{B0}	Fração molar do reagente B	[-]
y_{C0}	Fração molar do produto C	[-]
y_{D0}	Fração molar do produto D	[-]
y_{j0}	Fração molar inicial de uma espécie qualquer	[-]
y_n	Valor atual de y do método Runge-Kutta	[-]
y_{n+1}	Valor da próxima iteração do método Runge-Kutta para determinar y	[-]
Y	Parâmetro de resolução de equações cúbicas	[-]
Z	Fator de compressibilidade	[-]

Letras gregas

$\alpha(T)$	Parâmetro em função do fator acêntrico e temperatura	[-]
δ	Mudança total do número de mols por mols de A reagidos	[-]
ε	Expansão do volume reacional	[-]
θ	Parâmetro de resolução de equações cúbicas	[-]
ν	Volume molar	[mol/m ³]
ν_j	Coefficiente estequiométrico genérico dividido pelo coeficiente do reagente limitante A	[-]
τ	Tempo espacial	[s]

Sumário

Introdução e Objetivos	29
1 Revisão Bibliográfica	32
1.1 Tecnologia educacional	32
1.1.1 Simuladores na Engenharia Química	35
1.2 Processo de software	38
1.3 Teoria fundamental da modelagem de reatores químicos	41
1.3.1 Leis de velocidade de reação	43
1.3.1.1 Constantes reacionais	45
1.3.1.2 Estequiometria	46
1.3.2 Efeitos térmicos e o balanço de energia	55
1.3.3 Reatores químicos ideais e o balanço molar	59
2 Materiais e Métodos	66
2.1 Materiais	66
2.2 Metodologia Aplicada	67
2.2.1 Processo de software	67
2.2.2 Algoritmo de projeto de reatores ideais isotérmicos e não-isotérmicos	70
2.2.2.1 Módulos de reatores ideais	71
2.2.2.2 Módulos cinéticos e termodinâmicos	89
2.2.3 Casos de estudo utilizados	95
2.2.3.1 Módulos termodinâmicos	95
2.2.3.2 Módulos de reatores químicos	97
2.2.4 Testes de verificação da modelagem e do software	101
2.2.4.1 Casos de estudos simulados no REAJA	102
2.2.4.2 Desvio dos resultados da simulação do REAJA	105
2.2.5 Aplicação do simulador em ambiente educacional	107
3 Resultados e Discussão	111
3.1 Verificação da modelagem matemática	111
3.1.1 Módulos termodinâmicos	111
3.1.2 Módulo de reatores isotérmicos	114
3.1.3 Módulo de reatores adiabáticos	116

3.1.4	Módulo de reatores com troca térmica	116
3.1.5	Discussão da confiabilidade da modelagem matemática	118
3.2	Interface gráfica	119
3.2.1	Etapas do módulo isotérmico	124
3.2.1.1	Simulação do craqueamento do etano	131
3.2.1.2	Simulação da esterificação entre ácido acético e etanol	136
3.2.2	Etapas do módulo adiabático	140
3.2.2.1	Simulação da reação de Diels-Alder	144
3.2.2.2	Simulação da isomerização do n-butano	148
3.2.3	Etapas do módulo de troca térmica	151
3.2.3.1	Simulação da reação irreversível endotérmica	154
3.2.3.2	Simulação da reação reversível exotérmica	157
3.2.3.3	Simulação do craqueamento da acetona	160
3.2.4	Dificuldade encontradas no desenvolvimento do software	161
3.3	Usabilidade do simulador REAJA	163
3.3.1	Semana de Engenharia Química 2018	163
3.3.2	Disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos (EQ052)	168
	Conclusões	175
	Perspectivas futuras	178
	Referências Bibliográficas	180
	APÊNDICE A Fluxograma da lógica de cálculo dos módulos do REAJA	186
	APÊNDICE B Formulário de pesquisa sobre a usabilidade do REAJA	191
	APÊNDICE C Conteúdo detalhado, materiais de apoio comentários dos es-	
	tudantes da eletiva EQ052	194
	C.1 Conteúdo detalhado e materiais de apoio da eletiva EQ052	194
	C.2 Comentários e sugestões dos alunos da eletiva EQ052	197
	Anexos	200
	ANEXO A Método de Runge-Kutta	201
	ANEXO B Método analítico de resolução de equações cúbicas	203

Introdução e Objetivos

Este trabalho teve sua origem a partir da preocupação com a educação dos futuros engenheiros químicos. Atualmente, a tecnologia se faz cada vez mais presente no nosso cotidiano e é preciso que os estudantes de Engenharia Química desenvolvam habilidades digitais, as quais já são requisitadas pelas empresas.

No Brasil, nem toda universidade ou faculdade possui recursos financeiros necessários para ter uma infra-estrutura adequada que permita ter um laboratório de informática ou para efetuar a compra de licenças de softwares comerciais usualmente utilizados nos cursos de Engenharia Química, por exemplo, o Aspen Plus[®], CHEMCAD[®] e gPROMS[®]. Este cenário foi vivenciado, inclusive, pela autora do trabalho, que sentiu esta lacuna na sua graduação.

Assim, com esta preocupação, o próximo passo foi determinar a área que teria carência de uma ferramenta digital que ajudasse a desenvolver este tipo de habilidade técnica. Nesta etapa, analisaram-se as estruturas curriculares de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará e da Universidade de Campinas. Estas estruturas foram divididas em quatro domínios fundamentais para a formação do engenheiro químico, os quais são: termodinâmica, reatores químicos, fenômenos de transporte e operações unitárias.

O domínio escolhido para ser o foco da ferramenta foi o de reatores químicos, devido à responsabilidade de elaboração de um projeto de reator ser exclusivamente do engenheiro químico. Este desenvolve a capacidade de analisar um sistema com reação química e, através do resultado desta análise, aplica estes conhecimentos adquiridos em prol da sociedade (HILL; ROOT, 2014).

Deste modo, antes e durante a elaboração desta pesquisa, os seguintes questionamentos foram concebidos para guiá-la:

1. É possível facilitar o ensino-aprendizagem de reatores químicos nas disciplinas da Engenharia Química?
2. Como é possível relacionar a termodinâmica com a disciplina de reatores químicos?

3. Que dados, funções e recursos são necessários para esta ferramenta?
4. Existem outras ferramentas educacionais que facilitam o ensino-aprendizagem de reatores químicos? Quais?
5. Alguma ferramenta similar já foi desenvolvida e aplicada?

Com base nesses questionamentos, notou-se que muitas pesquisas vem sendo desenvolvidas para tornar o ensino de Engenharia menos teórico, através do uso de ferramentas digitais. Segundo Fitzgerald e Li (2015) e Ainsworth (2008), estas ferramentas efetivamente auxiliam no ensino e aprendizagem científica, de forma que o aluno adquire autonomia no seu processo de aprendizado. Contudo, observou-se que estas ferramentas ainda são poucas e muitas são recentes, tendo carência de desenvolvimento de softwares com esta temática no Brasil, bem como no idioma português.

Assim, a motivação e relevância deste trabalho estão em desenvolver uma ferramenta educacional, especificamente um simulador computacional chamado REAJA, para comparação entre os reatores químicos ideais batelada, CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) e PFR (Plug Flow Reactor), que possua alta usabilidade e praticidade, a fim de atender as diversas necessidades existentes na academia e, principalmente, ser um facilitador do ensino-aprendizagem dentro das disciplinas de graduação em Engenharia Química e áreas afins.

Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um software de simulação de reatores químicos ideais (batelada, CSTR e PFR) isotérmicos, adiabáticos e com troca térmica na linguagem de programação Python, seguindo metodologias de criação de softwares, normas de planejamento e execução de testes estabelecidos dentro da Engenharia de Software.

Objetivos Específicos

A fim de atingir o objetivo geral deste projeto, destacam-se:

1. Pesquisar na literatura (teórico/experimental) estudos de caso para se filtrar os parâmetros fundamentais que se tornarão as entradas do simulador e as equações para a modelagem de reatores;

2. Seguir a prática de *Test Driven Development* para o desenvolvimento do software;
3. Criar interface gráfica utilizando o Qt Designer versão 5;
4. Elaborar e adaptar as sub-rotinas de cálculo propostas pelo método Fogler (2009);
5. Implementar a modelagem matemática elaborada no PyCharm Community 2018;
6. Aplicar estudos de caso de reatores químicos ideais para verificar a modelagem matemática utilizada no simulador;
7. Validar as funcionalidades do REAJA com usuários finais seguido da aplicação de um questionário online acerca de sua usabilidade.

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Tecnologia educacional

Os avanços na tecnologia se relacionam diretamente ao desenvolvimento de uma série de produtos e processos provindos, principalmente, das engenharias. Isto influencia diretamente na estrutura curricular destes cursos que precisam utilizar conhecimentos interdisciplinares para solucionar dificuldades cotidianas, através da criação e produção de novos tipo de processos e produtos e do refino dos já existentes (HJALMARSON; LESH, 2008).

Além disso, o desenvolvimento tecnológico também impacta na área da educação ao desenvolver novas tecnologias educacionais. Segundo Molenda e Januszewski (2008) e Stosić (2015), a tecnologia educacional é o estudo e a prática ética de melhorar a qualidade do ensino através da criação, utilização e gerenciamento de recursos tecnológicos adequados com aplicação de conhecimentos multidisciplinares (por exemplo, psicologia, ciência da computação e pedagogia).

O desenvolvimento e o uso destas ferramentas computacionais no ensino de engenharia aumentaram ao longo do tempo por sua importância em facilitar o processo de ensino-aprendizagem. Em 2005, Tannous apresentou uma revisão sobre a evolução dessas ferramentas nas aulas de engenharia na seguinte ordem: instruções programadas (praticamente obsoletas), simulação (por exemplo, ASPEN Plus[®]), jogos educativos (MÜNZ *et al.*, 2007; BRAGHIROLI *et al.*, 2016), linguagem de programação (por exemplo, Java, Pascal, Python), pacotes de aplicativos (por exemplo, Matlab[®] e Maple[®]) e sistemas de tutoriais inteligentes (HUAPAYA *et al.*, 2005; GONZÁLEZ *et al.*, 2016). Atualmente, uma categoria foi adicionada a esta classificação, o *e-learning* (ou ensino a distância), na qual estão inclusos os *web-apps*, *mobile-apps* e o Moodle[®] (JUNIOR; RODGERSB, 2018; SOUZA *et al.*, 2016).

Contudo, a utilização destas ferramentas encontra obstáculos. Segundo Pedro e Lisbôa (2016) e Lisbôa e Amancio (2016) há três fatores que influenciam negativamente a formação do estudante e estrutura curricular das engenharias no Brasil: a primeira passa pelo controle de normas governamentais difíceis de se alterar; a segunda sofre com

a filosofia de ensino vigente nas universidades denominada de Academicismo (aulas excessivamente teóricas, pouco práticas e/ou desvinculadas do cenário industrial atual) e, o último se relaciona com a falta de uma integração entre as disciplinas para que o estudante consiga relacionar os diferentes conteúdos vistos, em vez de possuir informações fragmentadas.

Como consequência, muitos autores (MUNIZ *et al.*, 2001; SECCHI, 2007; FOLLER, 2009; MAHECHA-BOTERO *et al.*, 2011; LISBÔA; AMANCIO, 2016; SANTOS *et al.*, 2018; AZIZAN *et al.*, 2018; NAUKKARINEN; SAINIO, 2018; GRANJO; RASTEIRO, 2018; BORREGUERO *et al.*, 2019) discutem a importância da reformulação das técnicas de ensino na Engenharia Química através da introdução e utilização destas novas ferramentas educacionais e metodologias pedagógicas (por exemplo, ensino ativo), como recurso mediador do ensino-aprendizagem em sala de aula, de forma a preparar os estudantes para os novos desafios do século XXI e para alcançar um aprendizado mais prático e dinâmico.

Na Engenharia Química, observou-se que estas ferramentas digitais podem ser utilizadas ao longo da graduação e pós-graduação, se destacando o *e-learning*, linguagens de programação, softwares de cálculo algébrico e simulação científica que serão discutidos a seguir.

Segundo Junior e Rodgersb (2018), o *e-learning* favorece a criação de um material educacional de alta qualidade integrados aos Sistema de Gestão da Aprendizagem (*Course Management Systems*) ou Ambientes de Aprendizagem Virtual (*Virtual Learning Environments*), como o Moodle[®] e Google Classroom[®]. Estes sistemas possuem uma interface amigável para criação de avaliações online, fóruns e serviços de chat.

Varbanov *et al.* (2012) afirmaram que as vantagens dos VLE's são a facilidade no gerenciamento dos materiais educacionais (tanto para envio como para *download*); aproximação do estudante e do educando através de fóruns; criação de novos tipos de ferramentas educacionais, como vídeos e *podcasts*, tornando o ensino mais dinâmico; e, simplicidade em acoplar ferramentas de avaliação e de dar *feedback* ao aluno.

Quanto ao uso das linguagens de programação, Santos *et al.* (2018) acreditavam que a introdução do ensino de habilidades avançadas em programação na grade curricular da Engenharia Química, tem um papel importante na educação dos futuros

engenheiros químicos, pois essas habilidades abrem novas oportunidades para estes estudantes adquirirem competências requeridas (criatividade, autonomia de resolução de problemas, colaboração, etc.) pelo mercado de trabalho e para além de responderem somente a essas demandas, podendo ser capaz de transformá-lo.

Golman (2016) afirmou que isto se dá também, devido a que o estudante é exposto ao processo de resolução real de problemas, desenvolvendo autonomia no seu processo de aprendizado.

Por fim, quanto ao uso de software, em específico, software educacional, este tem sido introduzido cada vez mais, devido ao desenvolvimento da tecnologia de informação e computação (DABAGHIAN *et al.*, 2016) e pela simplificação e aumento da precisão de cálculos realizados nos cursos de engenharia (TANNOUS *et al.*, 2002).

O seu uso em sala de aula demonstra resultados positivos em diversos estudos dentro e fora da Engenharia Química, pois o desenvolvimento customizado destas ferramentas preenchem as lacunas de necessidade educacionais provindas dos educadores (DABAGHIAN *et al.*, 2016; CARTAXO *et al.*, 2014; SMETANA; BELL, 2012).

Esses softwares educacionais, segundo Golman (2016), deveriam ser, idealmente, *open source*, fáceis de aprender, modificar e ter a capacidade de visualizar os resultados da simulação.

Os softwares de computação algébrica funcionam como calculadoras, ou seja, somente resolvem expressões matemáticas, como por exemplo, integrais, derivadas e expressões exponenciais (ASSIS; OLIVEIRA-LOPES, 2005).

Já os softwares de simulação científica são sistemas computacionais que apresentam modelos teóricos de fenômenos ou processos reais que podem estar simplificados (SMETANA; BELL, 2012). Quando voltados a educação, apresentam diversas vantagens, por exemplo, o estudante passa a ter domínio do próprio processo de aprendizagem, podendo testar hipóteses e confrontar seus conhecimentos com o objetivo de tomar decisões para resolver problemas do mundo real que podem ser muito complexos, duradouros ou perigosos para se realizar dentro de sala de aula (AKPAN, 2002).

Deste modo, as simulações permitem realizar simplificações desses problemas com praticidade, segurança e/ou em tempo hábil (AKPAN, 2002). Além disso, simplifica conceitos abstratos, tornando-os mais concretos e de fácil compreensão (RUTTEN *et al.*,

2012; SMETANA; BELL, 2012).

Segundo Secchi (2007), estas novas tecnologias precisam ser amplamente utilizada sobre todo o curso de Engenharia Química, de forma a não tornar o aprendizado ilógico e elementar, e segundo Smetana e Bell (2012), essas somente contribuem para manter a prática vigente pedagógica, sendo necessário que estas tecnologias causem uma transformação dentro do ensino.

Para isso, é necessário modificações na estrutura curricular, infra-estrutura das salas de aula, melhor relacionamento entre as disciplinas e, principalmente, a atualização tecnológica dos docentes, sendo estes dois últimos aspectos as maiores dificuldades (STOSIĆ, 2015; SECCHI, 2007).

Os professores universitários precisam estar preparados para este novo tipo de tecnologia, porque é esperado que eles elaborem novas atividades que envolvam modelagem e programação computacional, que agora podem ser consideradas como parte vital da educação acadêmica (DABAGHIAN *et al.*, 2016), porém a alta carga horária do docente para preparar e dar aulas somadas com as atividades de orientação, pesquisa e administração prejudicam a busca por novas alternativas didáticas (TANNOUS; LANSARIN, 2005).

1.1.1 Simuladores na Engenharia Química

Diversos softwares têm sido desenvolvidos como ferramenta de ensino para atender certas demandas dentro da Engenharia Química de modo a facilitar a compreensão de determinados fenômenos, por exemplo, com ênfase em controle de processos (GANI *et al.*, 1997), colunas de destilação (DABAGHIAN *et al.*, 2016), escoamento de fluidos (TANNOUS, 2005), leitos fluidizados (RIMOLI *et al.*, 2006; MARANESI L. A. H.; TANNOUS, 2009; TANNOUS; SANTOS, 2012; TANNOUS; SILVA, 2012; TANNOUS; ROCHA, 2012; TANNOUS; SILVA, 2012a; TANNOUS; SILVA, 2012b; TANNOUS; SILVA, 2012c) e trocadores de calor (LONA *et al.*, 2000; CARTAXO *et al.*, 2014).

Este tipo de ferramenta é utilizada principalmente por estudantes seniores de graduação e pós-graduação, exigindo o conhecimento de métodos numéricos, termodinâmica, análise de reações e projeto de reatores, como pode ser visto em Naukkarinen e Sainio (2018), Granjo e Rasteiro (2018) e Borreguero *et al.* (2019).

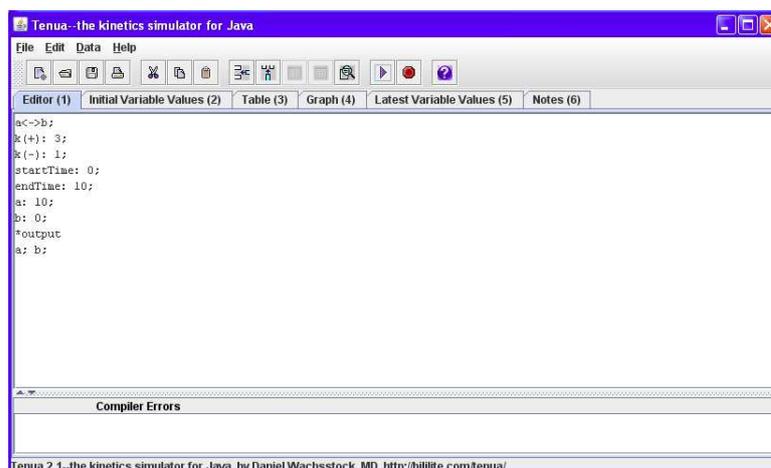
Para reatores químicos, atualmente, existem diversos programas comerciais, como COMSOL[®], ASPEN Plus[®], COCO simulator[®] e ChemCad[®], porém estes são mais utilizados para análise de processos industriais, não estando focados em ser um material didático de fenômenos cinéticos e termodinâmicos dentro da modelagem e simulação de reatores químicos de forma a facilitar a aprendizagem do aluno. Um ponto em comum encontrado a todos os softwares foi o uso da língua inglesa, levando muitas vezes a falta de compreensão do usuário sobre o assunto.

Estes softwares comerciais também (Aspen Plus e Hysys[®], por exemplo), apesar de serem ferramentas completas, possuem altos preços de aquisição e de renovação de licenças, requerem um conhecimento prévio sobre sua utilização e são pouco didáticos (TANNOUS *et al.*, 2002).

Especificamente para simulação de reatores, foram encontrados três softwares: BatchReactor[®] (PROSIM, 2018), TENUA[®] (WACHSSTOCK, 2018) e Reactor Lab (HERZ, 1993). O primeiro é voltado somente à reatores bateladas e é comercial. O segundo e o terceiro são simuladores gratuitos e possuem versões em inglês e português (somente o Reactor Lab).

O TENUA[®] (Figura 1.1) foi escrito em Java e possui uma interface que funciona como um compilador, ou seja, se digita a reação, parâmetros iniciais, lei de velocidade, entre outras equações, e ao finalizar as entradas de dados, este compilador gera gráficos com resultados finais. Esta ferramenta também permite entrar com dados experimentais para ajustá-los nas curvas geradas, porém não há caráter pedagógico, ou seja, a interface não é intuitiva e não informa o aluno sobre o que deve ser inserido, quais informações são relevantes, entre outros aspectos.

Figura 1.1 – Tela do simulador TENUA®



Quanto ao Reactor Lab (Figura 1.2), este possui uma versão em português que não foi atualizada por mais de dez anos sendo aplicado para Windows XP 32-bit. O software possui sete divisões de temas que são: efeitos térmicos, padrão de fluxo, reações múltiplas e reatores isotérmicos, catalíticos, eletroquímicos e biológicos. Os assuntos principais que se assemelham com o que é proposto neste projeto são: reatores isotérmicos e efeitos térmicos. As capacidades desses dois tópicos, bem como suas restrições são explanadas na Tabela 1.1.

Figura 1.2 – Tela do simulador Reactor Lab

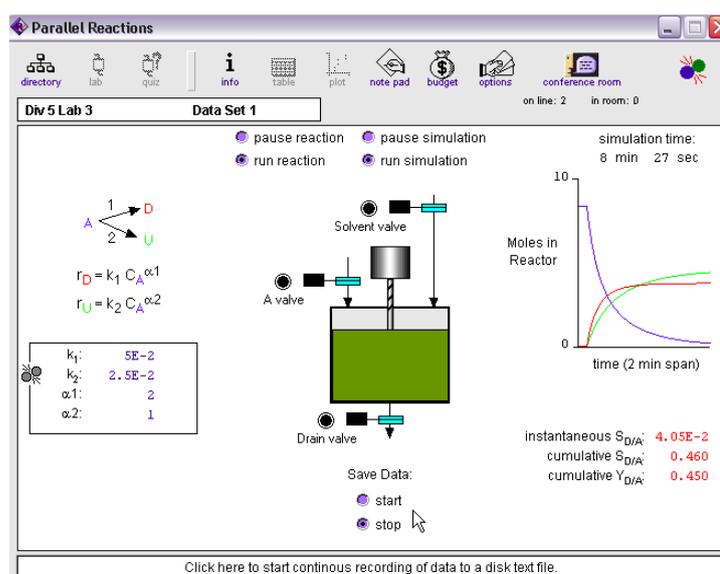


Tabela 1.1 – Módulos do software Reactor Lab

Módulo	Capacidade	Restrição
Reatores Isotérmicos	Apresenta simulação de balanço molar com reação irreversível e reversível para três tipos de reatores (CSTR, PFR e batelada) e um módulo de redes de reatores, no qual é possível comparar um reator PBR e um CSTR, para uma reação contendo até dois reagentes e um inerte, formando um único produto.	Em todos os módulos, exceto de “Redes de reatores” a reação acontece somente com um reagente gerando um produto; o módulo de redes não obedece a sequência de tipos individuais de reatores, sendo uma restrição do software.
Efeitos térmicos	Simulação de uma reação calorimétrica, um reator PFR encamisado em estado estacionário, um reator PBR adiabático (simulação limitada ao exemplo da oxidação do dióxido de enxofre) e um CSTR encamisado em estado estacionário e transiente.	Para os módulos que envolvam os reatores CSTR e PFR todas as reações são irreversíveis de primeira ordem.

Legenda: CSTR: Continuous Stirred Tank Reactors
PBR: Packed Bed Reactors
PFR: Plug Flow Reactor

1.2 Processo de software

Com relação ao desenvolvimento do software voltado ao domínio científico, diversas pesquisas (SLETHOLT *et al.*, 2012; KOTESKA; MISHEV, 2012; FARHOODI R.; GAROUSI, 2013; HEATON; CARVER, 2015) foram realizadas quanto ao uso de processos de software e práticas da Engenharia de Software para a composição destes.

Segundo Pressman (2011), o processo de software é um conjunto de atividades e ações lógicas que levam ao desenvolvimento de um software de qualidade e sua base teórica é a metodologia do processo que possui um conjunto de atividades estruturais e de apoio aplicáveis a todos os tipos de software. Uma metodologia genérica foi proposta por este mesmo autor e possui cinco etapas:

1. Comunicação: etapa inicial para entender o problema e as necessidades do cliente;
2. Planejamento: um guia de descrição de tarefas técnicas a serem feitas, riscos assumidos, materiais necessários, cronograma de atividades, etc.;

3. Modelagem: cria-se um protótipo para se ter uma ideia do que está sendo criado;
4. Construção: codificação e aplicação de testes para identificar falhas no aplicativo;
5. Emprego: o cliente testa o que foi construído, avalia e retorna com a sua análise do resultado.

A importância de seguir as etapas de processos de software surge devido à complexidade deste tipo de projeto, sendo necessário haver uma gestão ao longo do desenvolvimento.

Esta gestão emerge como uma ferramenta muito importante, pois diminui a complexidade de construção, define metas e melhorias contínuas e facilita o processo de teste, garantindo a entrega de um produto confiável que atenda às necessidades do usuário, já que nestes projetos, o software sofre mudanças contínuas de forma rápida.

Especificamente, a Agile Software Development (ASD) ou processo ágil representa uma ideologia diferente de gerenciamento de grupos de trabalho e projetos. Segundo Heaton e Carver (2015), dentro do processo de desenvolvimento de softwares de domínio científico, esta metodologia é a mais adequada para atender a este tipo de projeto, porém em poucos projetos científicos houve efetiva utilização da metodologia ágil, sendo aplicada principalmente em grandes empresas (SILVA; GOLDMAN, 2014), por exemplo, na Nokia (LAANTI *et al.*, 2011) e Chemtec (SALGADO *et al.*, 2010), já que há profissionais com conhecimentos multidisciplinares dentro destas empresas.

Este processo ágil é aplicado em casos em que há muitas imprevisibilidades durante o desenvolvimento do software, ou seja, não se conhece todos os requisitos que o software precisa atender (PRESSMAN, 2011).

Para o processo ágil, as cinco etapas genéricas são realizadas em ciclos pequenos e de forma incremental, sendo cada ciclo, um projeto em miniatura. Assim o planejamento e a construção do software são feitos concomitantemente (PRESSMAN, 2011; ALTEXSOFT, 2016). Neste processo também, o fator humano é levado em conta, ou seja, este se adequa as necessidades das pessoas e as equipes de trabalho (PRESSMAN, 2011).

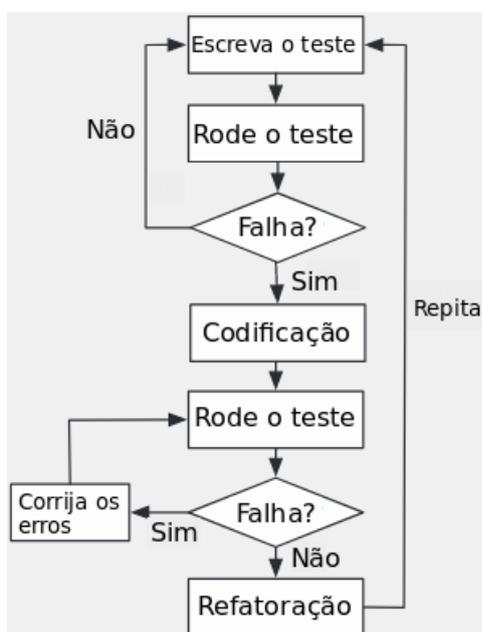
Um dos processos mais utilizados é a *Extreming Programming* (XP ou Programação Extrema) que dá ênfase às práticas técnicas de codificação no desenvolvimento de software (SALGADO *et al.*, 2010; ALTEXSOFT, 2016). Uma destas práticas chave são o

Test Driven Development (TDD ou Desenvolvimento Orientado a Testes) e a refatoração de código, os quais são utilizados conjuntamente (FOWLER, 1999; ALTEXSOFT, 2016).

A prática de TDD consiste em escrever o teste de uma determinada funcionalidade antes desta ser codificada e, de acordo, com esta abordagem, a primeira etapa consiste na falha do teste antes da implementação da lógica. Após isso, são seguidos três passos mostrados na Figura 1.3 que são referidos como o ciclo *Red-Green-Refactor* (ALTEXSOFT, 2016). Estes são:

1. Produção do código que irá passar no teste;
2. Realização do teste desta funcionalidade;
3. Refatoração do código.

Figura 1.3 – Etapas de desenvolvimento orientado a testes



Fonte: Adaptado de Munir *et al.* (2014)

Nesta segunda etapa, Munir *et al.* (2014) complementa que se o teste falha, o código é corrigido e retestado. Caso tenha sucesso, segue-se para a última etapa, a qual consiste na refatoração da lógica. Este processo consiste em melhorar a estrutura interna do código, de modo a torná-lo mais simples e de fácil manutenção, sem alterar sua funcionalidade (FOWLER, 1999; ALTEXSOFT, 2016).

1.3 Teoria fundamental da modelagem de reatores químicos

Os reatores químicos são o coração de sistemas de processos químicos e há dois formatos geométricos básicos: tanques e tubos, divididos de acordo com seu modo de operação, contínuo ou descontínuo.

Estes são equipamentos em que há geração de um produto desejável e diversos fatores devem ser considerados durante a seleção da configuração física e das condições de operação, de forma a melhor produzir determinado produto (HILL; ROOT, 2014).

Assim, antes de iniciar o desenho do processo de reatores químicos, é fundamental que se responda a diversos questionamentos (LEVENSPIEL, 1974; SMITH, 1981; HILL; ROOT, 2014):

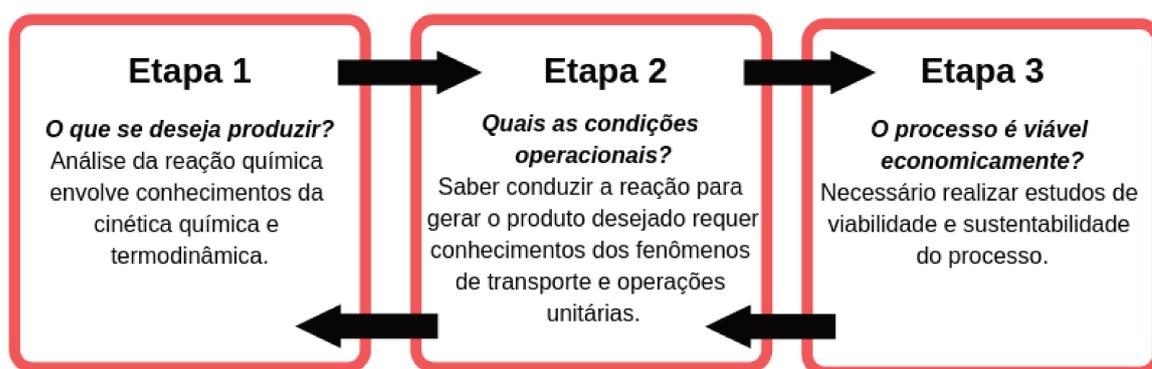
1. O que se deseja produzir?
2. Quais reações podem acontecer e qual a extensão (conversão) de cada uma?
3. E com quais velocidades estas reações ocorrem?
4. Qual tipo e tamanho do equipamento são necessários para alcançar a extensão desejada da reação?
5. Qual a melhor condição para atender a transferência de energia (operação isotérmica, adiabática ou outro tipo de operação) requerida?
6. Que condições de operação (temperatura, pressão, fluxos de entrada/saída) são necessárias para se ter uma operação econômica?
7. Qual a escala do processo?
8. O processo será contínuo ou não?
9. Que tipo de reator melhor se adequa às condições operacionais escolhidas?

Para Levenspiel (1974), a primeira etapa do projeto consiste em estudar a reação desejada e para Hill e Root (2014), a próxima etapa envolve a determinação de uma taxa reacional apropriada para um conjunto de condições de operação que serão investigadas nesta fase inicial de análise. Além disso, é necessário também investigar a

viabilidade do processo juntamente com uma análise de custo e de demanda do mercado pelo produto.

Essas etapas podem ser visualizadas na Figura 1.4, pela complexidade deste tipo de projeto, podendo estas serem feitas concomitantemente.

Figura 1.4 – Fluxograma das etapas de desenvolvimento de um projeto para um reator químico



Fonte: Autora

Segundo Levenspiel (1974), Koretsky (2012) e Hill e Root (2014), a importância desta primeira etapa (Figura 1.4) provém de que a termodinâmica é o primeiro ponto que fornece contribuições importantes para determinar se a produção de um material é economicamente viável, pois informa se é possível a ocorrência da reação, qual o limite da produção (qual produto será mais favorecido) e o calor liberado/absorvido durante a reação.

Já a cinética química para Levenspiel (1974) e Hill e Root (2014), desempenha estudos quantitativos de taxas e busca a caracterização e a análise de fatores que influenciam a velocidade de uma reação química, sendo, portanto, necessário haver esta compreensão inicial.

A segunda etapa (SMITH, 1981) requer conhecimentos das operações físico-químicas (transferência de massa e energia) que ocorrem nos reatores. Assim, nessas duas primeiras etapas, há três equações fundamentais que compõem a base da modelagem matemática de um reator, a saber: balanço de energia, leis de velocidade de reação e balanço molar (HILL; ROOT, 2014), as quais seguem uma ordem de resolução (Figura 1.5). Cada bloco dessa figura será discutido nas seções 1.3.1, 1.3.2 e 1.3.3.

Figura 1.5 – Etapas de resolução da modelagem de um reator



Fonte: Autora

1.3.1 Leis de velocidade de reação

A primeira equação fundamental para a modelagem de reatores são as taxas reacionais que regem a cinética, as leis de velocidade, e estas leis dependem fortemente do tipo de reação. Fogler (2011) classifica as reações em:

- Irreversível e Reversível:

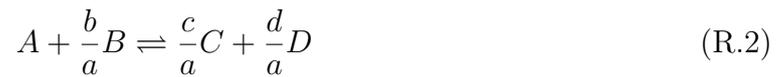
1. Reação irreversível: é regida pela cinética química, ou seja, avança em uma única direção até que os reagentes sejam extinguidos e deve-se salientar que nenhuma reação é completamente irreversível, ou seja, não há energia suficiente para se atingir o ponto de equilíbrio (FOGLER, 2009);
2. Reação reversível: é majoritariamente controlada pela termodinâmica e acontece em qualquer direção, dependendo das concentrações de equilíbrio de produtos e reagentes, pressão, temperatura, entre outros fatores operacionais. E, ao atingir o equilíbrio, a taxa de reação é nula para todas as espécies envolvidas.

- Elementar e Não-elementar:

1. Reação elementar: envolve uma única etapa e os expoentes da lei de velocidade são iguais aos coeficientes estequiométricos;
2. Reação não-elementar: envolvem mais de uma etapa de reação e não há relação entre estequiometria e velocidade de reação.

As leis de velocidade informam a velocidade de formação ou desaparecimento de um composto e dependem somente de propriedades intensivas do sistema reacional, a saber: temperatura, pressão e concentração dos componentes envolvidos (FOGLER, 2011).

Para toda reação, é escolhido como base de cálculo da cinética e estequiometria, o reagente limitante, ou seja, o reagente que será consumido primeiro (FOGLER, 2011). Toma-se a reação genérica R.1 e dividi-se todos os coeficientes estequiométricos pelo coeficiente do reagente limitante A (reação R.2), o qual será base para toda discussão a seguir.



Pela estequiometria da reação, estabelece-se a relação entre as velocidades de reação r_A , r_B , r_C e r_D e os coeficientes estequiométricos a , b , c e d de cada espécie, respectivamente (Equação 1.1).

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (1.1)$$

A partir da reação considerada (R.2), pode-se descrever as velocidades relativas de acordo com as Equações 1.2 a 1.4, pois estes coeficientes indicam a proporção com a qual a reação ocorre. Logo, deixa-se todas as velocidade de reação (r_B , r_C e r_D) em função da velocidade do reagente limitante (r_A), o que facilita a modelagem dos reatores.

$$-r_B = -\frac{b}{a}r_A \quad (1.2)$$

$$r_C = \frac{c}{a}r_A \quad (1.3)$$

$$r_D = \frac{d}{a}r_A \quad (1.4)$$

Para diversas reações, a lei de velocidade é definida como função da velocidade específica da reação ou constante de velocidade, $k(T)$, a qual possui forte influencia da temperatura e das concentrações das espécies envolvidas na reação (Equação 1.5).

$$-r_A = f(k(T), C_A, C_B, C_C, C_D) \quad (1.5)$$

Na qual: C_A - Concentração molar do reagente limitante A [mol/m³]
 C_B - Concentração molar do reagente B [mol/m³]
 C_C - Concentração molar do produto C [mol/m³]
 C_D - Concentração molar do produto D [mol/m³]
 $k(T)$ - Função da constante de velocidade [(mol/m³)¹⁻ⁿ/s]
 r_A - Lei de velocidade do reagente limitante [mol/m³s]

O modelo mais simples da lei de velocidade, r_A , é o da lei da potência (Equações 1.6 e 1.7), o qual é uma multiplicação entre as constantes de velocidade (k_A e $\frac{1}{K_{eq}}$) e as concentrações das espécies (C_A , C_B , C_C e C_D) elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos (a , b , c e d) e é representando pela unidade de mol por volume por segundo. Este modelo é aplicado para reações que seguem a lei de velocidade elementar.

$$-r_A = k_A \left(C_A^a C_B^b \right) \quad (1.6)$$

$$-r_A = k_A \left(C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c C_D^d}{K_{eq}} \right) \quad (1.7)$$

Na qual: k_A - Constante de velocidade [(mol/m³)¹⁻ⁿ/s]
 K_{eq} - Constante de equilíbrio [-]

As Equações 1.6 e 1.7 se referem as leis de velocidade de uma reação irreversível e reversível, respectivamente.

Nas duas subseções seguintes, serão discutidos três termos importantes da lei de velocidade: constante de reação, $k(T)$, constante de equilíbrio, K_{eq} , e as concentrações das espécies (C_A , C_B , C_C e C_D).

1.3.1.1 Constantes reacionais

A constante de velocidade, $k(T)$, assim como a lei de velocidade (r_j), sempre se relaciona a uma espécie em particular, por isso a necessidade do subscrito j informando

de qual componente da reação pertence. A sua unidade varia de acordo com a ordem total (Equação 1.8) da reação irreversível (FOGLER, 2011), por exemplo, para reações de ordem zero, a unidade é igual a mol/m^3s e para reações de ordem igual a 1, s^{-1} .

$$[k(T)] = \frac{\text{Concentração}^{1-n}}{\text{Tempo}}, \quad n \text{ é a ordem total da reação } (n = a + b) \quad (1.8)$$

Além disso, esta constante também contém os efeitos de outras variáveis, como presença de catalisador e efeitos de superfície (por exemplo, área superficial do catalisador), porém é independente da concentração (SMITH, 1981).

A outra constante que aparece somente em reações reversíveis é a constante de equilíbrio (K_{eq}). Este parâmetro pode ser determinado a partir da energia livre padrão de Gibbs e entalpia.

Levenspiel (1974) afirma que a alteração na energia livre de Gibbs é útil para definir se existe equilíbrio no sistema estudado e para indicar como mudanças nas variáveis de processo influenciam no rendimento da reação, enquanto que a mudança da entalpia é utilizada para determinar a influência da temperatura na constante de equilíbrio da reação e, conseqüentemente, no rendimento da reação.

Esta influência da temperatura através da entalpia na constante de equilíbrio (FOGLER, 2011) pode ser percebida pela variação do valor desta função de estado, o qual leva a outro tipo de classificação de reação química:

1. Se a entalpia de reação for negativa, a reação é exotérmica, e o aumento da temperatura diminui o valor da constante de equilíbrio;
2. Se a entalpia for positiva, a reação é endotérmica, e o aumento da temperatura, aumenta o valor da constante de equilíbrio.

1.3.1.2 Estequiometria

As concentrações dos componentes (C_j) é o número de mols (N_j) que estes ocupam num determinado volume (V) (Equação 1.9) ou o fluxo molar (F_j) de cada componente numa determinada vazão volumétrica (v) (Equação 1.10).

$$C_j = \frac{N_j}{V} = \frac{[\text{Mol}]}{[\text{Volume}]} \quad (1.9)$$

$$C_j = \frac{F_j}{v} = \frac{[\text{Mol/tempo}]}{[\text{Volume/tempo}]} \quad (1.10)$$

Nas quais: C_j - Concentração molar de j [mol/m³]
 F_j - Taxa molar de j [mol/s]
 N_j - Número de mols de j [mol]
 v - Vazão volumétrica total [m³/s]
 V - Volume [m³]

Essas concentrações podem ser quantificadas através de dois métodos: pela estequiometria da reação ou pelas equações cúbicas de estado e lei dos gases ideais.

Pelo primeiro método, esta determinação requer a definição de um tipo de variável de progressão de reação: conversão (X). A conversão é a variável intensiva adimensional que realiza a medida de consumo de reagentes e cujo valor varia entre 0 e 1. Além disso, depende de uma espécie de referência (reagente limitante) para seu cálculo, e quando ocorre somente uma única reação em um sistema fechado é determinada pela Equação 1.11 (FOGLER, 2009; HILL; ROOT, 2014).

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} = \frac{\text{Mols reagidos de A}}{\text{Mols alimentados de A}} \quad (1.11)$$

Na qual: F_j - Taxa molar do reagente A [mol/s]
 F_{j0} - Taxa molar inicial do reagente A [mol/s]
 N_j - Número de mols do reagente A [mol]
 N_{j0} - Número de mols iniciais do reagente A [mol]
 X - Conversão do reagente A [-]

Pela reação genérica definida na subseção 1.3.1 (R.2), monta-se uma tabela para um sistema reacional fechado (Tabela 1.2). Nesta tabela, o número de mols finais, é a diferença entre o número de mols iniciais e reagidos. Para um sistema aberto (ou de fluxo contínuo, no caso de reatores), altera-se o número de mols por vazão molar.



Tabela 1.2 – Balanço molar para um sistema fechado

Componentes	Mols iniciais	Mols reagidos	Mols Finais
A	N_{A0}	$-N_{A0}X$	$N_A = N_{A0} - N_{A0}X$
B	N_{B0}	$-\frac{b}{a}N_{A0}X$	$N_B = N_{B0} - \frac{b}{a}N_{A0}X$
C	N_{C0}	$\frac{c}{a}N_{A0}X$	$N_C = N_{C0} + \frac{c}{a}N_{A0}X$
D	N_{D0}	$\frac{d}{a}N_{A0}X$	$N_D = N_{D0} + \frac{d}{a}N_{A0}X$
Inertes	N_{I0}	-	$N_I = N_{I0}$
Total	N_{T0}		$N_T = N_{T0} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)N_{A0}X$

Na qual: a, b, c e d - Coeficientes estequiométricos de A, B, C e D, respectivamente [-]
 N_{A0} e N_A - Mols iniciais e finais do reagente A, respectivamente [mol]
 N_{B0} e N_B - Mols iniciais e finais do reagente B, respectivamente [mol]
 N_{C0} e N_C - Mols iniciais e finais do produto C, respectivamente [mol]
 N_{D0} e N_D - Mols iniciais e finais do produto D, respectivamente [mol]
 N_{I0} e N_I - Mols iniciais e finais de inerte, respectivamente [mol]
 N_{T0} e N_T - Mols totais iniciais e finais, respectivamente [mol]

Observa-se que a conversão, X , é utilizada na Tabela 1.2, podendo-se estabelecer sua influência no cálculo da concentração (Equação 1.12). Essas equações também podem ser utilizadas em sistemas abertos, bastando substituir o número de mols pela vazão molar inicial (F_{j0}) e final (F_j) e o volume reacional (V) por vazão volumétrica total (v), como já demonstrado pela Equação 1.10, resultando na Equação 1.13.

$$C_j = \frac{N_j}{V} = \frac{\frac{N_{j0}}{N_{A0}} - \frac{j}{a}N_{j0}X}{V} = \frac{N_{j0}\left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} \pm \frac{j}{a}X\right)}{V} \quad (1.12)$$

$$C_j = \frac{F_j}{v} = \frac{\frac{F_{j0}}{F_{A0}} - \frac{j}{a}F_{j0}X}{v} = \frac{F_{j0}\left(\frac{F_{j0}}{F_{A0}} \pm \frac{j}{a}X\right)}{v} \quad (1.13)$$

Para finalizar a determinação da concentração pela estequiometria, é preciso conhecer o volume reacional (V) ou a vazão volumétrica (v), que podem ser constantes ou variáveis dependendo da fase de reação.

Segundo Fogler (2009), normalmente, quando a reação ocorre na fase líquida, o volume e a vazão são constantes ao longo da reação e a concentração é definida pela Equação 1.14 dependendo somente dos coeficientes estequiométricos (j e a), conversão (X) e da proporção entre as concentrações iniciais de um componente da reação e o reagente limitante (C_{A0} e C_{j0}), as quais estas concentrações podem ser substituídas pelas vazões ou frações molares iniciais.

$$C_j = C_{A0} \left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} \pm \frac{j}{a} X \right) \quad (1.14)$$

Já os sistemas que possuem variação do volume reacional (normalmente, na fase gasosa), tem a correlação da variação do volume e vazão volumétrica representadas pelas Equações 1.15 e 2.39, respectivamente, retiradas de Fogler (2009).

$$V = V_0 (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_0} \quad (1.15)$$

$$v = v_0 (1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_0} \quad (2.39)$$

Nas quais: T - Temperatura de reação [K]
 T_0 - Temperatura inicial da reação [K]
 v - Vazão volumétrica total [m^3/s]
 v_0 - Vazão volumétrica inicial total [m^3/s]
 V - Volume reacional [m^3]
 V_0 - Volume inicial reacional [m^3]
 X - Conversão do reagente limitante [-]

Nestes sistemas, a concentração (C_j) é definida pela Equação 1.16 dependendo dos coeficientes estequiométricos (j e a), concentrações iniciais (C_{j0}), conversão (X), temperatura (T) e do termo de variação de volume, ε (Equação 1.17), o qual é a multiplicação entre a fração molar inicial do reagente A (y_{A0}) e a variação total de mols até a conversão, δ (Equação 1.18).

$$C_j = C_{A0} \frac{\left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} \pm \frac{j}{a} X \right) T_0}{(1 + \varepsilon X) T} \quad (1.16)$$

$$\varepsilon = y_{A0} \delta = y_{A0} \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right) \quad (1.17)$$

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \quad (1.18)$$

Nas quais: a - Coeficiente estequiométrico do reagente limitante A [-]
 b - Coeficiente estequiométrico do reagente B [-]
 c - Coeficiente estequiométrico do produto C [-]
 d - Coeficiente estequiométrico do produto D [-]
 j - Coeficiente estequiométrico de um componente qualquer [-]
 C_{A0} - Concentração inicial do reagente A [mol/m³]
 C_j - Concentração de um componente qualquer [mol/m³]
 C_{j0} - Concentração inicial de um componente qualquer [mol/m³]
 y_{A0} - Fração molar inicial do reagente A [-]
 δ - Mudança total do número de mols por mols de A reagidos [-]

O segundo método para definir a concentração, consiste na utilização da lei dos gases ideais e da resolução das equações cúbicas de estado de van der Waals, Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) em função do fator de compressibilidade (Z).

O fator de compressibilidade é definido como a razão apresentada pela Equação 1.19, onde ν é o volume molar. Matsoukas (2012) o define como uma função de estado adimensional e, quando igual a 1, obtemos a lei dos gases ideais. O autor também afirma que é uma alternativa ao cálculo do volume molar (ν), pois as equações cúbicas de estado podem ser tanto uma relação entre P, V e T (Equação 1.20) quanto de Z, P e T.

$$Z = \frac{P\nu}{RT} \quad (1.19)$$

$$P = \frac{ZRT}{\nu} \quad (1.20)$$

Nas quais: P - Pressão [Pa]
R - Constante universal dos gases [J/K.mol]
T - Temperatura [K]
Z - Fator acêntrico [-]
 ν - Volume molar [mol/m³]

A escolha dessas equações se devem ao fato de serem mais utilizadas pelos livros didáticos de termodinâmica (SANDLER, 2006; MATSOUKAS, 2012; KORETSKY, 2012) e pela sua simplicidade e importância histórica.

A lei dos gases ideais é a relação mais simples de cálculo da concentração, porém é utilizada somente para gases à baixas pressões (MATSOUKAS, 2012), porém existem equações de estado que podem ser utilizadas para determinar a densidade de líquidos, como as modificações de Peng-Robinson descritas por Lopez-Echeverry *et al.* (2017).

As equações cúbicas de estado possuem esta terminologia por serem funções cúbicas e possuírem o formato da Equação 1.21, porém como já afirmado antes por Matsoukas (2012), o volume molar (ν) pode ser representado pelo fator de compressibilidade (Z) e também assumir esse formato.

$$Z^3 + f_1(T, P)Z^2 + f_2(T, P)Z + f_3(T, P) = 0 \quad (1.21)$$

Para van der Waals, pode-se afirmar que o fator de compressibilidade (Z) é uma função da pressão e temperatura e para SRK e PR é uma função da temperatura, pressão e fator acêntrico, isto leva ao teorema dos estados correspondentes, que é uma forma de generalizar o comportamento de fluidos.

Para o teorema dos estados correspondentes de dois parâmetros (no caso, a única equação cúbica que se aplica é van der Waals), o fator de compressibilidade (Z) é uma função da temperatura (T_r) e pressão reduzida (P_r), o qual indica que fluidos com essas mesmas duas características, possuem o mesmo valor de Z . Este teorema não é preciso, sendo aplicável para moléculas simples apolares e levemente polares, como dióxido de carbono, e há diversos diagramas, aonde se pode estimar o valor de Z a partir de T_r e P_r (SANDLER, 2006).

Já o teorema dos estados correspondentes de três parâmetros (aplicados para as equações de SRK e PR), o fator de compressibilidade é uma função do fator acêntrico e da temperatura e pressão reduzidas. Este teorema é aplicável para fluidos apolares (como hidrocarbonetos) e por ter um terceiro termo, melhor caracteriza o comportamento não-ideal de fluidos (SANDLER, 2006).

As equações cúbicas de estado apresentam a forma da Equação 1.22, a qual o primeiro parâmetro é o termo de repulsão entre as moléculas e o segundo termo quantifica

as interações de atração (KORETSKY, 2012).

$$P = \frac{RT}{\nu - b'} - Attr(T, V) \quad (1.22)$$

Na qual: b' - Coeficiente das equações cúbicas [m^3/mol]
 P - Pressão [Pa]
 R - Constante universal dos gases [$\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}$]
 T - Temperatura [K]
 V - Volume [m^3]
 Z - Fator de compressibilidade [-]

Este último termo da Equação 1.22 possui fórmula específica para cada uma e está apresentado na Tabela 1.3. É função de constantes e dos parâmetros a' , b' (também chamado de co-volume) e $\alpha(T)$, calculados em função da temperatura e propriedades do fluido, especificamente, do fator acêntrico, pressão e temperatura críticas.

Nas equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), da Tabela 1.3, o termo $\alpha(T)$ é calculado em função da temperatura e do fator acêntrico (w), o qual Pitzer sugere este como fator de correção para interações entre moléculas não-esféricas (SANDLER, 2006).

Estas equações, SRK e PR, são as mais populares e utilizadas em pesquisas, simulações (inclusive em softwares comerciais como ChemCad, AspenPlus e Hysim) e otimizações que precisam de propriedades termodinâmicas e de equilíbrio líquido-vapor (VALDERRAMA, 2003).

Tabela 1.3 – Parâmetros de interações de atração das equações cúbicas

Equação	Ano	Attr
van der Waals	1873	$\frac{a'}{\nu^2}$
Soave-Redlich-Kwong	1972	$\frac{a'\alpha(T)}{\nu(\nu + b')}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a'\alpha(T)}{\nu(\nu + b') + b'(\nu - b')}$

Fonte: Adaptado de Koretsky (2012)

A Tabela 1.4 mostra as vantagens e desvantagens do uso das equações cúbicas de estado.

Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens das equações cúbicas de estado (ECE)

Vantagens	Desvantagens
Terceiro grau no volume, facilita a performance do cálculo	Os dados PVT tendem a seguir uma tendência de quarta ordem, não uma equação cúbica
Apresenta corretamente o comportamento limite: como $V \rightarrow b'$ e $P \rightarrow \infty$ em todas as equações do tipo van der Waals	Ambos termos de repulsão e atração são pouco precisos, como demonstrado pelas simulações moleculares
As imprecisões dos termos repulsivos e de atração são cancelados, quando as ECE são usadas no cálculo de propriedades de fluidos, em particular do equilíbrio líquido-vapor	Equações cúbicas não podem representar todas as propriedades dos fluidos em diferentes intervalos de pressão e temperatura
Para a maioria das aplicações, as ECE podem determinar valores precisos para qualquer propriedade volumétrica ou termodinâmica	A dependência da temperatura na constante a' não está bem estabelecida; o co-volume b' aparenta depender da densidade, mas essa dependência é desconhecida
A extensão para misturas é relativamente fácil usando regras de combinação e mistura para qualquer complexidade	Devido a combinação de moléculas pouco prováveis serem desconhecidas, muitas regras de mistura e combinação são empíricas e parâmetros de interação são geralmente requeridos
ECE são adequadas para a aplicação moderna das regras de mistura modernas que incluem os modelos de energia livre de Gibbs ou parâmetros dependentes da concentração	Em aplicações de misturas complexas, diversos parâmetros de interação podem ser requeridos, mesmo com o uso das modernas regras de mistura

Fonte: *Adaptado de Valderrama (2003)*

A Tabela 1.5 foi baseada na pesquisa feita por Valderrama (2003) que fez considerações sobre a utilização das equações cúbicas de estado na determinação de propriedades volumétricas, termodinâmicas e do equilíbrio líquido-vapor para fluidos puros e misturas.

Tabela 1.5 – Recomendação das equações cúbicas de estado de SRK e PR para usar na determinação de diversas propriedades de fluidos puros

Propriedade	Recomendação
Volume gasoso a pressão moderada/alta	SRK, PR
Volume gasoso a temperatura baixa e pressão moderada/alta	SRK, PR
Volume de vapor saturado	SRK, PR
Pressão de vapor para fluidos não-polares	SRK, PR
Pressão de vapor para fluidos polares	PR
Entropia e entalpia de gases a baixas pressões	SRK, PR
Entropia e entalpia de gases a pressões moderadas/altas	PR

Fonte: *Adaptado de Valderrama (2003)*

Segundo este autor, van der Waals agrupou todo o conhecimento experimental das propriedades de fluidos até 1870 em uma equação que possuía embutida o desvio do comportamento do gás ideal e também previa a existência de um ponto crítico, porém atualmente esta equação não é precisa para diversos processos, não participando das recomendações da Tabela 1.5.

Lopez-Echeverry *et al.* (2017) realizaram uma revisão bibliográfica sobre a importância da equação de Peng-Robinson e verificaram que há mais de 220 modificações, o que confirma que essa seja uma das melhores equações cúbicas de estado aplicadas ao equilíbrio líquido-vapor e ao cálculo das propriedades volumétricas e termodinâmicas de componentes puros e misturas. Também ressaltaram a importância da equação de Soave, Redlich e Kwong para o desenvolvimento da equação de Peng-Robinson e para a indústria dos hidrocarbonetos, principalmente na década de 70 durante a crise do óleo.

A equação de Peng-Robinson quando comparada com a equação de Soave-Redlich-Kwong, possui maior precisão para o cálculo de densidade de líquidos e outras propriedades perto do ponto crítico, enquanto a segunda possui uma maior capacidade para prever o equilíbrio de fases em sistemas de gás natural (ROBINSON *et al.*, 1985; LOPEZ-ECHEVERRY *et al.*, 2017). Porém, para sistemas com compostos fortemente polares, estas equações precisam ser modificadas (ROBINSON *et al.*, 1985).

1.3.2 Efeitos térmicos e o balanço de energia

Mudanças na temperatura desempenham um papel importante durante a modelagem de reatores químicos. Esta propriedade termodinâmica é alterada pelos efeitos caloríficos (absorção ou liberação de calor) provindo das reações (LEVENSPIEL, 1974; HILL; ROOT, 2014), por isso é preciso considerar dois pontos:

1. Como se pode correlacionar a temperatura com o grau de conversão atingido?
2. Como a temperatura influencia o desempenho da reação dentro do reator?

A escolha da temperatura de operação deve ser planejada de acordo com as propriedades dos componentes que participam da reação (por exemplo, temperatura de desativação do catalisador, ponto de bolha e orvalho de uma mistura) e das condições de reação (reação endotérmica ou exotérmica, por exemplo), pois afetará propriedades termodinâmicas e cinéticas (HILL; ROOT, 2014).

Para reações homogêneas e elementares, os efeitos da temperatura influenciam diretamente no balanço de energia, equilíbrio químico e velocidade de reação (LEVENSPIEL, 1974). Para estes dois últimos parâmetros, estes efeitos são observados nas constante de velocidade ($k(T)$) e de equilíbrio (K_{eq}) (subseção 1.3.1), as quais se correlacionam com os balanços de massa, sendo necessário entender qual o impacto da variação da temperatura no sistema químico e como se caracteriza a troca térmica com o ambiente externo.

Há basicamente três efeitos térmicos no reator: operação isotérmica, adiabática ou com troca térmica com o ambiente externo. No primeiro caso, o sistema permanece com a temperatura constante ao longo de toda a reação, por isso, o balanço de energia é desconsiderado na modelagem.

Na operação adiabática, não há troca térmica com o ambiente, então o fluxo de calor é nulo ($\dot{Q} = 0$). Esta operação só é possível quando a temperatura não atinge grandes picos ou pequenos valores, de forma a tornar a reação intensa ou inviável (HILL; ROOT, 2014).

Este tipo de operação é beneficiada quando (HILL; ROOT, 2014):

1. A variação de entalpia ao longo da reação é pequena em intensidade;

2. É possível ajustar a temperatura inicial do reagente sem que cause danos ao prosseguimento da reação;
3. Um solvente e/ou inerte podem ser adicionados para moderar a temperatura através do uso dos efeitos de calor sensível ou latente.

Por fim, quando há troca térmica com o ambiente, o termo do calor é adicionado e pode-se ter dois tipos de escoamento, co-corrente e contra-corrente, com a temperatura do fluido constante ou variante. O escoamento co-corrente ocorre quando o fluido de aquecimento/refrigerante possui o mesmo sentido que o fluxo dos reagentes, enquanto que, o escoamento contracorrente ocorre quando esses fluxos são contrários (FOGLER, 2009). Além desses, também é possível ter outros tipos de troca térmica, como a convecção natural.

A escolha da temperatura do fluido do trocador de calor, se deve pela tipo de reação. Para a reação exotérmica (há liberação de calor), tem-se um fluido refrigerante e, para reações endotérmicas (há absorção de calor), um fluido de aquecimento.

Assim, a temperatura possui uma função central nos efeitos térmicos, sendo imprescindível determinar esta propriedade termodinâmica através do balanço de energia.

Para o balanço de energia (Equação 1.23 e Figura 1.6), em um volume arbitrário do sistema, tem-se as taxas de entrada e saída de cada espécie participantes. Estas são calculadas pela vazões molares (F_j) multiplicadas pelas suas respectivas entalpias (H_j) e duas taxas energéticas de geração: calor (\dot{Q}) que entra no sistema, e trabalho de eixo (\dot{W}_s), o qual é feito sobre o sistema. O resultado desses fluxos é o termo de acúmulo de energia total ($\hat{E}_{sistema}$) do sistema em qualquer instante de tempo (t).

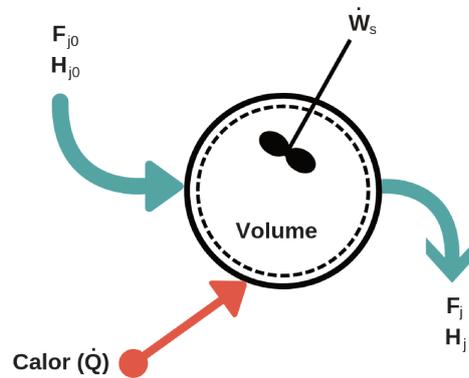
$$\frac{d\hat{E}_{sistema}}{dt} = \sum_{j=1}^n F_{j0}H_{j0} - \sum_{j=1}^n F_jH_j + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (1.23)$$

Na qual:

- $\frac{d\hat{E}_{sistema}}{dt}$ - Taxa de acúmulo de energia dentro do sistema [J/s]
- $\hat{E}_{sistema}$ - Energia total acumulada dentro do sistema [J]
- F_{j0} e F_j - Taxa molar de entrada e saída no sistema, respetivamente [mol/s]
- H_{j0} e H_j - Entalpia de entrada e saída no sistema, respetivamente [J/mol]
- \dot{Q} - Taxa de calor que entra no sistema [J/s]
- t - Tempo reacional [s]
- \dot{W}_s - Taxa de trabalho de eixo feito sobre o sistema [J/s]

Para o design de reatores químicos, as energias cinética e potencial, assim como o trabalho de eixo (\dot{W}_s) são negligenciadas. Deste modo, a entalpia assume importância no balanço por ser expressa como a soma de energia interna líquida associada a massa que escoou, mais o trabalho de escoamento (FOGLER, 2009; HILL; ROOT, 2014). Assim, rearranjando o termo do acúmulo de energia no sistema ($d\hat{E}_{sistema}/dt$), obtêm-se a Equação 1.24.

Figura 1.6 – Balanço de energia em um sistema aberto



Fonte: Autora

$$\frac{d\hat{E}_{sistema}}{dt} = \frac{d\hat{H}}{dt} = \sum_{j=1}^n N_j C_{Pj} \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^n H_j \frac{dN_j}{dt} \quad (1.24)$$

Na qual: C_{Pj} - Capacidade calorífica de um componente qualquer [J/mol.K]
 $\frac{d\hat{H}}{dt}$ - Taxa de acúmulo da entalpia no sistema [J/s]
 \hat{H} - Entalpia acumulada dentro do sistema [J]
 N_j - Número de mols de j [mol]
 T - Temperatura [K]

Os fluxos de entrada e saída da Equação 1.23 podem ser reescritos na Equação 1.25, permanecendo em função da vazão molar, entalpia e conversão. No lado direito desta equação, há dois termos, o primeiro é a variação de entalpia na entrada e na saída do reator e o segundo é a entalpia de reação.

$$\sum_{j=1}^n F_{j0} H_{j0} - \sum_{j=1}^n F_j H_j = -F_{A0} (T - T_0) \sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj0} - \Delta H_R(T) F_{A0} X \quad (1.25)$$

Na qual: C_{Pj0} - Capacidade calorífica inicial de um componente qualquer [J/mol.K]
 F_{A0} - Taxa molar do reagente A na entrada no reator [mol/s]
 H_j - Entalpia de j no reator [J/mol]
 H_{j0} - Entalpia de j na entrada do reator [J/mol]
 $\Delta H_R(T)$ - Entalpia de reação [J/mol]
 T_0 - Temperatura inicial de reação [K]
 X - Conversão do reagente limitante [-]
 y_{A0} - Fração molar inicial do reagente A [-]
 y_{j0} - Fração molar inicial de um componente qualquer [-]

A entalpia de reação, $\Delta H_R(T)$, é calculada pela Equação 1.26 e sua forma simplificada é mostrada pela Equação 1.27, onde a entalpia padrão de reação (ΔH_R^0) é determinada pela entalpia de cada componente a uma temperatura de referência, $H_A^0(T_{ref})$, $H_B^0(T_{ref})$, $H_C^0(T_{ref})$ e $H_D^0(T_{ref})$, participante da reação genérica R.2 multiplicado pelos seus coeficientes estequiométricos respectivos (a , b , c e d) e somando-se a variação da capacidade calorífica (ΔC_P) entre a temperatura de reação (T) e a de referência da entalpia, T_{ref} , (LEVENSPIEL, 1974; FOGLER, 2009).

$$\Delta H_R(T) = \left(\frac{d}{a} H_D^0(T_{ref}) + \frac{c}{a} H_C^0(T_{ref}) - \frac{b}{a} H_B^0(T_{ref}) - H_A^0(T_{ref}) \right) + \left(\frac{d}{a} C_{PD} + \frac{c}{a} C_{PC} - \frac{b}{a} C_{PB} - C_{PA} \right) (T - T_{ref}) \quad (1.26)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0(T_{ref}) + \Delta C_P (T - T_{ref}) \quad (1.27)$$

Na qual: C_{PA} , C_{PB} , C_{PC} , C_{PD} - Capacidade calorífica dos reagentes A, B e produtos C e D, respectivamente [J/molK]

Por fim, obtêm-se o balanço de energia final (Equação 1.28) aplicado a todos os reatores, caracterizado pela equivalência dos termos de acúmulo de energia pelo de capacidade calorífica, 1º termo a esquerda, e pela taxa de entalpia molar parcial para cada espécie química da reação (Equação 1.24), 2º termo a esquerda, e pela correspondência das taxas de entrada e saída de energia pelas taxas de variação da entalpia na entrada e saída do sistema, 1º termo a direita, e de entalpia de reação (Equação 1.25), 2º termo a direita.

$$\sum_{j=1}^n N_j C_{Pj} \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^n H_j \frac{dN_j}{dt} = -F_{A0}(T - T_0) \sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj0} - \Delta H_R(T) F_{A0} X + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (1.28)$$

Na qual: $\sum_{j=1}^n N_j C_{Pj} \frac{dT}{dt}$ - Termo da taxa de capacidade calorífica [J/s]
 $\sum_{j=1}^n H_j \frac{dN_j}{dt}$ - Termo da taxa de entalpia molar parcial [J/s]
 $F_{A0}(T - T_0) \sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj0}$ - Variação da entalpia na entrada e saída do sistema [J/mol]
 $\Delta H_R(T) F_{A0} X$ - Taxa de entalpia de reação [J/s]
 \dot{Q} - Taxa de calor adicionada ao sistema [J/s]
 \dot{W}_s - Taxa de trabalho de eixo feito sobre sistema [J/s]

1.3.3 Reatores químicos ideais e o balanço molar

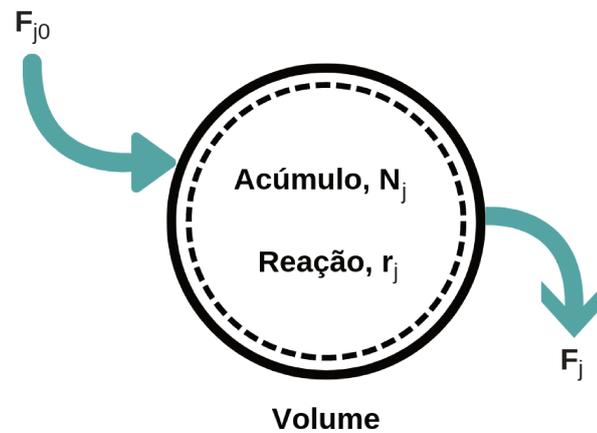
Há três modelos de reatores químicos ideais a serem considerados:

1. CSTR (*Continuous Stirred-Tank Reactor*);
2. PFR (*Plug Flow Reactor*);
3. Reator batelada.

A forma dos balanços molares e de energia varia para cada tipo de reator e efeito térmico considerado, sendo independente da reação que ocorre (SMITH, 1981). Contudo, a união desses balanços com as leis de velocidade irão estabelecer as diferenças entre esses reatores.

Para o balanço molar (Equação 1.29) representado na Figura 1.7, a taxa de j (componente qualquer) que entra (F_{j0}) no sistema é igual a taxa que sai (F_j), mais a taxa do que é acumulado dentro do sistema (dN_j/dt) e o que é gerado ($\int r_j V$) pela reação química (FOGLER, 2009).

Figura 1.7 – Balanço de massa em um sistema aberto



Fonte: Autora

$$\frac{dN_j}{dt} = F_{j0} - F_j + \int r_j dV \quad (1.29)$$

Na qual: $\frac{dN_j}{dt}$ - Taxa de acúmulo de mols dentro do sistema [mol/s]
 N_j - Número de mols [mol]
 r_j - Lei de velocidade de uma espécie reacional qualquer [mol/m³s]
 V - Volume reacional [m³]

Os dois reatores de operação contínua, os quais são sistemas abertos, são: reator contínuo de tanque agitado (CSTR) e o reator tubular de escoamento empistonado (PFR). Ambos operam em estado estacionário (não possuem o termo da taxa de acúmulo de componentes e de energia dentro do sistema, ou seja, as variáveis não variam com o tempo), sendo representados pelo balanço molar da Equação 1.30, o qual somente há taxa de entrada (F_{j0}), saída (F_j) e de geração ($\int r_j dV$).

$$F_{j0} - F_j + \int r_j dV = 0 \quad (1.30)$$

Na qual: F_{j0} - Taxa molar de entrada no reator [mol/s]
 F_j - Taxa molar de saída no reator [mol/s]
 r_j - Taxa de reação dentro do volume reacional [mol/m³s]
 V - Volume reacional [m³]

A vazão molar (F_j) pode ser calculada pela Equação 1.31 (FOGLER, 2009), a qual relaciona concentração (C_j) e vazão volumétrica total (v).

$$F_j = C_j v \quad (1.31)$$

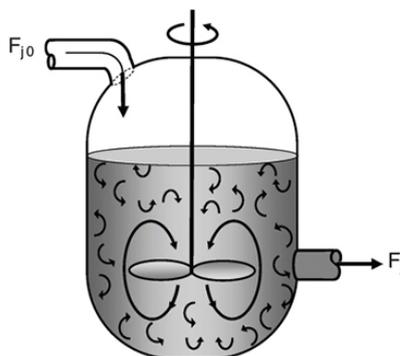
Na qual: C_j - Concentração [mol/m^3]
 v - Vazão volumétrica [m^3/s]

As vantagens desses reatores sobre o batelada são (HILL; ROOT, 2014):

1. Favorece um maior controle de qualidade, devido a constância das condições reacionais;
2. Seu funcionamento é estável e viabiliza uma maior simplicidade na automação do processo;
3. Diminui o custo de trabalho por unidade de produto por ser mais escalável, devido a produção contínua.

O reator contínuo de tanque agitado (CSTR) é um tanque cilíndrico (Figura 1.8) perfeitamente agitado (sem variação espacial), ou seja, os valores de velocidade de reação, temperatura e concentração são uniformes dentro do reator, logo, estes possuem o mesmo valor dentro e fora deste equipamento.

Figura 1.8 – Reator contínuo de tanque agitado (CSTR)



Fonte: Fogler (2017)

A conversão desejada vai depender do volume (V) deste reator, sendo então, este a variável mais importante do seu projeto (Equação 1.32).

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad (1.32)$$

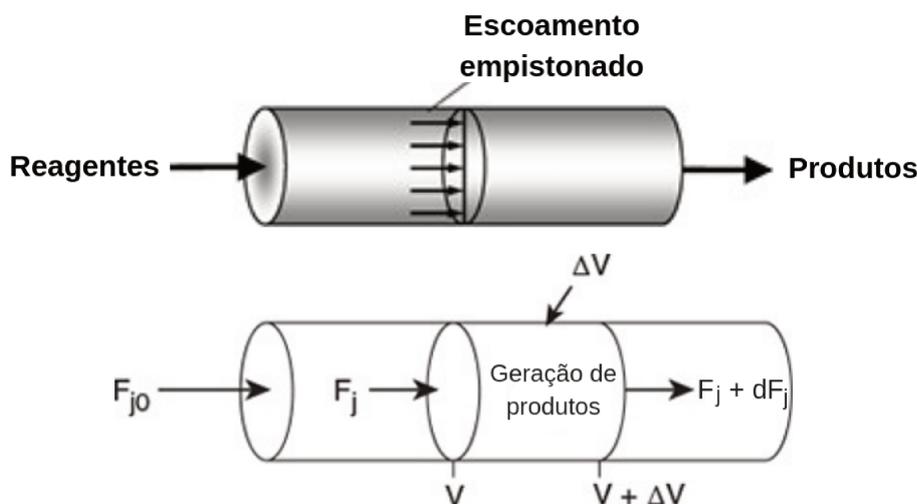
Devido a agitação, os componentes que entram neste tanque, são diluídos e o reator passa a operar na mais baixa velocidade de reação (FOGLER, 2009), por isso, normalmente, o volume requerido para atingir a mesma conversão que um reator PFR, é maior para ordens de reação isotérmicas maiores que 0 (FOGLER, 2011). Porém, o custo de construção deste tipo de reator pode não ser um fator econômico relevante, já que podem ser utilizados materiais mais baratos (HILL; ROOT, 2014).

Normalmente, o CSTR é utilizado para reações na fase líquida (FOGLER, 2009) operando a pressões baixas ou médias (HILL; ROOT, 2014); reações extremamente exotérmicas (a temperatura rapidamente se homogeneiza e é mais fácil de controlar); reações que precisam de agitação intensa (emulsões, por exemplo); em laboratórios para determinar certos parâmetros; etc.

Além disso, as vantagens sobre o PFR são: facilidade no controle de temperatura e no acesso ao interior do reator, facilitando o controle sanitário do mesmo; preferência em reações que predominam a seletividade de um produto indesejado a altas concentrações iniciais de reagente ou que tenham presença de bolhas de gás, sólidos ou um segundo líquido suspenso em uma fase líquida contínua; etc. (HILL; ROOT, 2014).

O reator tubular de escoamento empistonado (PFR) é um tanque horizontal (Figura 1.9), o qual os reagentes são consumidos ao longo do seu comprimento (já que não possui agitação), tendo assim, altas velocidades de reação na entrada do reator.

Figura 1.9 – Reator tubular de escoamento empistonado (PFR)



Fonte: Adaptado de Fogler (2017)

Esta variação da velocidade de reação (r_j) ao longo do comprimento e do volume ($\frac{dF_j}{dV}$), também acarreta em um balanço molar no formato de uma equação diferencial (Equação 1.33), ou seja, há a formação de gradientes de concentração, velocidade e temperatura ao longo do reator. Além disso, a conversão desejada vai depender do comprimento ou do volume deste reator, sendo estes, as variáveis mais importantes do seu projeto.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (1.33)$$

O escoamento empistonado indica que não há variação radial na velocidade, concentração, temperatura e na velocidade de reação, somente há variação axial, porém isto acarreta dificuldades no controle da temperatura do reator e pode ocasionar pontos quentes (*hot spots*), se a reação for gasosa e exotérmica (FOGLER, 2009), ou seja, a temperatura chega ao seu máximo em um local do reator. Caso a reação seja altamente exotérmica, um pequeno aumento da temperatura de entrada pode elevar drasticamente o perfil de temperatura ocasionando o descontrole do reator (*run away*) (RAWLINGS; EKERDT, 2002).

A sua grande vantagem é possuir a maior conversão entre os reatores contínuos e são a melhor configuração para reações em fase gasosa. Além disso, é utilizado em processos que requerem grande capacidade de produção, é de fácil manutenção; normalmente, contém catalisadores; podem ser utilizados em processos à altas temperaturas e pressões

e, se o tempo de residência for pequeno, pode ser uma opção para reações em fase líquida.

Um conceito muito importante para os reatores contínuos é o de tempo espacial (Equação 1.34) que é uma forma conveniente e usual de expressar a relação entre a velocidade de alimentação e o volume do reator (LEVENSPIEL, 1974). Esse é o tempo necessário para processar um volume de reator baseado nas condições de alimentação (FOGLER, 2011), por exemplo, se o tempo espacial for de três minutos, a cada três minutos um volume de reator nas condições de alimentação é processado (LEVENSPIEL, 1974).

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (1.34)$$

Na qual: v_0 - Vazão volumétrica inicial [m^3/s]
 V - Volume reacional [m^3]
 τ - Tempo espacial [s]

Por fim, o reator batelada (Figura 1.10) é um tanque que possui agitação, tem formato cilíndrico e opera em estado transiente e descontínuo, ou seja, não possui correntes de entrada e saída, sendo um sistema fechado, assim tem como a variável mais importante no seu projeto: o tempo (t) de reação (Equação 1.35).

Figura 1.10 – Reator batelada



Fonte: Fogler (2017)

$$t = \int_{N_j}^{N_{j0}} \frac{dN_j}{-r_j V} \quad (1.35)$$

Na qual: N_j - Número de mols no reator [mol]
 N_{j0} - Número de mols iniciais no reator [mol]
 r_j - Taxa de reação dentro do volume reacional [mol/m³s]
 V - Volume reacional [m³]
 t - Tempo de reação [s]

Normalmente, é utilizado para reações em fase líquida (HILL; ROOT, 2014), a qual, usualmente a densidade do sistema permanece constante, porém, também pode ser utilizado para reações em fase gasosa.

Considera-se que o sistema é perfeitamente agitado, ou seja, não há gradiente de temperatura e concentração, assim temos que estas duas variáveis são espacialmente uniformes, porém variantes no tempo. Este reator é utilizado majoritariamente na determinação de processos novos em pequena escala, caracterização de constantes de reação, em processos em que haja contaminantes, reações múltiplas (FOGLER, 2009), produção de diversos componentes em um único equipamento, reações de longa duração ou com reagentes caros (produção de fármacos), em processos com baixa capacidade de produção e/ou que tenham aspectos sanitários importantes (tratamento de esgotos), entre outros (HILL; ROOT, 2014).

Vale ressaltar que para uma capacidade de produção pequena, os custos de construção e instrumentação desses reatores são mais baratos do que os de fluxo contínuo (HILL; ROOT, 2014).

Estes conseguem atingir altas conversões, porém dependendo do tempo de uma batelada, Equação 1.36 (FOGLER, 2009), pode ser uma desvantagem, tendo o reator uma baixa produtividade.

$$t_{\text{ciclo/batelada}} = t_{\text{preenchimento}} + t_{\text{aquecimento}} + t_{\text{limpeza}} + t_{\text{reação}} \quad (1.36)$$

Este problema pode ser superado através da utilização de vários reatores em batelada para driblar o tempo de carregar, descarregar e limpar os reatores, assim pode-se ter um sistema contínuo (um reator é carregado, enquanto outro é descarregado e outro é limpo) (FOGLER, 2011).

As desvantagens deste reator são: variabilidade de produtos para cada reator, dificuldade de produção em massa (FOGLER, 2009) e custos associados a enchimento, esvaziamento e limpeza entre as bateladas (HILL; ROOT, 2014).

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Neste trabalho, não será necessário nenhum tipo especial de hardware, sendo uma configuração básica seguida: processador Intel Core i3, 8 GB de memória RAM, 500 GB de HD, gravador de DVD com sistema operacional Ubuntu 18.04 LTS na língua inglesa.

Os ícones e as ilustrações do simulador foram desenhadas no site Canva por ser um site gratuito e com diversos designs pré-formatados e um grande acervo de linhas e formas.

O software foi desenvolvido na linguagem de programação Python versão 3.6, por ser gratuita e possuir diversas bibliotecas que podem ser aplicadas em várias áreas de conhecimento, como computação científica e numérica, construção de interfaces gráficas, desenvolvimento de softwares, etc.

Para codificação da modelagem matemática e sua resolução, foi utilizado a aplicação Jupyter Notebook por ser um open-source web gratuito e portátil com capacidade de programação em Python. Esta ferramenta é utilizada para fins científicos e/ou educacionais e é bastante difundido no meio científico que permite, além da simulação numérica, a visualização de dados através de gráficos.

A interface gráfica (GUI) foi desenhada utilizando o programa Qt versão 5 (Qt5), por sua facilidade em utilizá-lo e por se adequar a linguagem da codificação Python.

Por fim, para integração da modelagem e da interface gráfica foi usado o software PyCharm[®] versão 2018.1 Community Edition, sendo este uma plataforma de desenvolvimento completa e gratuita, onde se pode realizar a depuração do código e correção da sintaxe, além de possuir um ótimo sistema de controle de versões.

O software comercial ASPEN Plus[®] v8.6 foi utilizado para comparação dos resultados obtidos pelo módulo dos reatores isotérmicos, por ser uma ferramenta amplamente utilizada na indústria, tendo uma grande confiabilidade nas suas simulações de processos.

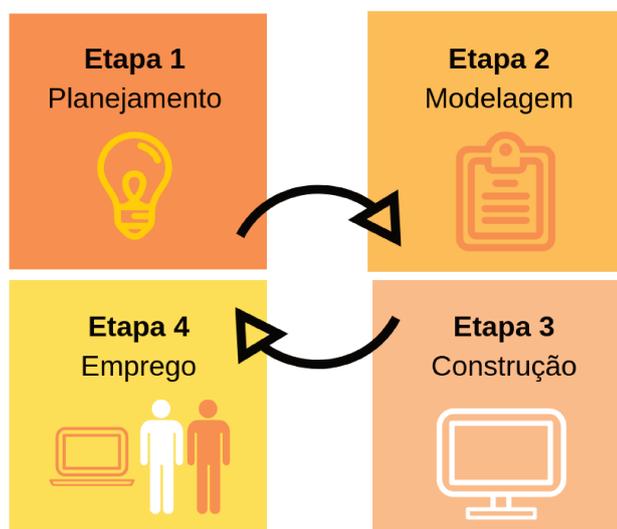
2.2 Metodologia Aplicada

2.2.1 Processo de software

Para a criação desta ferramenta, os passos genéricos para desenvolvimento de um software utilizando Processos Ágeis, descritos por Pressman (2011) e AltexSoft (2016), e a prática de desenvolvimento orientado a testes foram utilizados e adequados a este projeto.

Esta adaptação ocorreu através da transformação das quatro etapas (planejamento, modelagem, construção e emprego) em pequenos ciclos (Figura 2.1).

Figura 2.1 – Etapas utilizadas no processo de software



Fonte: Autora

Na primeira etapa (planejamento), foi elaborado o conceito do software, ou seja, que tipo de software seria construído e por quem seria utilizado. Definido que seria um simulador para graduandos em Engenharia Química, já que poderia ser uma ferramenta complementar para resolver os exercícios dos livros didáticos de Smith (1981), Fogler (2009) e Hill e Root (2014), foi feito o levantamento de funcionalidades técnicas (módulos de cálculo) que o simulador deveria ter.

Neste levantamento, foram pesquisados e escolhidos diversos casos de estudo que envolvessem projetos de reatores químicos ideais nos livros didáticos de Levenspiel (1974), Smith (1981), Fogler (2011) e Hill e Root (2014). Também foram estabelecidos os

materiais necessários para o desenvolvimento do simulador, ou seja, os softwares complementares, que foram o Jupyter Notebook, Qt Designer e PyCharm Community.

Assim, neste momento, as etapas de planejamento (etapa 1) e modelagem (etapa 2) foram realizadas concomitantemente para cada caso de estudo selecionado, sendo estes resolvidos no Jupyter Notebook utilizando o algoritmo para projetar reatores isotérmicos e não-isotérmicos propostos por Fogler (2009).

A partir da resolução respectiva a cada caso, foram observados que o software poderia ter os módulos isotérmico, adiabático e com troca térmica para simulação dos reatores químicos ideais CSTR, PFR e batelada. Além destes, dois módulos termodinâmicos (constante de equilíbrio e concentração inicial) e um módulo cinético (constante de velocidade) foram implementados com o objetivo de calcular esses parâmetros.

Para o desenvolvimento da modelagem matemática e conseqüentemente para a criação dos campos de entradas na interface gráfica, os seguintes questionamentos tiveram que ser respondidos:

- Qual a quantidade de reagente e produtos a serem inseridos?
- Quais tipos de reação (únicas, paralelas ou em série, irreversíveis ou reversíveis) serão consideradas?
- Qual a lei de velocidade que descreve o tipo de reação escolhida?
- Quais seriam as limitações para os balanços de energia? O trabalho de eixo seria considerado?
- O reator terá uma queda de pressão?
- As capacidades caloríficas serão constantes ao longo da reação?
- A temperatura de entrada no reator seria a mesma para todos os reagentes?

Por fim, comparando-se os resultados dos casos de estudo com a modelagem matemática e verificando sua confiabilidade, iniciou-se a fase de construção da interface gráfica (etapa 3) feita conjuntamente com a etapa de modelagem do software (etapa 2).

Nestas etapas, a interface foi desenhada no Qt Designer 5 e a codificação para adicionar funcionalidades a interface foi feita no PyCharm Community. Assim, a

medida que a interface era desenhada, esta era testada no PyCharm e funcionalidades eram adicionadas: botões de ajuda e de limpeza dos campos, funções para realizar o *upload* e *download* das simulações e para gerar gráficos, além de uma barra de menu para ajustar estes gráficos.

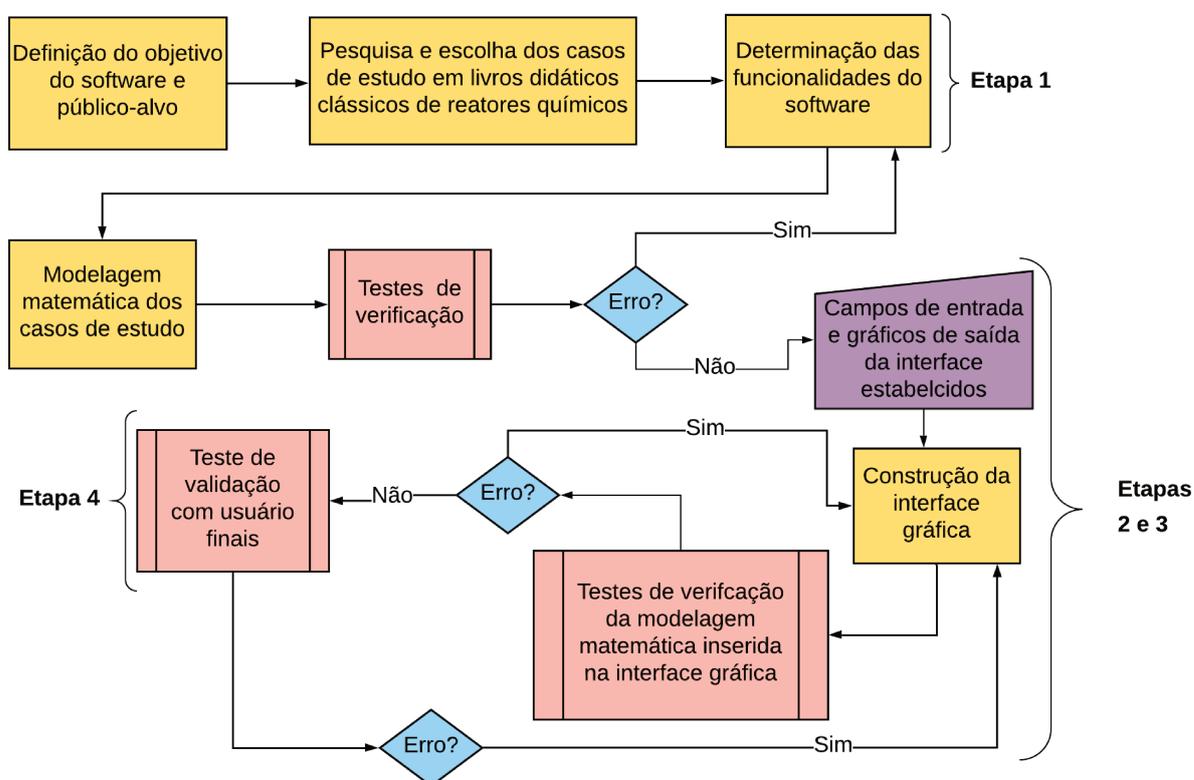
À medida que essas funcionalidades iam sendo codificadas, estas eram testadas e refatoradas, de forma a seguir a prática de desenvolvimento orientada a testes.

Ao finalizar o desenho de todas interfaces dos três módulos de reatores, estas foram traduzidas do português para o inglês, incluindo o conteúdo de figuras, botões, mensagens de alerta e erro e *tooltips*, tornando o software bilíngue. Deste modo, foi adicionado ao código a verificação da linguagem do computador do usuário: caso não fosse português, as telas em inglês eram mostradas e seguiam o mesmo fluxo das telas em português.

Além da tradução, outra diferença entre as interfaces foram os campos numéricos, que possuíam vírgulas, no caso de ser em português, ou pontos para a língua inglesa. No caso de ser português, foi necessário dentro da codificação substituir esta vírgula de entrada por ponto, pois este é o formato numérico utilizado pelo Python.

Ressalta-se que as etapas 1, 2 e 3 não possuem uma distinção clara (BEZERRA, 2007). Assim, vários ciclos contendo estas três etapas foram realizadas para cada módulo implementado (Figura 2.2) e, à medida que novas ideias e erros foram surgindo durante a resolução dos casos de estudo, o ciclo recomeçava. Esses ciclos podem ser visualizado na Figura 2.2, a qual também contém a etapa 4 (emprego).

Figura 2.2 – Etapas da elaboração e desenvolvimento do simulador REAJA



Fonte: Autora

Por fim, na etapa 4 (emprego), o software foi testado pelo usuário final que foram estudantes de graduação em engenharia química que participaram da 21ª Semana de Engenharia Química da UNICAMP e da disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos (EQ052), os quais avaliaram e realizaram o feedback do uso deste simulador através de um questionário online.

2.2.2 Algoritmo de projeto de reatores ideais isotérmicos e não-isotérmicos

A elaboração do algoritmo para projetar os módulos de reatores ideais, cinéticos (constante de velocidade) e termodinâmicos (constante de equilíbrio e concentração inicial) e sua inserção na interface gráfica ocorreu durante as etapas de planejamento (etapa 1), modelagem (etapa 2) e construção do software (etapa 3), à medida que os casos de estudo foram sendo resolvidos.

Para a realização a modelagem matemática, foi necessário aplicar certas condições para simplificação dos cálculos: foi utilizado o modelo mais simples de lei de veloci-

dade (lei da potência) e o equacionamento desta lei foi feita com base na classificação das reações em irreversíveis e reversíveis, com ocorrência de uma única reação nas fases líquidas e gasosas sem mudança de fase. Também foram considerados três modelos de reatores químicos ideais, CSTR, PFR e batelada, operando nas condições isobárica, isotérmica e não-isotérmica (operando em regime adiabático e com troca térmica).

Os reatores CSTR e batelada foram considerados em regime perfeitamente agitado e não foi considerada a queda de pressão no reator PFR.

Quanto ao cálculo da concentração inicial, não foi utilizada nenhuma regra de mistura, sendo as equações cúbicas de estado próprias para o cálculo de fluidos puros.

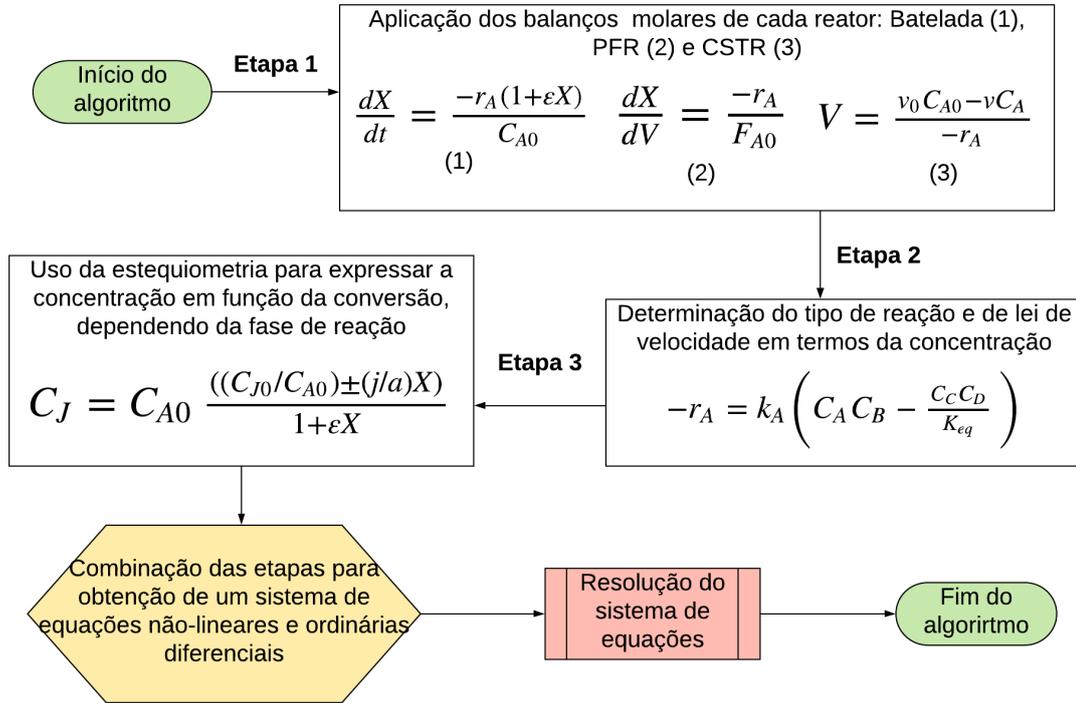
As considerações feitas para os efeitos da temperatura foram:

1. Entalpias parciais molares iguais as entalpias dos componentes puros;
2. Todos os reagentes entram na mesma temperatura;
3. A capacidade calorífica constante.

2.2.2.1 Módulos de reatores ideais

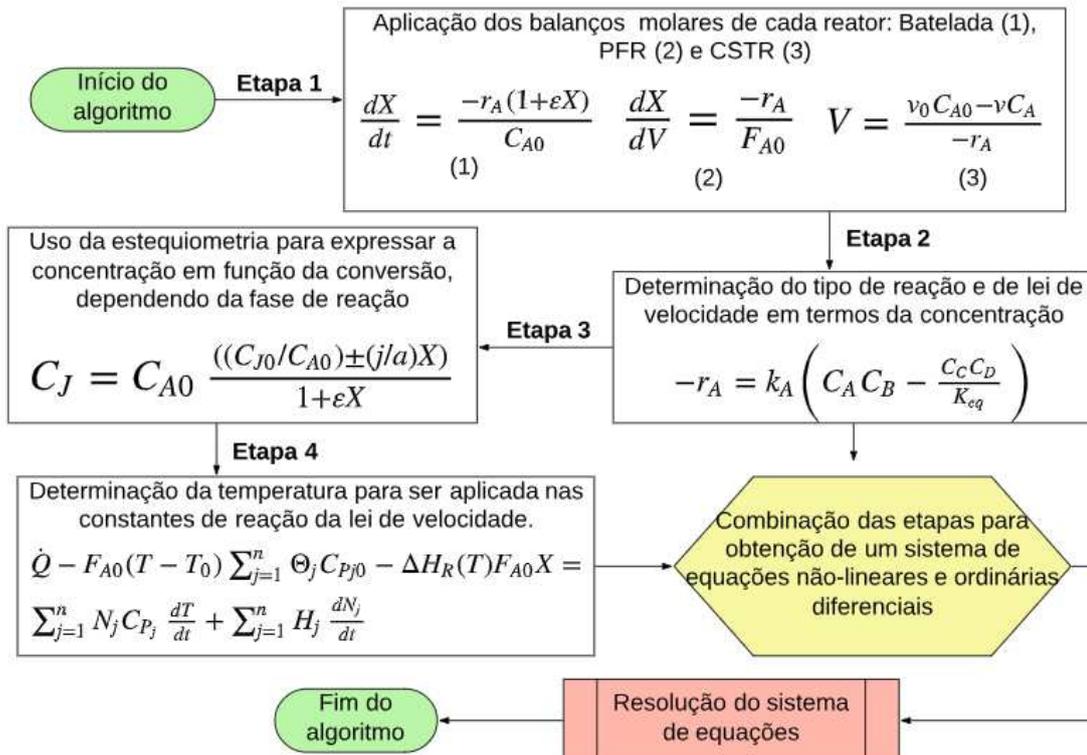
Os algoritmos genéricos para projetar reatores isotérmicos (Figura 2.3) e não-isotérmicos (Figura 2.4), adiabáticos e com troca térmica, propostos por Fogler (2009) foram utilizados como base para elaboração da modelagem matemática individual de cada reator.

Figura 2.3 – Algoritmo para o projeto de reatores isotérmicos



Fonte: Adaptado de Fogler (2009)

Figura 2.4 – Algoritmo para o projeto de reatores não-isotérmicos



Fonte: Adaptado de Fogler (2009)

Para a modelagem, se fez importante ter uma variável objetivo para direcioná-la, ou seja, determinar o ponto de parada da simulação. Deste modo, para projetar os reatores contínuos, CSTR e PFR, se constatou que as duas variáveis objetivo da modelagem eram o volume e a conversão, e no caso do reator batelada, tempo e conversão. Assim, para se determinar uma das duas variáveis, a outra precisaria estar fixa.

Por conseguinte, a variável comum a todos os reatores foi a conversão, utilizada nos módulos de reatores isotérmicos e adiabáticos, e o volume, utilizado no módulo de reatores com troca térmica. Neste último módulo, somente os reatores contínuos foram modelados, pois nos casos de estudos utilizados, o volume era a variável objetivo.

A modelagem resultou em sistemas com equações não-lineares e sistemas com equações ordinárias diferenciais (EOD), devido a associação dos balanços molares respectivos a cada componente da reação e do balanço de energia.

A Tabela 2.1 relaciona os tipos de equações com as funções utilizadas para suas resoluções na linguagem de programação Python.

Tabela 2.1 – Relação entre tipo de equações com as funções utilizadas em Python

Tipo de equação	Reator	Parâmetros termodinâmicos ou cinéticos	Função resolutive em Python
Equação não-linear	CSTR	Constante de equilíbrio	FSOLVE
Equações ordinárias diferenciais	PFR Batelada	Tempo espacial do PFR Tempo de batelada	ODEINT QUAD

As equações não lineares são particulares ao caso do reator CSTR em estado estacionário e foram solucionadas por meio da resolução conjunta dos balanços molares, no caso do CSTR isotérmico, com os balanços de energia, no caso do CSTR não-isotérmico.

Em específico, no caso do CSTR com troca térmica e do cálculo da constante de equilíbrio para ambos módulos de reatores não-isotérmicos, foi utilizada a função FSOLVE/Python para resolver o sistema de equações não-lineares. Esta função utiliza o método híbrido de Powell da biblioteca MINPACK (hybrj e hybrd)/Fortran (MORE *et al.*, 2014) e tenta encontrar a raiz da função matemática, através de um algoritmo iterativo utilizando uma estimativa inicial (SCIPY, 2014a; SCIPY, 2014b).

Quanto às equações ordinárias diferenciais, estas são específicas para o caso

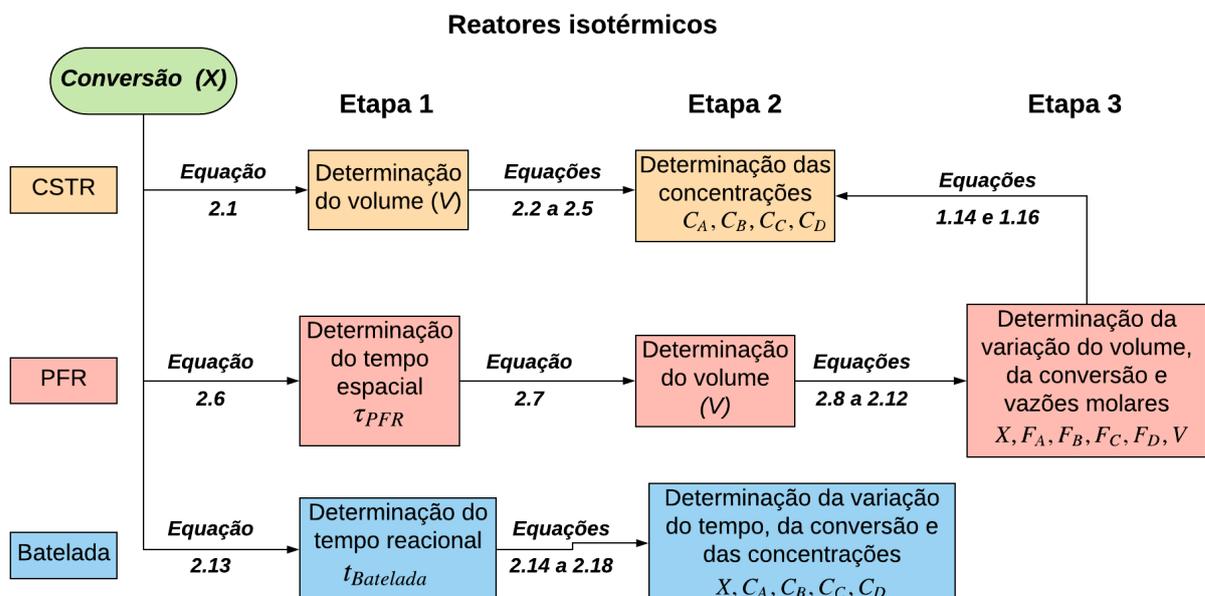
do reator com escoamento empistonado (PFR) e batelada. Estas equações foram resolvidas aplicando-se as funções: ODEINT e QUAD da biblioteca SCIPY/Python. A função ODEINT integra um sistema de equações ordinárias diferenciais e utiliza o solver LSODA (Livermore Solver for Ordinary Differential Equations) da biblioteca ODEPACK, desenvolvida na linguagem FORTRAN. Este solver utiliza o método de Adams para casos com equações do tipo não rígidas e o método BDF (Backward Differentiation Formula) para equações do tipo rígidas (OECD, 2005). Dentro desta função ODEINT, já é identificado automaticamente qual tipo de método mais adequado ao cálculo das EDOs.

Já a função QUAD, integra somente uma equação e utiliza uma técnica, quadratura numérica, da biblioteca QUADPACK/Fortran (SCIPY, 2018b; SCIPY, 2018a; PIESSENS *et al.*, 2010).

Reatores isotérmicos

Para estes reatores, as leis de velocidades e balanços de massa estão em função da conversão, sendo esta necessária para a resolução das equações da modelagem matemática. A Figura 2.5 mostra as etapas da modelagem de cada reator.

Figura 2.5 – Etapas da modelagem matemática para reatores isotérmicos



Fonte: *Autora*

Para o reator CSTR em estado estacionário, a conversão foi discretizada em

20 pontos, e na primeira etapa se determinou o volume, Equação 2.1 (FOGLER, 2009), para, na segunda etapa, calcular as concentrações de reagentes e produtos, Equações 2.2 a 2.5 (FOGLER, 2009). Para a resolução deste sistema não-linear, foi imposta a condição de que, caso o volume (V) ou qualquer umas das concentrações (C_A , C_B , C_C e C_D) tivessem valores negativos, o método era interrompido, de forma que a solução tivesse sido alcançada.

$$V = \frac{v_0 C_{A0} - v C_A}{-r_A} \quad (2.1)$$

$$C_A = \frac{-r_A V + v_0 C_{A0}}{v} \quad (2.2)$$

$$C_B = \frac{-\frac{b}{a} r_A V + v_0 C_{B0}}{v} \quad (2.3)$$

$$C_C = \frac{\frac{c}{a} r_A V + v_0 C_{C0}}{v} \quad (2.4)$$

$$C_D = \frac{\frac{d}{a} r_A V + v_0 C_{D0}}{v} \quad (2.5)$$

Nas quais: a , b , c e d - Coeficientes estequiométricos dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [-]
 C_A , C_B , C_C e C_D - Concentração molar dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [mol/m³]
 C_{A0} , C_{B0} , C_{C0} e C_{D0} - Concentração molar inicial dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [mol/m³]
 r_A - Lei de velocidade do reagente limitante [mol/m³s]
 v_0 e v - Vazão volumétrica de entrada e de saída, respectivamente [m³/s]
 V - Volume reacional [m³]

A lógica de cálculo para o volume do PFR resultou em três etapas. Na primeira, o valor do tempo espacial (τ), Equação 2.6 (HILL; ROOT, 2014), foi calculado para ser utilizada na determinação do volume (etapa 2), Equação 2.7 (FOGLER, 2009).

$$\tau = C_{A0} \int \frac{dX}{-r_A} \quad (2.6)$$

$$V = v_0 \tau \quad (2.7)$$

Na qual: X - Conversão do reagente limitante [-]
 τ - Tempo espacial [s]

Feito isto, na terceira etapa, este volume foi discretizado em 20 pontos para serem utilizados na resolução do sistema composto pelas Equações 2.8 a 2.12 (FOGLER, 2009), as quais calculam a variação da conversão (X) e das vazões molares (F_A , F_B , F_C e F_D) à medida que a reação (r_A) ocorre ao longo do volume.

$$\frac{dX}{dV} = \frac{r_A}{F_{A0}} \quad (2.8)$$

$$\frac{dF_A}{dV} = -r_A \quad (2.9)$$

$$\frac{dF_B}{dV} = -\frac{b}{a}r_A \quad (2.10)$$

$$\frac{dF_C}{dV} = \frac{c}{a}r_A \quad (2.11)$$

$$\frac{dF_D}{dV} = \frac{d}{a}r_A \quad (2.12)$$

Na qual: F_A , F_B , F_C e F_D - Vazão molar dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [mol/m³]

As condições iniciais utilizadas foram: conversão (X) igual a zero e vazões molares iniciais calculadas a partir das concentrações iniciais ou da vazão volumétrica na entrada do reator (salvo se a vazão molar do reagente limitante já fosse inserida pelo usuário).

Também foi implementada uma condição dentro da resolução desse sistema, onde determinou que quando a conversão ultrapassasse o valor de uma unidade ou uma das vazões ficasse negativa, essas derivadas se igualariam a zero para que o cálculo não prosseguisse.

Por fim, para transformar as vazões molares em concentrações, de acordo com a fase de reação, utiliza-se para reações em fase líquida, a Equação 1.14, e para a fase

gasosa, a Equação 1.16, na qual as temperaturas de entrada e de saída do reator são iguais.

$$C_j = C_{A0} \left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} \pm \frac{j}{a} X \right) \quad (1.14)$$

$$C_j = C_{A0} \frac{\left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} \pm \frac{j}{a} X \right) T_0}{(1 + \varepsilon X) T} \quad (1.16)$$

Nas quais: C_j - Concentração de um componente qualquer [mol/m³]
 C_{j0} - Concentração inicial de um componente qualquer [mol/m³]
 j - Coeficiente estequiométrico de um componente qualquer [-]
 T - Temperatura no reator [K]
 T_0 - Temperatura de entrada no reator [K]
 ε - Indicador de expansão/contração volumétrica [-]

Por fim, para o reator batelada, inicialmente, o tempo (t) reacional foi calculado integrando-se a Equação 2.13 (HILL; ROOT, 2014) em função da conversão.

$$t = C_{A0} \int \frac{dX}{-r_A(1 + \varepsilon X)} \quad (2.13)$$

O tempo obtido foi discretizado em 20 pontos para ser utilizado na resolução do sistema composto pelas Equações 2.14 a 2.18, que calculam a variação da conversão e concentrações ao longo do tempo. A Equação 2.14 é uma reformulação da Equação 2.13 e as Equações 2.15 a 2.18 são os resultados da substituição da Equação 1.15, a qual não considera a variação da temperatura, no balanço molar da Equação 2.19 retirado de Rawlings e Ekerdt (2002).

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_A(1 + \varepsilon X)}{C_{A0}} \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A - \frac{\varepsilon C_A}{(1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad (2.15)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{b}{a} r_A - \frac{\varepsilon C_B}{(1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad (2.16)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{c}{a} r_A - \frac{\varepsilon C_C}{(1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad (2.17)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{d}{a}r_A - \frac{\varepsilon C_D}{(1 + \varepsilon X)} \frac{dX}{dt} \quad (2.18)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon X) \frac{T}{T_0} \quad (1.15)$$

$$\frac{d(C_j V)}{dt} = r_j V \quad (2.19)$$

As condições iniciais de resolução deste sistema de equações ordinárias diferenciais (Equações 2.14 a 2.18) foram: conversão inicial a zero e as concentrações iniciais dadas na entrada do simulador. Dentro desta resolução, foi implementada a condição de que quando a conversão for maior que 1 ou uma das concentrações menor que zero, as derivadas são zeradas para que o cálculo não avance.

Reatores adiabáticos

Assim como no módulo isotérmico, as leis de velocidades e balanços de massa estão em função da conversão com adição do balanço de energia na modelagem matemática. A Figura 2.6 mostra as etapas da modelagem de cada reator.

No caso do CSTR adiabático, o balanço de energia, Equação 2.20 (FOGLER, 2009), juntamente com os balanços de massa utilizados no módulo de reatores isotérmicos (Equações 2.1 a 2.5), formaram o sistema de equações não-lineares que foram resolvidas simultaneamente, de forma a encontrar o volume (V) na etapa 1 e a temperatura (T) do reator e as concentrações finais (C_A , C_B , C_C e C_D) na etapa 2.

$$T = \frac{T_0 \sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj} - \Delta H_R^0 X + \Delta C_P X T_{ref}}{\sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj} + \Delta C_P X} \quad (2.20)$$

Na qual: C_{Pj} - Capacidade calorífica inicial de um componente qualquer [J/mol.K]
 ΔC_P - Variação da capacidade calorífica na reação [J/mol.K]
 ΔH_R^0 - Entalpia padrão de reação [J/mol]
 T - Temperatura de reação [K]
 T_{ref} - Temperatura de referência [K]
 T_0 - Temperatura inicial de reação [K]
 X - Conversão do reagente limitante [-]
 y_{A0} - Fração molar inicial do reagente A [-]
 y_{j0} - Fração molar inicial de um componente qualquer [-]

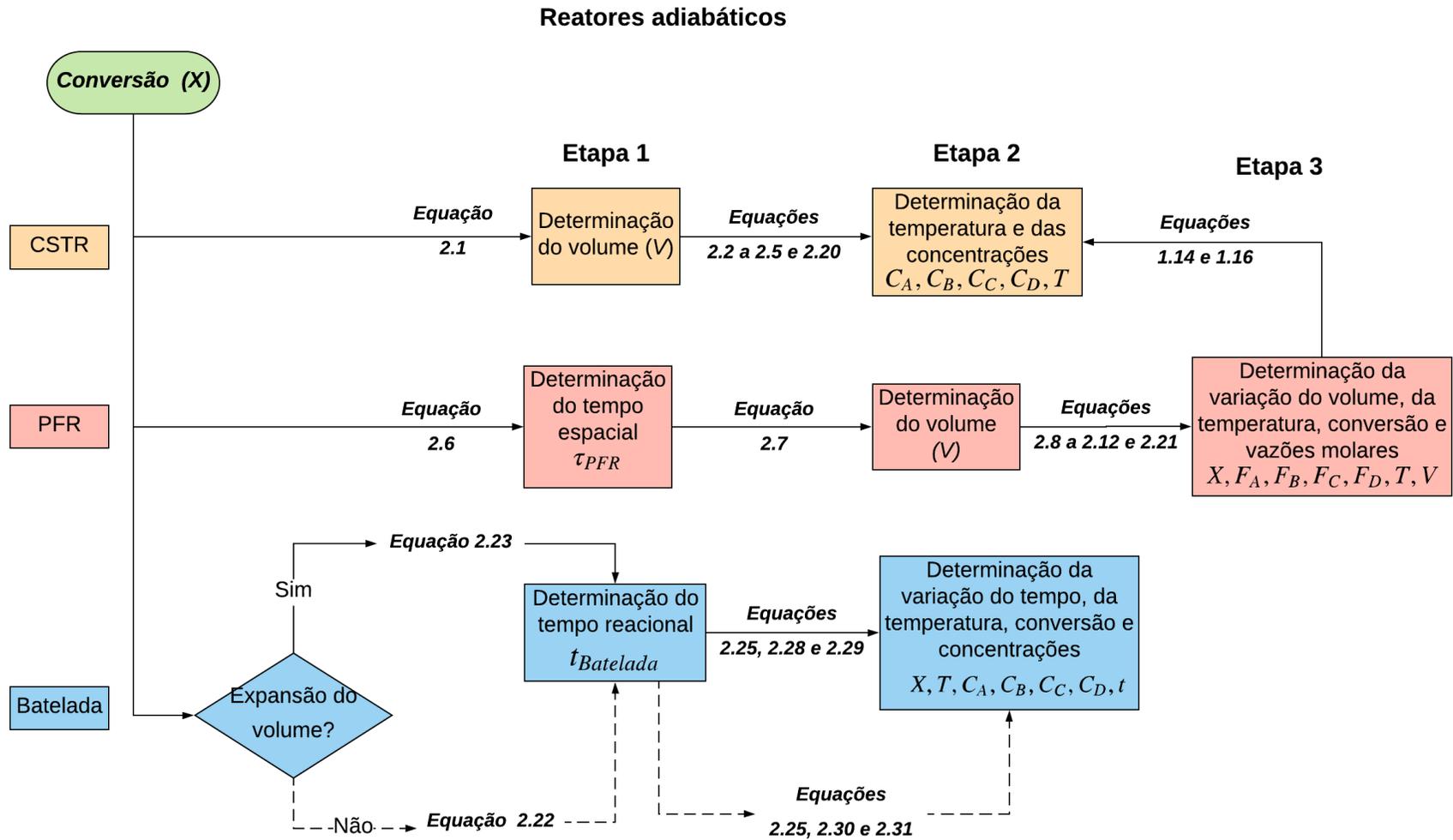
Nesta etapa, havia a condição de que, caso o volume ou qualquer uma das concentrações tivessem valores negativos, o método era interrompido, de forma que a solução tivesse sido alcançada.

A lógica de cálculo para o PFR adiabático é igual ao que foi feito para o PFR isotérmico. Este consistiu em determinar primeiramente o valor do tempo espacial, τ (Equação 2.6), para depois determinar seu volume (V), Equação 2.7. Ambas equações foram retiradas de Hill e Root (2014).

$$\tau = C_{A0} \int \frac{dX}{-r_A} \quad (2.6)$$

$$V = v_0 \tau \quad (2.7)$$

Figura 2.6 – Etapas da modelagem matemática para reatores adiabáticos



Fonte: Autora

Ao determinar o volume, este foi discretizado em 20 pontos para serem utilizados na resolução do sistema composto pelos balanços molares, Equações 2.8 a 2.12, e balanço de energia, Equação 2.21 (FOGLER, 2009), assim como no módulo isotérmico, este sistema de equações calculam a variação das vazões molares e conversão, à medida que a reação ocorre ao longo do volume, com adição do cálculo da temperatura.

$$\frac{dT}{dV} = \frac{-\Delta H_R(T)(-r_A)}{F_{A0}(\sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{P_j} + \Delta C_P X)} \quad (2.21)$$

Na qual: F_{A0} - Taxa molar inicial do reagente limitante A [mol/s]
 $\Delta H_R(T)$ - Entalpia de reação [J/mol]

As condições iniciais utilizadas nesta etapa 3 foram: conversão inicial igual a zero, temperatura inicial inserida pelo usuário e vazões molares iniciais calculadas a partir das concentrações iniciais ou da vazão volumétrica na entrada do simulador (salvo se a vazão molar do reagente limitante já fosse inserida pelo usuário). Foi implementada uma condição dentro da resolução desse sistema, onde determina que quando a conversão for maior que 1 ou uma das vazões menor que zero, as derivadas são zeradas para que o cálculo não prossiga.

Na última etapa da modelagem do reator PFR (etapa 3), as vazões molares são convertidas em concentrações, de acordo com a fase de reação, da mesma forma feita no módulo isotérmico, na qual aplicaram-se as Equações 1.14 e 1.16.

Por fim, a modelagem do reator batelada seguiu por dois caminhos demonstrados pela linha contínua e pontilhada da Figura 2.6. O caminho da linha contínua é utilizado para a reação, a qual houve expansão/contração do volume de reação ($\varepsilon \neq 0$), enquanto que a linha pontilhada indica o fluxo para reações sem variação no volume reacional.

Para ambos os casos, primeiro, foi calculado o tempo de reação, integrando-se a Equação 2.22 (HILL; ROOT, 2014), quando não há variação do volume reacional, e a Equação 2.23, para quando há variação no volume. A Equação 2.23 é o resultado da inserção da Equação 1.15 na Equação 2.24 retirada de Hill e Root (2014).

$$t = C_{A0} \int \frac{dX}{-r_A} \quad (2.22)$$

$$t = C_{A0}T_0 \int \frac{dX}{-r_A(1 + \varepsilon X)T} \quad (2.23)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon X)\frac{T}{T_0} \quad (1.15)$$

$$t = N_{A0} \int \frac{dX}{-r_A V} \quad (2.24)$$

Nas quais: C_{A0} - Concentração molar inicial do reagente limitante A [mol/m³]
 N_{A0} - Número de mols iniciais do reagente limitante A [mol]
 t - Tempo de reação [s]
 T_0 - Temperatura inicial de reação [K]
 ε - Indicador de expansão/contração volumétrica [-]

Ao estimar o tempo de batelada (etapa 1), este foi discretizado em 20 pontos para ser utilizado na resolução do sistema composto por balanços de massa e de energia (etapa 2).

O balanço de energia utilizado, Equação 2.25, foi elaborado através da inserção do termo da esquerda da Equação 2.26 (FOGLER, 2009) no balanço de energia da Equação 2.27 (FOGLER, 2009) através da substituição do termo da lei de velocidade de reação multiplicado pelo volume ($-r_A V$).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_R(T)}{(\sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{P_j} + \Delta C_P X)} \frac{dX}{dt} \quad (2.25)$$

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (2.26)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_R(T)}{N_{A0}(\sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{P_j} + \Delta C_P X)} (-r_A V) \quad (2.27)$$

Já os balanços molares seguiram os fluxos da Figura 2.6, cujas Equações 2.28 e 2.29 se referem, quando há variação do volume de reação, e as Equações 2.30 (HILL; ROOT, 2014) e 2.31 (RAWLINGS; EKERDT, 2002), quando não há esta variação.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_A T(1 + \varepsilon X)}{C_{A0} T_0} \quad (2.28)$$

$$\frac{dC_j}{dt} = -r_j - \frac{C_j}{T(1 + \varepsilon X)} \left(\frac{dT}{dt} + \varepsilon \left(X \frac{dT}{dt} + T \frac{dX}{dt} \right) \right) \quad (2.29)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_A}{C_{A0}} \quad (2.30)$$

$$\frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (2.31)$$

Nas quais: C_j - Concentração molar inicial de um componente qualquer [mol/m³]
 r_j - Lei de velocidade de um componente qualquer [mol/m³s]
 t - Tempo de reação [s]
 ε - Indicador de expansão/contração volumétrica [-]

As Equações 2.28 e 2.29 foram desenvolvidas da mesma forma que as Equações 2.15 a 2.18 do módulo isotérmico, com a diferença de que a variação da temperatura é considerada na Equação 1.15.

Neste sistema formado pelas Equações 2.25, 2.28 e 2.29 (linha contínua da etapa 2 da Figura 2.6) ou 2.25, 2.30 e 2.31 (linha pontilhada da etapa 2 da Figura 2.6) dependendo se há variação no volume reacional, as seguintes condições iniciais foram estabelecidas: conversão inicial igual a zero, concentrações molares iniciais e temperatura inicial igual aos valores inseridos pelo usuário.

Dentro desta resolução, foi implementada a condição de que quando a conversão for maior que 1 ou uma das concentrações menor que zero, as derivadas são zeradas para que o cálculo não avance.

Reatores com troca térmica

Neste módulo, as leis de velocidades, balanços de massa e de energia estão em função do volume, por este ser a variável objetivo escolhida para os reatores contínuos.

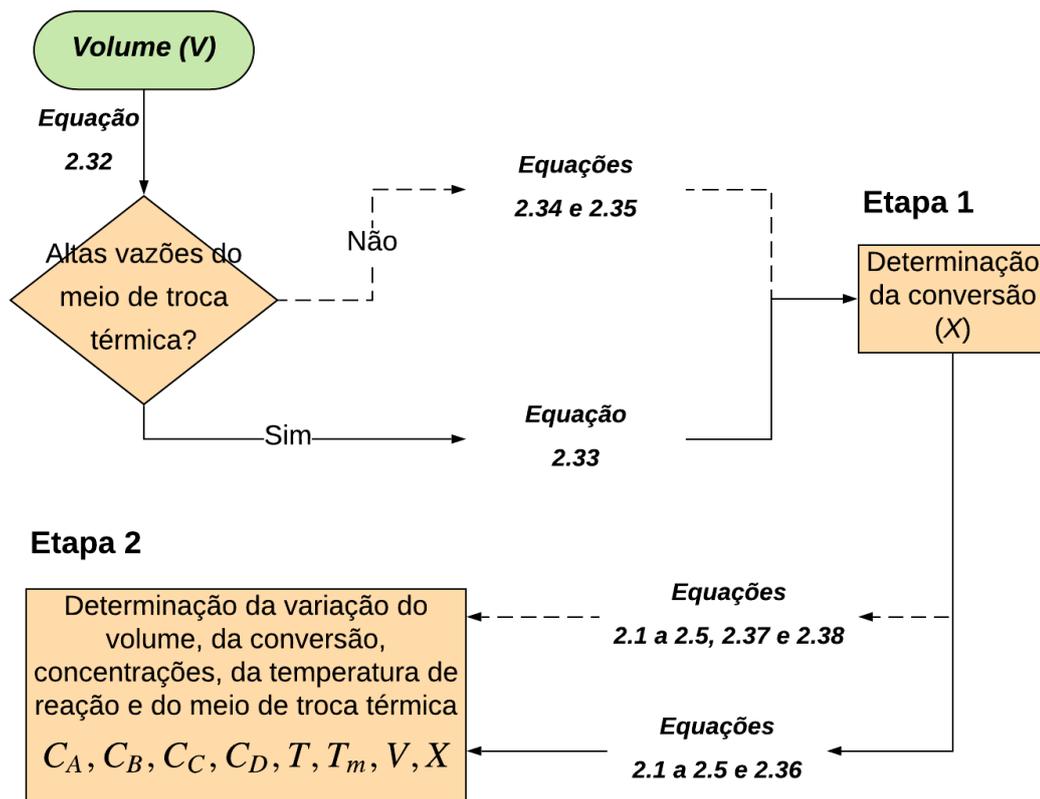
Para o CSTR com troca térmica (Figura 2.7), a primeira etapa consistiu em determinar a conversão (X) atingida, de acordo com o volume (V) informado pelo usuário, e a partir desta determinação se passou à segunda etapa que computou as concentrações (C_A , C_B , C_C e C_D), temperaturas do reator (T) e do meio de troca térmica (T_m) atingidas ao final.

Para o CSTR, primeiramente, se calculou a conversão (etapa 1), a qual foi determinada pela resolução de um sistema de equações não-lineares que consistiram nos balanços molar, Equação 2.32 (FOGLER, 2009), e de energia.

$$X - r_A \frac{V}{F_{A0}} = 0 \quad (2.32)$$

Na qual: F_{A0} - Vazão molar inicial do reagente limitante A [mol/s]
 r_A - Lei de velocidade do reagente limitante [mol/m³s]
 V - Volume reacional [m³]
 X - Conversão do reagente limitante [-]
 ε - Indicador de expansão/contração volumétrica [-]

Figura 2.7 – Etapas da modelagem matemática do reator CSTR com troca térmica



Fonte: *Autora*

Nesta etapa, se equacionou dois tipos de balanço de energia, dependendo da vazão do meio de troca térmica, assim:

- Com altas vazões do meio de troca térmica, utilizou-se o balanço de energia da Equação 2.33 (FOGLER, 2009):

$$X - \frac{\frac{UaV(T-T_{m0})}{F_{A0}} + (\sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj})(T - T_0)}{-(\Delta H_R^0 + \Delta C_P(T - T_{ref,H}))} = 0 \quad (2.33)$$

Na qual: C_{Pj} - Capacidade calorífica inicial de um componente qualquer [J/mol.K]
 ΔC_P - Variação da capacidade calorífica na reação [J/mol.K]
 F_{A0} - Vazão molar inicial do reagente limitante A [mol/s]
 ΔH_R^0 - Entalpia padrão de reação [J/mol]
 T - Temperatura de reação [K]
 T_{m0} - Temperatura inicial do meio de troca térmica [K]
 $T_{ref,H}$ - Temperatura de referência da entalpia [K]
 T_0 - Temperatura inicial de reação [K]
 Ua - Coeficiente global de troca térmica por volume reacional [$J/m^3.s.K$]

- E com baixas vazões do meio de troca térmica, a taxa de calor (\dot{Q}) foi calculada pela Equação 2.34 (FOGLER, 2009) e utilizada pelo balanço de energia da Equação 2.35 (FOGLER, 2009):

$$\dot{Q} = F_m C_{Pm} \left\{ (T_{m0} - T) \left[1 - \exp\left(\frac{-UaV}{F_m C_{Pm}}\right) \right] \right\} \quad (2.34)$$

$$X - \frac{\frac{-\dot{Q}}{F_{A0}} + (\sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{Pj})(T - T_0)}{-(\Delta H_R^0 + \Delta C_P(T - T_{ref,H}))} = 0 \quad (2.35)$$

Na qual: C_{Pm} - Capacidade calorífica do meio de troca térmica [J/mol.K]
 F_m - Vazão molar do meio de troca térmica [mol/s]
 \dot{Q} - Taxa de calor [J/s]
 r_A - Lei de velocidade do reagente limitante [mol/m³s]

Na segunda etapa, os balanços de energia utilizados foram a Equação 2.36 (FOGLER, 2009), para altas vazões do meio de troca térmica, ou seja, para quando a temperatura do meio permanecesse constante, e 2.37 (reformulação da Equação 2.35 ao evidenciar a temperatura de reação) e 2.38 (FOGLER, 2009), para baixas vazões do meio de troca térmica, formaram o sistema de equações não-lineares juntamente com os balanços molares (Equações 2.1 a 2.5), as quais foram resolvidas simultaneamente, de

forma a encontrar o volume (V), as concentrações finais, as temperaturas de reação (T) e do meio de troca térmica (T_m).

$$T = \frac{\frac{UaV}{F_{A0}C_{P0}}T_{m0} + T_0}{1 + \frac{UaV}{F_{A0}C_{P0}}} + \frac{-\Delta H_R^0 X}{C_{P0}(1 + \frac{UaV}{F_{A0}C_{P0}})} \quad (2.36)$$

$$T = \frac{-X\Delta H_R^0 + \Delta C_P(T - T_{ref,H}) + (C_{P0}T_0) + (\frac{F_m C_{P_m}}{F_{A0}}T_{m0}(1 - \exp(\frac{UaV}{F_m C_{P_m}})))}{C_{P0} + \left(\frac{F_m C_{P_m}}{F_{A0}}(1 - \exp(\frac{UaV}{F_m C_{P_m}}))\right)} \quad (2.37)$$

$$T_m = T - (T - T_{m0})\exp\left(\frac{-UaV}{F_m C_{P_m}}\right) \quad (2.38)$$

Os balanços molares 2.1 a 2.5 utilizaram a Equação 2.39 (FOGLER, 2009) para calcular a vazão volumétrica (v) e os balanços de energia das Equações 2.37 e 2.38 empregaram a Equação 2.40 (FOGLER, 2009) para calcular o parâmetro C_{P0} .

$$v = v_0(1 + \varepsilon X)\frac{T}{T_0} \quad (2.39)$$

$$C_{P0} = \sum_{j=1}^n \frac{y_{j0}}{y_{A0}} C_{P_j} \quad (2.40)$$

Nas quais:

- C_{P0} - Variação da capacidade calorífica considerando o componente inerte [J/mol.K]
- v - Vazão volumétrica total [m³/s]
- v_0 - Vazão volumétrica inicial total [m³/s]
- ε - Indicador de expansão/contração volumétrica [-]

Nesta etapa, havia a a condição de que, caso o volume ou qualquer umas das concentrações tivessem valores negativos, o método era interrompido, de forma que a solução tivesse sido alcançada.

Para o PFR com troca térmica (Figura 2.8), o volume (V) informado pelo usuário foi discretizado em 20 pontos para ser utilizado na resolução do sistema de equações ordinárias diferenciais composto pelos balanços molares (Equações 2.8 a 2.12), balanço de energia para a temperatura (T) do reator (Equação 2.41) e balanço de energia para a temperatura do meio de troca térmica (T_m) dependendo do tipo de escoamento, assim

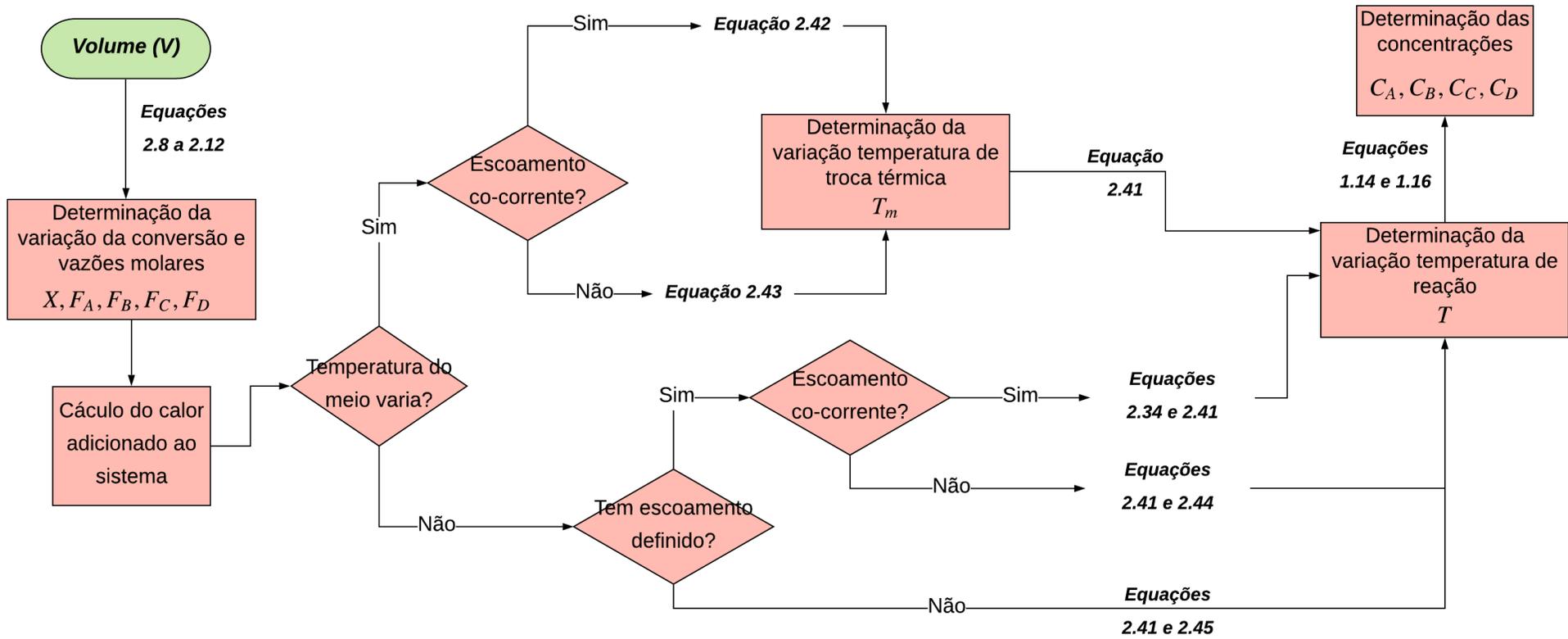
a Equação 2.42 corresponde ao escoamento co-corrente e a Equação 2.43 ao escoamento contra-corrente. Todas as equações foram retiradas de Fogler (2009).

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-r_A)(-\Delta H_R^0 + \Delta C_P(T - T_{ref,H})) + \dot{Q}}{F_{A0}(C_{P0} + \Delta C_{PX})} \quad (2.41)$$

$$\frac{dT_m}{dV} = \frac{Ua(T - T_m)}{F_m C_{P_m}} \quad (2.42)$$

$$\frac{dT_m}{dV} = \frac{Ua(T_m - T)}{F_m C_{P_m}} \quad (2.43)$$

Figura 2.8 – Etapas da modelagem matemática do reator PFR com troca térmica



Fonte: *Autora*

Para o caso da temperatura do meio não variar, o cálculo da taxa de calor (\dot{Q}) de troca térmica foi calculado utilizando-se a Equação 2.34 para escoamento co-corrente e 2.44 (FOGLER, 2009) para escoamento contra-corrente, substituindo-se esta expressão no balanço de energia da Equação 2.41. Nos outros casos, se utilizou a Equação 2.45 (FOGLER, 2009).

$$\dot{Q} = F_m C_{Pm} \left\{ (T_{m0} - T) \left[1 + \exp\left(\frac{-UaV}{F_m C_{Pm}}\right) \right] \right\} \quad (2.44)$$

$$\dot{Q} = Ua(T_m - T) \quad (2.45)$$

As condições iniciais foram: a conversão inicial igual a zero, temperatura de reação e do meio de troca térmica iniciais inseridas pelo usuário e vazões molares iniciais calculadas a partir das concentrações iniciais e da vazão volumétrica na entrada do reator (salvo se a vazão molar do reagente limitante já fosse inserida pela usuário), utilizando-se a Equação 1.31. Foi implementada uma condição dentro da resolução desse sistema, onde determina que quando a conversão for maior que 1 ou uma das vazões menor que zero, as derivadas são zeradas para que o cálculo não prossiga.

$$F_j = C_j v \quad (1.31)$$

2.2.2.2 Módulos cinéticos e termodinâmicos

Também foram criados três módulos de cálculo para a constante de velocidade da reação, constante de equilíbrio e concentração inicial como forma de associar conhecimentos adquiridos na disciplina de termodinâmica aos reatores químicos.

Constante de velocidade

As Equações 2.46 (equação de Arrhenius) e 2.47 (equação de Arrhenius modificada) retiradas de Fogler (2009) calculam a constante de velocidade (k_A) e foram utilizadas em todos os módulos do simulador REAJA. Ambas dependem da energia de ativação (E), temperatura de reação (T) e constante universal dos gases (R).

$$k_A = A_f \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.46)$$

$$k_A = k_{ref}(T_{ref}) \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.47)$$

Nas quais: A_f - Fator pré-exponencial [mol/s]
 E - Energia de ativação [J/mol]
 k_A - Constante de velocidade do reagente limitante A [(mol/m³)¹⁻ⁿ1/s]
 k_{ref} - Constante de velocidade na temperatura de referência [(mol/m³)¹⁻ⁿ/s]
 R - Constante universal dos gases [J/molK]
 T - Temperatura de reação [K]
 T_{ref} - Temperatura de referência [K]

Segundo Smith (1981), estas equações são restritas à reações elementares e correlacionam satisfatoriamente as medidas experimentais de taxa para reações únicas que não apresentam resistência térmica e resistência a difusão e também mostram a forte relação da constante de velocidade com a temperatura.

Constante de equilíbrio

A constante de equilíbrio (K_{eq}) possui quatro formas básicas de cálculo, sendo as três primeiras retiradas de Koretsky (2012) e a última de Fogler (2009). A primeira considera a variação da energia livre de formação de Gibbs (Δg_f^0) em uma certa temperatura reacional (Equação 2.48).

$$K_{eq} = \exp \left(\frac{-\Delta g_f^0}{RT} \right) \quad (2.48)$$

Na qual: Δg_f^0 - Variação da energia de formação de Gibbs [J/mol]
 K_{eq} - Constante de equilíbrio [-]

Na segunda, a reação ocorre em uma temperatura que não possui valores tabelados de energia de formação de Gibbs e utiliza-se a Equação 2.49, a qual considera a entalpia padrão de reação (ΔH_R^0) com valores tabelados e uma constante de equilíbrio ($K_{eq,ref}$) a uma temperatura de referência (T_{ref}).

$$K_{eq} = K_{eq,ref} \exp \left[\frac{-\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.49)$$

Na qual: ΔH_R^0 - Entalpia padrão de reação [J/mol]
 $K_{eq,ref}$ - Constante de equilíbrio à uma temperatura de referência [-]
 T_{ref} - Temperatura de referência [K]

A terceira forma (Equação 2.50) é uma extensão da Equação 2.49. Neste caso, a capacidade calorífica, C_{P_j} (Equação 2.51) de cada componente varia com a temperatura e influencia diretamente na entalpia de reação, $\Delta H_R(T)$ (Equação 2.52).

$$K_{eq} = K_{eq,ref} \exp \left\{ \left[\frac{-\Delta H_R^0}{R} + \Delta A T_{ref} + \frac{\Delta B}{2} T_{ref}^2 + \frac{\Delta C}{3} T_{ref}^3 - \frac{\Delta D}{T_{ref}} + \frac{\Delta E}{4} T_{ref}^4 \right] \right. \\ \left. \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) + \Delta A \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + \frac{\Delta B}{2} (T - T_{ref}) + \frac{\Delta C}{6} (T^2 - T_{ref}^2) \right. \\ \left. + \frac{\Delta D}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{ref}^2} \right) + \frac{\Delta E}{12} (T^3 - T_{ref}^3) \right\} \quad (2.50)$$

$$\frac{C_{P_j}}{R} = A_{cp_j} + B_{cp_j} T + C_{cp_j} T^2 + D_{cp_j} T^{-2} + E_{cp_j} T^3 \quad (2.51)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0 + \int_{T_{ref}}^T \left(R \sum v_j (A_{cp_j} + B_{cp_j} T + C_{cp_j} T^2 + D_{cp_j} T^{-2} + E_{cp_j} T^3) \right) dT \quad (2.52)$$

Nas quais: A_{cp_j} , B_{cp_j} , C_{cp_j} , D_{cp_j} e E_{cp_j} - Coeficientes A, B, C, D e E da capacidade calorífica para uma espécie j, respectivamente [-]
 ΔA , ΔB , ΔC , ΔD e ΔE - Variação dos coeficientes A, B, C, D e E da capacidade calorífica, respectivamente [-]
 $\Delta H_R(T)$ - Entalpia de reação [J/mol]
 v_j - Coeficiente estequiométrico de uma espécie qualquer [-]

A variação da energia de Gibbs (Δg_f^0), da entalpia padrão de reação (ΔH_R^0) e das variações dos coeficientes da capacidade calorífica (ΔA , ΔB , ΔC , ΔD e ΔE) são calculados pela Equação 2.53, onde p representa qualquer uma dessas propriedades.

$$\Delta p_f^0 = -ap_f^0 - bp_f^0 + cp_f^0 + dp_f^0 \quad (2.53)$$

Na qual: a , b , c e d - Coeficientes estequiométricos dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [-]
 p_f^0 - Energia de formação de uma função de estado [J/mol]

Para o caso dos módulos adiabáticos e de troca térmica, somente a Equação 2.49 foi utilizada na determinação da constante de equilíbrio, enquanto que no módulo isotérmico as Equações 2.48, 2.49 e 2.50 foram consideradas.

Por último, a quarta forma de cálculo da constante de equilíbrio utiliza as concentrações de equilíbrio (C_{Ae} , C_{Be} , C_{Ce} e C_{De}) e os coeficientes estequiométricos (Equação 2.54) dos componentes participantes da reação. Esta equação também foi manipulada para calcular a conversão de equilíbrio (X_e), Equação 2.55, nos módulos adiabáticos e de troca térmica, os quais as concentrações de equilíbrio foram substituídas por expressões que as relacionassem com a conversão de equilíbrio, obtendo-se, ao final, uma equação não-linear que calcula a conversão a cada variação da constante de equilíbrio (K_{eq}).

$$K_{eq} = \frac{C_{Ce}^c C_{De}^d}{C_{Be}^b C_{Ae}^a} \quad (2.54)$$

$$(C_{A0}^{c+d}) \left(\frac{y_{C0}}{y_{A0}} + \frac{c}{a} X_e \right)^c \left(\frac{y_{D0}}{y_{A0}} + \frac{d}{a} X_e \right)^d - K_{eq} (C_{A0}^{a+b}) (1 - X_e)^a \left(\frac{y_{B0}}{y_{A0}} - \frac{b}{a} X_e \right)^b = 0 \quad (2.55)$$

Nas quais: C_{A0} , C_{B0} , C_{C0} e C_{D0} - Concentrações iniciais dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [mol/m³]
 C_{Ae} , C_{Be} , C_{Ce} e C_{De} - Concentrações de equilíbrio dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [mol/m³]
 X_e - Conversão de equilíbrio [-]
 y_{A0} , y_{B0} , y_{C0} e y_{D0} - Fração molar dos reagentes A e B e dos produtos C e D, respectivamente [-]

Determinação da concentração inicial

O cálculo da concentração de entrada (C_j) dos componentes foi feito através da determinação do fator de compressibilidade (Z), sendo este utilizado na Equação 2.56 para definí-la.

$$C_j = \frac{y_{j0} P}{Z R T} \quad (2.56)$$

Na qual: C_j - Concentração de um componente qualquer [mol/m³]
 P - Pressão [Pa]
 R - Constante universal dos gases [J/K.mol]
 T - Temperatura [K]
 Z - Fator de compressibilidade [-]
 y_{j0} - Fração molar de um componente qualquer [-]

Para a determinação da concentração inicial, foram utilizadas quatro correlações, na qual a primeira é a lei de gases ideais (Equação 2.57) que se caracteriza por considerar o valor do fator de compressibilidade igual a 1, sendo requerido somente a fração molar do componente (y_{j0}), pressão (P_0) e temperatura (T_0) na entrada do reator.

$$C_{j0} = \frac{y_{j0}P_0}{RT_0} \quad (2.57)$$

As outras três correlações são as equações cúbicas de estado que precisam que o fator de compressibilidade (Z) seja determinado, dados temperatura e pressão críticas (T_c e P_c , respectivamente), fator acêntrico (w) e pressão de saturação (P_{sat}), além da pressão e temperatura na entrada do reator. As equações utilizadas no simulador foram retiradas de Matsoukas (2012), sendo estas:

1. van der Waals (Equações 2.58 a 2.60):

$$Z^3 - (B' + 1)Z^2 + A'Z - A'B' = 0 \quad (2.58)$$

$$a' = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2.59)$$

$$b' = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.60)$$

Nas quais: a' - Parâmetro da equação cúbica de estado [-]
 A' - Coeficiente B da equação cúbica de estado [-]
 b' - Parâmetro da equação cúbica de estado [m^3/mol]
 B' - Coeficiente B da equação cúbica de estado [-]
 P_c - Pressão crítica [Pa]
 T_c - Temperatura crítica [K]

2. Soave-Redlich-Kwong (Equações 2.61 a 2.63):

$$Z^3 - Z^2 + (A' - B' - (B')^2)Z - A'B' = 0 \quad (2.61)$$

$$a' = \frac{0.4278R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + (0.48 + 1.574w - 0.176w^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.62)$$

$$b' = \frac{0.0867RT_c}{P_c} \quad (2.63)$$

Na qual: T_r - Temperatura reduzida [K]
 w - Fator acêntrico [-]

3. Peng-Robinson (Equações 2.64 a 2.66):

$$Z^3 + (B' - 1)Z^2 + (A' - 3(B')^2 - 2B')Z - A'B' + (B')^3 + (B')^2 = 0 \quad (2.64)$$

$$a' = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + (0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.65)$$

$$b' = \frac{0.0778RT_c}{P_c} \quad (2.66)$$

Os coeficientes A' e B' usados nas Equações 2.58, 2.61 e 2.64 possuem o mesmo formato de cálculo (Equações 2.67 e 2.68), onde os parâmetros a' e b' variam em cada uma dependendo da equação cúbica de estado utilizada.

$$A' = \frac{a'P}{(RT)^2} \quad (2.67)$$

$$B' = \frac{b'P}{RT} \quad (2.68)$$

Segundo Matsoukas (2012), este método de resolução é recomendado, pois a equação se torna adimensional, minimizando as possibilidades de erro por unidades erradas.

As raízes das Equações 2.58, 2.61 e 2.64 foram obtidas através da função ROOTS/Python, que ao determiná-las, estas eram analisadas de forma a verificar se existiam raízes reais que fossem positivas menores ou iguais a 1. Contudo, para escolher entre as múltiplas raízes das equações cúbicas de estado foi preciso determinar a pressão de saturação (P_{sat}) através da fórmula de Antoine, Equação 2.69 (KORETSKY, 2012), na temperatura (T) de reação e compará-la com a pressão (P) em que a reação está ocorrendo. Vale ressaltar que esta fórmula foi utilizada para fins didáticas, pois é empregada somente para compostos puros e não considera os desvios e efeito de mistura. O ideal seria utilizar as correlações de mistura das próprias equações cúbicas de estado, porém estas ainda não foram implementadas.

$$\ln(P_{sat}) = A_{Antoine} - \frac{B_{Antoine}}{C_{Antoine} + T} \quad (2.69)$$

Na qual: $A_{Antoine}$, $B_{Antoine}$ e $C_{Antoine}$ - Coeficientes A, B e C da equação de Antoine [-]
 P_{sat} - Pressão de saturação [bar]

1. $P > P_{sat}$: se a pressão de operação do reator for maior que a pressão de saturação, a reação deve estar na fase líquida e o menor fator de compressibilidade é escolhido;
2. $P < P_{sat}$: caso a pressão de operação do reator for menor que a pressão de saturação, a reação deve estar na fase gasosa e o maior fator de compressibilidade é escolhido;
3. $P = P_{sat}$: caso ambas pressões forem iguais, verifica-se qual a fase de reação escolhida pelo usuário, se for líquida, a menor raiz é escolhida, ou se for gasosa, a maior raiz.

2.2.3 Casos de estudo utilizados

Para cada módulo desenvolvido na modelagem matemática, foi necessário ter casos de estudo para comparação dos resultados finais. Desta forma, foram pesquisados em livros didáticos exercícios que pudessem testar partes da modelagem matemática feita ou que pudessem ser simulados no REAJA.

2.2.3.1 Módulos termodinâmicos

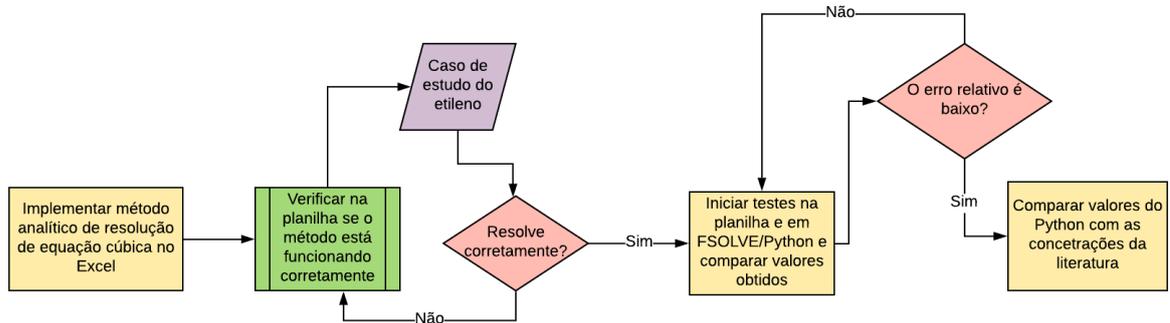
No módulo termodinâmico da constante de equilíbrio, foram solucionados três casos de estudo sobre equilíbrio químico (Tabela 2.2, o 'Sim' indica o tipo de cálculo realizado na questão) retirados de Koretsky (2012) para verificar as equações algébricas utilizadas.

Tabela 2.2 – Casos de estudo da constante de equilíbrio

Caso de estudo	Referência (Koretsky, 2012)	Δg_f^0	ΔH_R^0	$\Delta H_R(T)$
1	Pág.573	Sim	-	-
2	Pág.575	Sim	Sim	-
3	Pág.577	Sim	Sim	Sim

Quanto ao módulo de concentração inicial, estas concentrações foram calculados pelo método analítico em uma planilha de Excel que foi previamente testada com um caso estudo e pela função FSOLVE/Python. A Figura 2.9 mostra o fluxograma deste processo.

Figura 2.9 – Etapas dos testes de verificação do módulo de concentração inicial



Foram escolhidos seis componentes retirados das reações dos casos de estudo do módulo isotérmico, de acordo com a facilidade de se encontrar o valor da concentração destes compostos no *webbook da National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2018). Estes foram separados em quatro casos de estudo de acordo com a temperatura e pressão as quais foram submetidos, a saber:

1. Volume molar do etileno na sua fase saturada a 260 K e 30,25 bar (com pressão de saturação igual a 30,35 bar) (exemplo resolvido da página 69 de Matsoukas (2012));
2. Concentração do ácido acético e etanol em fase líquida a 373,15 K e 3 bar no caso de estudo 8 de reatores isotérmicos;
3. Concentração do etano na fase vapor a 260 K e 1 MPa;
4. Concentrações do monóxido de carbono gasoso (com pressão de saturação igual a 30 bar) e vapor de água a 500 K e 2,6 MPa.

A Tabela 2.3 informa os dados termodinâmicos utilizados no cálculo dessas concentrações, os quais foram retirados de Koretsky (2012) e NIST (2018).

Tabela 2.3 – Dados termodinâmicos dos componentes para cálculo da concentração inicial

	Etileno	Etano	Ácido acético	Etanol	Vapor de água	Monóxido de carbono
Temperatura crítica (K)	282,35	305,33	594,4	516,2	647,1	132,86
Pressão crítica (MPa)	5,04	4,87	5,79	6,38	22,06	3,49
Fator acêntrico	0,09	0,1	0,45	0,64	0,34	0,05
Coefficiente A da equação de Antoine	8,9166	9,0435	10,1878	12,2917	11,6834	-
Coefficiente B da equação de Antoine	1347,01	1511,42	3405,57	3803,98	3816,44	-
Coefficiente C da equação de Antoine	-18,15	-17,16	-56,34	-41,68	-46,13	-

2.2.3.2 Módulos de reatores químicos

Nestes módulos, também foram considerados nos testes o cálculo da constante de velocidade de reação e da concentração gasosa utilizando a lei de gases ideais. Assim, foram selecionados 29 casos de estudos ao total:

1. Para os reatores isotérmicos, foram escolhidos dez casos de estudo (Tabela 2.4) provindos dos livros didáticos Smith (1981), Fogler (2009) e Hill e Root (2014);
2. Para os reatores adiabáticos, também foram escolhidos dez casos de estudos (Tabela 2.5), estes retirados dos livros didáticos Fogler (2009) e Hill e Root (2014);
3. Por fim, para os reatores com troca térmica, foram escolhidos nove casos de estudo (Tabela 2.6) dos livros didáticos Fogler (2009) e Hill e Root (2014).

Tabela 2.4 – Casos de estudo em reatores isotérmicos

Caso de estudo	Reator	Referência	Reação	Tipo de reação	Fase da reação	Cinética de reação
1	CSTR	Fogler (2009) Pág. 130	Produção de etilenoglicol	Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
2	PFR	Fogler (2009) Pág. 137	Produção de etileno	Irreversível	Gasosa	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
3	Batelada	Fogler (2009) Pág. 187 Questão 4.5(b,c)	Reação genérica	Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}^2(1 - X)^2$
4	CSTR PFR	Fogler (2009) Pág. 188 Questão 4.6(c,d)	Produção de Ftalado de dibutila (FDB)	Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}^2(1 - X)(5 - X)$
5	CSTR	Fogler (2009) Pág. 188 Questão 4.6(e)	Produção de Ftalado de dibutila (FDB)	Reversível	Líquida	$-r_A = k_A(C_{A0}^2(1 - X)(5 - X) - \frac{C_{A0}^2 X^2}{K_{eq}})$
6	CSTR PFR	Fogler (2009) Pág. 189 Questão 4.7(a,b)	Produção de acetona	Irreversível	Gasosa	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
7	PFR	Fogler (2009) Pág. 189 Questão 4.7(f)	Produção de acetona	Reversível	Gasosa	$-r_A = k_A(\frac{C_{A0}(1-X)}{1+2X} - \frac{4C_{A0}^3 X^3}{K_{eq}(1+2X)^3})$
8	PFR	Fogler (2009) Pág. 197 Questão 4.6	Tratamento de monóxido de carbono	Reversível	Gasosa	$-r_A = k_A(C_{A0}^2(1 - X)^2 - \frac{C_{A0}^2 X^2}{K_{eq}})$
9	Batelada	Hill e Root (2014) Pág. 226	Reação de Diels-Alder	Irreversível	Gasosa	$-r_A = k_A C_{A0}^2(1 - X)(1,25 - X)$
10	Batelada	Smith (1981) Pág. 133	Esterificação entre ácido acético e etanol	Reversível	Líquida	$-r_A = k_A(C_{A0}^2(1 - X)(3,09 - X) - \frac{C_{A0}^2 X^2}{K_{eq}})$

Tabela 2.5 – Casos de estudo em reatores adiabáticos

Caso de estudo	Reator	Referência	Reação	Tipo de reação	Fase da reação	Cinética de reação
1	CSTR	Hill e Root (2014) Pagina 313	Isomerização qualquer	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
2	CSTR	Fogler (2009) Pagina 422	Produção de propileno glicol	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
3	CSTR	Fogler (2009) Pagina 458 Questão 8.6 Item a	Reação elementar qualquer	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}^2(1 - X)^2$
4	CSTR	Fogler (2009) Pagina 392	Isomerização do n-butano	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \right) \right]$
5	PFR	Hill e Root (2014) Página 314	Diels-Alder	Exotérmica Irreversível	Gasosa	$-r_A = k_A C_{A0} \frac{(1-X)^2}{(1+0,5X)^2} \frac{T_0^2}{T^2}$
6	PFR	Fogler (2009) Página 392	Isomerização do n-butano	Exotérmica Reversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \right) \right]$
7	PFR	Fogler (2009) Página 405	Produção de anidrido acético	Endotérmica Irreversível	Gasosa	$-r_A = k_A C_{A0} \frac{(1-X)}{(1+X)} \frac{T_0}{T}$
8	PFR	Fogler (2009) Página 458 Questão 8.6 Item a	Reação elementar	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}^2(1 - X)^2$
9	Batelada	Fogler (2009) Página 477	Produção de propileno glicol	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
10	Batelada	Hill e Root (2014) Página 309	Reação elementar	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$

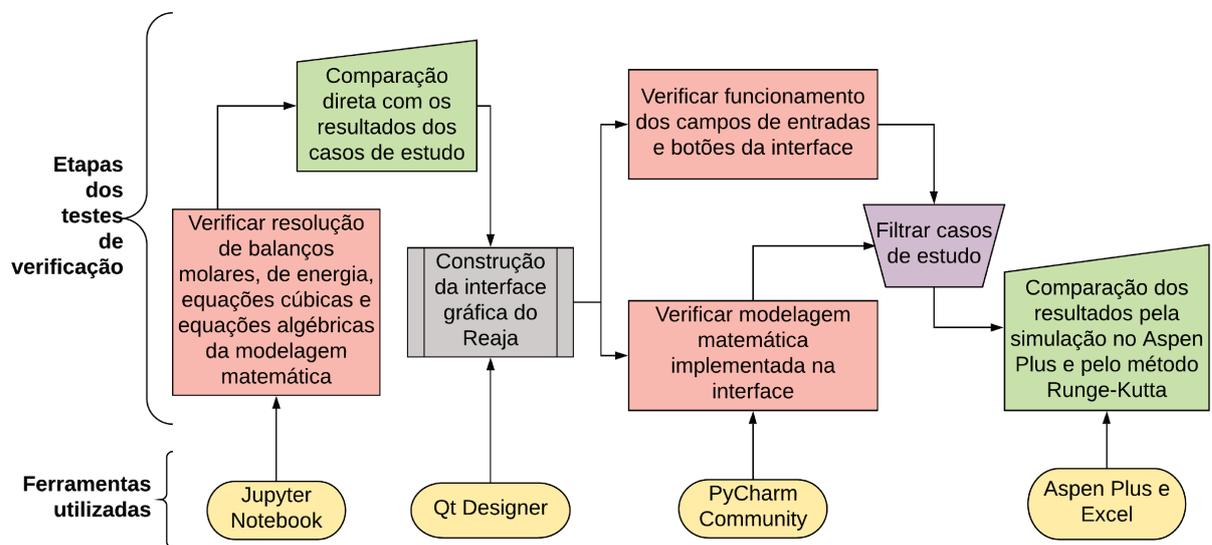
Tabela 2.6 – Casos de estudo em reatores com troca térmica

Caso de estudo	Reator	Referência	Reação	Tipo de reação	Fase da reação	Cinética de reação
1	CSTR	Fogler (2009) Página 426	Produção de propileno glicol	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
2	CSTR PFR	Fogler (2009) Página 459 Questão 8.7(c)	Reação elementar	Exotérmica Reversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0} \left(C_{A0}(1 - X)^2 - \frac{X}{K_{eq}} \right)$
3	CSTR PFR	Fogler (2009) Página 459 Questão 8.7(f)	Reação elementar	Endotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}^2 (1 - X)^2$
4	PFR	Fogler (2009) Página 459 Questão 8.7(b)	Reação elementar	Exotérmica Reversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0} \left(C_{A0}(1 - X)^2 - \frac{X}{K_{eq}} \right)$
5	PFR	Fogler (2009) Página 459 Questão 8.7(d)	Reação elementar	Exotérmica Reversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0} \left(C_{A0}(1 - X)^2 - \frac{X}{K_{eq}} \right)$
6	PFR	Fogler (2009) Página 459 Questão 8.7(f)	Reação elementar	Endotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}^2 (1 - X)^2$
7	PFR	Hill e Root (2014) Página 316	Isomerização qualquer	Exotérmica Irreversível	Líquida	$-r_A = k_A C_{A0}(1 - X)$
8	PFR	Fogler (2009) Página 405 Exemplo 8-5 (2)	Craqueamento da acetona	Endotérmica Irreversível	Gasosa	$-r_A = \frac{k_A C_{A0}(1-X)T_0}{(1+X)T}$
9	PFR	Fogler (2009) Página 405 Exemplo 8-5 (3)	Craqueamento da acetona	Endotérmica Irreversível	Gasosa	$-r_A = \frac{k_A C_{A0}(1-X)T_0}{(1+X)T}$

2.2.4 Testes de verificação da modelagem e do software

Os testes de verificação certificam se o código e sua lógica possuem as funcionalidades definidas neste trabalho, de modo que se comprove que as equações embutidas no algoritmo de solução forneçam as respostas esperadas. Todos os testes foram executados em um notebook da Acer com sistema operacional Ubuntu 18.04/Linux com processador Intel Core i3. A Figura 2.10 mostra as etapas dos testes de verificação que foram feitas neste trabalho.

Figura 2.10 – Etapas dos testes de verificação



Primeiramente, estes testes foram feitos através da replicação dos casos de estudo previamente escolhidos da literatura em linhas de programação no Jupyter Notebook, havendo comparação direta entre os valores obtidos através do erro relativo.

Depois, alguns casos de estudo foram escolhidos para serem testados no REAJA. O critério de escolha se baseou na capacidade em utilizar o máximo de funções possíveis em cada módulo, por exemplo, os casos de estudo do módulo isotérmico consideravam reações irreversíveis e reversíveis com cálculo da concentração inicial e das constantes de reação, de modo que todo o módulo pudesse ser testado.

Contudo, os casos de estudo, de uma forma geral, nunca simulavam todos os reatores ou funções implementadas, não sendo possível comparar diretamente os valores dos reatores faltantes quando estes eram simulados no REAJA.

Assim, foi necessário utilizar o ASPEN Plus[®] e outros métodos de cálculo feitos nas planilhas do Excel para comparação dos resultados provindos das simulações do REAJA, no caso, o método de Runge-Kutta de 4^a ordem (Anexo A), o método analítico de resolução de equações cúbicas (Anexo B) e a função SOLVE/Excel, além do erro relativo para observar os desvios entre os valores.

Na planilha de Excel, o método Runge-Kutta é utilizado para os reatores batelada e PFR, e para o reator CSTR, é usado o método analítico de resolução por substituição direta da conversão discretizada em 20 pontos nos balanços.

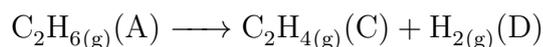
Para o caso do CSTR com troca térmica, a função SOLVE é utilizada para se determinar a conversão final e a conversão de equilíbrio para depois, esta conversão final ser discretizada em 20 pontos e ser utilizada no método analítico de resolução do sistema não-linear por substituição direta nos balanços.

Vale ressaltar que as telas em inglês também passaram pela mesma verificação, de forma a também validar seu correto funcionamento.

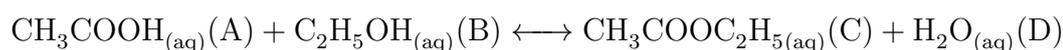
2.2.4.1 Casos de estudos simulados no REAJA

Para testar todos os módulos do simulador, foram escolhidos oito (8) casos de estudo para serem simulados no REAJA. No caso do módulo isotérmico foram utilizados os casos 2 e 8, no módulo adiabático, os casos 5 e 6, e no módulo com troca térmica, os casos 3, 5, 7 e 8.

No módulo isotérmico, o caso de estudo 2 é a reação irreversível na fase gasosa de produção de etileno (C) e gás hidrogênio (D) a partir do craqueamento do etano (A) a 1100 K e 6 atm. A concentração inicial foi calculada considerando-se que o etano possuiu comportamento de gás ideal.



Já o caso 8, é a reação reversível na fase líquida de produção de acetato de etila (C) e água (D) a partir da esterificação entre ácido acético (A) e etanol (B) a 373,15 K e 3 bar. Os parâmetros termodinâmicos utilizados para cálculo da concentração e constante de equilíbrio se encontram na Tabela 2.7 e foram retirados de Koretsky (2012).



As Tabelas 2.7 e 2.8 mostram as entradas no simulador dos estudos de caso 2 e 8 do módulo isotérmico, com exceção dos coeficientes de Antoine, os quais foram utilizados na equação de Antoine (Equação 2.69) para se determinar a pressão de saturação (P_{sat}) a ser inserida no módulo de cálculo da concentração inicial.

$$\ln(P_{sat}) = A_{Antoine} - \frac{B_{Antoine}}{C_{Antoine} + T} \quad (2.69)$$

Na qual: $A_{Antoine}$ - Coeficiente A da equação de Antoine [-]
 $B_{Antoine}$ - Coeficiente B da equação de Antoine [-]
 $C_{Antoine}$ - Coeficiente C da equação de Antoine [-]
 P_{sat} - Pressão de saturação [bar]
 T - Temperatura [K]

Tabela 2.7 – Parâmetros termodinâmicos do caso de estudo 8 do módulo isotérmico

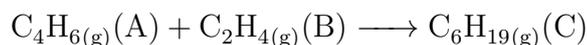
	Ácido acético	Etanol	Acetato de etila	Água
Δg_f^0 (kJ/mol)	-389,62	-174,25	-332,93	-237,14
Δh_f^0 (kJ/mol)	-484,41	-277,17	-479,35	-285,83
Tc (K)	594,4	516,2	-	-
Pc (bar)	57,86	63,83	-	-
Fator acêntrico (w)	0,454	0,635	-	-
$A_{Antoine}$	10,1878	12,2917	-	-
$B_{Antoine}$	3405,57	3803,98	-	-
$C_{Antoine}$	-56,34	-41,68	-	-

Fonte: Koretsky (2012)

Tabela 2.8 – Parâmetros de entrada aplicados nos estudos de caso 2 e 8 para simulação no REAJA em reatores isotérmicos

Parâmetro de entrada	Caso 2	Caso 8
Temperatura (K)	1100	373,15
Pressão	6 atm	3 bar
Vazão molar (mol/s)	Etano: 193	-
Vazão volumétrica total (L/s)	-	10
Fração molar inicial	Etano: 1	Ácido acético: 0,28 Etanol: 0,72
Concentração inicial	Etano: 66,47 mol/m ³	Ácido acético: 3,48 mol/L Etanol: 10,76 mol/L
Energia de ativação	82.000 cal/mol	-
Constante de velocidade de referência	0,072 s ⁻¹ a 1000 K	7,93 e ⁻⁶ L/mol.s a 373,15 K
Constante de equilíbrio	-	9,109
Conversão	Etano: 80%	Ácido acético: 55%

Para o módulo adiabático (Tabela 2.9), o caso de estudo 5 é a reação irreversível, exotérmica na fase gasosa de produção de ciclohexeno (C), a partir da reação entre butadieno (A) e etileno (B) a 723 K e 1 atm, cujas concentrações iniciais dos reagentes foram calculadas através da equação do gás ideal.



O caso de estudo 6 é a reação reversível, exotérmica na fase líquida de isomerização do n-butano (A) para i-butano (C) a 330 K com entrada de i-pentano, considerado como um inerte.

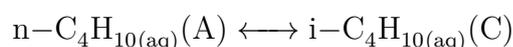
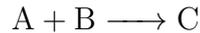


Tabela 2.9 – Parâmetros de entrada aplicados aos estudos de caso 5 e 6 para simulação no REAJA em reatores adiabáticos

Parâmetro de entrada	Caso 5	Caso 6
Temperatura (K)	723	330
Pressão (atm)	1	1
Vazão molar (mol/s)	Butadieno: 1	146,7
Fração molar inicial	Butadieno: 0,5 Etileno: 0,5	n-Butano: 0,9 i-Pentano: 0,1
Concentração inicial	Butadieno: 0,0084 mol/L Etileno: 0,0084 mol/L	n-Butano: 0,332 mol/m ³
Energia de ativação	27.500 cal/mol	65.700 J/mol
Fator de frequência	31,623e ⁶ L/mol.s	-
Constante de velocidade de referência	-	31,1 h ⁻¹ a 360 K
Constante de equilíbrio de referência	-	3,03
Capacidade calorífica	Butadieno: 36,8 cal/mol.K Etileno: 20,2 cal/mol.K Ciclohexeno: 59,5 cal/mol.K	n-Butano: 141 J/mol.K i-Pentano: 161 J/mol.K i-Butano: 141 J/mol.K
Entalpia de reação	-30.000 cal/mol	-6.900 J/mol

Conversão	Butadieno: 10%	n-Butano: 70%
------------------	----------------	---------------

Por fim, para reatores com troca térmica (Tabela 2.10), o caso de estudo 3 é a reação irreversível e endotérmica na fase líquida de uma reação elementar a 450 K com entrada equimolar dos reagentes.



O caso de estudo 5 é a reação reversível e exotérmica na fase líquida de uma reação elementar a 450 K com entrada equimolar dos reagentes.



Os casos de estudo 8 e 9 correspondem a reação irreversível em fase vapor do craqueamento da acetona (A) para ceteno (C) e metano (D).



2.2.4.2 Desvio dos resultados da simulação do REAJA

A equação do erro relativo (Equação 2.70) foi retirado de Chapra e Canale (2010) e utilizado para comparar o desvio entre os resultados finais obtidos pela modelagem matemática e os valores obtidos pelo método Runge-Kutta de 4ª ordem/Excel, ASPEN Plus[®], método analítico/Excel de resolução de equações cúbicas e dos casos de estudo retirados da literatura.

$$ER(\%) = \left(\frac{\text{Valor}_{exato} - \text{Valor}_{REAJA}}{\text{Valor}_{exato}} \right) \times 100 \quad (2.70)$$

Tabela 2.10 – Parâmetros de entrada aplicados aos estudos de caso 3, 5, 7 e 8 para simulação dos reatores com troca térmica simulados no REAJA

Parâmetro de entrada	Caso 3	Caso 5	Caso 8	Caso 9
Temperatura (K)	450	450	1035	1035
Pressão (MPa)	1	1	0,162	0,162
Vazão molar (mol/s)	-	-	Acetona: 0,0376	Acetona: 0,0376
Vazão volumétrica total (L/s)	2	2	5	5
Fração molar inicial	A: 0,5 B: 0,5	A: 0,5 B: 0,5	Acetona: 1	Acetona: 1
Concentração inicial	A: 0,1 mol/dm ³ B: 0,1 mol/dm ³	A: 0,1 mol/dm ³ B: 0,1 mol/dm ³	Acetona: 18,8 mol/m ³	Acetona: 18,8 mol/m ³
Energia de ativação	10.000 cal/mol	10.000 cal/mol	284521,7 J/mol	284521,7 J/mol
Fator de frequência	-	-	8,2e ¹⁴ 1/s	8,2e ¹⁴ 1/s
Constante de velocidade de referência	0,01 dm ³ /mol.s a 300 K	0,01 dm ³ /mol.s a 300 K	-	-
Constante de equilíbrio de referência	-	10 a 450 K	-	-
Capacidade calorífica	A e B: 15 cal/mol.K C: 30 cal/mol.K	A e B: 15 cal/mol.K C: 30 cal/mol.K	Acetona: 163 J/mol.K Ceteno: 83 J/mol.K Metano: 71 J/mol.K	Acetona: 163 J/mol.K Ceteno: 83 J/mol.K Metano: 71 J/mol.K
Entalpia de reação	6.000 cal/mol	-6.000 cal/mol	80770 J/mol	80770 J/mol
Temperatura de referência da entalpia de reação (K)	273	273	298	298
Tipo de escoamento	Co-corrente	Contra-corrente	Não definido	Co-corrente
Coefficiente global de troca térmica por volume reacional	10 cal/m ³ .s.K	10 cal/m ³ .s.K	16500 J/m ³ .s.K	16500 J/m ³ .s.K
Temperatura inicial do meio de troca térmica (K)	450	450	1150	1250
Fluxo mássico/molar de troca térmica	50 g/s	50 g/s	-	0,11 mol/s
Capacidade calorífica de troca térmica	1 cal/g.K	1 cal/g.K	-	34,5 J/mol.K
Volume reacional (dm ³)	10	10	1	1

2.2.5 Aplicação do simulador em ambiente educacional

A validação do software foi feito a partir da aplicação de um questionário online (Apêndice B), o qual apresentava um misto de perguntas abertas e de múltiplas escolhas. Este questionário teve como referência a estrutura de pesquisa desenvolvida por Chin *et al.* (1988) e as seguintes hipóteses foram elaboradas para a sua criação:

1. O simulador seria fácil de aprender e manusear, ou seja, seria uma ferramenta didática, quando comparada com outros simuladores;
2. O simulador facilitaria o entendimento dos conceitos básicos de cinética, termodinâmica e reatores químicos.

Desta forma, este questionário foi dividido em cinco partes:

- Parte 1: relativo aos dados básicos sobre o aluno: semestre na graduação, se estagiava, se já tinha conhecimentos prévios de reatores químicos;
- Parte 2: perguntas referentes a usabilidade da interface, se as informações das entradas e o sequenciamento das telas estavam claros e lógicos, se os botões de ajuda e mensagens de aviso e erro ajudaram a preencher as entradas, se era fácil usar o simulador;
- Parte 3: referente a experiência do usuário com outros simuladores e qual a opinião sobre o REAJA quando comparado a estes;
- Parte 4: relacionado ao processo de aprendizagem com o REAJA, se facilitou o entendimento da matéria e se utilizaria no cotidiano para estudar;
- Parte 5: referente aos erros percebidos pelos usuários durante as simulações e suas sugestões para melhorias futuras.

Para captar a percepção de dois diferentes públicos, alunos com conhecimento prévio do curso de reatores e os que não tinham tido este curso, este questionário foi elaborado de forma que essas respostas ficassem separadas.

A avaliação foi aplicada primeiramente no minicurso da 21^a Semana de Engenharia Química (SEQ) da UNICAMP que ocorreu no dia 31 de julho de 2018 e na

disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos (EQ052) que ocorreu no segundo semestre de 2018. Todos os testes de validação foram realizados no SIFEQ (laboratório de informática da Engenharia Química), o qual seus computadores possuem o sistema operacional Windows 10 na língua portuguesa.

O minicurso teve um total de 16 participantes (Tabela 2.11) provindos da Universidade Estadual de Campinas, Pontifícia Universidade Católica (Campinas) e Instituto Federal do Norte de Minas Gerais que possuíam ou não conhecimento prévio do curso de reatores.

Tabela 2.11 – Perfil dos participantes do minicurso na SEQ 2018

Ano de ingresso no curso de graduação de Engenharia Química	Instituição de ensino
2014: 13,64%	Universidade Estadual de Campinas: 72,73% Pontifícia Universidade Católica (Campinas): 13,64% Instituto Federal do Norte de Minas Gerais: 13,64%
2015: 18,18%	
2016: 22,73%	
2017: 27,27%	
2018: 18,18%	

A disciplina eletiva 'Tópicos em Processos Químicos' (EQ052) de 3 créditos foi dividida em três módulos, o qual o módulo de reatores teve a duração de cinco (5) semanas com um total de 13 alunos da UNICAMP, sendo que somente nove responderam ao questionário sobre a usabilidade do REAJA, o qual este teve seu início modificado, de forma a detalhar o perfil dos alunos de graduação que cursaram a eletiva. A Tabela 2.12 mostra o ano de ingresso dos alunos.

Tabela 2.12 – Ano de ingresso dos alunos da eletiva EQ052

Ano de ingresso	%
2010	11,11
2011	0,00
2012	11,11
2013	33,33
2014	44,44

Os conteúdos das aulas foram feitos a partir de cada função do módulo isotérmico do simulador (Tabela 2.13). Assim, as aulas eram compostas pela seguinte dinâmica: no primeiro momento da aula, uma revisão teórica com atividades práticas que complementaríamos a segunda parte da aula era feita, e, nesta segunda parte, um exercício era

simulado no REAJA. A partir desta simulação, um relatório era elaborado como forma de avaliação dos alunos.

Tabela 2.13 – Conteúdos da disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos

Dia	Conteúdo	Reação	Módulo de validação
06/08	Introdução aos reatores químicos ideias e balanços de massa	Craqueamento do etano	Testar os campos de entrada do módulo isotérmico
13/08	Revisão dos conceitos de balanço de massa, lei de velocidade e cálculo da constante de velocidade		Testar módulo de cálculo da constante de velocidade
20/08	Revisão dos conceitos de equilíbrio químico e cálculo da constante de equilíbrio	Síntese da amônia	Testar módulo de cálculo da constante de equilíbrio
27/08	Revisão dos conceitos de equações de estado com foco na lei de gases ideias e equações cúbicas de estado	Craqueamento do etano e reação de uma célula combustível com monóxido de carbono e água	Testar módulo de cálculo da constante de concentração
03/09	Avaliação final	Esterificação entre ácido acético e etanol e combustão do metano	Avaliar a capacidade dos alunos em utilizar o REAJA juntamente a aplicação do questionário de usabilidade

Na primeira parte da aula, era feita uma revisão do conteúdo utilizando recursos áudio-visuais, como vídeos e slides, acompanhadas de atividades práticas realizadas em grupos (duplas ou trios), as quais, ao final, cada grupo compartilhava seus resultados com o restante da sala. Essas atividades consistiam em equacionar balanços de massa, leis de velocidade e constantes de equilíbrio, pesquisar parâmetros termodinâmicos e realizar cálculos simples de determinação da constante de equilíbrio na calculadora e de concentrações de componentes químicos em planilhas de Excel.

Todas essas atividades foram utilizadas no segundo momento da aula para entender quais equações eram utilizadas pelo REAJA e para comparar os resultados obtidos entre o simulador e a planilha do Excel, especificamente no módulo de cálculo da concentração inicial, como forma de testar a interface e os cálculos realizados pelo simulador,

além fixar o conteúdo visto.

Assim, no segundo momento, um procedimento contendo um exercício para projetar reatores era entregue aos grupos, o qual detalhava a reação e as condições de operação a serem simulados no REAJA e continha questionamentos a serem respondidos com base no conteúdo dado e nos resultados das simulações. Este procedimento foi montado de forma que ajudasse os alunos a preencher o relatório previamente formatado entregue ao final da aula, no qual neste era pedido a identificação da reação e das entradas inseridas para cada simulação, bem como a discussão dos resultados obtidos no REAJA e a conclusão final.

Na última aula ocorreu a avaliação de usabilidade do REAJA e o teste final, o qual foram feitos dois roteiros de procedimentos entregues randomicamente aos alunos, sendo proposto nesse momento, uma situação em que os estudantes precisassem ponderar quais seriam as melhores condições de operação para que fosse possível alcançar valores viáveis de volume e tempo dentro de um intervalo já estabelecido no roteiro.

3 Resultados e Discussão

3.1 Verificação da modelagem matemática

Antes da criação da interface gráfica, foi necessário validar a modelagem matemática feita para todos os módulos de cálculo que seriam implementados. Para isso, os casos de estudo selecionados foram resolvidos e através do erro relativo, foi verificado o desvio destes resultados em relação aos obtidos através da modelagem.

3.1.1 Módulos termodinâmicos

Os módulos termodinâmicos modelados e inseridos no REAJA foram: determinação da concentração inicial (C_{j0}) e a constante de equilíbrio (K_{eq}). A verificação dos desvios dos resultados obtidos pela modelagem e dos valores dos casos de estudo estão dispostos nas duas seções seguintes.

Concentração inicial

O primeiro caso de estudo foi retirado de Matsoukas (2012) que calculou o fator de compressibilidade (Z) do etileno na sua fase saturada a 260 K e 30,25 bar, utilizando o método analítico (Anexo B). Por este componente estar na fase saturada, foi possível determinar seu fator de compressibilidade na fase líquida (Z_L) e vapor (Z_V), como também sua concentração em ambas as fases (C_L e C_V , respectivamente).

Este exercício ao ser feito em Python resultou em erros relativos (ER) menores que 1% para o fator de compressibilidade como observado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resultados e desvios do cálculo do fator de compressibilidade para o etileno nas fases líquida e vapor

Equação de estado	Z_L calculado	Z_L teórico	Z_V calculado	Z_V teórico	ER (%)
van der Waals	0,166	0,166	0,707	0,707	Vapor: 0,000 Líquido: 0,000
Soave-Redlich-Kwong	0,115	0,115	0,639	0,639	Vapor: 0,08 Líquido: -0,034
Peng-Robinson	0,102	0,102	0,617	0,617	Vapor: 0,007 Líquido: 0,012

A partir do fator de compressibilidade (Z), foi possível calcular as concentrações utilizando a lei de gases ideais e as equações cúbicas de estado utilizando a função ROOTS/Python. Em seguida, estas concentrações foram comparadas com valores experimentais retirados de NIST (2018), os quais tiveram alguns desvios acima de 10% atingindo o valor máximo de 38,74%, o que indica que há uma imprecisão no cálculo dos fatores de compressibilidade das equações cúbicas de estado utilizadas.

Tabela 3.2 – Resultados e desvios do cálculo da concentração do etileno nas fases líquida e vapor

Equação de estado	C_L (mol/m ³)	ER (%)	C_V (mol/m ³)	ER (%)
Gás ideal	-	-	1422,62	35,12
van der Waals	8591,26	38,74	2011,86	8,25
Soave-Redlich-Kwong	12391,19	11,65	2227,73	-1,58
Peng-Robinson	13998,43	0,19	2307,54	-5,22
Literatura (NIST)	14025,24	-	2192,98	-

O segundo caso de estudo se refere as concentrações iniciais dos reagentes do caso de estudo 10 do módulo isotérmico. Estas foram calculadas através da equação de estado cúbica Peng-Robson e o resultado se encontra na Tabela 3.3, onde 'A' indica o emprego do método analítico de resolução das equações cúbicas de estado.

Tabela 3.3 – Resultados do fator de compressibilidade e concentração inicial

	Fator de compressibilidade (A)	Concentração (A) (mol/m ³)	Fator de compressibilidade simulado	Concentração simulada (mol/m ³)
Ácido acético	0,00777	3484,311	0,00777	3484,31
Etanol	0,006467	10766,44	0,00647	10766,4

Por fim, os dois últimos casos de estudo tiveram os valores de Python comparados com os valores do método analítico e da literatura. A Tabela 3.4 mostra os resultados das concentrações e para cada componente, a primeira linha é a concentração calculada no Python, a segunda a concentração pelo método analítico, a terceira é a comparação entre os dois métodos anteriores, a quarta é a concentração experimental retirada de NIST (2018) e, por fim, a quinta é a comparação entre este valor e o resultado obtido pelo Python.

O monóxido de carbono não teve suas concentrações calculadas por van der Waals e Soave-Redlich-Kwong utilizando o método analítico, pois todos os valores do fator

de compressibilidade foram negativos, por isso, o 'N' nas respectivas linhas e colunas. Contudo, a função do Python conseguiu calcular para estas duas funções cúbicas de estado.

Tabela 3.4 – Resultados das concentrações dos casos 3 e 4 comparando os valores função FSOLVE/Python com o método analítico e da literatura

Componente		Gás ideal	van der Waals	Soave-Redlich-Kwong	Peng-Robinson
Etano	Python (mol/m³)	464,612	512,77	528,183	533,497
	Método analítico (mol/m ³)	462,612	512,776	528,138	533,514
	ER (%)	0,000	0,001	-0,009	0,003
	NIST (mol/m ³)	530,279	530,279	530,279	530,279
	ER (%)	12,383	3,302	0,395	-0,607
Vapor de água	Python (mol/m³)	625,451	671,442	696,064	700,299
	Método analítico (mol/m ³)	625,451	671,443	696,01	700,311
	ER (%)	0,000	0,000	-0,008	0,002
	NIST (mol/m ³)	719,683	719,683	719,683	719,683
	ER (%)	13,094	6,703	3,282	2,693
Monóxido de carbono	Python (mol/m³)	625,451	623,477	617,854	620,595
	Método analítico (mol/m ³)	625,451	N	N	620,624
	ER (%)	0,000	-	-	0,005
	NIST (mol/m ³)	619,08	619,08	619,08	619,08
	ER (%)	-1,029	-0,710	0,198	-0,245

Ressalta-se que os casos de estudo dos reatores em todos os módulos de cálculo ao serem comparados somente com o ASPEN Plus[®] apresentam desvios no cálculo das concentrações iniciais, pois no REAJA ainda não se utiliza as correlações de mistura das próprias equações cúbicas de estado. No caso de estudo da subseção 3.2.1.2, estes desvios ficam explícitos.

Constante de equilíbrio

Os casos de estudo utilizados foram retirados de Koretsky (2012) e os valores calculados no código foram comparados diretamente com os valores dos exercícios. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6.

Tabela 3.5 – Erros relativos do cálculo da constante de equilíbrio químico utilizando energia de formação de Gibbs

Caso de estudo	$K_c(\Delta g_{298,r}^0)$ calculado	$K_c(\Delta g_{298,r}^0)$ teórico	ER (%)
1	4,688	4,69	0,043
2	4,688	4,69	0,043
3	7,753e-10	7,64e-10	-1,48

Tabela 3.6 – Erros relativos do cálculo da constante de equilíbrio químico utilizando entalpia de formação

Caso de estudo	K_c (ΔH_R^0) calculado	K_c (ΔH_R^0) teórico	ER (%)	K_c ($\Delta H_R(T)$) calculado	K_c ($\Delta H_R(T)$) teórico	ER (%)
2	37,36	37,44	0,021	-	-	-
3	4,591	4,63	0,84	8,7	8,67	-0,35

3.1.2 Módulo de reatores isotérmicos

Primeiramente, a cinética da reação foi montada e acoplada aos balanços molares dos reatores gerando a equação final do balanço molar, e esta foi testada antes de ser acoplado a interface gráfica do simulador, de forma a garantir a confiabilidade do software.

Desta forma, foram testados os oito casos de estudo da Tabela 2.4, e estes resultados obtidos foram comparados com a resolução das referências de cada caso, com exceção do estudo 10 que foi modificado e será tratado na subseção 3.2.1.2.

O caso de estudo 8 possui um asterisco, porque foi calculada a conversão a partir de um volume dado, enquanto todos os outros casos, o cálculo foi o contrário, ou seja, a partir de uma conversão, o volume foi especificado. Este estudo de caso verificou a confiabilidade da lei de velocidade utilizada. Os erros relativos (ER) obtidos estão dispostos da Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Comparação entre os resultados dos casos de estudo 1 a 9 e da modelagem de reatores isotérmicos

Casos de estudo	Parâmetro	Valor da modelagem Python	Valor teórico Literatura	ER (%)
1	Volume	197,29 ft^3	197,3 ft^3	0,00506
2	Volume	80,68 ft^3	80,7 ft^3	0,0247
3	Tempo	a) 1,065 minutos b) 33543,307 minutos	a) 1,06 minutos b) 3600 minutos	a) -0,469 b) 1,6
4 (CSTR)	Volume	1706,827 ft^3	1706,83 ft^3	0,000
4 (PFR)	Volume	534,62 ft^3	535 ft^3	0,071
5	Volume	135,52 ft^3	133,68 ft^3	-1,38
6 (CSTR)	Volume	4666,83 dm^3	4700 dm^3	0,71
6 (PFR)	Volume	945,91 dm^3	967 dm^3	2,18
7	Volume	292,69 dm^3	290 dm^3	-0,93
8*	Conversão	0,54	0,5454	0,99
9	Volume	7906,33 s	7910 s	0,046

3.1.3 Módulo de reatores adiabáticos

Neste módulo, foi verificado a modelagem para resolver os sistemas de balanços molares e de energia. Assim, foram testados os dez casos de estudo da Tabela 2.5 e os resultados obtidos da modelagem foram comparados com a resolução das referências de cada caso, sendo os erros relativos obtidos dispostos na quarta coluna da Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Comparação entre os resultados dos casos de estudo 1 a 10 e da modelagem de reatores adiabáticos

Casos de estudo	Valor da modelagem Python	Valor teórico Literatura	ER (%)
1	T = 410,18 K V = 989,4 gal	T = 410 K V = 1000 gal	-0,044 1,060
2	T = 613,023°R V = 38,79 ft	T = 613°R V = 40,1 ft	-0,040 3,270
3	T = 470,15 K V = 174,41 dm	T = 470 K V = 175 dm	-0,0032 0,337
4	T = 347,37 K V = 0,993 m Xe = 0,732	T = 347,3 K V = 1 m Xe = 0,732	-0,02 0,700 0,000
5	T = 410,18 K V = 989,4 gal	T = 410 K V = 1000 gal	-0,044 1,060
6	T = 613,023°R V = 38,79 ft	T = 613°R V = 40,1 ft	-0,040 3,270
7	T = 470,15 K V = 174,41 dm	T = 470 K V = 175 dm	-0,0032 0,337
8	T = 347,37 K V = 0,993 m Xe = 0,732	T = 347,3 K V = 1 m Xe = 0,732	-0,02 0,700 0,000
9	T = 605,088 K t = 4115,12 s	T = 605,097 K t = 4000 s	0,001 -2,878
10	T = 597,17 K t = 0,117 h	T = 597,02 K t = 0,117 h	-0,025 0,000

3.1.4 Módulo de reatores com troca térmica

Assim como no módulo adiabático, os sistemas de balanços molares e de energia foram verificados através dos resultados obtidos da modelagem matemática em Python, sendo comparados com a resolução das referências de cada caso escolhido (Tabela 2.6).

A Tabela 3.9 mostra os erros relativos (ER) obtidos desta comparação e os casos de estudos que estão com um asterisco são os que foram refeitos em Excel utilizando o método Runge-Kutta de 4ª ordem.

Tabela 3.9 – Comparação entre os resultados dos casos de estudo 1 a 7 e da modelagem de reatores com troca térmica

Casos de estudo	Valor teórico Excel/Literatura	Valor da modelagem Python	ER (%)
1 (CSTR)	T = 564 °R X = 0,36	T=563,835 °R X = 0,367	0,029 -1,944
2 (CSTR)	T = 456,912 K X = 0,284 Xe = 0,365 Tm = 455,977 K	T = 457,072 K X = 0,29 Xe = 0,364 Tm = 456,115 K	-0,035 -2,264 0,185 -0,030
2 (PFR)	X = 0,576 T = 452,519 K Xe = 0,912	X = 0,578 T = 452,476 K Xe = 0,376	-0,434 0,010 58,772
2* (PFR)	X = 0,358 T = 456,748 K Xe = 0,365 Tm = 456,792 K	X = 0,356 T = 457,922 K Xe = 0,362 Tm = 457,59 K	0,656 -0,257 0,843 -0,175
3 (CSTR)	X = 0,409 T = 440,022 Tm = 441,372	X = 0,391 T = 440,474 Tm = 441,764	4,533 -0,102 -0,089
3 (PFR)	X = 0,523 T = 446,189 K	X = 0,531 T = 446,179	-1,530 0,002
3* (PFR)	X = 0,506 T = 438,297 K Tm = 440,581	X = 0,501 T = 436,845 Tm = 439,552 K	0,877 0,331 0,233
4	X = 0,571 T = 452,309 K Xe = 0,909	X = 0,559 T = 451,19 K Xe = 0,379	2,102 0,247 58,306
4*	X = 0,367 T = 450,658 K Xe = 0,38	X = 0,366 T = 450,296 K Xe = 0,381	0,008 0,011 -0,032
5	X = 0,539 T = 450,275 K Xe = 0,909	X = 0,547 T = 450,27 K Xe = 0,38	-1,429 0,001 58,196
5*	X = 0,377 T = 438,7 K Xe = 0,412 Tm = 436,041 K	X = 0,376 T = 440, 929 K Xe = 0,405 Tm = 439,885 K	0,112 -0,508 1,355 -0,882
6	X = 0,559 T = 449,669 K	X = 0,568 T = 449,67 K	-1,610 0,000
6*	X = 0,578 T = 462,535 K Tm = 469,422 K	X = 0,58 T = 460,692 K Tm = 465,214	-0,438 0,399 0,896
7	X = 0,97 T = 433,2 K Tau = 4,66 h	X = 0,972 T = 433,33 K Tau = 4,666 h	-0,206 -0,03 -0,129

Esses casos de estudo que foram simulados pelo método Runge-Kutta/Excel tiveram o objetivo de que os valores obtidos por este método e pela modelagem em Python fossem comparados, devido a:

1. Inconsistência da lei de velocidade e na fórmula para calcular a conversão de equilíbrio utilizada por Fogler (2009) no caso do 2 do PFR e nos casos 4 e 5 do PFR e do

CSTR. Na planilha do Excel, é possível modificar diretamente esta lei de velocidade e fórmula e refazer o exercício;

2. Modificação nos casos 3 e 6 do PFR para que a temperatura do meio de troca térmica variasse, tendo mais casos de estudo deste tipo.

3.1.5 Discussão da confiabilidade da modelagem matemática

O módulo mais fácil para se encontrar casos de estudo para todos os reatores, foi o módulo isotérmico, por ser o caso mais simples, já que não considera balanço de energia. No caso do módulo adiabático, diversos estudos de caso foram encontrados para serem testados nos reatores PFR e CSTR, porém o reator batelada foi mais difícil de se encontrar estes exercícios.

Por fim, no módulo de troca térmica, diversos casos foram encontrados para o reator PFR, porém poucos foram achados para o reator CSTR e não se encontrou nenhuma caso de estudo para o reator batelada.

Durante a elaboração da modelagem, as dificuldades encontradas foram:

1. A elaboração do balanço de massa correto para os três reatores, principalmente para o reator batelada, de forma que a concentração estivesse em função do tempo;
2. Elaboração correta do sistema não-linear do CSTR com troca térmica, de forma que as funções utilizadas no código conseguissem funcionar corretamente, quando houvesse baixas e altas vazões, pois notou-se que o sistema utilizado para baixas vazões apresentava erro, quando a temperatura do meio era constante;
3. Preparação das equações ordinárias diferenciais do PFR e batelada;
4. A resolução das equações cúbicas que inicialmente eram em função do volume molar, e isto dificultou encontrar casos de estudo que resolvessem este tipo de questão e também a análise do resultado, já que o volume molar pode atingir qualquer valor.

Os desvios observados quando comparados aos resultados dos casos de estudo foram muito baixos (menores que 5%), inferindo-se que há uma grande confiabilidade da modelagem feita para todos os módulos, com exceção no módulo de troca térmica, o qual

o erro relativo da conversão de equilíbrio nos casos 2, 4 e 5, todos retirados de Fogler (2009), está acima de 50%.

Isto se deve ao fato de que Fogler (2009) usa incorretamente uma fórmula utilizada somente para reações reversíveis de primeira ordem, ocorrendo nesses casos uma reação de segunda ordem.

No caso do módulo de concentração, os erros ultrapassaram o limite aceitável de 10%, quando a concentração calculada é comparada com o valor encontrado na literatura. Isto se deve ao fato de cada correlação ter suas restrições e afinidades quanto aos componentes utilizados. Assim, os maiores erros foram notados para a lei de gases ideais e a equação de van der Waals, que são correlações para componentes extremamente simples e situações praticamente ideais.

3.2 Interface gráfica

Ao verificar a alta confiabilidade da modelagem matemática feita, os campos de entrada dos módulos de reatores ideais (isotérmico, adiabático e com troca térmica) foram estabelecidos. Assim, os seguintes parâmetros foram identificados para que os balanços molares e de energia fossem corretamente resolvidos sendo comuns aos três módulos de reatores do simulador:

- Tipo de reação: irreversível ou reversível;
- Fase da reação: líquida, gasosa ou gasosa com variação do volume reacional;
- Coeficientes estequiométricos;
- Constante de velocidade de reação;
- Constante de equilíbrio da reação reversível;
- Temperatura de operação (igual a temperatura de reação) do reator;
- Pressão de operação (igual a pressão de reação) do reator;
- Constante universal dos gases;
- Vazão volumétrica total na entrada;

- Vazão molar do reagente limitante na entrada;
- Frações molares iniciais dos componentes que entram no reator;
- Concentração inicial dos componentes que entram no reator.

Para os reatores não-isotérmicos, houve a adição das seguintes entradas:

1. Reatores isotérmicos: conversão final do reagente limitante;
2. Reatores adiabáticos:
 - Entalpia das espécies na reação;
 - Temperatura de referência da entalpia dos componentes;
 - Capacidade calorífica das espécies na reação;
 - Conversão final do reagente limitante;
3. Reatores com troca térmica:
 - Volume reacional;
 - Coeficiente universal de troca térmica;
 - Temperatura do meio de troca térmica;
 - Área de troca térmica;
 - Fluxo molar do meio de troca térmica;
 - Capacidade calorífica do meio de troca térmica;
 - Tipo de escoamento: co-corrente, contra-corrente ou não definido (no caso, o fluxo do meio é tão grande que sua temperatura se mantém constante ou pode-se ter outro tipo de troca por meio da convecção natural, por exemplo).

Já as entradas de cada módulo termodinâmico e cinético se encontram na Tabela 3.10 e foram escolhidas, de acordo com a equação utilizada no cálculo de cada parâmetro.

Desta forma, foram desenhadas e construídas três telas para cada módulo de reatores. Além dessas, também foram criadas três telas para os módulos termodinâmicos e cinéticos, a saber: uma tela para o cálculo da concentração inicial, duas telas para

determinação das constantes de velocidade e de equilíbrio e uma tela para visualizar as fórmulas utilizadas no cálculo da constante de equilíbrio.

Nos fluxogramas A.2, A.3 e A.4, podem ser visualizadas cada etapa de preenchimento das entradas até a saída da simulação dos módulos isotérmico, adiabático e com troca térmica, respectivamente, bem como os fluxogramas dos módulos da concentração inicial (Figura A.5) e das constantes de velocidade e de equilíbrio (Figura A.1) para o módulo isotérmico.

Tabela 3.10 – Entradas dos módulos termodinâmicos

Módulo	Entradas
Constante de reação, $k(T)$	Fator pré-exponencial (A_f) Temperatura de referência (T_{ref}) Constante de velocidade de referência (k_{ref}) Energia de ativação (E) Constante universal dos gases (R) Temperatura da reação (T) Ordem da reação (n) (exclusivo do módulo isotérmico)
Constante de equilíbrio, K_{eq}	Temperatura de referência (T_{ref}) e de reação (T) Constante de equilíbrio de referência ($K_{eq,ref}$) (exclusivo dos módulos térmicos) Coeficientes estequiométricos (a, b, c e d) Constante universal dos gases (R) Energia de formação de Gibbs (Δg_f^0) (exclusivo do módulo isotérmico) Entalpia de reação (ΔH_R^0 e $\Delta H_R(T)$) (exclusivo do módulo isotérmico) Variação dos coeficientes da capacidade calorífica de reação ($\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D$ e ΔE) (exclusivo do módulo isotérmico)
Concentração, C_j	Fração molar inicial (y_{A0}) Constante universal dos gases (R) Temperatura (T) e pressão de reação (P) Temperatura (T_c) e pressão crítica (P_c) Pressão de saturação (P_{sat}) Fator de compressibilidade (Z) Fator acêntrico (w)

Contudo, se fez necessário elaborar uma tela introdutória aos módulos de reatores. Assim, na tela introdutória (Figura 3.1) de cima para baixo, há um menu, chamado de 'Ajuda', que ao clicar neste botão, abre-se uma tela explicativa o objetivo do simulador (Figura 3.2).

Na Figura 3.1, também há uma imagem que ilustra os três reatores que serão simulados, seguida de um texto explicativo acerca da definição de reatores químicos, efeitos térmicos das reações e as saídas do simulador e, por fim, há os botões dos módulos 'Isotérmico', 'Adiabático' e 'Troca térmica' acompanhados de *tooltips* ao lado para dar maiores informações sobre o módulo, e abaixo destes, os gráficos que serão construídos.

Figura 3.1 – Tela inicial do simulador REAJA

The screenshot shows the REAJA simulator interface. At the top, there is a title bar with 'AJUDA' and 'REAJA'. Below it, the main heading is 'Simulação de reatores ideais'. Three reactor types are illustrated: CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor), PFR (Plug Flow Reactor), and Batelada (Batch Reactor). Each diagram shows a reactor vessel with an agitator and a temperature probe (T.P.).

Tipos de reatores a serem simulados

→ Reatores químicos são equipamentos, onde reações químicas acontecem e, como há efeitos caloríficos (absorção ou liberação de calor) provindo destas, há três tipos de operações térmicas: **isotérmica, adiabática e com troca térmica.**

↳ Neste simulador, será considerado somente uma única reação irreversível sem mudança de fase. Ao final irá calcular e graficar: **concentrações e temperaturas finais, volume e tempo de residência para reatores contínuos e o tempo de batelada, de acordo com o tipo de operação térmica.**

Buttons for simulation modes: Isotérmico, Adiabático, and Troca térmica. Each button has a tooltip icon (question mark).

Graphs for Isotérmico: Concentração x Volume x Conversão and Concentração x Tempo x Conversão.

Graphs for Adiabático and Troca térmica: Temperatura x Volume x Conversão and Temperatura x Tempo x Conversão.

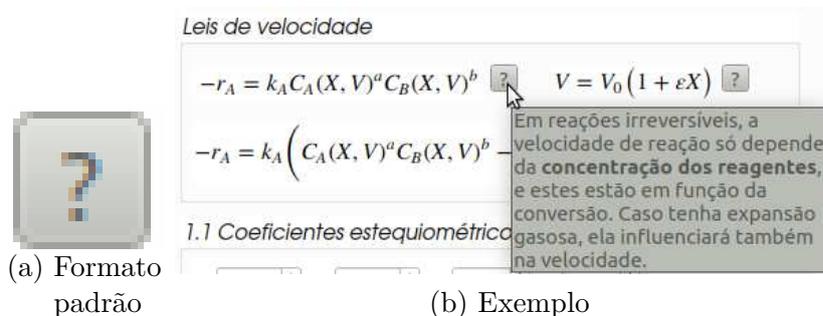
REAJA versão 1.0 - Direitos autorais reservados a
 → Rafaela Vianna Sawaki
 → Kátia Tannous

Figura 3.2 – Tela inicial do simulador REAJA ao clicar no menu 'Ajuda'



Os *tooltips* são acessórios da interface gráfica e foram desenhados como botões no formato padrão da Figura 3.3a, onde informações adicionais em forma de mensagem são dadas em tela ao pousar o mouse sobre estes. Ao longo de todas as telas do programa, esses botões estão alocados ao lado das etiquetas como forma de comunicar ao usuário o que é esta informação no campo de entrada ou como se deve proceder para realizar alguma operação. Um exemplo se encontra na Figura 3.3b.

Figura 3.3 – *Tooltips* no simulador



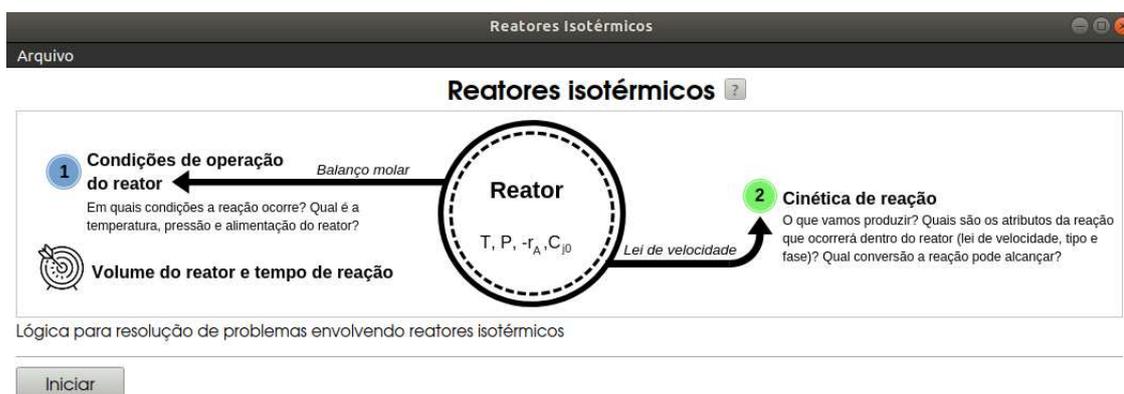
(a) Formato padrão

(b) Exemplo

3.2.1 Etapas do módulo isotérmico

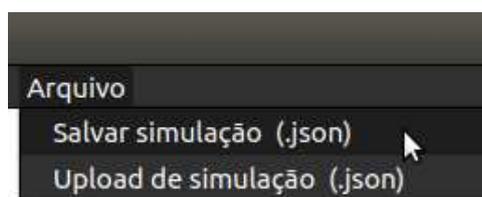
Primeiro, para acessar este módulo, o usuário escolhe a opção 'Isotérmico' (Figura 3.1), ao clicar nesta opção, abre-se a tela para iniciar a simulação dos reatores (Figura 3.4), a qual possui somente uma imagem mostrando o passo-a-passo para projetar o reator, seguido do botão 'Iniciar'. Ao terminar de ler a imagem, o usuário clica no botão para começar a preencher as entradas do simulador.

Figura 3.4 – Tela inicial de reator isotérmico com reação única



A barra do menu 'Arquivo' possui as funções para salvar e realizar *upload* dos dados de entrada (Figura 3.5), assim esta função gera e cria um arquivo do tipo *JSON*. Este menu está disponível em todos os módulos de reatores.

Figura 3.5 – Barra de ferramentas 'Arquivo'

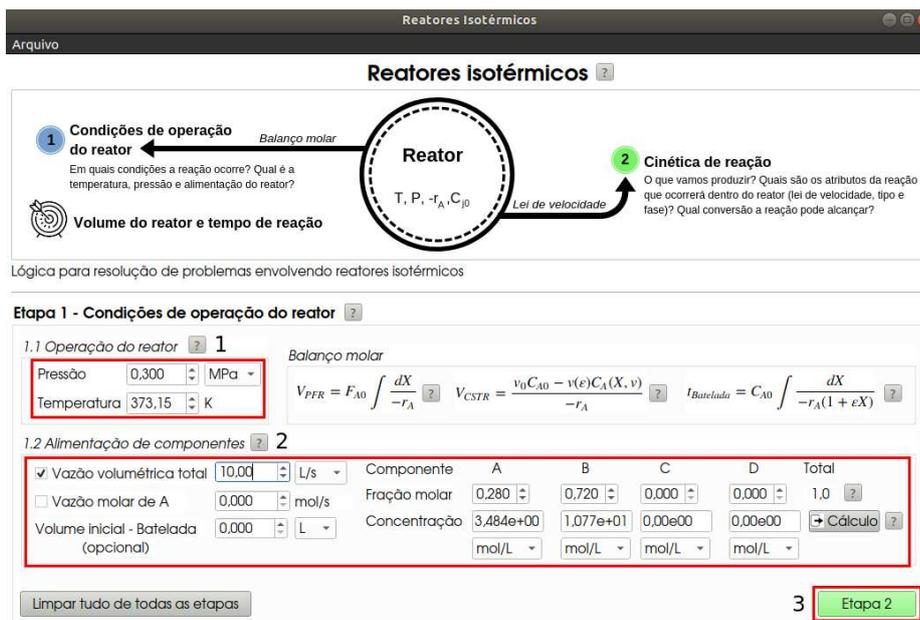


Na etapa 1 (Figura 3.6), são mostrados os balanços de massa dos três reatores, e o usuário deve inserir a temperatura e pressão de operação, vazão volumétrica e/ou vazão molar, fração molar de entrada e concentração de entrada. Opcionalmente, pode-se colocar o volume inicial do reator batelada.

Na Figura 3.6, pode-se observar o formato padrão de tela para os módulos de reatores. Este formato é composto por uma imagem, localizada na parte superior da tela, a qual mostra o passo-a-passo do projeto do respectivo tipo de reator e nas sub-telas dos

campos de entrada ('Etapa 1 - Condições de operação do reator'), localizadas na parte inferior, há botões com a mesma coloração que a utilizada por esta figura (por exemplo, o botão verde 'Etapa 2' se conecta com a imagem localizada na parte superior da tela através da cor verde, pois nesta imagem, a etapa 2 também está destacada em verde e orienta sobre o que será tratado na próxima etapa).

Figura 3.6 – Etapa 1 do módulo de reator isotérmico



Nesta tela (Figura 3.6), também é possível calcular a concentração inicial dos componentes de entrada ao clicar no botão 'Cálculo' localizado no lado direito do campo de entrada da concentração do produto D. Esta interface de cálculo e a forma do seu preenchimento é igual a todos os módulos de reatores.

Todas as informações inseridas em telas secundárias, como a do cálculo da concentração, são armazenadas, de modo que, não é preciso que o aluno insira os dados novamente.

As Figuras 3.7 à 3.10 apresentam como inserir os dados de entrada e a forma de visualizar as equações utilizadas no cálculo da concentração.

Primeiramente, para ver as equações é preciso escolher qual será visualizada no passo 1 da Figura 3.7, com exceção do gás ideal, as outras fórmulas possuem três etapas de montagem, como informado no lado direito superior desta figura. Ao selecionar a fórmula, por exemplo, a Soave-Redlich-Kwong como mostrada nessa figura, basta clicar

nos botões localizados ao lado direito, como mostrado no passo 2. As Figuras 3.8 e 3.9 mostram a sequência de visualização do restante da fórmula.

Figura 3.7 – Primeira etapa de visualização da fórmula de Soave-Redlich-Kwong

Cálculo da concentração de entrada

Fórmulas ? Soave-Redlich-Kwong 1

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{ZRT}$$

A concentração inicial será calculada de acordo com: fração molar (y), pressão (P), temperatura (T) e fator de compressibilidade (Z).

$$w = -1 - \log \frac{P_{sat}}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \Omega = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$$

Para as equações de estado cúbica (van der Waals, Soave-Redlich-Kwong Peng-Robinson), Z é calculado por etapas:

Terceira etapa ?
Resolução da equação cúbica

Segunda etapa ?
Preencher coeficientes A e B

Primeira etapa ? 2
Cálculo de parâmetros fundamentais

Dados de entrada: ? Pressão (bar) 10,130 Temperatura (K) 260,0 R (J/mol.K) 8,314 Fase da reação Líquida ?

	<input checked="" type="checkbox"/> Reagente A	<input type="checkbox"/> Reagente B	<input type="checkbox"/> Produto C	<input type="checkbox"/> Produto D
Equação de cálculo: ?	Soave-Redlich-Kwong	Lei dos gases ideais	Lei dos gases ideais	Lei dos gases ideais
Fração molar (y_{A0})	1,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura crítica (T_c , K) ?	282,35	282,35	282,35	282,35
Pressão crítica (P_c , bar) ?	0,010	0,010	0,010	0,010
Pressão de saturação (P_{sat}) (bar) ?	0,010	0,010	0,010	0,010
Fator acêntrico (w) ?	0,000	0,000	0,000	0,000
Fator de compressibilidade (Z) ?	0,00	0,000	0,000	0,000
Concentração (mol/m³)	0,00	0,00	0,00	0,00

Limpar tudo ? Cancela ? Ok ? Calcular

Para calcular a concentração, o usuário deve escolher o tipo de equação que será utilizada para o cálculo da concentração, assim, é preciso informar para cada componente participante da reação, qual será esta fórmula (passo 1 da Figura 3.10), depois, inserir as entradas (passo 2 da Figura 3.10), calcular o fator de compressibilidade e a concentração e sair da tela (passos 3, 4 e 5 da Figura 3.10).

Figura 3.8 – Segunda etapa de visualização da fórmula de Soave-Redlich-Kwong

Cálculo da concentração de entrada

Fórmulas Soave-Redlich-Kwong

$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{ZRT}$ A concentração inicial será calculada de acordo com: fração molar (y), pressão (P), temperatura (T) e fator de compressibilidade (Z).

Para as equações de estado cúbica (van der Waals, Soave-Redlich-Kwong Peng-Robinson), Z é calculado por etapas:

Terceira etapa Resolução da equação cúbica
Segunda etapa Preencher coeficientes A e B
 Primeira etapa Cálculo de parâmetros fundamentais

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B' = \frac{bP}{RT} \quad a = \frac{0.4278R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + \Omega(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$$

$$w = -1 - \log \frac{P_{sat}}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \Omega = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$$

Dados de entrada: Pressão (bar) 10,130 Temperatura (K) 260,0 R (J/mol.K) 8,314 Fase da reação Líquida

Reagente A Reagente B Produto C Produto D

Equação de cálculo: Soave-Redlich-Kwong Lei dos gases ideais Lei dos gases ideais Lei dos gases ideais

Fração molar (y_{i0})	1,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura crítica (T_c , K)	282,35	282,35	282,35	282,35
Pressão crítica (P_c , bar)	0,010	0,010	0,010	0,010
Pressão de saturação (P_{sat} , bar)	0,010	0,010	0,010	0,010
Fator acêntrico (w)	0,000	0,000	0,000	0,000
Fator de compressibilidade (Z)	0,00	0,000	0,000	0,000
Concentração (mol/m ³)	0,00	0,00	0,00	0,00

Limpar tudo Cancela Ok Calcular

Figura 3.9 – Terceira etapa de visualização da fórmula de Soave-Redlich-Kwong

Cálculo da concentração de entrada

Fórmulas Soave-Redlich-Kwong

$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{ZRT}$ A concentração inicial será calculada de acordo com: fração molar (y), pressão (P), temperatura (T) e fator de compressibilidade (Z).

Para as equações de estado cúbica (van der Waals, Soave-Redlich-Kwong Peng-Robinson), Z é calculado por etapas:

Terceira etapa Resolução da equação cúbica
 Segunda etapa Preencher coeficientes A e B
 Primeira etapa Cálculo de parâmetros fundamentais

$$Z^3 - Z^2 + (A' - B' - B'^2)Z - A'B' = 0$$

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B' = \frac{bP}{RT} \quad a = \frac{0.4278R^2T_c^2}{P_c} \left[1 + \Omega(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad b = \frac{0.0867RT_c}{P_c}$$

$$w = -1 - \log \frac{P_{sat}}{P_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \Omega = 0.48 + 1.574w - 0.176w^2$$

Dados de entrada: Pressão (bar) 10,130 Temperatura (K) 260,0 R (J/mol.K) 8,314 Fase da reação Líquida

Reagente A Reagente B Produto C Produto D

Equação de cálculo: Soave-Redlich-Kwong Lei dos gases ideais Lei dos gases ideais Lei dos gases ideais

Fração molar (y_{i0})	1,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura crítica (T_c , K)	282,35	282,35	282,35	282,35
Pressão crítica (P_c , bar)	0,010	0,010	0,010	0,010
Pressão de saturação (P_{sat} , bar)	0,010	0,010	0,010	0,010
Fator acêntrico (w)	0,000	0,000	0,000	0,000
Fator de compressibilidade (Z)	0,00	0,000	0,000	0,000
Concentração (mol/m ³)	0,00	0,00	0,00	0,00

Limpar tudo Cancela Ok Calcular

Na etapa 2 (Figura 3.11), é construída e visualizada a cinética de reação. O usuário deve preencher os campos de tipo e fase da reação, coeficientes estequiométricos, constante de velocidade e/ou constante de equilíbrio e a conversão desejada do reagente

Figura 3.10 – Interface da determinação da concentração

Cálculo da concentração de entrada

Fórmulas: Peng-Robinson

$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{ZRT}$ A concentração inicial será calculada de acordo com: fração molar (y), pressão (P), temperatura (T) e fator de compressibilidade (Z).
 $Z^3 + (B' - 1)Z^2 + (A' - 3B'^2 - 2B')Z - A'B' + B'^3 + B'^2 = 0$
 $A' = \frac{aP}{(RT)^2}$ $B' = \frac{bP}{RT}$ $a = \frac{0.45724 \times R^2 \times T_c^2}{P_c} \left[1 + \Omega(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$ $b = \frac{0.0778RT_c}{P_c}$
 $w = -1 - \log \frac{P_{sat}}{P_c}$ $T_r = \frac{T}{T_c}$ $\Omega = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2$

Para as equações de estado cúbica (van der Waals, Soave-Redlich-Kwong Peng-Robinson), Z é calculado por etapas:
 Terceira etapa: Resolução da equação cúbica
 Segunda etapa: Preencher coeficientes A e B
 Primeira etapa: Cálculo de parâmetros fundamentais

Dados de entrada: Pressão (bar) 3,000 Temperatura (K) 373,15 R (J/mol.K) 8,314 Fase da reação Líquida

	Reagente A	Reagente B	Produto C	Produto D
Equação de cálculo:	Peng-Robinson	Peng-Robinson	Lei dos gases ideais	Lei dos gases ideais
Fração molar (y _A)	0,28	0,72	0,00	0,00
Temperatura crítica (T _c , K)	594,40	516,20	282,35	282,35
Pressão crítica (P _c , bar)	57,860	63,830	0,010	0,010
Pressão de saturação (P _{sat} , bar)	0,570	2,260	0,010	0,010
Fator acêntrico (w)	0,454	0,635	0,000	0,000
Fator de compressibilidade (Z)	0,00777	0,00647	0,000	0,000
Concentração (mol/m ³)	3484,31	10766,4	0,00	0,00

Botões: Limpar tudo, Cancela, Ok, Calcular

limitante. É nesta tela, que é possível realizar os cálculos para se determinar as duas constantes de reação (Etapa 4).

Figura 3.11 – Tela da etapa 2

Reatores isotérmicos

Arquivo

1 Condições de operação do reator
 Em quais condições a reação ocorre? Qual é a temperatura, pressão e alimentação do reator?
 Balanço molar

Reator
 $T, P, -r_A, C_{j0}$

2 Cinética de reação
 O que vamos produzir? Quais são os atributos da reação que ocorrerá dentro do reator (lei de velocidade, tipo e fase)? Qual conversão a reação pode alcançar?
 Lei de velocidade

Lógica para resolução de problemas envolvendo reatores isotérmicos

Etapa 2 - Cinética da reação

Considera-se que A seja o reagente limitante

Irreversível
 Reversível

Leis de velocidade

$-r_A = k_A C_A(X, V)^a C_B(X, V)^b$ $V = V_0(1 + \epsilon X)$
 $-r_A = k_A \left(C_A(X, V)^a C_B(X, V)^b - \frac{C_C(X, V)^c C_D(X, V)^d}{K_{eq}} \right)$

2.1 Coeficientes estequiométricos

a: -1,00 b: -1,00 c: 1,00 d: 1,00

2.2 Estequiometria da reação

Fase líquida
 Fase gasosa Variação de volume

2.3 Constantes de reação

Constante de reação (k_A): 7,933E-6
 Constante de equilíbrio (K_{eq}): 9,109E+00

2.4 Conversão desejada

Conversão de A: 0,550

Botões: Etapa 1, Gráficos

As Figuras 3.12 e 3.13 exibem a tela de cálculo da constante de velocidade (k_A)

e de equilíbrio (K_{eq}) através dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos, respectivamente.

Figura 3.12 – Tela do cálculo da constante de velocidade

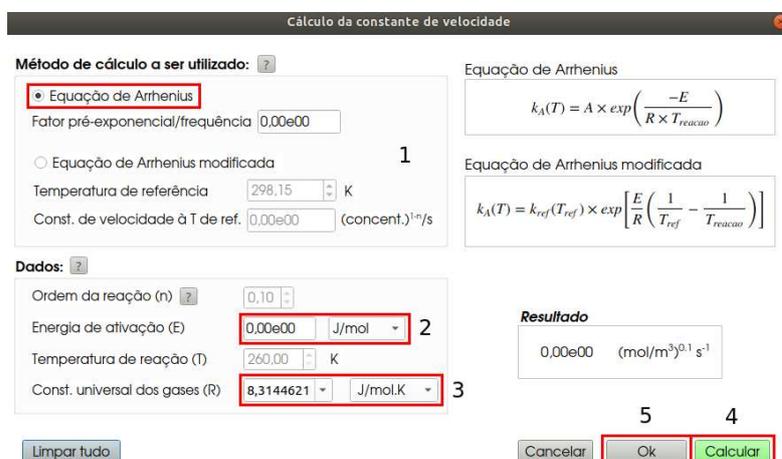
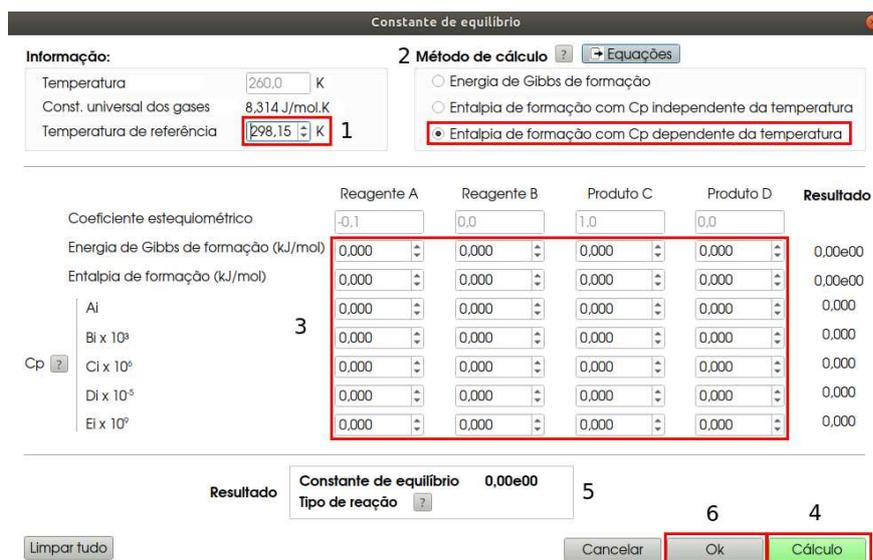
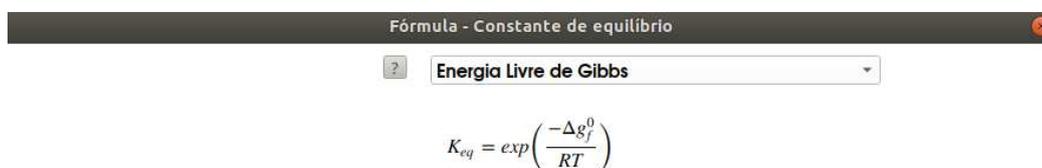


Figura 3.13 – Tela do cálculo da constante de equilíbrio



A Figura 3.14 exibe a tela das fórmulas utilizadas para determinar a constante de equilíbrio que pode ser aberta por dois meios: ao clicar no botão que fica do lado direito do botão 'Cálculo' na etapa 4 da Figura 3.11 e no botão 'Equações' na etapa 2 da Figura 3.13. Esta interface é exclusiva do módulo isotérmico.

Figura 3.14 – Tela das fórmulas do cálculo da constante de equilíbrio



Por fim, quando o usuário termina de preencher a etapa 2 (etapa 6 da Figura 3.11), este clica no botão 'Gráficos' e o simulador processa os parâmetros introduzidos. Caso algum erro ocorra, o usuário é informado através de um relatório de erros (Figura 3.15), podendo reinserir os dados, caso as entradas estejam corretas, outra janela é aberta contendo os gráficos gerados e uma tabela (botão 'Resultados-Tabela') com os resultados finais atingidos (Figura 3.16), onde há a opção de exportar estes dados através da criação de um arquivo do tipo *csv*.

Os parâmetros de saída comuns a todos os módulos de reatores foram a conversão, as concentrações finais de reagentes e produtos e o volume e tempo espacial dos reatores contínuos. Os parâmetros específicos para cada módulo foram:

- Módulo isotérmico: tempo de batelada;
- Módulo adiabático: tempo de batelada, temperatura final do reator e conversão de equilíbrio;
- Módulo com troca térmica: conversão de equilíbrio e temperatura final dos reatores CSTR e PFR e do meio de troca térmica.

Figura 3.15 – Relatório de erros

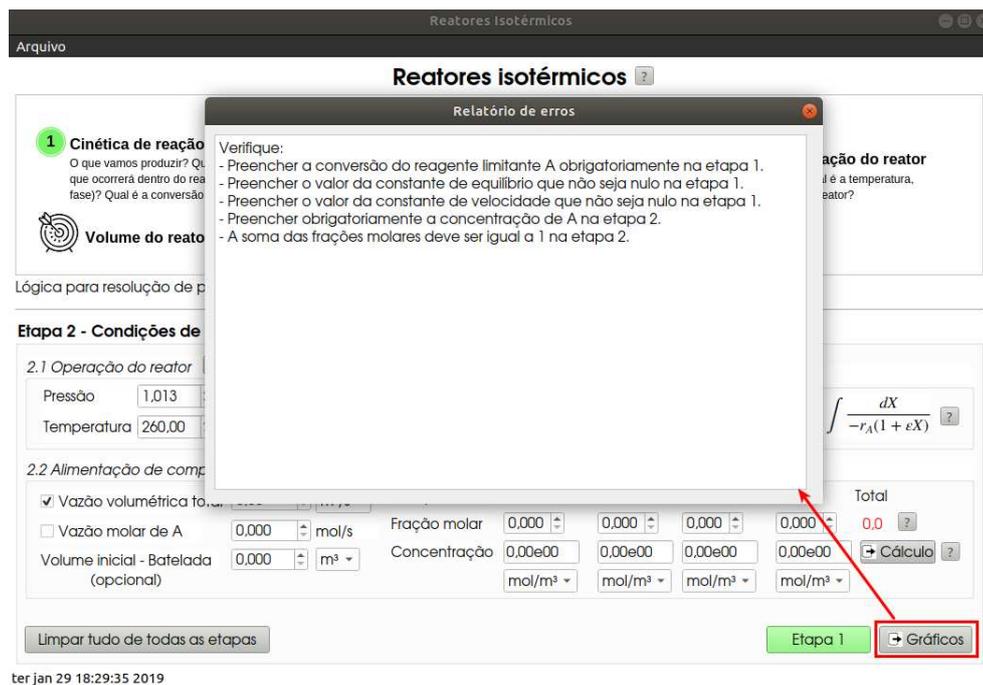
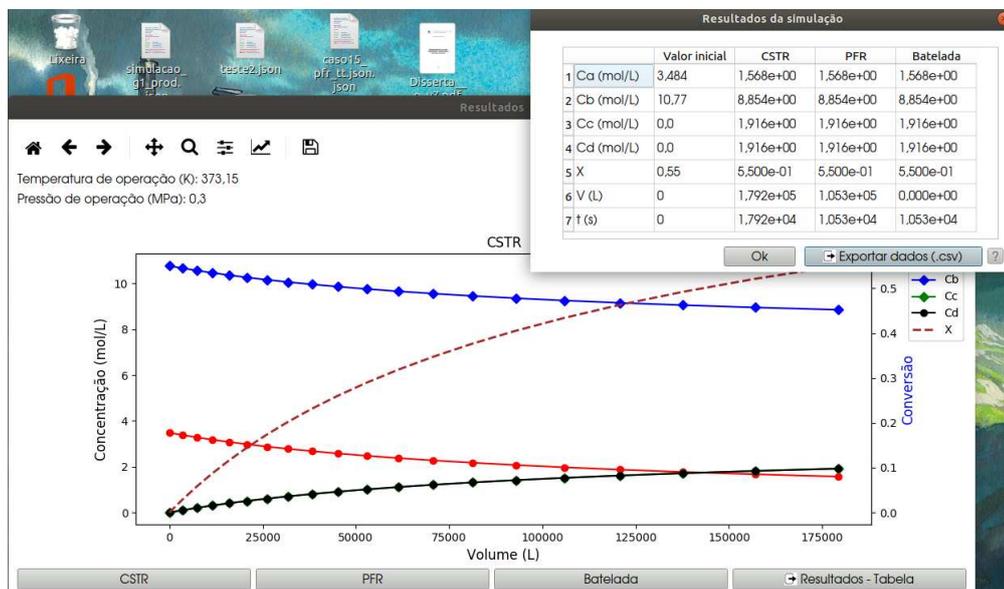


Figura 3.16 – Interface do gráfico e da tabela com resultados finais para o módulo isotérmico



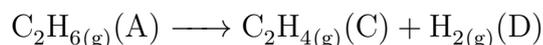
Nesta tela dos gráficos, há um menu (Figura 3.17) que permite salvar e customizar os gráficos, este menu está disponível em todos os módulos de reatores.

Figura 3.17 – Manejo dos gráficos



3.2.1.1 Simulação do craqueamento do etano

O caso de estudo 2 é a reação irreversível na fase gasosa de produção de etileno (C) e gás hidrogênio (D) a partir do craqueamento do etano (A) a 1100 K e 6 atm.



Ao final da simulação, foi gerado o arquivo do tipo *csv* com os resultados atingidos, cujos valores foram comparados com os obtidos pelo método Runge-Kutta/Excel (RK) e pela simulação. Esta comparação se deu através do cálculo do erro relativo (Tabela 3.11) e podem ser visualizadas nas Figuras 3.18 e 3.19. Nesta última figura, a concentração do componente D possui os mesmos valores que a concentração C, por isso, essa não foi inserida.

Tabela 3.11 – Erros relativos máximos entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação do craqueamento do etano

Parâmetros	PFR (%)	Batelada (%)	CSTR (%)
Concentração A	0,405	-0,075	0,000
Vazão molar A	0,32	-	-0,043
Concentração C	-1,52	0,043	0,04
Vazão molar C	-2,365	-	0,039
Concentração D	-1,52	0,043	0,04
Vazão molar D	-2,365	-	-0,039
Volume	-1,908	-	-0,002
Tempo/Tempo espacial	0,017	-0,009	0,002
Conversão	-1,69	0,02	0,000

Observam-se que os erros mostrados na Tabela 3.11 foram muito baixos e todos os maiores erros são referentes ao reator PFR (valores em negrito na tabela), provavelmente, devido ao balanço molar ser em função da vazão molar, sendo o único caso em que isto ocorre. Também se constata que ao converter a vazão molar em concentração, os erros diminuem.

Esta simulação também foi feita no ASPEN Plus[®] utilizando o método IDEAL (Tabela 3.12), o qual o único resultado discrepante foi dado pelo reator batelada com tempo final de reação de 15,16s, gerando um erro relativo de 96,54%, pois o REAJA retornou o valor de 0,52s.

O software comercial não conseguiu atingir a temperatura prevista de 826,85 °C (1100 K), provavelmente devido a cinética de reação, já que nessa temperatura seria uma reação instantânea, e no ASPEN Plus[®], a temperatura máxima alcançada para a conversão desejada foi de 750,35 °C.

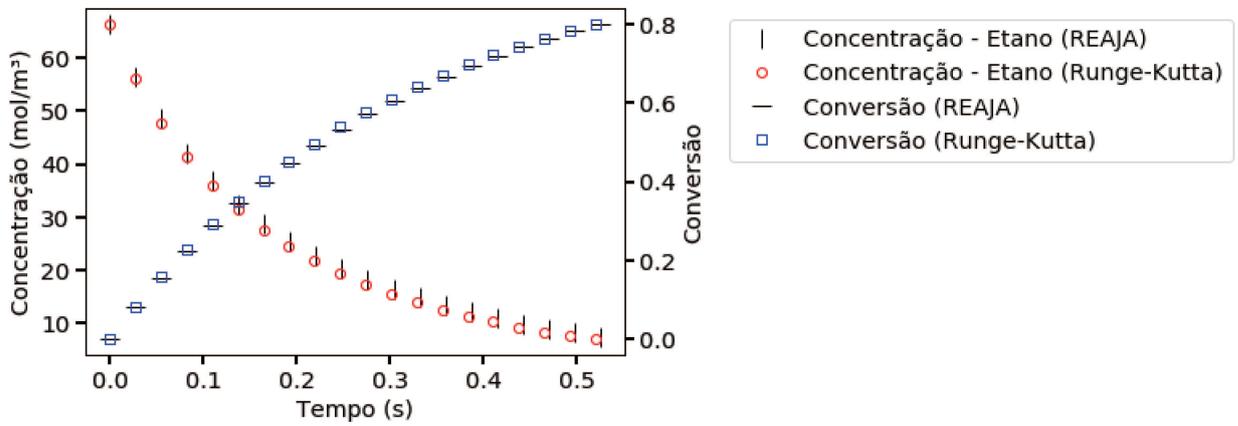
Tabela 3.12 – Comparação entre as vazões molares obtidas pelo REAJA e o ASPEN Plus[®] para o caso de estudo 2 do módulo isotérmico

Propriedade	Simulador e Erro relativo						
	REAJA	ASPEN CSTR	ER (%)	ASPEN PFR	ER (%)	ASPEN Batelada	ER (%)
Etano	138,8	138,71	-0,07	139,325	0,37	138,797	0,0
Etileno	555,12	555,276	0,03	554,658	-0,083	555,186	0,0
Gás hidrogênio	555,12	555,276	0,03	554,658	-0,083	555,186	0,0
Conversão	0,8	0,8	0,0	0,799	-0,096	0,8	0,00

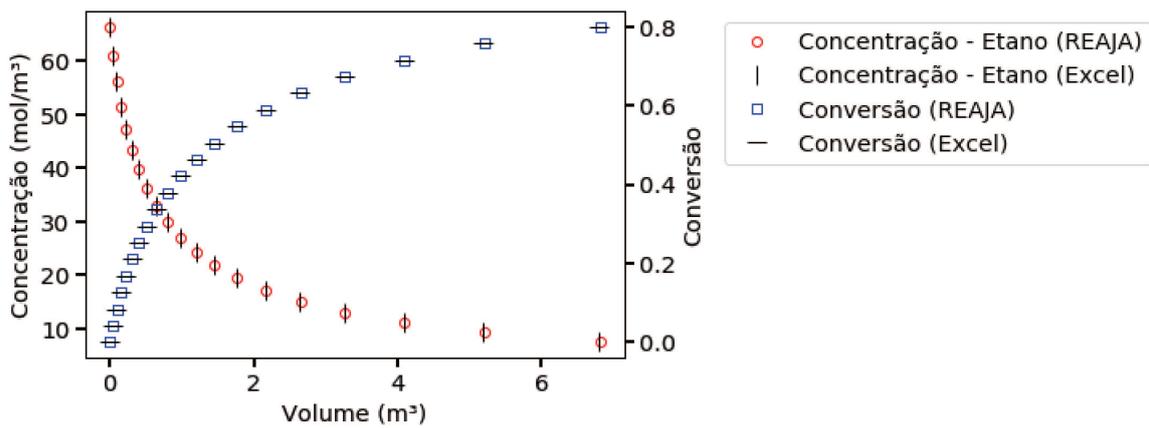
Deste modo, observando as Tabelas 3.11 e 3.12, verifica-se que os resultados da simulação quando comparados com o método Runge-Kutta/Excel e com as simulações

do ASPEN Plus[®] apresentam baixos erros relativos, menores que 2,4%, tendo o REAJA, portanto, uma grande confiabilidade, sendo os maiores desvios vistos para os reatores PFR e batelada.

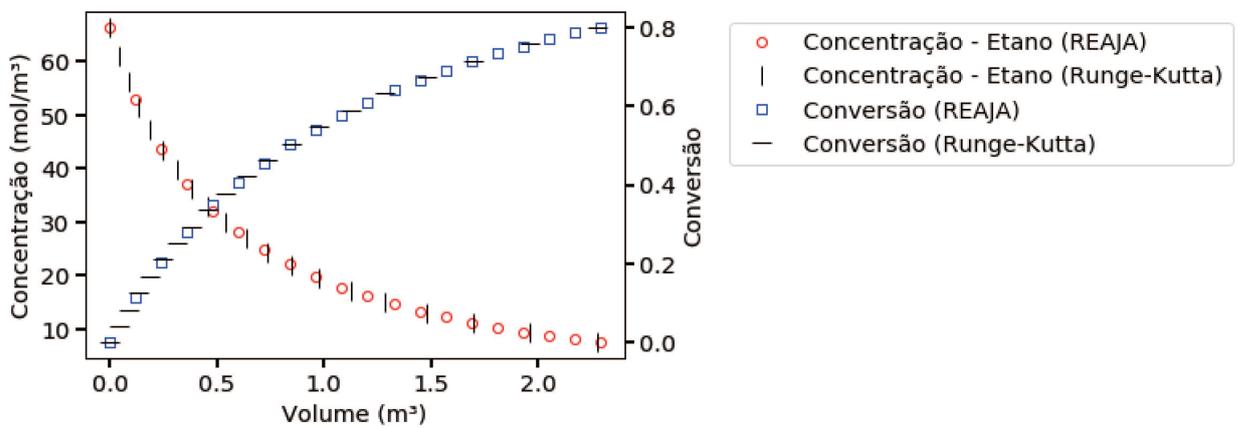
Figura 3.18 – Perfil de conversão e concentração do etano em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada

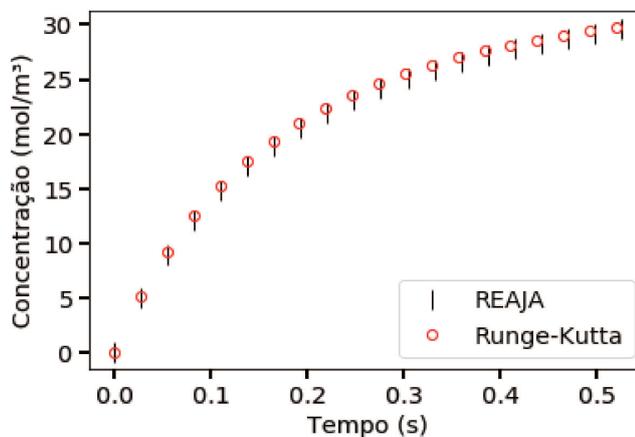


(b) CSTR

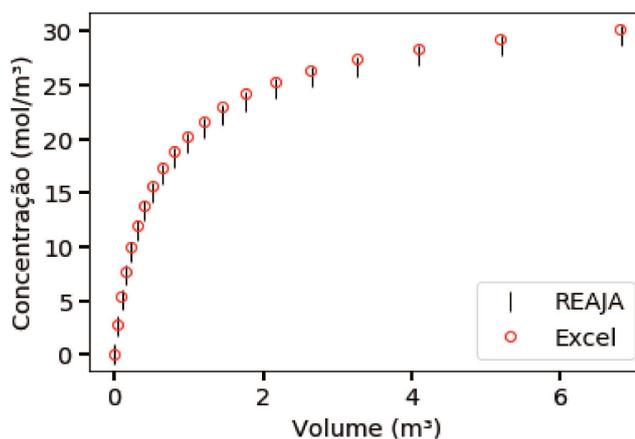


(c) PFR

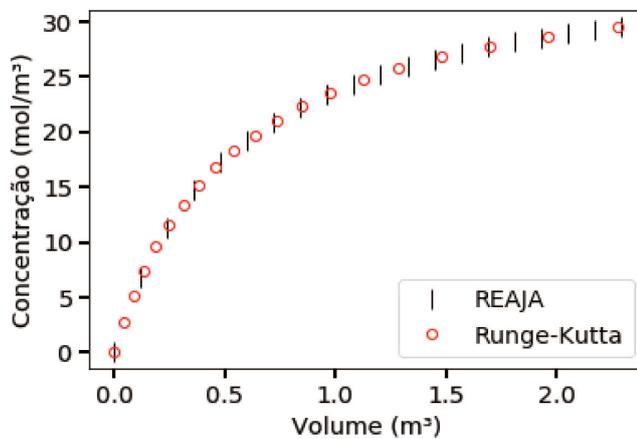
Figura 3.19 – Perfil de conversão e concentração do etileno em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada



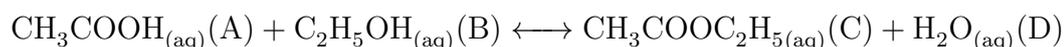
(b) CSTR



(c) PFR

3.2.1.2 Simulação da esterificação entre ácido acético e etanol

O caso de estudo 10 é a reação reversível na fase líquida de produção de acetato de etila (C) e água (D) a partir da esterificação entre ácido acético (A) e etanol (B) a 373,15 K e 3 bar.



Ao final da simulação, foi gerado o arquivo *csv* com os dados obtidos e estes foram comparados com o método Runge-Kutta/Excel (RK) através do erro relativo. Os erros relativos máximos estão dispostos na Tabela 3.13.

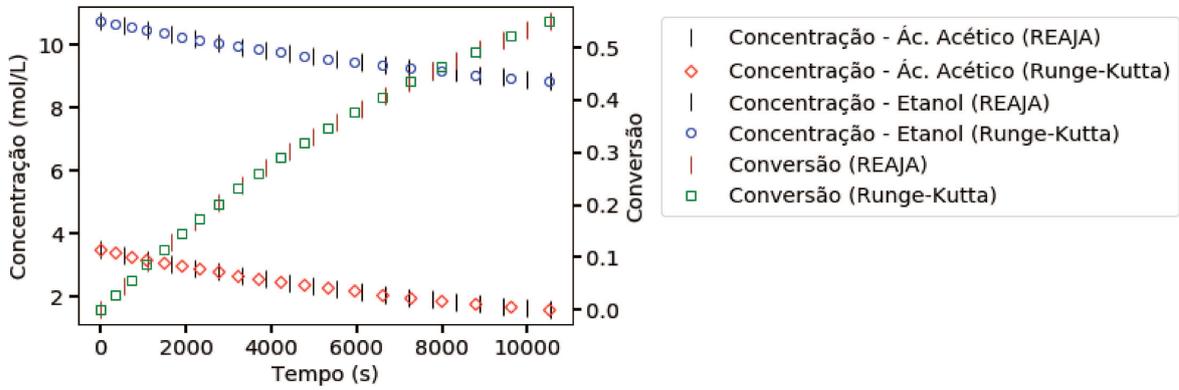
Tabela 3.13 – Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação da esterificação entre ácido acético e etanol

Parâmetros	PFR (%)	Batelada (%)	CSTR (%)
Concentração A	0,094	0,094	-0,001
Vazão molar A	0,094	-	-0,001
Concentração B	0,024	0,024	>0,001
Vazão molar B	0,024	-	>0,001
Concentração C	-0,58	-0,58	-0,001
Vazão molar C	-1,48	-	-0,001
Concentração D	-0,58	-0,58	-0,001
Vazão molar D	-1,48	-	-0,001
Volume	-0,6	-	> -0,001
Tempo/Tempo espacial	> 0,001	-0,6	> 0,001
Conversão	-0,585	-0,585	0,000

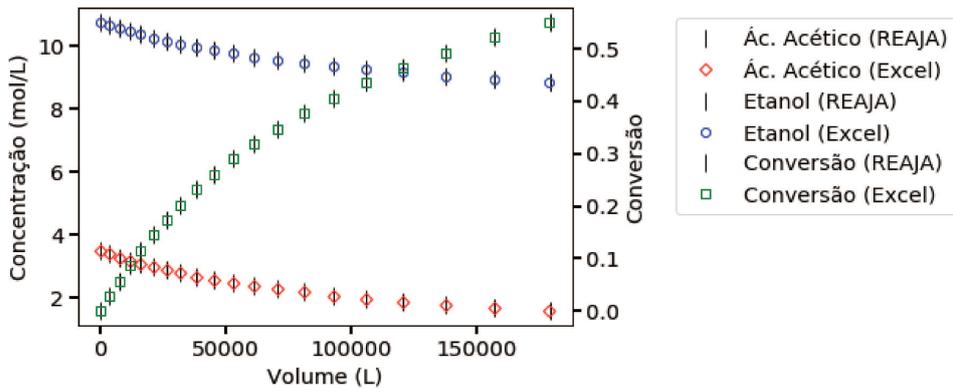
Pela Tabela 3.13, observa-se que os erros foram muito baixos e todos os maiores erros são referentes aos reatores batelada e PFR (valores em negrito), possivelmente, pela diferença em que cada método numérico possui para convergência dos valores, enquanto que a planilha do Excel do reator CSTR é a resolução de várias equações lineares.

A equiparação entre os resultados obtidos pelas planilhas de Excel e pela simulação pode ser visualizadas nas Figuras 3.20 e 3.21. A concentração do componente D possui os mesmos valores que a concentração C, por isso, essa não foi inserida.

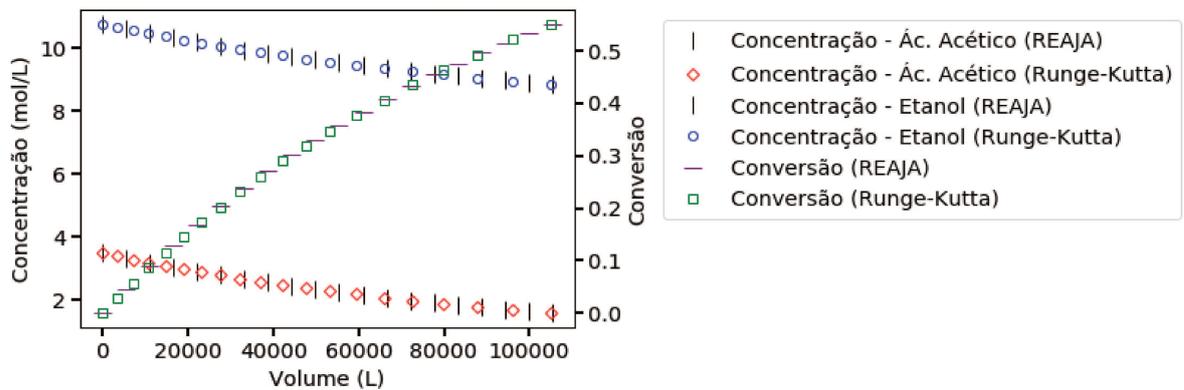
Figura 3.20 – Perfil de conversão e concentração do ácido acético e etanol em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada

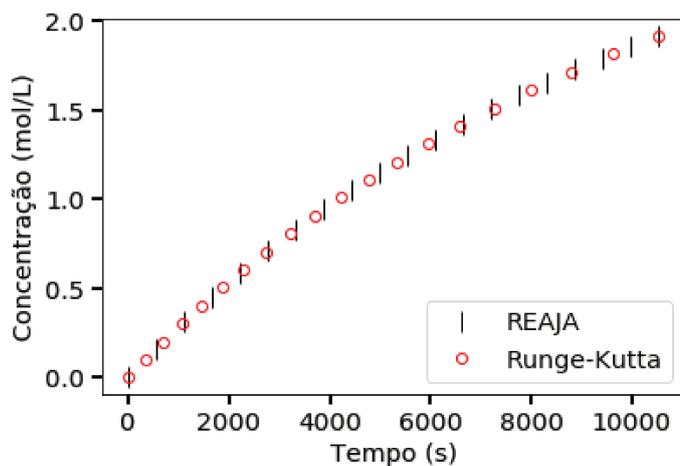


(b) CSTR

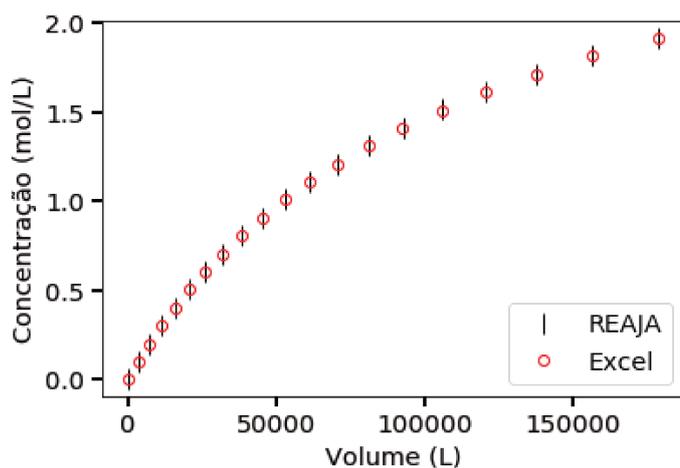


(c) PFR

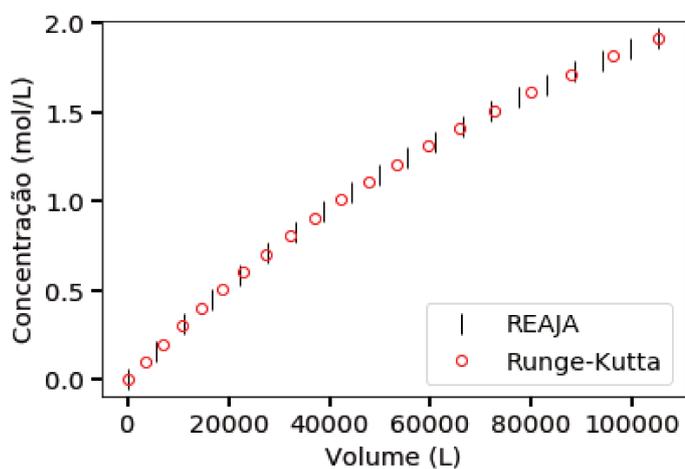
Figura 3.21 – Perfil de conversão e concentração do acetato de etila em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada



(b) CSTR



(c) PFR

Esta simulação foi refeita no ASPEN Plus[®] utilizando o método Peng-Robinson e, ao final desta, os reatores contínuos apresentaram vazões molares finais diferentes, apesar de terem alcançado a conversão desejada, enquanto que para o reator batelada, o resultado do tempo reacional ficou muito próximo ao do REAJA. Este obteve o tempo de 2,92h, enquanto que o ASPEN Plus[®] obteve 2,9h.

Notou-se que os valores das concentrações iniciais utilizados no REAJA e no ASPEN Plus[®] foram diferentes (Tabela 3.14). Assim, as concentrações calculadas pelo ASPEN Plus[®] foram introduzidas no REAJA e os resultados obtidos em relação a simulação original do REAJA estão listados na Tabela 3.15.

Tabela 3.14 – Resultado do cálculo da concentração inicial do ácido acético e etanol

Espécie	Peng-Robinson Espécie pura (REAJA)	Peng-Robinson Mistura (ASPEN)	Erro relativo (%)
Ácido acético	3,48 mol/L	4,34 mol/L	19,8
Etanol	10,76 mol/L	11,16 mol/L	3,4

Tabela 3.15 – Comparação entre os volumes e tempos finais da simulação do REAJA utilizando dois valores de concentrações

Parâmetro de saída	Resultado final utilizando concentração inicial original	Resultado final utilizando concentração inicial do ASPEN	ER (%)
Volume CSTR (m ³)	179,241	182,3	1,7
Volume PFR (m ³)	105,3	104,4	-0,86
Tempo batelada (s)	10529,33	10440	-0,85

Na tabela acima, nota-se que o reator CSTR teve um aumento no seu volume, enquanto o volume do PFR e o tempo de batelada diminuíram, mesmo assim, a variação desses resultados foram menores que 2%.

Pela Tabela 3.16, percebe-se que com o ajuste das concentrações iniciais, o simulador também convergiu para os mesmos resultados do ASPEN, sendo os maiores erros relativos em torno de -5,9%, encontrados para o reator CSTR, pois este possui uma influência maior do aumento da concentração que conseqüentemente aumenta o volume.

Tabela 3.16 – Comparação entre os resultados obtidos pelo REAJA e o ASPEN Plus®

Propriedade	Simulador e Erro relativo						
	REAJA	ASPEN CSTR	ER (%)	ASPEN PFR	ER (%)	ASPEN Batelada	ER (%)
Ácido acético	70,308	71,081	1,087	70,557	0,353	70,321	0,018
Etanol	315,828	316,644	0,025	316,119	0,092	315,883	0,017
Acetato de etila	85,932	81,186	-5,845	85,71	-0,259	85,946	0,016
Água	85,932	81,186	-5,845	85,71	-0,259	85,946	0,016
Conversão	0,55	0,545	-0,917	0,55	0	0,55	0

A conversão do CSTR no ASPEN Plus® chegou próxima a 55% (Tabela 3.16), porém este não a atingiu completamente, ao contrário dos outros reatores, porque seu volume está fixado em 179,241 m³, sendo necessário aumentar seu volume para 182,3 m³ (Tabela 3.15).

Ao aumentar este volume do CSTR no ASPEN Plus®, as vazões molares dos reagentes não se modificaram, porém as dos produtos aumentaram para 86,186 kmol/h, obtendo um erro relativo de -0,88%.

Assim, infere-se que a forma de cálculo das concentrações iniciais das espécies determinadas no ASPEN Plus® foi o fator determinante para a diferença entre os resultados com o simulador REAJA. No cálculo das concentrações obtidas no REAJA, não há regras de mistura, ou seja, os componentes são considerados puros. Isto faz com que exista desvios maiores no efeito de mistura, enquanto que no ASPEN Plus® estes efeitos são considerados, conferindo-lhe maior capacidade de cálculo ao se aproximar da realidade industrial.

No entanto, do ponto de vista didático, o simulador mostra ao aluno diretamente a interferência da termodinâmica sobre a simulação através de correlações de substâncias puras, as quais o usuário pode verificar as fórmulas utilizadas na tela do cálculo da concentração.

3.2.2 Etapas do módulo adiabático

Inicialmente, o usuário escolhe a opção 'Adiabático' (Figura 3.1), ao clicar nesta opção, abre-se a tela para iniciar a simulação dos reatores (Figura 3.22), a qual

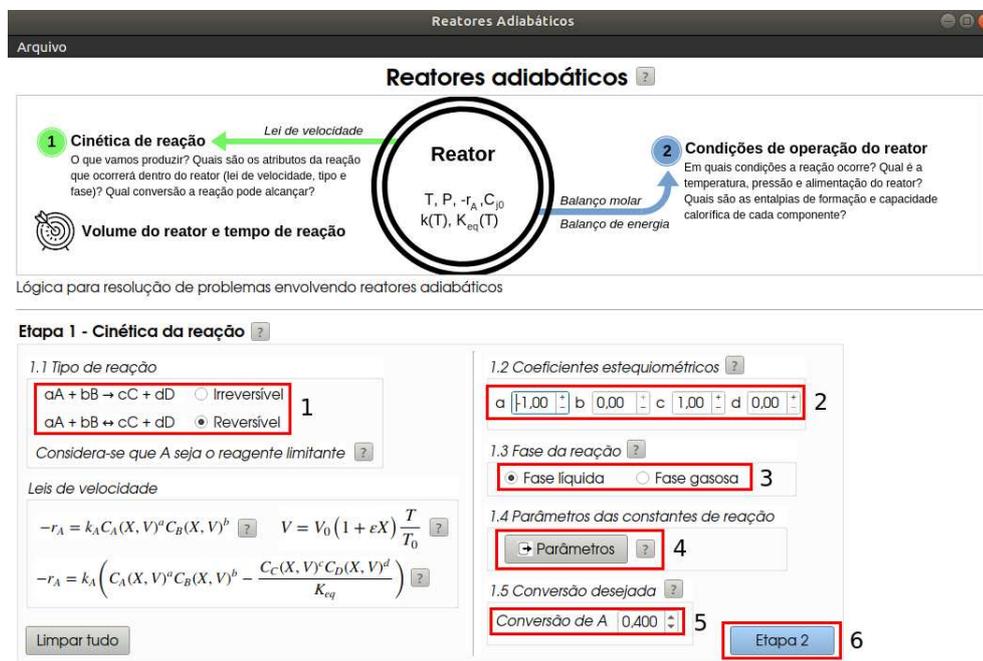
possui somente uma imagem mostrando o passo-a-passo para projetar o reator, seguido do botão 'Iniciar'. Ao terminar de ler o conteúdo da tela, o usuário clica no botão 'Iniciar' para começar a preencher as entradas do simulador.

Figura 3.22 – Tela inicial de reator adiabático com reação única



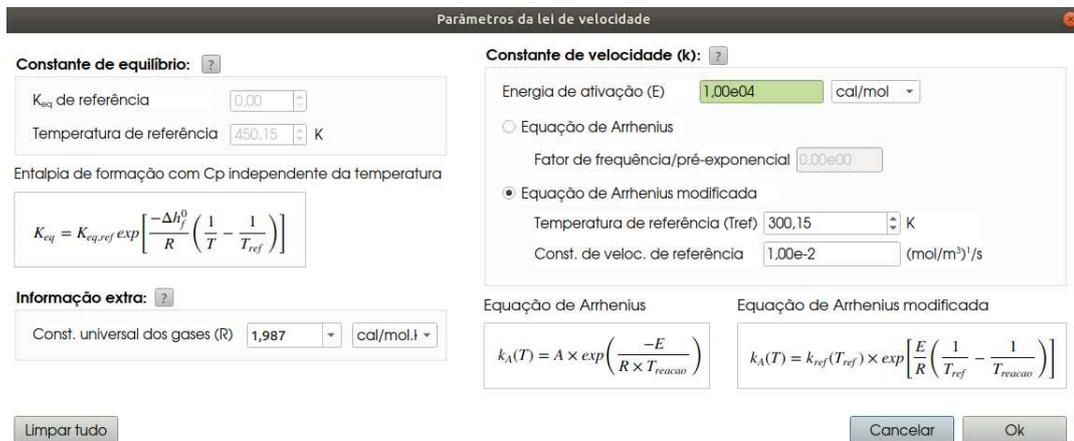
Na etapa 1 (Figura 3.23), é visualizada a lei de velocidade para cada tipo de reação. O preenchimento desta tela é igual ao da etapa 2 do módulo isotérmico, com exceção da entrada dos parâmetros de cálculo das constantes de velocidade.

Figura 3.23 – Etapa 1 do módulo adiabático



A Figura 3.24 exibe a tela de parâmetros das constantes de velocidade e de equilíbrio que, neste módulo e no módulo de troca térmica, não são prontamente calculadas, porque há variação da temperatura. Então, são mostradas as equações utilizadas para o cálculo e seus parâmetros a serem inseridos. Contudo, os campos da constante de equilíbrio só estarão disponíveis para a inserção das entradas, caso a reação seja reversível.

Figura 3.24 – Interface dos parâmetros das constantes de velocidade para o módulo adiabático



Na etapa 2 (Figuras 3.25 e 3.26), são mostrados os balanços de massa e de energia dos três reatores, e o usuário deve inserir a temperatura e pressão de operação, vazão volumétrica e/ou vazão molar, fração molar e concentração de entrada, capacidades caloríficas e entalpia de formação de cada componente, além da temperatura de referência da entalpia.

Nesta tela, é também possível calcular a concentração inicial dos componentes de entrada igual ao que foi mostrado no módulo isotérmico.

Figura 3.25 – Etapa 2 do reator adiabático

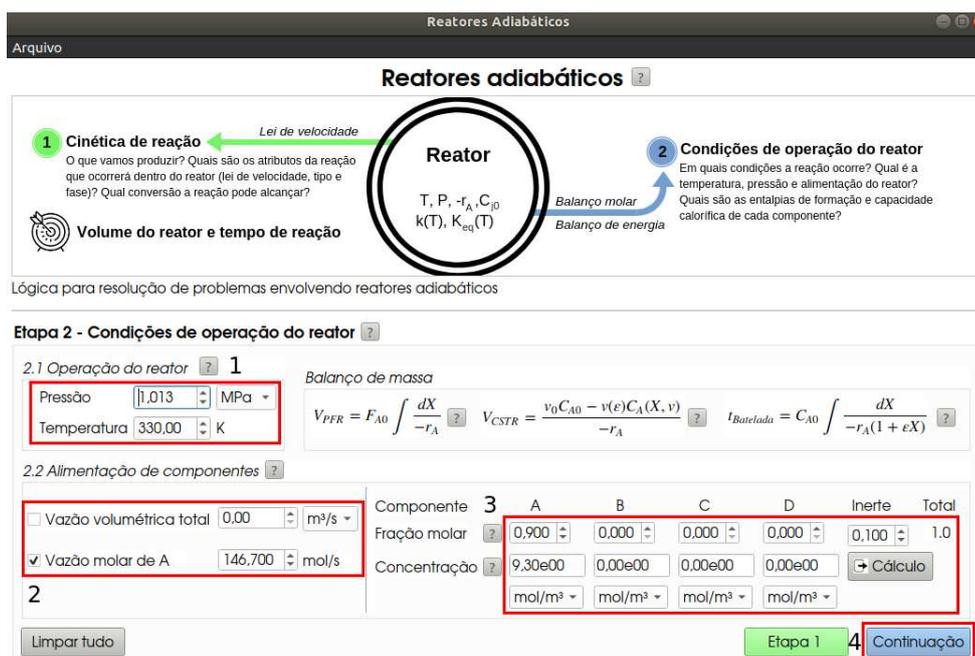


Figura 3.26 – Continuação da etapa 2 do reator adiabático

Reatores Adiabáticos

1 Cinética de reação (Lei de velocidade)
O que vamos produzir? Quais são os atributos da reação que ocorrerá dentro do reator (lei de velocidade, tipo e fase)? Qual conversão a reação pode alcançar?
Volume do reator e tempo de reação

Reator
 $T, P, -r_A, C_{j0}, k(T), K_{eq}(T)$

2 Condições de operação do reator
Em quais condições a reação ocorre? Qual é a temperatura, pressão e alimentação do reator? Quais são as entalpias de formação e capacidade calorífica de cada componente?

Lógica para resolução de problemas envolvendo reatores adiabáticos

Etapa 2 - Condições de operação do reator

2.3 Características térmicas dos componentes

Componente	1	A	B	C	D	Inerte	Total
Capacidade calorífica (J/molK)	?	141,000	0,000	141,000	0,000	161,00	
Entalpia de formação (kJ/mol)	?	0,000	0,000	0,000	0,000		-6,900

Temperatura de ref. da entalpia: 330,00 K

Balanço de energia

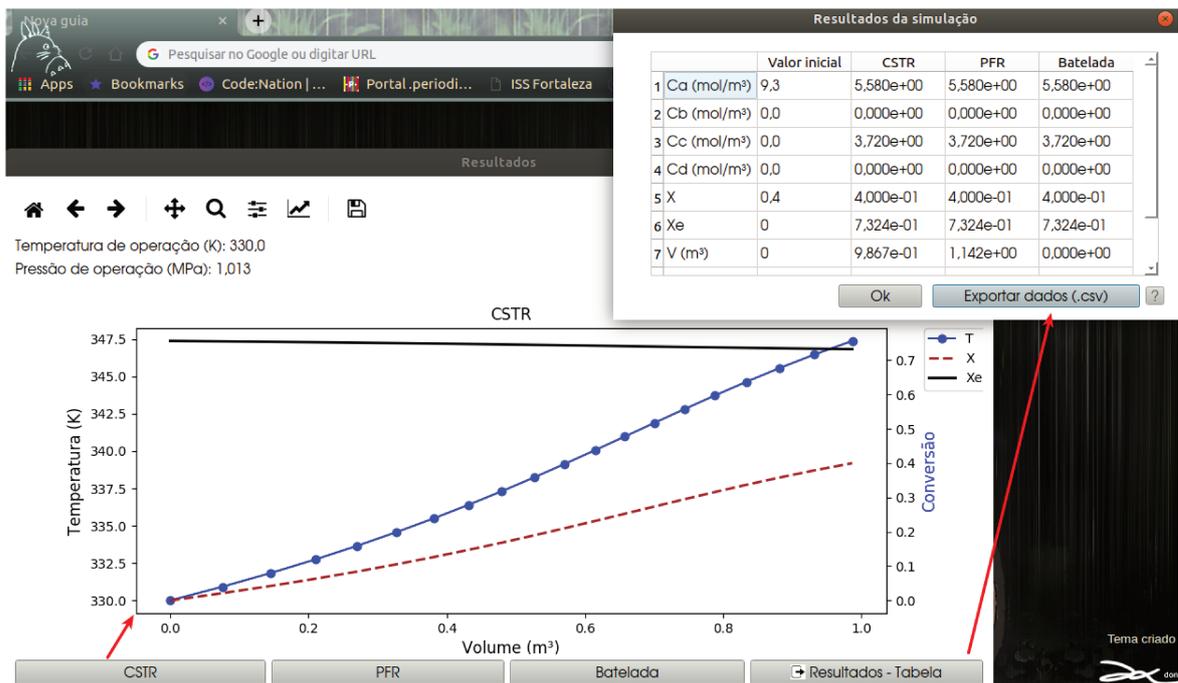
Reatores contínuos: $T = \frac{T_0 \sum_{j=1}^n \Theta_j C_{Pj0} - \Delta H_R(T_{Ref})X + \Delta C_P X T_{Ref}}{\sum_{j=1}^n \Theta_j C_{Pj} + \Delta C_P X}$

Reator batelada: $\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_R(T)(-r_A V)}{N_{A0}(\sum_{j=1}^n \Theta_j C_{Pj} + \Delta C_P X)}$

Limpar tudo | Voltar à etapa 2.1 e 2.2 | Gráficos

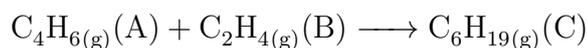
Ao final da inserção das entradas, clica-se no botão 'Gráficos' (etapa 3 da Figura 3.26), caso estas estejam corretas, outra interface é aberta, de modo que sejam visualizados os gráficos e resultados finais obtidos (Figura 3.27, as setas vermelhas indicam que, ao clicar nos botões da barra inferior da tela, um gráfico ou a tabela de resultados são mostrados). Contudo, se as entradas estiverem erradas ou incompletas, um relatório de erros, igual ao do módulo isotérmico, é mostrado.

Figura 3.27 – Interface do gráfico e tabela com resultados finais dos reatores adiabáticos



3.2.2.1 Simulação da reação de Diels-Alder

O caso de estudo 5 é uma reação irreversível, exotérmica na fase gasosa de produção de ciclohexeno (C) a partir da reação entre butadieno (A) e etileno (B) a 723 K e 1 atm.



Ao final da simulação, foi gerado o arquivo *csv* com os dados obtidos e estes foram comparados com os resultados do método Runge-Kutta/Excel (RK) através do cálculo do erro relativo resultando na Tabela 3.17.

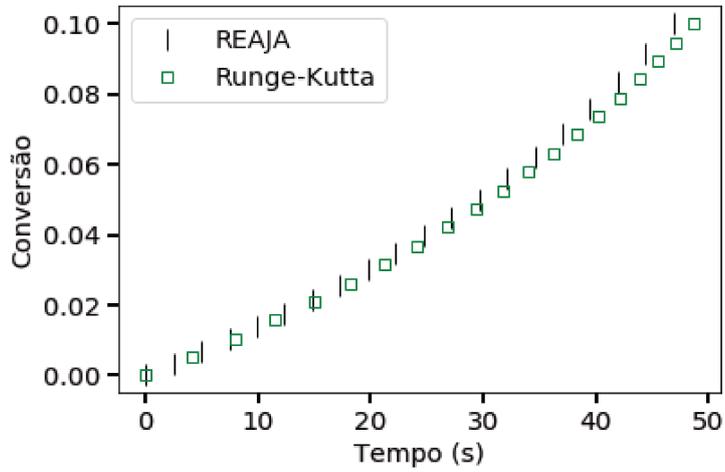
Tabela 3.17 – Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação da reação de Diels-Alder

Parâmetros	PFR (%)	Batelada (%)	CSTR (%)
Concentração A	-0,013	0,022	0,003
Concentração B	-0,013	0,022	0,003
Concentração C	0,380	0,026	0,006
Volume	0,387	-	-0,007
Tempo/Tempo espacial	0,027	0,394	-0,003
Conversão	-1,782	0,383	2,000
Temperatura	-1,180	0,009	0,000

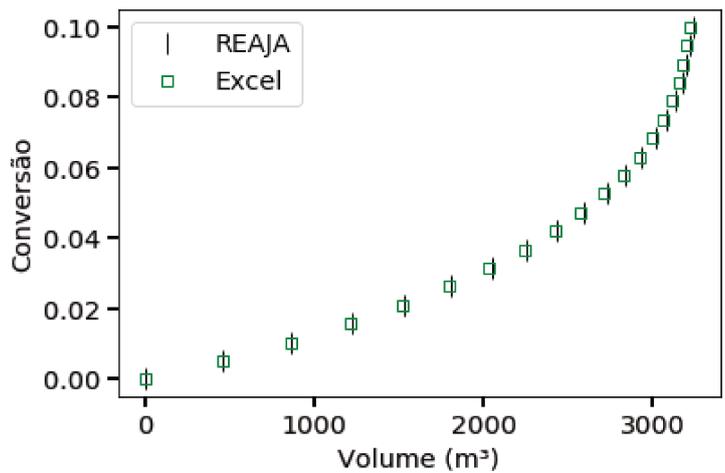
Observa-se que os erros foram muito baixos (menores que 2%), conferindo confiabilidade a modelagem matemática. A maioria dos erros são referentes aos reatores batelada e PFR, possivelmente, pela diferença que cada método numérico possui para convergência dos valores, enquanto que a planilha do reator CSTR é a resolução de várias equações não-lineares.

A equiparação entre os resultados obtidos pelo método Runge-Kutta/Excel e pela simulação pode ser visualizadas nas Figuras 3.28 e 3.29.

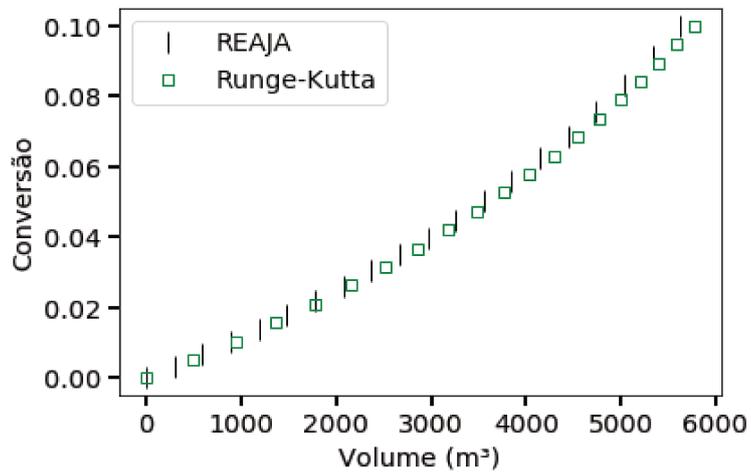
Figura 3.28 – Perfil de conversão do butadieno na reação de Diels-Alder em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada

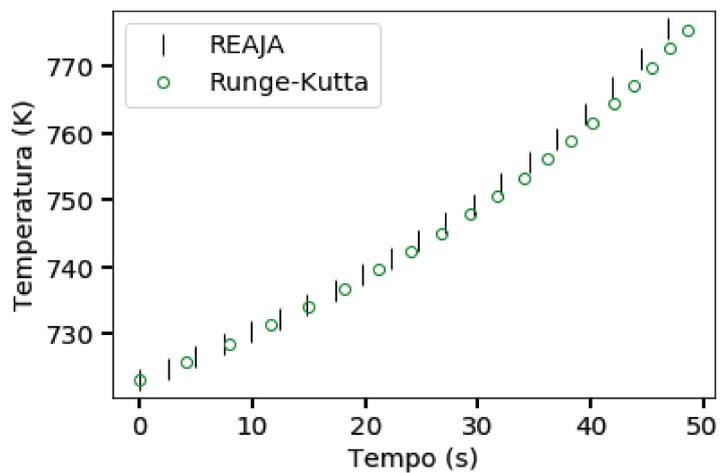


(b) CSTR

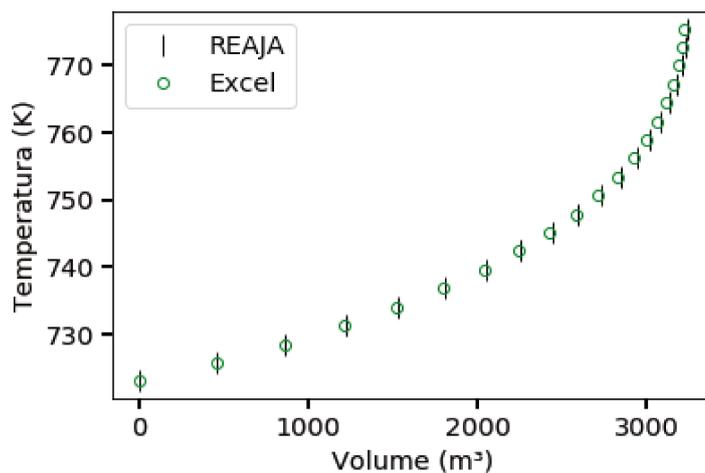


(c) PFR

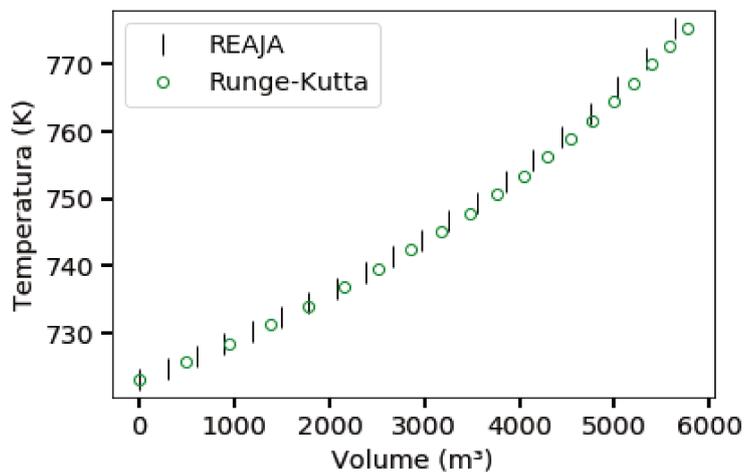
Figura 3.29 – Perfil da temperatura na reação de Diels-Alder em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada



(b) CSTR



(c) PFR

Esta simulação também foi feita no ASPEN Plus[®] utilizando o método Ideal para todos os reatores. Os resultados obtidos para conversão e temperatura encontram-se na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 – Comparação entre a temperatura e a conversão resultante da simulação do REAJA e ASPEN Plus[®] para a reação de Diels-Alder

Reator	Conversão			Temperatura		
	REAJA	ASPEN	ER(%)	REAJA	ASPEN	ER(%)
PFR	0,1	1	90	502,25 °C	1066,17 °C	52,9
CSTR	0,1	0,06	-66,67	502,25 °C	448,5 °C	-10,7
Batelada	0,1	0,1	0,00	502,25 °C	522,26 °C	3,76

Na Tabela 3.18, nota-se que o reator batelada foi o único que atingiu a conversão determinada pelo caso de estudo, obtendo o menor desvio, enquanto que no reator PFR houve consumo total do reagente limitante, e no CSTR praticamente não houve.

As conversões resultantes no ASPEN Plus[®] para os reatores CSTR e PFR foram utilizadas no REAJA para simular novamente os casos de estudo, com o objetivo de comparar novamente os valores das temperaturas e dos volumes destes reatores.

Assim, ao utilizar a conversão total no caso do reator PFR, a temperatura final chegou a 957,85 °C, dando um erro relativo de 10,16% ao comparar com o ASPEN Plus[®], porém o volume do PFR sofreu um aumento de 5,594 m³ para 10,73 m³, ou seja, expandiu em 191,8%. No CSTR, ao simular utilizando 6% de conversão, a temperatura chegou a 481,35 °C, dando um erro de -7,33% quando comparado ao ASPEN Plus[®], porém seu volume diminuiu em -11%, de 3,222 m³ caiu para 2,86 8 m³.

Estas diferenças são referentes as simplificações feitas nos balanços molares e de energia. A diferença na conversão é o reflexo das temperaturas finais atingidas no ASPEN Plus[®], isto indica que este simulador consegue discernir com muita mais precisão para qual aplicação cada reator é melhor, enquanto que há uma limitação do REAJA neste quesito.

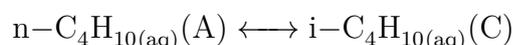
Assim, o REAJA superestima o volume do PFR, como este reator é o mais adequado em reações na fase gasosa e possui um maior descontrolado na temperatura, ao ser simulado no ASPEN Plus[®], praticamente todo o reagente limitante foi consumido, enquanto que para o CSTR, indicado para reações na fase líquida, a conversão foi muito baixa. No caso do reator batelada, é possível colocar um ponto de parada na conversão

deste reator ao ser simulado no ASPEN Plus[®], o que contribuiu para alcançar os mesmos resultados que o REAJA.

Outro ponto de diferença com o ASPEN Plus[®] é que no REAJA a entalpia e capacidades caloríficas permanecem constantes durante toda a reação.

3.2.2.2 Simulação da isomerização do n-butano

O caso de estudo 6 é uma reação reversível, exotérmica na fase líquida de isomerização do n-butano (A) para i-butano (C) a 330 K. O i-pentano também entra no reator, porém este é considerado um inerte.



Os resultados da simulação no REAJA foram comparados com os resultados do método Runge-Kutta/Excel (RK) resultando na Tabela 3.19.

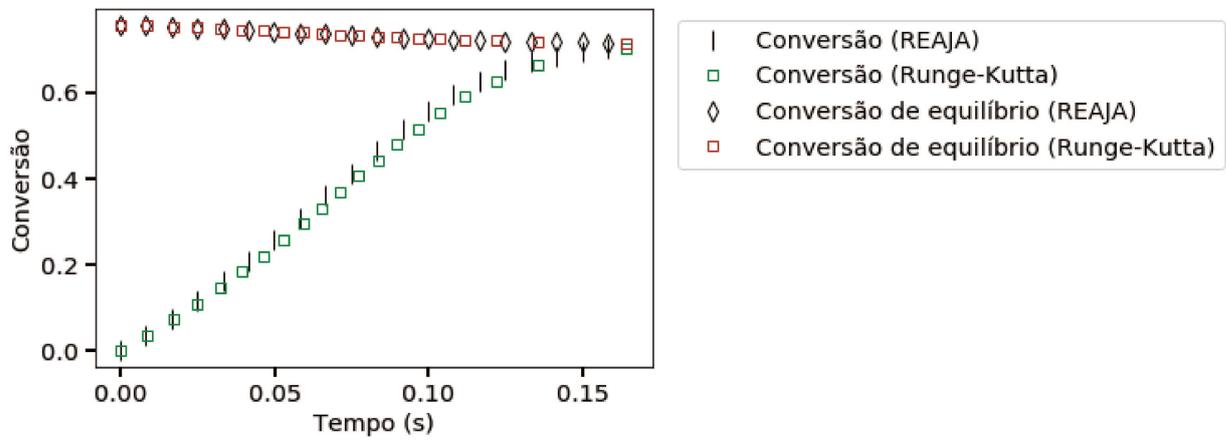
Tabela 3.19 – Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação da isomerização do n-butano

Parâmetros	PFR (%)	Batelada (%)	CSTR (%)
Concentração A	0,300	0,024	0,000
Concentração C	-0,267	-0,026	0,000
Volume	0,064	-	-0,020
Tempo/Tempo espacial	0,018	-0,208	0,001
Conversão	-0,267	-0,267	0,000
Conversão de equilíbrio	0,009	0,009	0,000
Temperatura	-0,014	-0,014	0,000

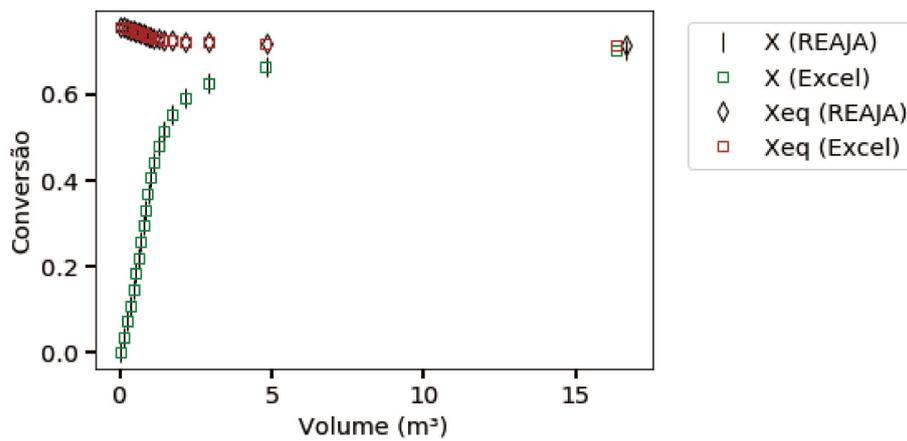
Observa-se que os erros foram muito baixos (menores que 0,3%) e dentre estes, os maiores erros foram referentes aos reatores batelada e PFR, possivelmente, pela diferença que cada método numérico possui para convergência dos valores, enquanto que a planilha do reator CSTR é a resolução de várias equações não-lineares.

A equiparação entre os resultados obtidos pelas planilhas de Excel e pela simulação podem ser visualizadas nas Figuras 3.30 e 3.31.

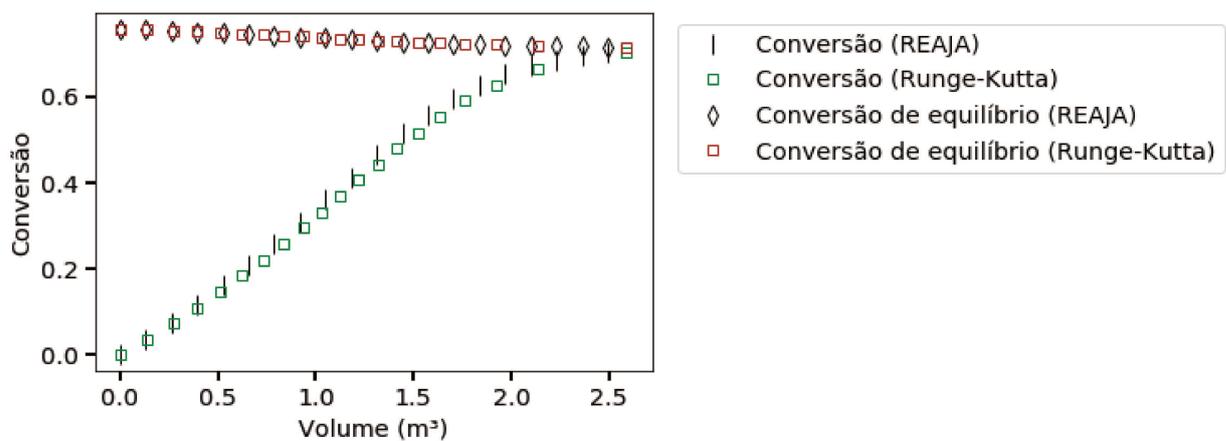
Figura 3.30 – Perfil da conversão do n-butano em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada

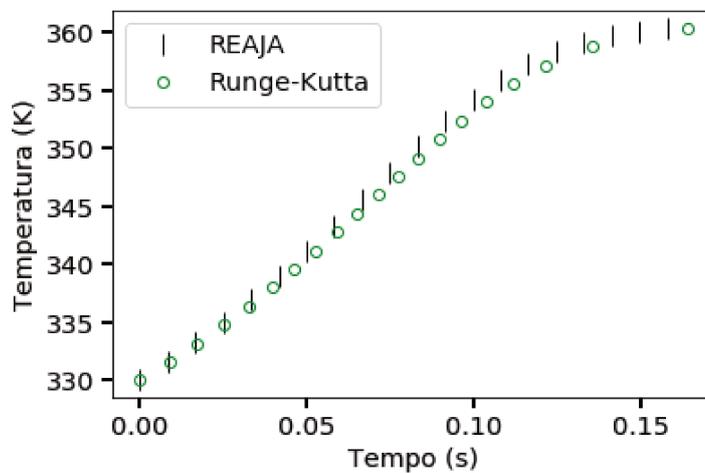


(b) CSTR

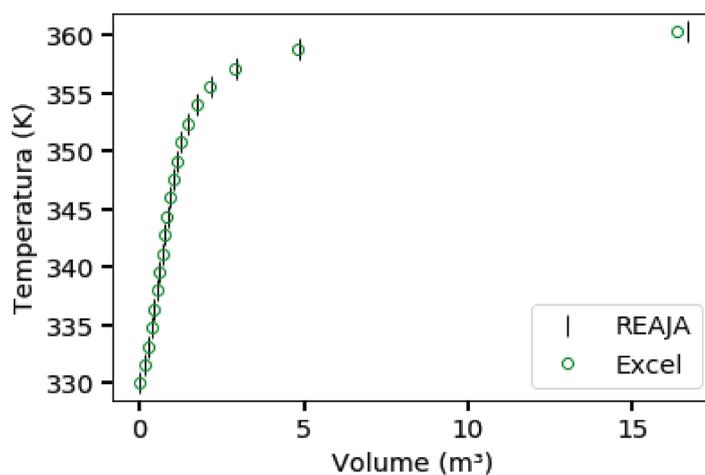


(c) PFR

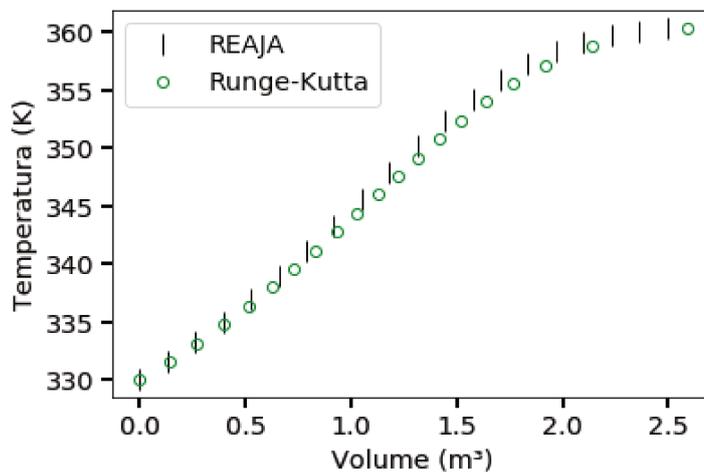
Figura 3.31 – Perfil da temperatura na reação de isomerização do n-butano em função do tempo/volume para três tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) Batelada



(b) CSTR



(c) PFR

Esta simulação também foi feita no ASPEN Plus[®] utilizando o método Ideal para todos os reatores e os valores obtidos encontram-se na Tabela 3.20 (todos os reatores convergiram para o mesmo resultado em ambos simuladores). Os erros relativos obtidos foram muito altos e a reação nem chegou a alcançar os 70% de conversão do n-butano, sendo o valor máximo da conversão de 38% no ASPEN.

Tabela 3.20 – Comparação entre temperatura e conversão da isomerização do n-butano obtidos pelo REAJA e ASPEN Plus[®]

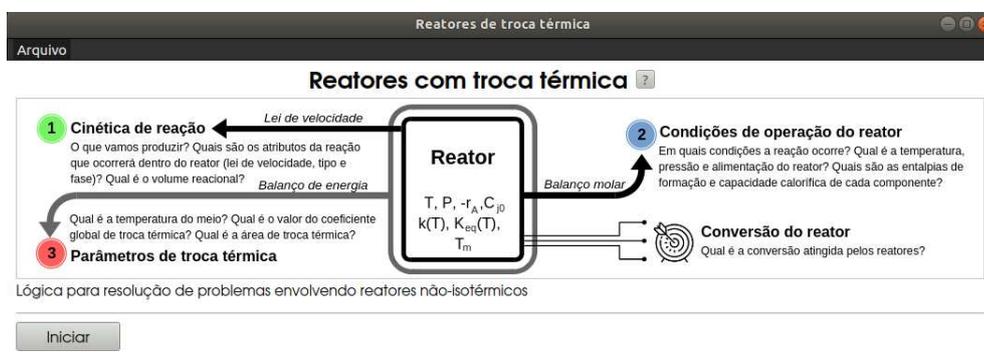
Temperatura no REAJA	Temperatura no ASPEN	ER (%)	Conversão no REAJA	Conversão no ASPEN	ER (%)
87,25 °C	138,28 °C	36,9	0,7	0,38	-84,21

Estes erros relativos altos se devem principalmente ao fato de que o ASPEN Plus[®] considerou a mudança de fase na reação, os quais os componentes se tornaram líquidos na saída do reator, enquanto que no REAJA esta mudança não é considerada, sendo um ponto limitante na simulação.

3.2.3 Etapas do módulo de troca térmica

Inicialmente, ao clicar na opção 'Troca térmica' da Figura 3.1, abre-se a tela inicial deste módulo (Figura 3.32), a qual possui uma imagem mostrando o passo-a-passo para guiar o usuário quando for projetar o reator, seguido do botão 'Iniciar' que principia a simulação.

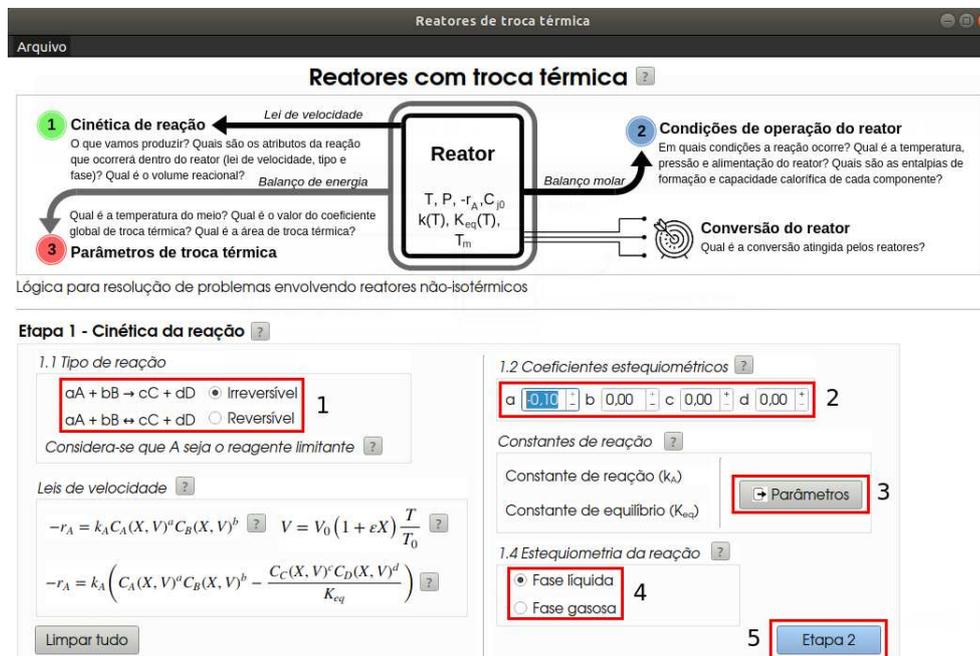
Figura 3.32 – Tela inicial de reator com troca térmica com reação única



Na etapa 1 (Figura 3.33), é visualizada a lei de velocidade para cada tipo de reação. O preenchimento desta tela é igual ao feito na primeira etapa do módulo adiabático, com exceção de que não há o campo de entrada da conversão. É nesta tela

que é possível realizar a inserção das entradas para se determinar as duas constantes de reação, igual a forma como é feita no módulo adiabático.

Figura 3.33 – Etapa 1 do reator com troca térmica



Na etapa 2 (Figuras 3.34 e 3.35), a forma de preenchimento e o cálculo da concentração inicial são iguais ao feito no módulo adiabático com a adição do campo de entrada 'Volume final' (etapa 2 da Figura 3.34).

Figura 3.34 – Etapa 2 do reator com troca térmica

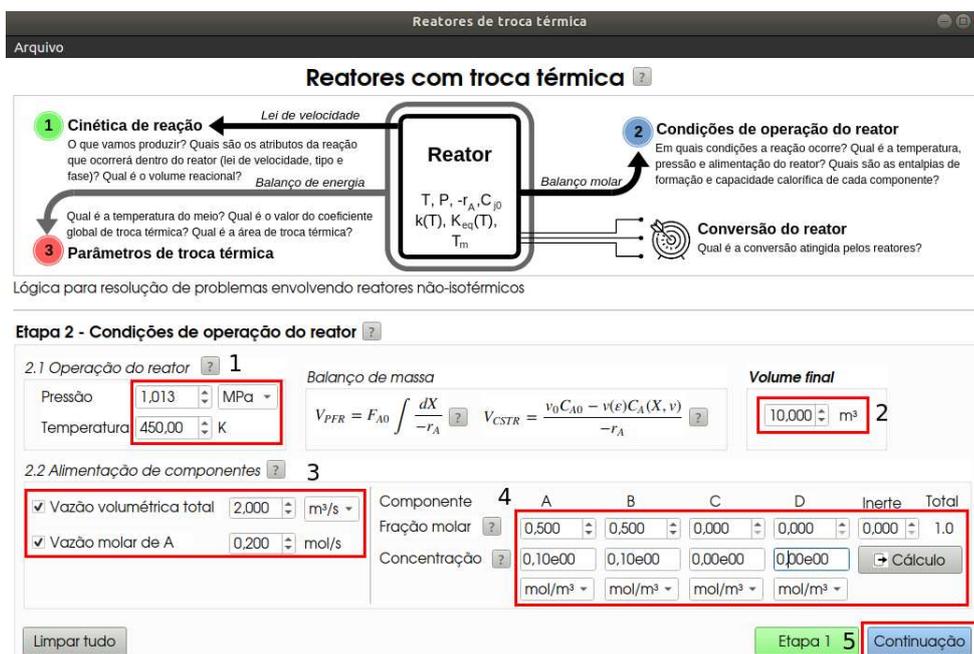


Figura 3.35 – Continuação da etapa 2 do reator com troca térmica

Reatores com troca térmica

1 Cinética de reação (Lei de velocidade, Balanço de energia)
2 Condições de operação do reator (Balanço molar)
3 Parâmetros de troca térmica (Conversão do reator)

Reator
 $T, P, -r_A, C_{j0}$
 $k(T), K_{eq}(T), T_m$

Etapa 2 - Condições de operação do reator

2.3 Características térmicas dos componentes

Componente	1	A	B	C	D	Inerte	Total	Temperatura de ref. da entalpia:
Capacidade calorífica (J/mol.K)	15,000	15,000	30,000	0,000	0,000	0,000	6,000	273,00 K
Entalpia de formação (kJ/mol)	20,000	15,000	41,000	0,000				

Balanço de energia

$$T = \frac{-X\Delta H_{R0}^0 + \Delta C_p(T - T_{ref,H}) + (C_{P0}T_0) + \left(\frac{F_m C_{Pm}}{F_{A0}} T_{m0} (1 - \exp(\frac{UA}{F_m C_{Pm}}))\right)}{C_{P0} + \left(\frac{F_m C_{Pm}}{F_{A0}} (1 - \exp(\frac{UA}{F_m C_{Pm}}))\right)}$$

Na terceira e última etapa (Figura 3.36), o usuário deve preencher os parâmetros que envolvem a troca térmica com o meio refrigerante/aquecimento do trocador de calor, os quais são: coeficiente global de troca térmica e área de troca térmica, temperatura e tipo de escoamento do meio. Caso o tipo de escoamento não esteja definido, não será pedido o fluxo molar e a capacidade calorífica do meio.

Figura 3.36 – Etapa 3 do reator com troca térmica

Reatores com troca térmica

1 Cinética de reação (Lei de velocidade, Balanço de energia)
2 Condições de operação do reator (Balanço molar)
3 Parâmetros de troca térmica (Conversão do reator)

Reator
 $T, P, -r_A, C_{j0}$
 $k(T), K_{eq}(T), T_m$

Etapa 3 - Parâmetros de troca térmica

3.1 Parâmetros de troca térmica

Coeficiente global de troca térmica (U): 10,00e00 W/m².K
 Área de troca térmica (A): 10,00e00 m²

Balanço de energia do meio de troca térmica

$$T_m = T - (T - T_{m0}) \times \exp\left(\frac{-UA V_0}{C_{Pm} F_m}\right)$$

$$\frac{dT_m}{dV} = \frac{UA(T - T_m)}{F_m C_{Pm}} \quad \frac{dT_m}{dV} = \frac{UA(T_m - T)}{F_m C_{Pm}}$$

3.2 Tipo de escoamento do meio de troca térmica

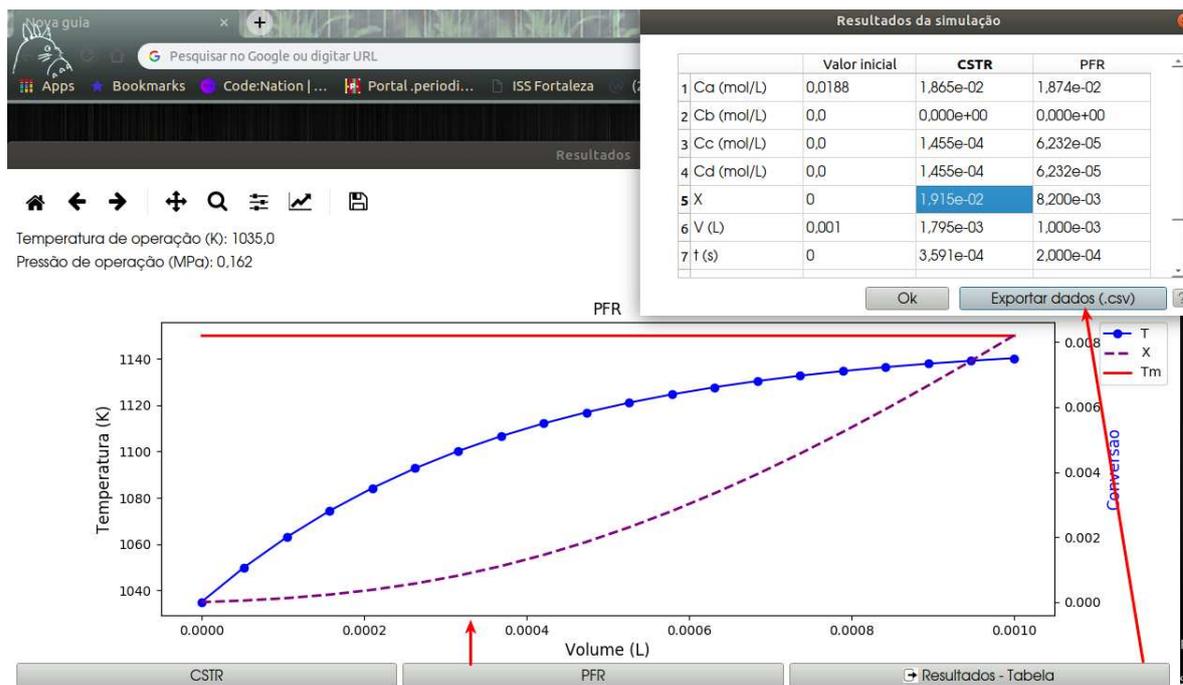
Temperatura constante
 Escoamento co-corrente
 Escoamento contra-corrente
 Não definido

3.3 Parâmetros do meio de troca térmica

Temperatura (T_m): 450,00 K
 Fluxo molar do meio (F_m): 50,00e00 mol/s
 Capacidade calorífica (C_{Pm}): 1,00 J/mol.K

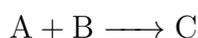
Ao final da inserção das entradas, caso estas estejam corretas, outra interface é aberta ao clicar no botão 'Gráficos' (etapa 5 da Figura 3.36), de modo que sejam visualizados os gráficos e resultados finais (Figura 3.37) obtidos. Caso contrário, é mostrado um relatório de erros.

Figura 3.37 – Interface do gráfico e tabela com resultados finais dos reatores com troca térmica



3.2.3.1 Simulação da reação irreversível endotérmica

O caso de estudo 3 é uma reação irreversível e endotérmica na fase líquida de uma reação elementar a 450 K com entrada equimolar dos reagentes.



Os resultados obtidos do REAJA foram comparados com os resultados do método Runge-Kutta/Excel (RK) através do cálculo do erro relativo (Tabela 3.21).

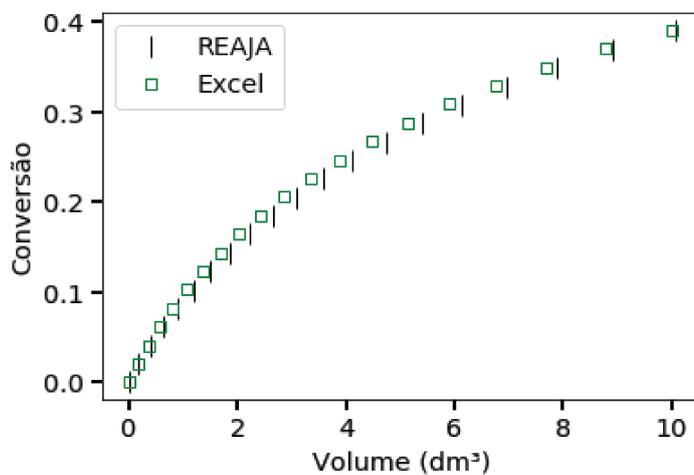
Tabela 3.21 – Erros relativos máximos entre entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação do caso 3 do módulo com troca térmica

Parâmetros	PFR (%)	CSTR (%)
Concentração A	0,003	-0,002
Concentração B	0,003	-0,002
Concentração C	0,009	0,003
Volume	0,000	-0,111
Conversão	0,009	0,003
Temperatura	0,003	0,009
Temperatura do meio refrigerante	0,002	-0,001

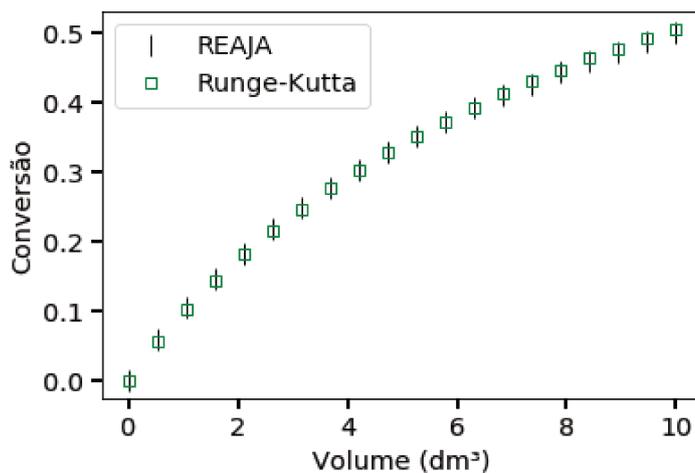
Pela Tabela 3.21, observa-se que os erros foram muito baixos (menores que 0,2%), dentre os quais, a maioria são referentes ao reator PFR, possivelmente, pela diferença que cada método numérico possui para convergência dos valores, enquanto que a planilha do reator CSTR é a resolução de um sistema de equações não-lineares.

As Figuras 3.38 e 3.39 mostram a comparação entre os resultados do método Runge-Kutta/Excel com os valores obtidos pelo REAJA.

Figura 3.38 – Perfil da conversão do reagente A do caso de estudo 3 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA

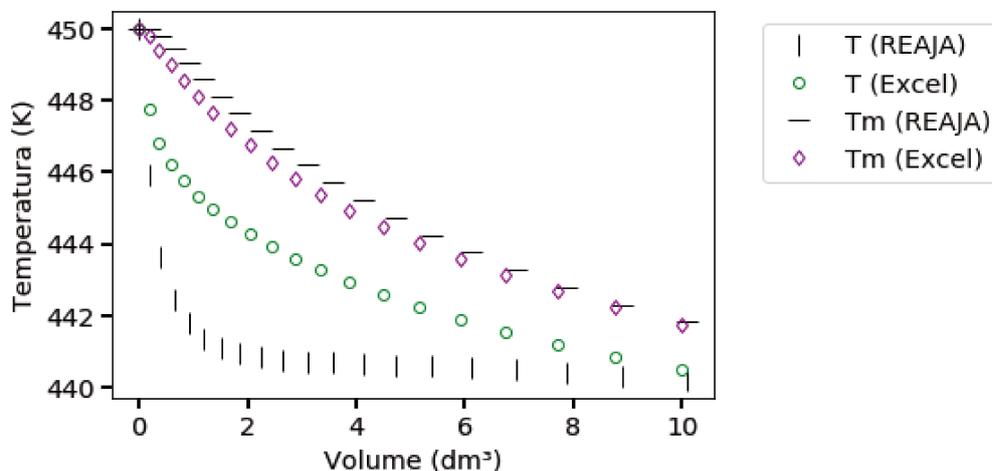


(a) CSTR

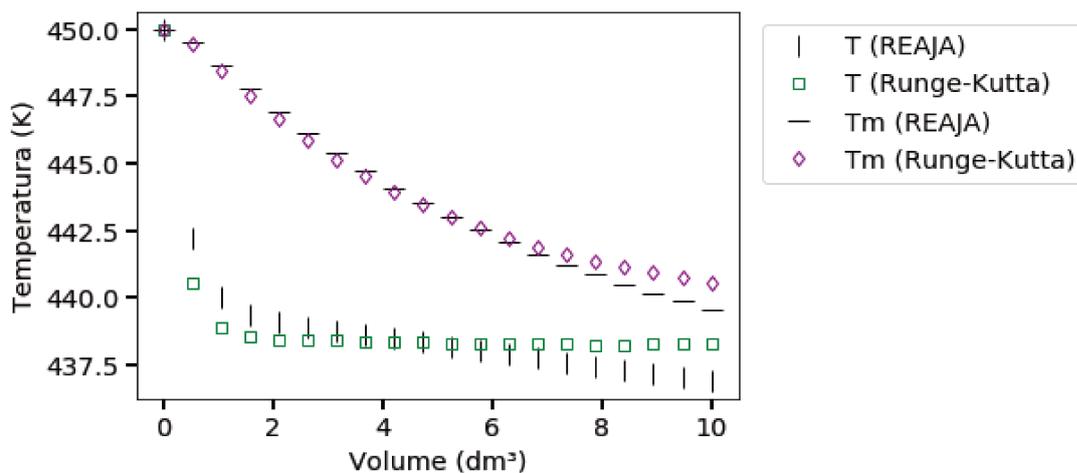


(b) PFR

Figura 3.39 – Perfil da temperatura da reação (T) e do meio de troca térmica (T_m) para o caso de estudo 3 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) CSTR



(b) PFR

Este caso de estudo e o próximo (subseção 3.2.3.2) não foram simulados no ASPEN, porque é preciso que todos os componentes da reação sejam especificados neste simulador, o que para fins didáticos configura uma vantagem ao REAJA.

3.2.3.2 Simulação da reação reversível exotérmica

O caso de estudo 5 é uma reação reversível e exotérmica na fase líquida de uma reação elementar a 450 K com entrada equimolar dos reagentes.



Os resultados obtidos pelo REAJA foram comparados com os resultados do método Runge-Kutta/Excel (RK) através do cálculo do erro relativo como mostrado na Tabela 3.22.

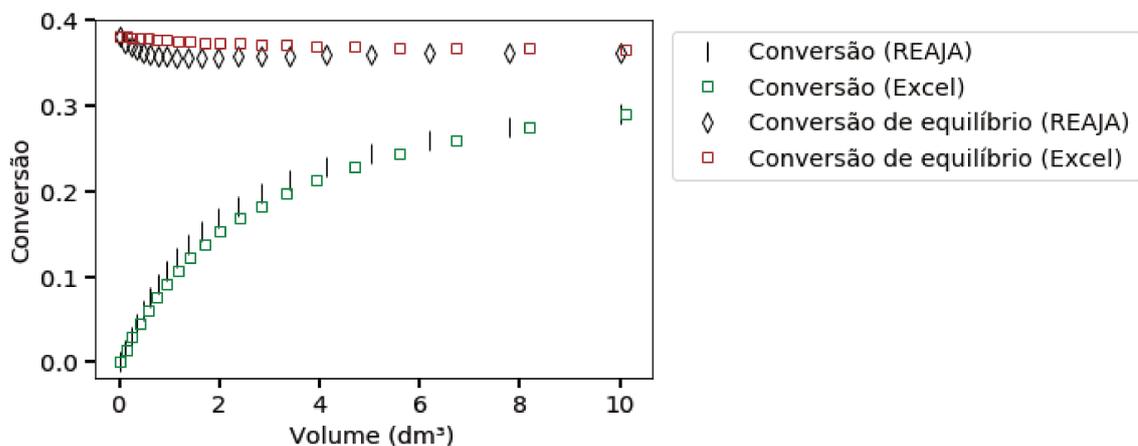
Tabela 3.22 – Erros relativos máximos entre RK/Excel e o REAJA de cada variável calculada na simulação do caso 5 do módulo com troca térmica

Parâmetros	PFR (%)	CSTR (%)
Concentração A	-0,003	0,000
Concentração B	-0,003	0,000
Concentração C	0,009	0,000
Volume	0,000	0,194
Conversão de equilíbrio	0,015	0,049
Conversão	0,009	0,000
Temperatura	0,006	-0,005
Temperatura do meio refrigerante	-0,009	0,001

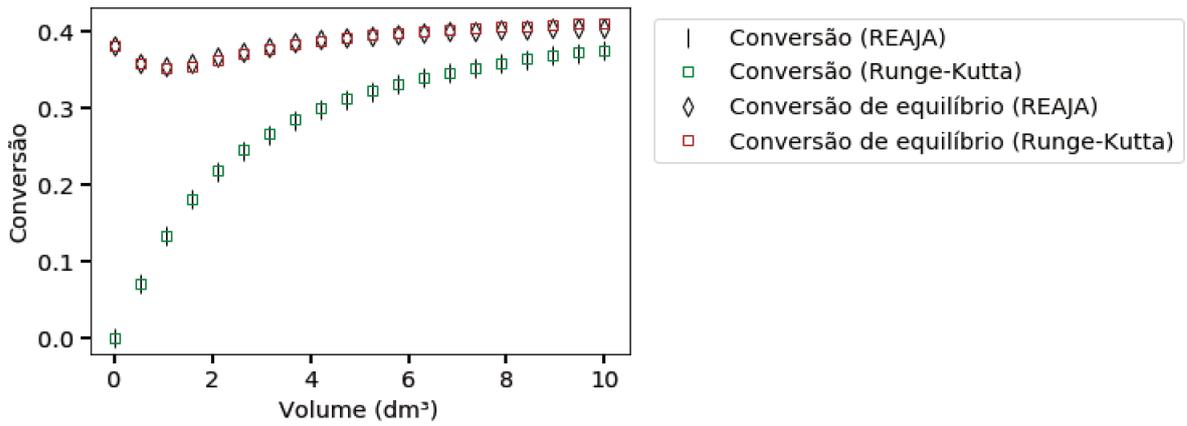
Observa-se que os erros foram muito baixos (menores que 0,2%) e a maioria os maiores erros são referentes ao reator PFR, possivelmente, pela diferença que cada método numérico possui para convergência dos valores, enquanto que a planilha do reator CSTR é a resolução de um sistema de equações não-lineares.

As Figuras 3.40 e 3.41 mostram a comparação dos resultados entre o método Runge-Kutta/Excel e os valores obtidos pela simulação/REAJA.

Figura 3.40 – Perfil da conversão do reagente A do caso de estudo 5 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA

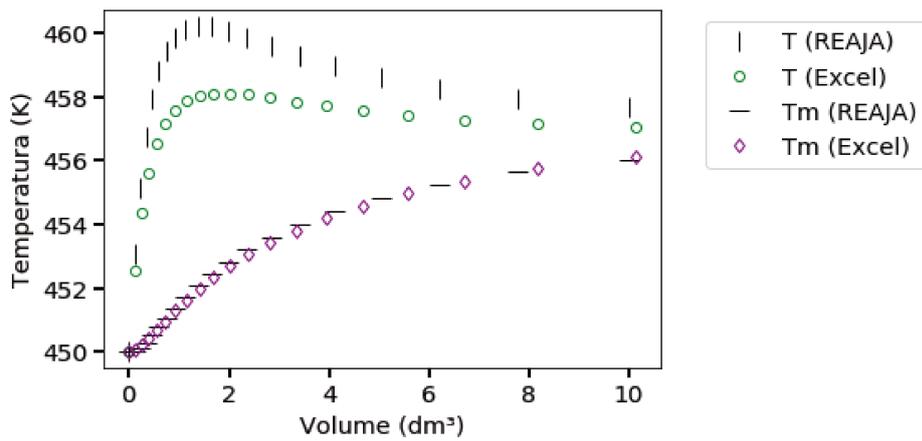


(a) CSTR

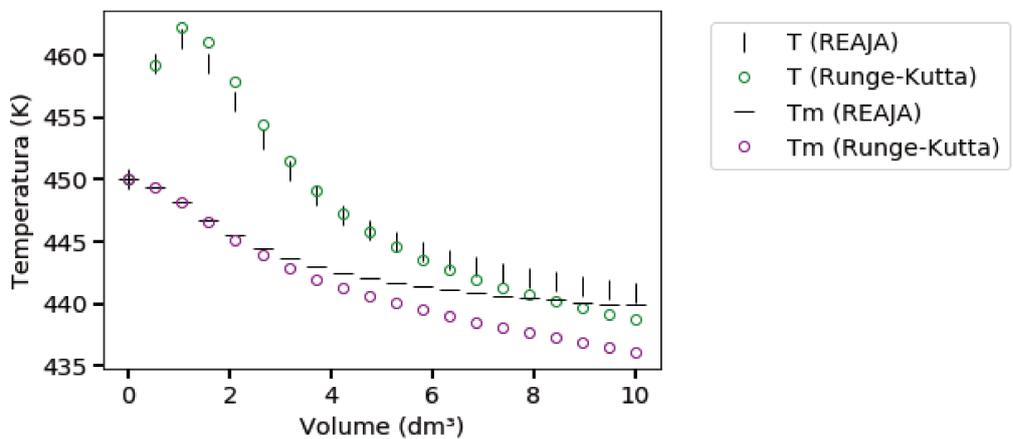


(b) PFR

Figura 3.41 – Perfil da temperatura da reação (T) e do meio de troca térmica (T_m) para o caso de estudo 5 em função do volume para dois tipos de reatores - comparação entre os resultados gerados do método Runge-Kutta/Excel e REAJA



(a) CSTR



(b) PFR

3.2.3.3 Simulação do craqueamento da acetona

Os casos de estudo 8 e 9 se referem a reação irreversível do craqueamento da acetona (A) em ceteno (C) e metano (D) na fase vapor a 1035 K e 162 kPa.



Estes casos foram simulados no REAJA e no ASPEN Plus[®], porém neste último, somente o reator PFR foi simulado, pois não tem a funcionalidade de simular o CSTR com troca térmica, sendo um diferencial para o REAJA.

Os resultados obtidos no REAJA e no ASPEN estão listados na Tabela 3.23. Nota-se que os erros relativos obtidos foram altos, em torno de 10%, e além disso, em ambos os casos para o ASPEN Plus[®], a conversão foi praticamente 0, enquanto que para o REAJA, atingiu 33% para o caso 7, e 24% para o caso 8.

Em ambos os casos para o ASPEN, a temperatura do reator se igualou com a temperatura do meio de aquecimento, enquanto que no REAJA, não ocorreu o mesmo, sendo necessário que houvesse um aumento no volume do reator PFR para que ocorresse este evento.

Tabela 3.23 – Comparação das temperaturas do craqueamento da acetona entre os simuladores REAJA e ASPEN Plus[®]

Caso de estudo	Local da temperatura	Temperatura no REAJA	Temperatura no ASPEN	ER (%)
Caso 7	PFR	787,85 °C	876,85 °C	10,15
	Meio de aquecimento (temperatura constante em 876,85 °C)	876,85 °C	876,85 °C	0,000
Caso 8	PFR	712,65 °C	802,47 °C	11,2
	Meio de aquecimento (temperatura variante com valor inicial de 976,85 °C)	723,65 °C	805,732 °C	10,2

O volume do reator para ambos os casos foi de 1 L, isto explica a baixa conversão e igualdade entre as temperaturas do reator e do meio, já que era um reator pequeno. Contudo, para o REAJA, muitas considerações limitaram o alcance deste resultado, tanto a entalpia como a capacidade de calorífica não variam com a temperatura, possuindo valores fixos, e pela reação seguir a lei da potência, temperaturas altas aumentam a velocidade

de reação. Nota-se que os menores valores alcançados de temperatura foram no REAJA, logo a velocidade de reação é menor que no ASPEN Plus®.

3.2.4 Dificuldade encontradas no desenvolvimento do software

Para a construção desses módulos e conseqüentemente da interface gráfica, diversos casos de estudo tiveram que ser pesquisados para que se inferisse parâmetros fixos de entrada para todos reatores. Porém, houveram dificuldades para se encontrar casos de estudo para o reator batelada e CSTR nos módulos térmicos, sendo a maioria dos casos direcionados ao reator PFR.

A solução encontrada foi adaptar os casos de estudo do reator PFR para os outros reatores e comparar os resultados das simulações do REAJA com o método Runge-Kutta/Excel.

Outra dificuldade foi generalizar a modelagem matemática para todos os casos de estudo referentes a cada módulo do simulador, pois foi preciso:

- Criar uma função no código que implementasse diversos tipos de lei de velocidade da potência que poderiam ser utilizados por qualquer um dos reatores;
- Elaborar uma lógica diferenciada de resolução dos reatores com troca térmica. Para isto, teve-se que verificar novamente todas as entradas, ao contrário do que aconteceu no módulo de reatores adiabáticos, o qual somente se adicionaram campos as entradas do módulo de reatores isotérmicos.

Além disso, foi necessário validar os campos das interfaces com funcionalidades que impedissem erros vindos dos usuário:

- Determinar valores máximos e mínimos;
- Validar entradas numéricas, caso o usuário digitasse alguma letra;
- Validar se a linguagem do computador do usuário era português ou não, porque dependendo da linguagem, os campos numéricos possuíam vírgulas, no caso de ser em português, ou pontos para a língua inglesa;

- Fechar e abrir campos, dependendo das escolhas que a interface oferecia, por exemplo, se a reação é irreversível, os campos de entrada para constante de equilíbrio fecham;
- Utilizar mensagens de alerta e erro ao abrir outras interfaces, pois estas tem relação com o que foi inserido na tela principal;
- Mostrar um relatório de erros ao final do preenchimento das entradas dos módulos, pois se observou que poderiam dar muitas mensagens de erro.

Também foi necessário padronizar todas as interfaces (em português e em inglês) dos módulos para facilitar a compreensão do usuário através do tamanho, cor, fonte e localização de interfaces, sub-telas e botões. Para isto foi pedido ajuda a um designer de interface, Cícero Giovany, indicado pelo co-orientador deste trabalho, que orientou na uniformização das interfaces, sendo necessário normalizar:

- Tamanho e divisão das interfaces, por exemplo, as interfaces dos módulos foram divididas ao meio;
- Cor e formato padrão de divisórias de interfaces;
- Cor de fundo das telas, no caso, brancas;
- Tamanho e formato do conteúdo das imagens das telas;
- Criação de ícones que representassem funções nas telas (Figura 3.42);
- Cor e formato padrão dos botões que abrem outras telas, neste caso, foi inserido ícones;
- Cor e formato padrão dos botões informativos, as *tooltips*;
- Cor e formato padrão dos botões que limpam os campos de entrada e que mudam a sub-tela de acordo com a etapa de preenchimento;
- Fonte, tipo de destaque (negrito e itálico) e tamanho de letras, dependendo da sua hierarquia na interface (no título, sub-título, imagem, campos de entrada, botões e gráficos);
- Além de todas essas ferramentas terem um posicionamento determinado também.

Figura 3.42 – Ícones criados para facilitar a compreensão de funções nas interfaces gráficas



(a) Ícone de gráficos da tela de apresentação



(b) ícone localizado em botões que abrem outras telas

Esses detalhes fizeram com que a criação das novas interfaces e a validação destas tomassem um tempo maior que o da implementação da modelagem matemática. Seria necessário ter uma equipe de engenharia de software para aperfeiçoar esta etapa, pois a interface gráfica irá ser a ferramenta de estudo do graduando, e é preciso que a experiência do usuário seja satisfatório neste quesito que vai muito além da usabilidade do simulador.

Também vale ressaltar a importância do Processo Ágil de software utilizado, pois facilitou a construção deste aplicativo, já que ao longo da codificação, funcionalidades eram criadas, retiradas e melhoradas, e era preciso que existisse uma base teórica para que estes processos ficassem lógicos e organizados.

3.3 Usabilidade do simulador REAJA

3.3.1 Semana de Engenharia Química 2018

Este simulador foi aplicado no minicurso de Elaboração de softwares para pesquisa na 21^a edição da Semana de Engenharia Química da UNICAMP e se obteve resultados preliminares acerca da usabilidade do simulador REAJA para o módulo de reatores isotérmicos com reação única.

O minicurso teve um total de 16 participantes provindos da Universidade Estadual de Campinas, Pontifícia Universidade Católica (Campinas) e Instituto Federal do Norte de Minas Gerais que possuíam conhecimento prévio do curso de reatores (75%), grupo 1, e os que não tinham tido este curso (25%), grupo 2 (Tabela 2.11).

Os resultados obtidos para usabilidade foram bons para ambos os grupos, pois a maioria achou fácil de aprender a usar o simulador (Figura 3.43) e concordaram que

não era preciso haver um conhecimento prévio para conseguir manejar o software (Figura 3.44), apesar da maioria nunca ter utilizado um simulador de reatores químicos (58% para o grupo 1 e 75% para o grupo 2), sendo o minicurso a primeira experiência (Figura 3.45).

Figura 3.43 – Resultado quanto a aprender a usar o simulador

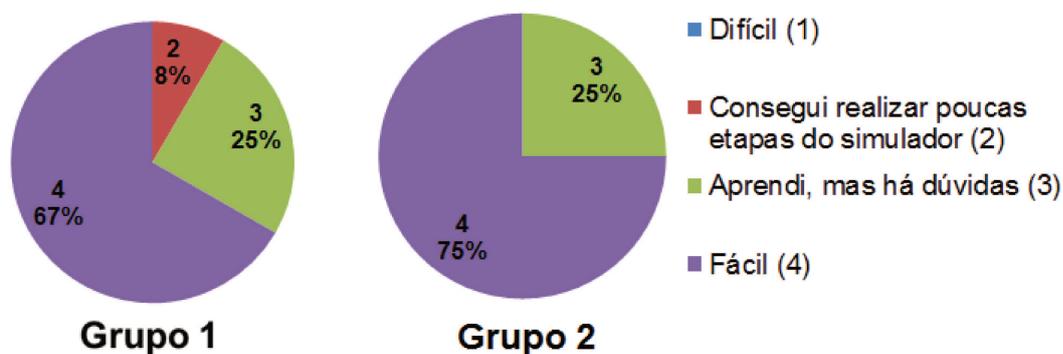


Figura 3.44 – Resultado quanto a pessoas que não possuem conhecimento prévio da disciplina de reatores conseguir utilizar o software

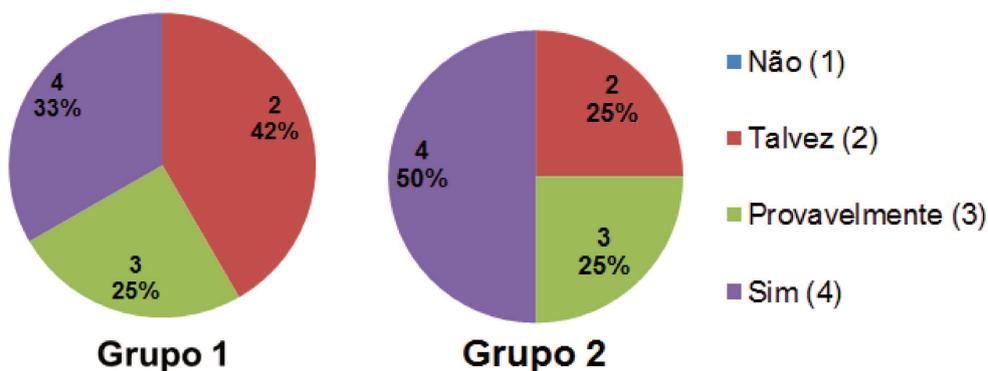
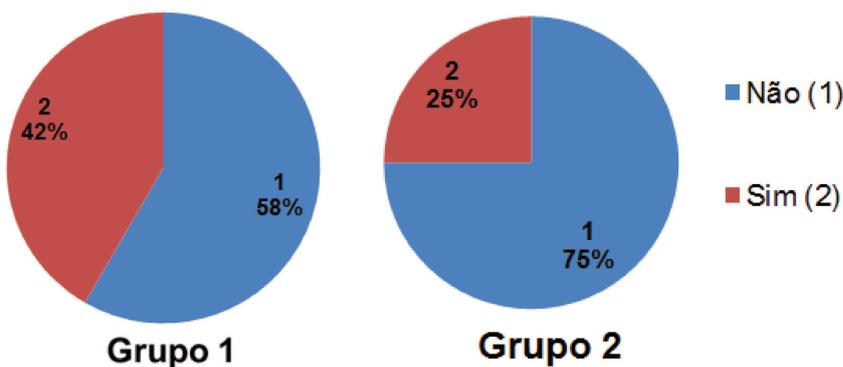


Figura 3.45 – Resultado quanto a terem utilizado previamente outros simuladores de reatores químicos



Deste modo, estes resultados corroboram com a primeira hipótese sobre a usabilidade do REAJA, a qual o simulador seria uma ferramenta fácil de aprender e manusear.

Quanto a interface gráfica, os alunos acharam que as informações contidas nas telas estavam organizadas e objetivas, pois era de fácil compreensão ao que era solicitado na sequência lógica da atividade/tela (Figuras 3.46, 3.47 e 3.48).

Figura 3.46 – Resultado quanto ao que era solicitado nas telas do simulador

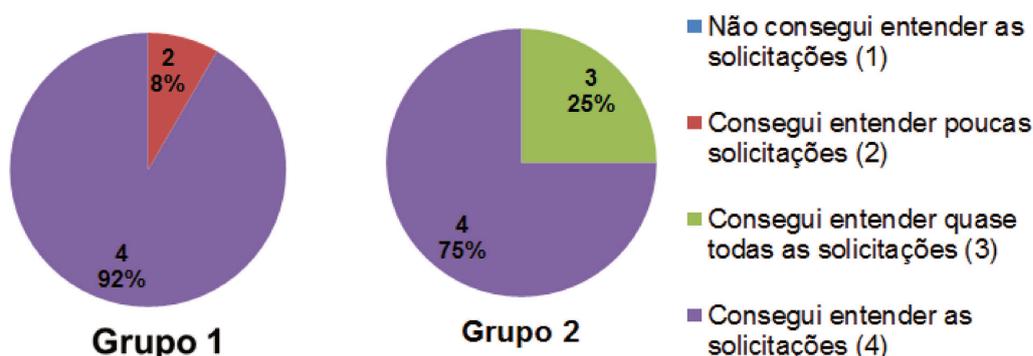


Figura 3.47 – Resultado quanto a realização das atividades

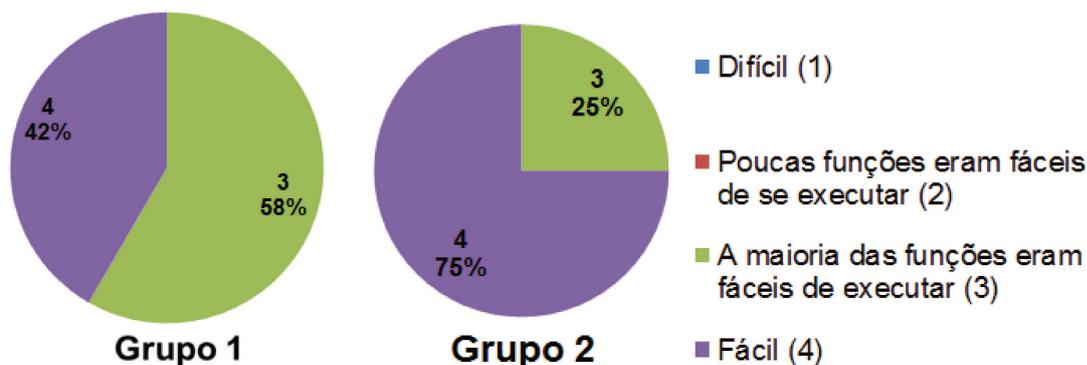
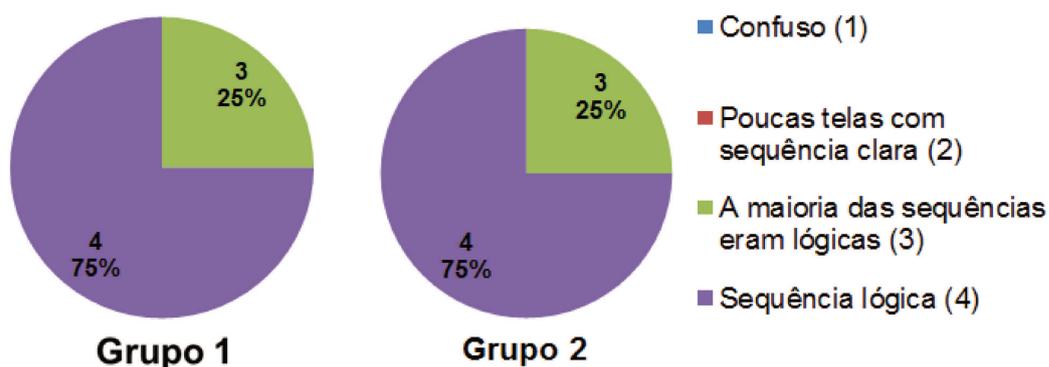


Figura 3.48 – Resultado quanto ao sequenciamento das telas



Para ambos os grupos, quanto a facilidade de aprender o conteúdo de reatores com o auxílio do software, a maioria o utilizaria nos estudos (Figura 3.49) e concordaram que facilitaria a compreensão dos conteúdos (Figura 3.50), porém somente o simulador não seria viável, tendo ainda a necessidade da disciplina, pois não ensina a lógica dos cálculos para obter os resultados simulados (Figura 3.51).

Figura 3.49 – Resultado utilização do REAJA em estudos ou disciplinas de reatores químicos

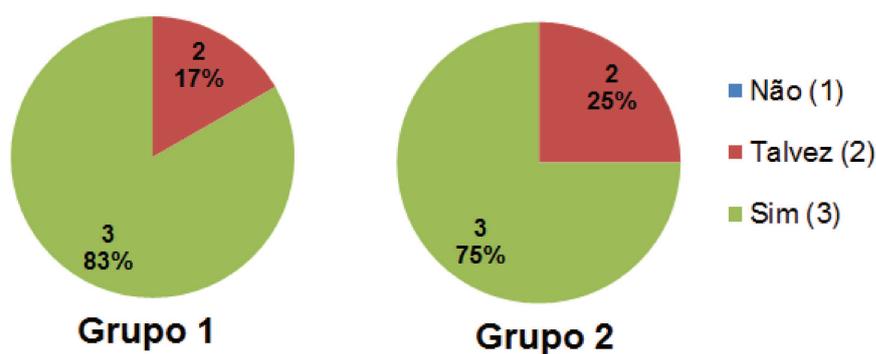


Figura 3.50 – Resultado quanto ao software facilitar o entendimento da disciplina de reatores químicos

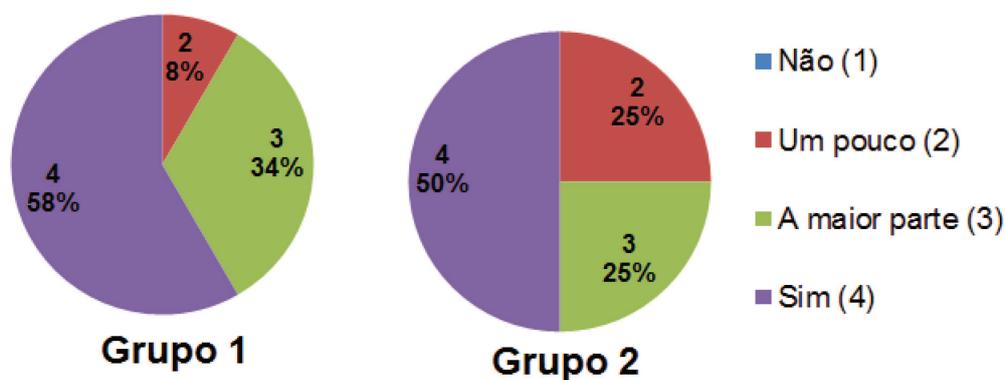
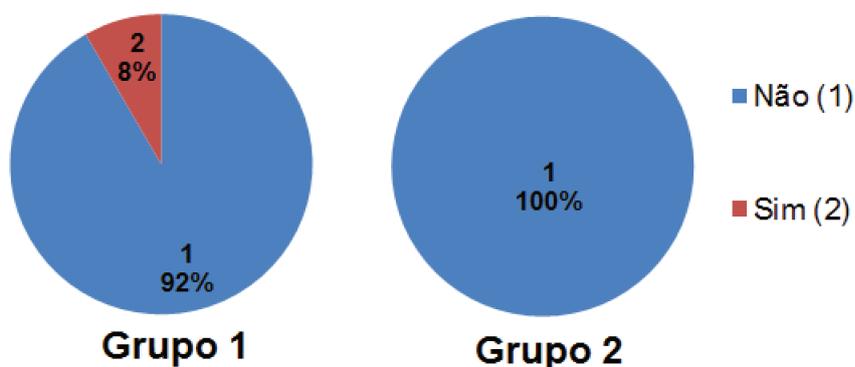


Figura 3.51 – Resultado sobre a necessidade do REAJA como única ferramenta no aprendizado dos alunos



Ao final do formulário foi solicitado sugestões para melhorarias do software, as vantagens com relação a outros simuladores e os pontos negativos do REAJA.

Ambos grupos comentaram três melhorias: padronização dos campos numéricos, manutenção das informações digitados nas telas secundárias (nas interfaces de cálculo de concentração, constante de equilíbrio e de reação) e emissão de uma mensagem de erro para casos em que o software poderá travar. Esta última, porém depende da configuração da máquina em que o software está sendo utilizado, não sendo possível atendê-la.

Já as pessoas que já tinham utilizado outros simuladores, que se restringiram ao ASPEN Plus[®] e o COCO simulator, comentaram que o simulador era mais prático e simples de se utilizar.

Enquanto que os pontos negativos levantados foram que o software era lento nos computadores (Figura 3.52), pois este travou e parou de funcionar ao tentar abrir a interface com os gráficos ou a tela dos campos de entrada se fechava ao abrir esta interface, e houve aparecimento de vírgula e ponto nos campos numéricos, devido a alguma validação incompleta dos campos de entrada pela autora, o que pode ter causada a sensação de frustração (Figura 3.53) e dificuldade na utilização do software (Figura 3.43).

Figura 3.52 – Resultado quanto a capacidade de processar os dados no simulador

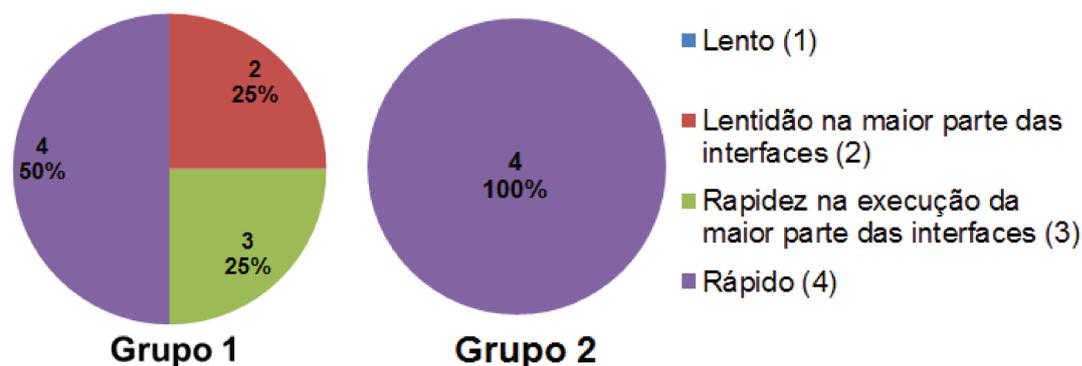
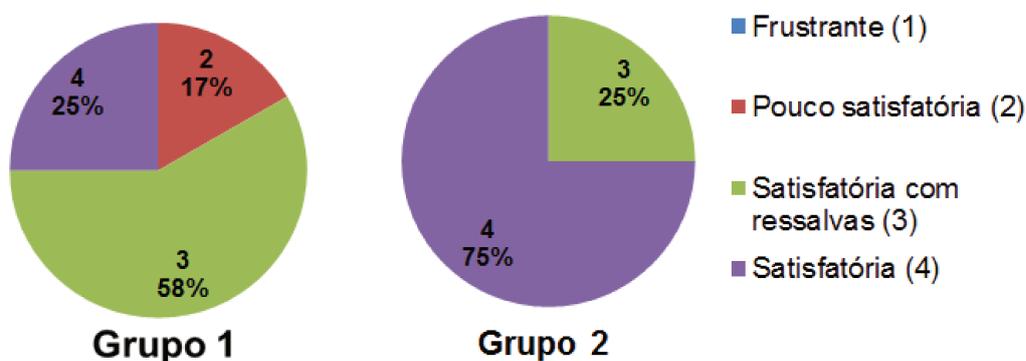


Figura 3.53 – Resultado quanto a experiência do usuário usando o simulador



Deste modo, as sugestões foram analisadas e os seguintes erros foram corrigidos: os campos numéricos foram padronizados e o número de iterações da simulação foi diminuída para 20 passos, para melhorar a capacidade de processamento nos computadores, de forma que o REAJA não travasse ou fechasse algumas das suas interfaces. A sugestão de manter as informações nos campos de entrada nas telas secundárias também foi atendida.

Para validar os erros corrigidos e a nova função implementada na interface, foi necessário que outro grupo de alunos a utilizasse, sendo, portanto, usada em sala de aula na disciplina eletiva EQ052 no segundo semestre de 2018 no curso de graduação em Engenharia Química da UNICAMP.

3.3.2 Disciplina eletiva Tópicos em Processos Químicos (EQ052)

Nesta disciplina, a maioria dos estudantes cursava a graduação no período integral (55,56%) e já tinha ultrapassado o período de tempo de término de graduação,

ou seja, estavam cursando acima do décimo semestre (55,56%), porque muitos estagiavam (88,89%) em multinacionais (Unilever, Elekeiroz, Itaú, General Motors, Raízen, Fundação Estudar e Galena). Por conta de estarem no final do curso, a maioria lembrava dessa matéria com dificuldade (55,6%).

Em geral, o resultado foi bom para o módulos de reatores isotérmicos. A facilidade de realizar tarefas do REAJA foi classificada pela maioria como fáceis (Figura 3.54) e a capacidade de processamento foi julgada como rápida (Figura 3.55), tendo a maioria (89%) dos alunos ficado satisfeito com seu uso (Figura 3.56).

Figura 3.54 – Resultado quanto a realização das atividades

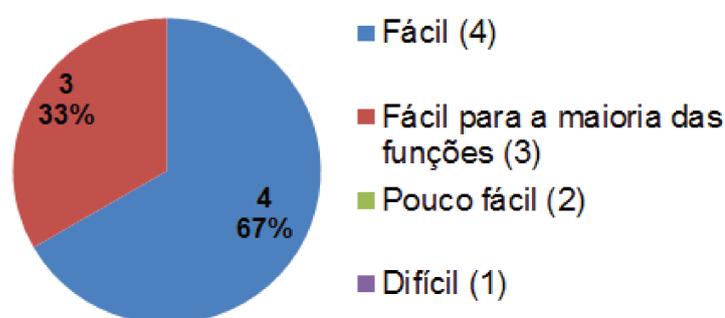


Figura 3.55 – Resultado quanto a capacidade de processar os dados no simulador

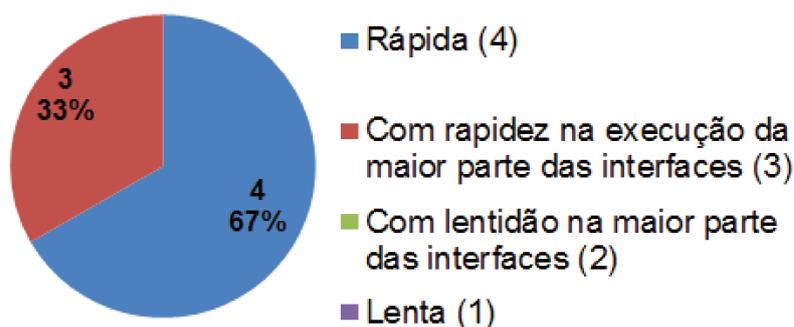
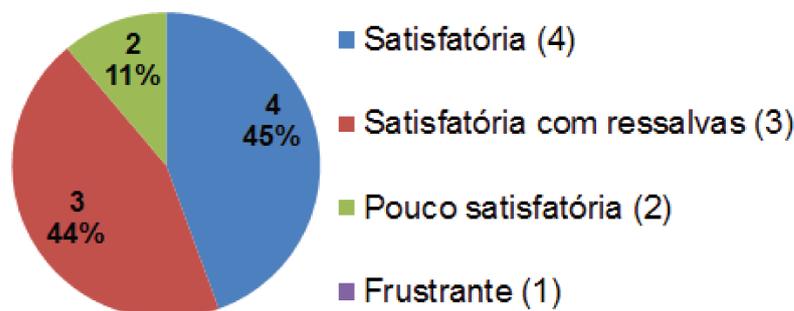


Figura 3.56 – Resultado sobre experiência do usuário com o REAJA



A arquitetura e a lógica da interface gráfica também agradaram a maioria dos alunos. Estes acreditam que as informações estavam organizadas, pois o sequenciamento das telas estava objetivo (Figura 3.57), facilitando a compreensão do que era solicitado pelos campos de entrada (Figura 3.58).

Figura 3.57 – Resultado quanto ao sequenciamento das telas

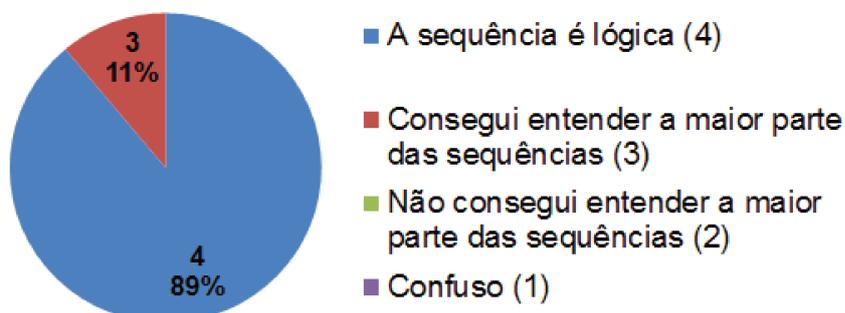
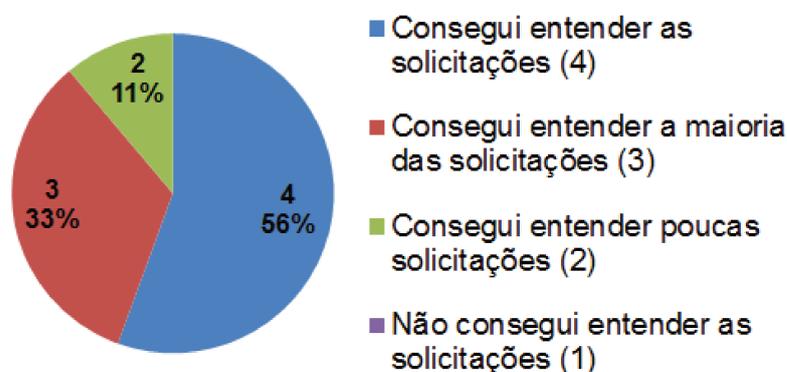


Figura 3.58 – Resultado quanto as informações em tela



Assim, a organização das interfaces pode ter contribuído para que todos achassem fácil aprender a utilizar o simulador (Figura 3.59) e para que maioria julgasse que

peçoas que não detém conhecimentos prévios de reatores químicos também pudessem manusear o simulador (Figura 3.60). Vale ressaltar que, os alunos estavam familiarizados com este tipo de tecnologia, pois já possuíam experiência com o ASPEN Plus®.

Figura 3.59 – Resultado quanto a aprender a usar o simulador

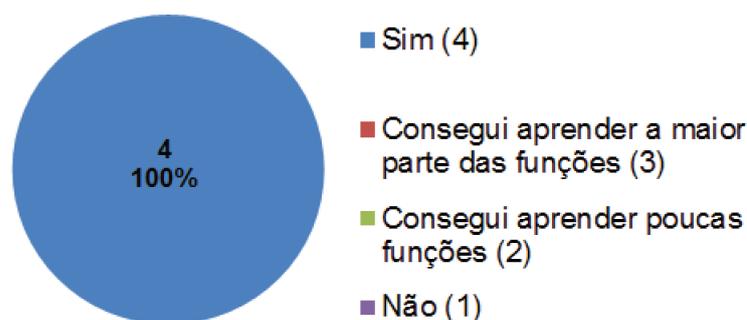
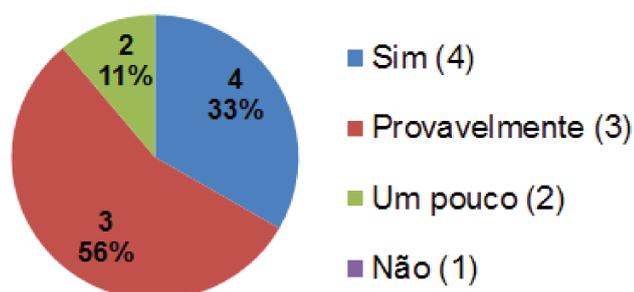


Figura 3.60 – Resultado quanto a pessoas que não possuem conhecimento prévio da disciplina de reatores conseguir utilizar o software



Os estudantes também opinaram que o REAJA facilitou o entendimento do conteúdo de cinética e reatores (Figura 3.61). Assim, neste quesito, observou-se que a maioria dos participantes da SEQ e da disciplina eletiva usariam o REAJA para estudar este conteúdo (Figura 3.62), o que corrobora em parte a segunda hipótese levantada sobre a usabilidade do REAJA (se o simulador facilitaria o entendimento dos conceitos de cinética e reatores químicos). Muitos alunos comentaram que apesar de ajudar no entendimento da matéria, somente este software não seria suficiente para o processo de aprendizagem (Figura 3.63).

Figura 3.61 – Resultado quanto ao software facilitar o entendimento da matéria de reatores químicos



Figura 3.62 – Resultado quanto a utilizar o REAJA para estudar reatores químicos

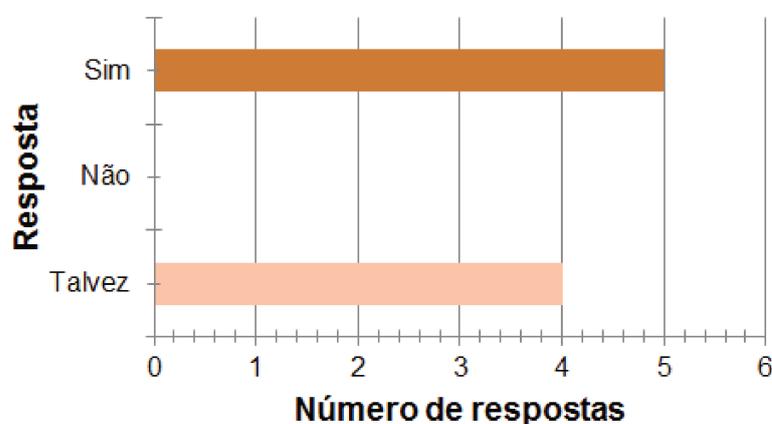
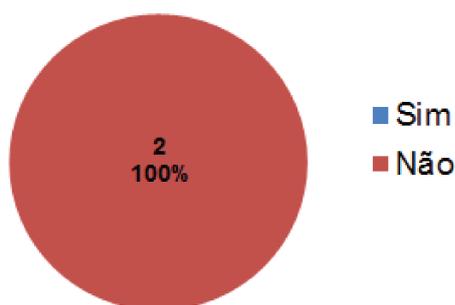


Figura 3.63 – Resultado sobre a necessidade do REAJA como única ferramenta no aprendizado dos alunos



A maioria reportou que para realmente entender o conteúdo é preciso ter conhecimentos prévios de cinética e reatores, e apesar do simulador ser fácil de utilizar e facilitar os cálculos, este não leva ao pensamento crítico, sendo um complemento dentro de sala de aula. Assim, infere-se que os estudantes acreditam que quem não tem conhecimentos prévios de cinética e reatores químicos podem aprender a utilizar o simulador, porém não podem compreender os resultados obtidos.

Quanto as aulas (Tabela C.3 no Apêndice C), os alunos gostaram do fato de terem revisões com conceitos pontuais, resolução de diversos tipos de exercícios com uso do software e materiais de apoio (Tabela C.1 no Apêndice C). Este formato permitiu um maior dinamismo e praticidade em sala de aula (aulas teóricas) corroborando com o fato do REAJA ser uma ferramenta complementar.

Quanto aos erros observados, alguns persistiram desde a SEQ: (1) a aparição de campos numéricos com vírgula ou pontos, devido a alguma validação incorreta remanescente na interface do REAJA, o qual foi corrigido; e (2) a tela principal dos campos de entrada se fechava ao abrir a interface dos gráficos.

Este último problema não é um erro da codificação do simulador, e sim, de como este é executado no computador local, pois ainda não foi possível criar um arquivo executável para Windows que contivesse somente um único arquivo com extensão "exe" ou que realizasse a instalação do que fosse realmente necessário a execução do REAJA.

Também foi identificado um mal funcionamento da exportação dos resultados para o Excel, pois este colocou todos os dados em uma mesma coluna. Contudo, este problema não foi observado para o sistema operacional Linux, sendo portanto um erro do sistema operacional Windows, o qual não foi corrigido.

Em geral, os comentários dos alunos (Tabela C.2 no Apêndice C) sobre as vantagens do REAJA sobre outros simuladores foi positiva. Estes acharam que a interface era mais simples e fácil de compreender, tornando o software didático, pois se entendia os resultados através dos gráficos.

Algumas sugestões foram: adicionar mais tipos de unidades nos campos de entrada; adicionar o cálculo da pressão de saturação; possibilitar marcar pontos nos gráficos para salvar a imagem; emitir uma mensagem de erro explicando o porquê da simulação não ocorrer com as condições dadas; e ter uma opção de exportar os gráficos e os dados com a exibição das unidades direto para o Excel com o aparecimento das equações utilizadas em cada passo. Os estudantes também pontuaram a limitação do simulador para o estudo a respeito de outros tipos de reatores químicos (com catalisador, por exemplo) (Tabela C.2).

Apesar da importância em efetivar estas sugestões, estas não foram implementadas e fazem parte das perspectivas futuras de expansão do REAJA. Além disso, é

necessário validar o software com mais estudantes e realizar um sistema de controle com duas turmas, uma utilizando o software e a outra não, para obter mais dados sobre o impacto do REAJA na aprendizagem dos alunos.

Também é importante ressaltar a importância da ajuda do PED e da supervisão da professora responsável pela disciplina durante o primeiro módulo, pois como a turma era pequena, as dúvidas eram sanadas rapidamente.

Os resultados da usabilidade para o módulo adiabático são similares a do módulo isotérmico, estando portanto já contemplados.

Conclusões

Durante a resolução de casos de estudo, muitos erros foram percebidos durante a execução das simulações, o que foi positivo, porque casos de fracasso também são igualmente necessários para que a ferramenta consiga calcular e responder corretamente ao usuário, já que é imprevisível os parâmetros colocados por este.

A modelagem, de uma forma geral, teve desvios muito baixos (menores que 5%), porém é necessário encontrar mais casos de estudos para verificar os resultados nos módulos adiabáticos e com troca térmica, principalmente para os reatores CSTR e batelada.

Os maiores desvios encontrados ($> 10\%$) aconteceram quando os resultados foram comparados com valores da literatura e do software ASPEN Plus[®]. Isto era esperado, visto que na modelagem muitas simplificações são feitas para fins didáticos não correspondendo diretamente com o que de fato acontece na realidade, contudo, o módulo isotérmico apresentou desvios mínimos em relação ao ASPEN Plus[®], o que é um ponto muito positivo, já que este também considera reatores ideais na sua simulação.

Apesar do REAJA não possuir a robustez do ASPEN Plus[®], esta comparação foi necessária para verificar as desvantagens e vantagens desta nova ferramenta, sendo importante observar quais funcionalidades precisam ser implementadas ou adicionadas.

Além disso, foi imprescindível realizar o questionário sobre a usabilidade do módulo de reatores isotérmicos com usuários finais na 21^a Semana de Engenharia Química e na disciplina eletiva, pois estes usuários poderiam fornecer outros tipos de falhas êxitos não percebidos somente com as simulações no ASPEN Plus[®].

Deste modo, inferiu-se que os êxitos no REAJA foram: possuir uma modelagem com grande confiabilidade para fins didáticos; simular o reator CSTR com troca térmica, função que o ASPEN Plus[®] não possui; e também ser uma ferramenta fácil de aprender a manusear, devido ao fato de ser mais simples, intuitiva e lógica.

Contudo, este software não pode ser um substitutivo do lugar do professor, os alunos reportaram que utilizariam esta ferramenta como complemento para estudar e seria preciso utilizá-lo junto a aulas da graduação, o que pode se tornar uma vantagem ao

dar dinamismo a aula, ajudando na didática do professor. Vale ressaltar que, é importante sempre repensar em outras formas de dialogar com os alunos através do uso de outras ferramentas educacionais, de forma que estes deixem de ser passivos nas aulas e se tornem protagonista do seu próprio processo de aprendizagem.

Por este motivo, se faz necessário ter mais experiências com o simulador em sala de aula, para a realização de mais testes por parte dos alunos acompanhado por uma pesquisa de usabilidade para todos os módulos implementados, pois a opinião dos alunos é fundamental para que este software possa melhorar cada vez mais, visto que este aplicativo é voltado para atender as suas necessidades.

Porém para se ter mais testes, é preciso consertar outras falhas importantes percebidas pela autora e apontadas pelos estudantes. Estas falhas foram: a ferramenta não devolve um *feedback*, quando se obtém resultados absurdos; é limitada para somente três tipos de simuladores; a tela dos campos de entrada do simulador fecham ou param de funcionar ao abrir a interface dos gráficos; poderia ter mais interação com os gráficos; maior abrangência de unidades nos campos de entrada; não considera mudanças de fases nas reações; as entalpia e capacidade caloríficas permanecem constantes ao longo de toda a reação; não há queda de pressão no PFR; e o trabalho de eixo foi desconsiderado.

Em específico, o erro de fechamento das telas durante as simulações, provavelmente se deve pela diferença da linguagem da plataforma aonde foi feita a codificação (português e inglês) e do sistema operacional (Linux e Windows) e pela forma de execução do arquivo do programa.

O uso da linguagem Python foi muito positiva, pois é uma linguagem que abrange diversas funcionalidades (bibliotecas), possui muitas plataformas de codificação e que podem complementar esta linguagem, além de ser mais simples e intuitiva, já que não é preciso declarar variáveis e seus comandos são diretos, porém ainda não foi encontrada uma função que gerasse um arquivo executável no Windows sem que transporte consigo todo o ambiente de Python, fazendo o software ficar pesado (1 GB de tamanho).

Por fim, para que todo este desenvolvimento tivesse uma organização das suas etapas de planejamento e construção, foi necessário que houvesse uma base de engenharia de software para entender como poderia se dar o desenvolvimento de um aplicativo deste porte. Assim, a adaptação do processo ágil e a utilização da prática de desenvolvimento

orientados a testes colaboraram para manter o fluxo organizado e o código mais enxuto, apesar de que a autora acha que este processo possa ser otimizado com uma equipe.

Perspectivas futuras

Para este aplicativo o seu potencial de crescimento é enorme, porém o ideal é que haja uma equipe interdisciplinar formada por pelo menos, um líder técnico em Python, programadores, educadores, engenheiros químicos e de software para continuar o seu desenvolvimento. Também é interessante que o código seja aberto para que os próprios usuários possam melhorar sua codificação.

Este aplicativo pode ter diversas funcionalidades implementadas e expandidas como forma de relacionar cada vez mais conhecimentos termodinâmicos e de fenômenos de transporte com o projeto de reatores químicos. Algumas sugestões são:

1. Adicionar outros tipos de reatores: semi-bateladas, PBR (Packed Bed Reactors), com leito fluidizado e com membranas;
2. Considerar mudanças de fases na reação e componentes em estado sólido;
3. Considerar a queda de pressão e trabalho de eixo;
4. Variar entalpia e capacidade calorífica ao longo da reação;
5. Adicionar a temperatura para cada reagente;
6. Acrescentar outros tipos de lei de velocidade e equações para o cálculo da constante de equilíbrio;
7. Modificar o cálculo da concentração inicial, adicionando as correlações de mistura das equações cúbicas de estado;
8. Incorporar mais funções cúbicas de estado;
9. Colocar o cálculo do fator acêntrico;
10. Mostrar gráficos do fator de compressibilidade e PVT na tela de cálculo das concentrações para o usuário ver como essas variáveis se influenciam;
11. Incluir as curvas de ignição e extinção do reator CSTR para os estudantes verem os múltiplos estados estacionários;

12. Adicionar o reator batelada no módulo de troca térmica;
13. Para reações com catalisadores, calcular parâmetros da transferência de massa;
14. Mostrar as taxas de calor removido e adicionado.

No caso da interface gráfica, é preciso que esta seja revisada por profissionais com conhecimento em tecnologia educacional e UX design (*User Experience*), porém ressalta-se que é necessário que ela não perca sua simplicidade. Algumas recomendações para as interfaces são:

1. Ser possível inserir componentes como reagentes e produtos e mostrar propriedades termodinâmicas;
2. Possuir mais possibilidades de unidades de medida nos campos de entrada;
3. Possibilitar mais interações com os gráficos, podendo marcar pontos e coordenadas;
4. Emitir mensagens de erro explicando o porquê da simulação não ter dado certo;
5. Revisar as interfaces para que essas consigam passar informações que o usuário possa aprender sobre reatores químicos;
6. Adicionar animações nas telas com os reatores;
7. Mostrar tutoriais de como os balanços molar e de energia se resolvem;
8. Exportar os resultados com suas unidades e gráficos direto para o Excel com o aparecimento das equações utilizadas em cada passo.

Também se aconselha refatorar o código, podendo inclusive refazer a interface com outras linguagens que tenham mais afinidade com este tipo de desenvolvimento e que permitam diminuir o tamanho do arquivo executável para Windows e que seja compatível com outros sistemas operacionais (macOS).

Por fim, é necessário realizar mais testes deste software com mais alunos da Engenharia Química para realizar um estudo sobre o impacto do REAJA no processo de ensino-aprendizagem dentro de sala de aula.

Referências Bibliográficas

- AINSWORTH, S. The educational value of multiple-representations when learning complex scientific concepts. *Visualization: Theory and practice in science education*, p. 191–208, 2008.
- AKPAN, J. P. Which comes first: Computer simulation of dissection or a traditional laboratory practical method of dissection. *Electronic Journal of Science Education*, v. 6, n. 4, 2002.
- ALTEXSOFT, R. E. *Agile Project Management: Best Practices and Methodologies*. Estados Unidos: McGraw-Hills, 2016. Disponível em: <<https://www.altexsoft.com/wp-content/uploads/2016/04/Agile-Project-Management-Best-Practices-and-Methodologies-AltexSoft-Whitepaper.pdf>>.
- ASSIS, A. J. D.; OLIVEIRA-LOPES, L. C. As novas tecnologias para o ensino de engenharia. *ENPROMER*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 2005.
- AZIZAN, M. T.; MELLON, N.; RAMLI, R. M.; YUSUP, S. Improving teamwork skills and enhancing deep learning via development of board game using cooperative learning method in Reaction Engineering course. *Education for Chemical Engineers*, v. 22, p. 1–13, 2018.
- BEZERRA, E. *Princípios de Análise e Projeto de Sistemas com UML*. 2. ed. Rio de Janeiro, Brasil: Elsevier, 2007.
- BORREGUERO, A.; VALVERDE, J.; GARCÍA-VARGAS, J.; SÁNCHEZ-SILVA, L. Simulator-based learning in the teaching of chemical engineering. *Comput Appl Eng Educ.*, v. 27, p. 1267–1276, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cae.22150>>.
- BRAGHIROLI, L. F.; RIBEIRO, J. L. D.; WEISE, A. D.; PIZZOLATO, M. Benefits of educational games as an introductory activity in industrial engineering education. *Computers in Human Behavior*, v. 58, p. 315–324, 2016.
- Canva. 2012. <<https://www.canva.com/create-a-design/>>. Acessado em 18/05/2018.
- CARTAXO, S. J.; SILVINO, P. F.; FERNANDES, F. A. Transient analysis of shell-and-tube heat exchangers using an educational software. *Chemical Engineering Transactions*, v. 9, n. 3, p. 77–84, 2014.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. *Numerical Methods for Engineers*. 6. ed. Estados Unidos: McGraw-Hills, 2010.
- CHIN, J.; DIEHL, V.; NORMAN, K. Development of an instrument measuring user satisfaction of the human-computer interface. *Proceeding CHI '88 Proceedings of the SIGCHI Conference on Human Factors in Computing Systems*, 1988.
- DABAGHIAN, Z.; MOVAGHARNEJAD, K.; MOHAMMADI, M. Development of educational software for undergraduate Chemical Engineering courses. *Computer Applications in Engineering Education*, v. 24, n. 4, p. 577–585, 2016.

- FARHOODI R.; GAROUSI, V. P. D. S. J. Development of scientific software: a systematic mapping, a bibliometrics study, and a paper repository. *International Journal of Software Engineering and Knowledge Engineering*, v. 23, n. 4, p. 463–506, 2013.
- FITZGERALD, N.; LI, L. The educational value of multiple-representations when learning complex scientific concepts. *J. Chem. Educ.*, v. 92, p. 1559–1563, 2015.
- FOGLER, H. S. *Elementos da Engenharia Química*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- FOGLER, H. S. *Essential of Chemical Reaction Engineering*. 1. ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 2011.
- FOGLER, H. S. *Essential of Chemical Reaction Engineering*. 2. ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 2017.
- FOWLER, M. *Refactoring: Improving the Design of Existing Code*. 1. ed. Estados Unidos: Addison-Wesley, 1999.
- GANI, R.; HYTOFT, G.; JACKSLAND, C.; JENSEN, A. K. An integrated computer aided system for integrated design of chemical processes. *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, n. 10, p. 1135–1146, 1997.
- GOLMAN, B. Transient kinetic analysis of multipath reactions: An educational module using the IPython software package. *Education for Chemical Engineers*, v. 15, p. 1–18, 2016.
- GONZÁLEZ, C. S.; TOLEDO, P.; MUÑOZ, V. Enhancing the engagement of intelligent tutorial systems through personalization of gamification. *International Journal of Engineering Education*, v. 32, p. 532–541, 2016. ISSN 0949149X.
- GRANJO, J. F.; RASTEIRO, M. G. Labvirtual—a platform for the teaching of chemical engineering: The use of interactive videos. *Comput Appl Eng Educ.*, v. 26, p. 1668–1676, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cae.22007>>.
- HEATON, D.; CARVER, J. C. Claims about the use of software engineering practices in science: A systematic literature review. *Information and Software Technology*, v. 67, n. 2, p. 207–219, 2015.
- HERZ, R. K. *Reactor Lab - Interactive simulations of chemical reactors for active learning*. 1993. <<http://reactorlab.net/>>. Acessado em 22/07/2018.
- HILL, C. G.; ROOT, T. W. *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. 2. ed. Estados Unidos: Wiley, 2014.
- HJALMARSON, M. A.; LESH, R. A. *Handbook of Design Research Methods in Education*. Estados Unidos: Routledge, 2008.
- HUAPAYA, C.; ARONA, G.; LIZARRALDE, F. Engineering instruction with intelligent tutorial systems. *Informacion Tecnologica*, v. 16, p. 75–78, 2005. ISSN 07180764.
- JUNIOR, T. B.; RODGERSB, T. L. Graphic web-apps for teaching ternary diagrams and liquid–liquid extraction. *Education for Chemical Engineers*, v. 22, p. 27–34, 2018.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. 2. ed. Estados Unidos: Wiley, 2012.

- KOTESKA, B.; MISHEV, A. Software Engineering Practices and Principles to Increase Quality of Scientific Applications. Springer, Berlin, Germany, p. 245–254, 2012. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-37169-1_24>.
- LAANTI, M.; SALO, O.; ABRAHAMSSON, P. Agile methods rapidly replacing traditional methods at Nokia: A survey of opinions on agile transformation. *Information and Software Technology*, v. 53, n. 3, p. 276–290, 2011.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas: Cinética aplicada*. 1. ed. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda, 1974. v. 1.
- LISBÔA, A. C. L.; AMANCIO, R. J. USO DE SIMULADORES NO ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA - II. *Anais XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e XVI Encontro Brasileiro de Ensino de Engenharia Química*, 2016.
- LONA, L. M. F.; FERNANDES, F. A. N.; ROQUE, M. C.; RODRIGUES, S. Developing an educational software for heat exchangers and heat exchanger networks projects. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, n. 9, p. 1247–1251, 2000.
- LOPEZ-ECHEVERRY, J. S.; REIF-ACHERMAN, S.; ARAUJO-LOPEZ, E. Peng-robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilibria*, v. 447, p. 39–71, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.05.007>>.
- MAHECHA-BOTERO, A.; REAUME, S.; GRACE, J. R.; ELLIS, N. Independent research as a teaching tool in graduate chemical reaction engineering. case study: Modelling isomerization of unsaturated fatty acids with catalyst deactivation. *Education for Chemical Engineers*, v. 6, p. 1–9, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ece.2010.09.002>>.
- MARANESI L. A. H.; TANNOUS, K. *Real Time Interface for Fluidized Bed Reactor Simulator*. [S.l.]: Mehdi Khosrowpour, 2009. 3205–3212 p.
- MATSOUKAS, T. *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*. 1. ed. Estados Unidos: Prentice Hall, 2012.
- MOLENDÁ, M.; JANUSZEWSKI, A. *Definition*. Estados Unidos: Routledge, 2008.
- MORE, J.; SORENSON, D.; GARBOW, B.; HILLSTROM, K. *MINPACK - Least Squares Minimization of Vector Functions*. 2014. <https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f_src/minpack/minpack.html>. Acessado em 17/01/2019.
- MUNIR, H.; MOAYYED, M.; PETERSEN, K. Considering rigor and relevance when evaluating test driven development: A systematic review. *Information and Software Technology*, v. 56, n. 4, p. 375–394, 2014.
- MUNIZ, A. R.; HOLZ, N.; VARRIALE, M. C.; CARDOZO, N. S. M.; SECCHI, A. R. Metodologia para o ensino de equação diferenciais no curso de Engenharia Química. *Anais XXIX Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia*, Anais COBENGE 2001, 2001.
- MÜNZ, U.; SCHUMM, P.; WIESEBROCK, A.; ALLGÖWER, F. Motivation and learning progress through educational games. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, v. 54, p. 3141–3144, 2007.

- NAUKKARINEN, J.; SAINIO, T. Supporting student learning of chemical reaction engineering using a socially scaffolded virtual laboratory concept. *Education for Chemical Engineers*, v. 22, p. 61–68, 2018.
- NIST. 2018. <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acessado em 28/06/2018.
- OECD. *Data Bank Computer Program Services*. 2005. <<http://www.oecdnea.org/tools/abstract/detail/uscd1227>>. Acessado em 17/07/2018.
- PEDRO, M. M.; LISBÔA, A. C. L. Perspectivas atuais e futuras do ensino de engenharia química. *Anais XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e XVI Encontro Brasileiro de Ensino de Engenharia Química*, 2016.
- PIESSENS, R.; KAPENGA, E. deDoncker; UEBERHUBER, C.; KAHANER, D. *QUADPACK - Numerical Integration*. 2010. <https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f_src/quadpack/quadpack.html>. Acessado em 17/01/2019.
- PRESSMAN, R. S. *Engenharia de Software: Uma abordagem profissional*. 7. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2011.
- PROSIM. *BatchReactor-Simulation of chemical reactors in batch mode*. 2018. <<http://www.prosim.net/en/software-batchreactor-simulation-of-chemical-reactors-in-batch-mode-4.php>>. Acessado em 22/07/2018.
- RAWLINGS, J. B.; EKERDT, J. G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*. 1. ed. Estados Unidos: Nob Hill Publishing, 2002.
- RIMOLI, D.; ASSIS, D. M.; TANNOUS, K. Simulator software applied to fluidized bed reactors - SEREA. *Proceedings of the 5th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids*, 2006.
- ROBINSON, D. B.; PENG, D. Y.; CHUNG, S. Y. The development of the peng - robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 24, p. 25–41, 1985. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)87035-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)87035-7)>.
- RUTTEN, N.; JOOLINGEN, W. R. van; VEEN, J. T. van der. The learning effects of computer simulations in science education. *Computers and Education*, v. 58, n. 1, p. 136–153, 2012.
- SALGADO, A.; MELCOP, T.; ACCHAR, J.; REGO, P. A.; FERREIRA, A. I. F.; KAT-SURAYAM, A. E.; MONTONI, M.; ZANETTI, D. Aplicação de um Processo Ágil para Implantação de Processos de Software baseado em Scrum na Chemtech. *IX Simpósio Brasileiro de Qualidade de Software*, Anais do IX Simpósio Brasileiro de Qualidade de Software, p. 351–358, 2010.
- SANDLER, S. I. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. 4. ed. Estados Unidos: John Wiley and Sons, Inc, 2006.
- SANTOS, M. T. d.; VIANNA JR., A. S.; LE ROUX, G. A. Programming skills in the industry 4.0: are chemical engineering students able to face new problems? *Education for Chemical Engineers*, v. 22, p. 69–76, 2018.

- SCIPY. *minpack.py*. 2014a. <<https://github.com/scipy/scipy/blob/v0.14.0/scipy/optimize/minpack.py#L41>>. Acessado em 17/01/2019.
- SCIPY. *scipy.optimize.fsolve*. 2014b. <<https://docs.scipy.org/doc/scipy-0.14.0/reference/generated/scipy.optimize.fsolve.html>>. Acessado em 17/01/2019.
- SCIPY. *scipy.integrate.quad*. 2018a. <<https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.integrate.quad.html>>. Acessado em 17/01/2019.
- SCIPY. *quadpack.py*. 2018b. <<https://github.com/scipy/scipy/blob/v1.2.0/scipy/integrate/quadpack.py#L44-L427>>. Acessado em 17/01/2019.
- SECCHI, A. As novas tecnologias para o ensino de engenharia. *Egatea Digital*, v. 22, p. 27–34, 2007.
- SILVA, C. C.; GOLDMAN, A. Agile Methods Adoption on Software Development: A Pilot Review. IEEE, 2014. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6910405/>>.
- SLETHOLT, M. T.; HANNAY, J. E.; PFAHL, D.; LANTANGEN, H. P. What do we know about scientific software development's agile practices? *Computing in Science and Engineering*, v. 14, n. 2, p. 24–37, 2012.
- SMETANA, L. K.; BELL, R. L. Computer Simulations to Support Science Instruction and Learning: A critical review of the literature. *International Journal of Science Education*, v. 34, n. 9, p. 1337–1370, 2012.
- SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. 3. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill, 1981.
- SOUZA, R. D.; SILVA, M. C. L.; SANTOS, M. L. S. V. Construa seu mundo: uma ferramenta colaborativa para o ensino de química. *Anais XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e XVI Encontro Brasileiro de Ensino de Engenharia Química*, 2016.
- STOSIĆ, L. The importance of educational technology in teaching. *International Journal of Cognitive Research in Science, Engineering and Education*, v. 3, n. 1, 2015.
- TANNOUS, K. *Interactive Learning in Engineering Education*. Estados Unidos: MISHRA, S.; SHARMA, R. C., 2005.
- TANNOUS, K.; LANSARIN, M. A. Investigação das técnicas de ensino aplicadas à cinética e reatores e fenômenos de transporte. *Anais IX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2005.
- TANNOUS, K.; ROCHA, A. B. *FBR Distributor*. 2012. Programa de Computador. Número do registro: 13591-0, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- TANNOUS, K.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Introdução de aulas computacionais com a utilização de software dirigido ao ensino de mecânica dos fluídos. *Anais XXX Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia*, 2002.
- TANNOUS, K.; SANTOS, G. E. *BEHELPS - Bernoulli Equations and Head Loss in Pipe Systems*. 2012. Programa de Computador. Número do registro: 13310-1, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

TANNOUS, K.; SILVA, F. S. *APOGEO - Analisador de Partículas e Formas Geométricas*. 2012. Programa de Computador. Número do registro: 13085-6, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

TANNOUS, K.; SILVA, F. S. *FBR Basic*. 2012a. Programa de Computador. Número do registro: 13213-3, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

TANNOUS, K.; SILVA, F. S. *FBR Regimes*. 2012b. Programa de Computador. Número do registro: 13211-6, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

TANNOUS, K.; SILVA, F. S. *FBR TDH*. 2012c. Programa de Computador. Número do registro: 13591-0, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

VALDERRAMA, J. O. The state of the cubic equations of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie020447b>>.

VARBANOV, P. S.; LAM, H. L.; KLEMEŠ, J. J.; PERRY, S. J.; BULATOV, I. Information and Communication Technology (ICT) and its Contribution to Teaching and Learning in Chemical Engineering. *Chemical Engineering Transactions*, v. 29, p. 1471–1476, 2012.

WACHSSTOCK, D. *Tenua—The Kinetics Simulator for Java*. 2018. <<http://bililite.com/tenua/>>. Acessado em 22/07/2018.

APÊNDICE A – Fluxograma da lógica de cálculo dos módulos do REAJA

Figura A.1 – Fluxograma do módulo da constante de reação e da constante de equilíbrio para reatores isotérmicos

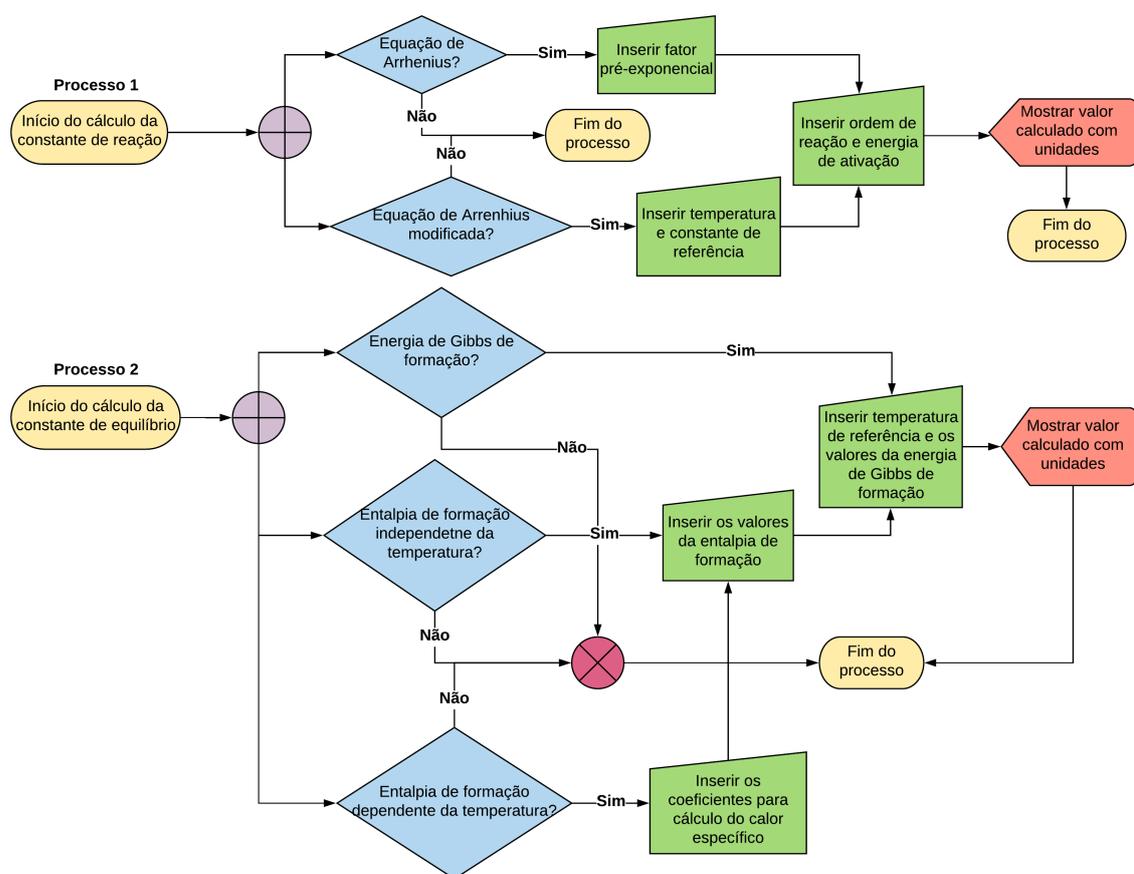


Figura A.2 – Fluxograma do módulo de reatores isotérmicos com reação única

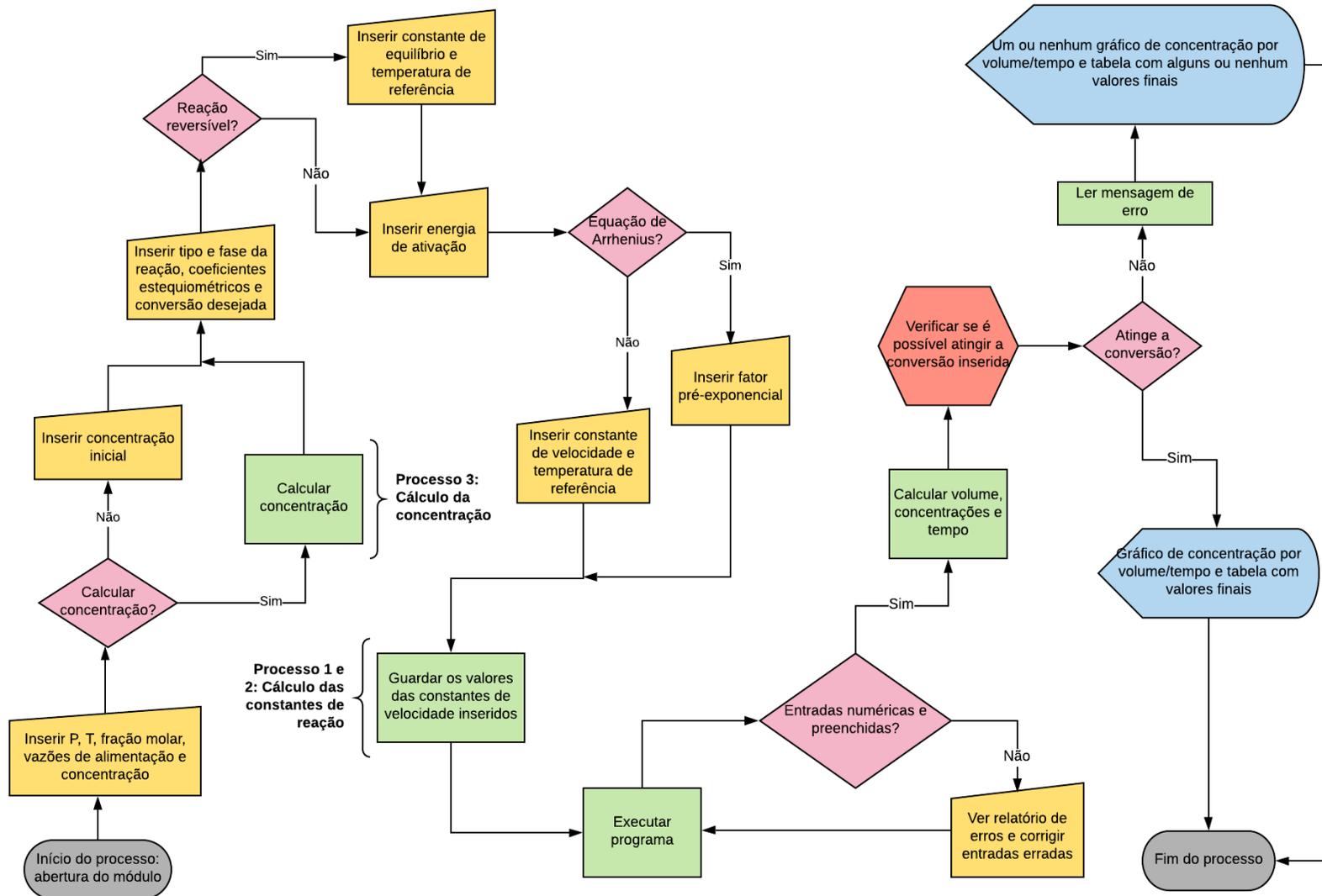


Figura A.3 – Fluxograma do módulo de reatores adiabáticos com reação única

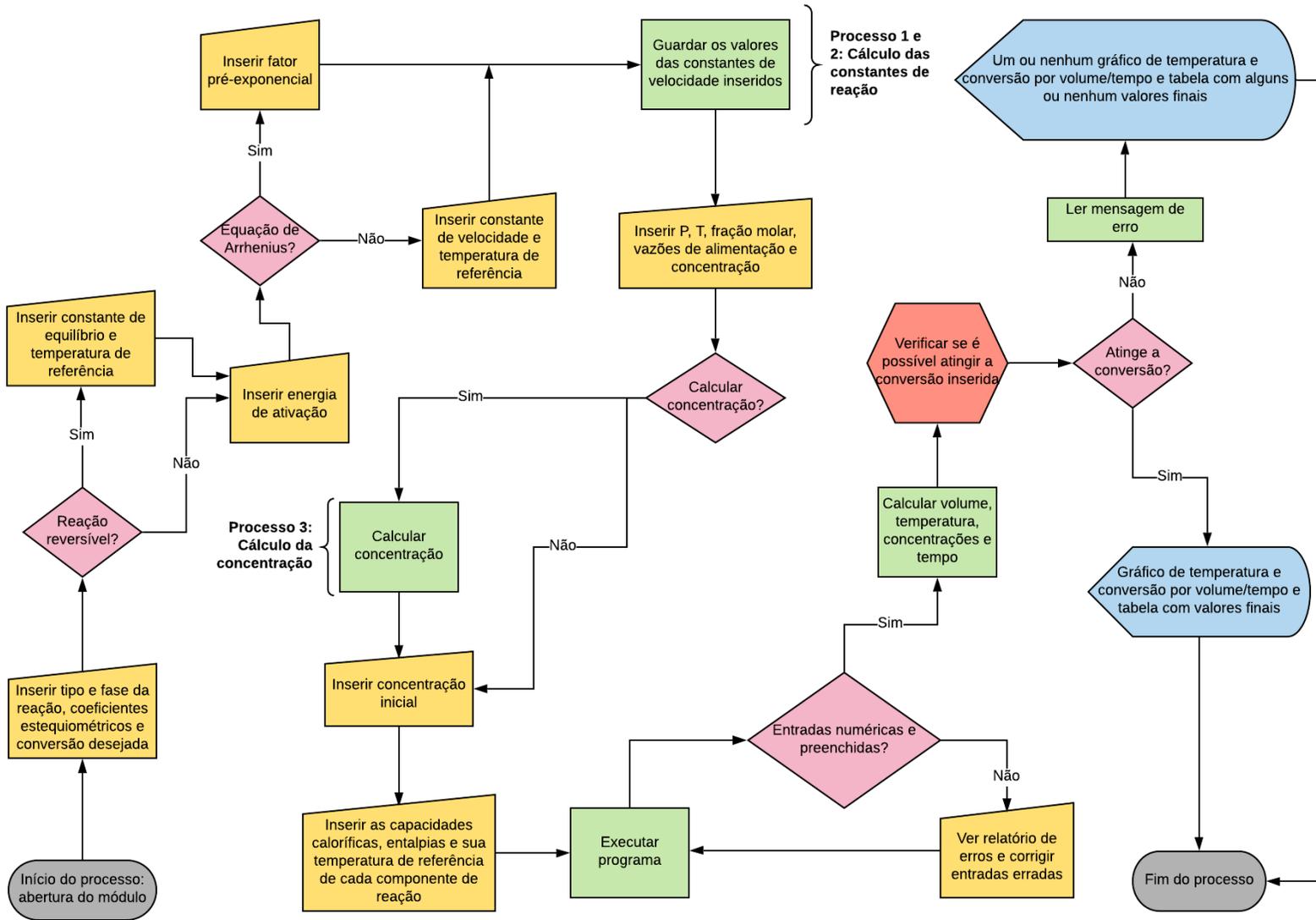


Figura A.4 – Fluxograma do módulo de reatores com troca térmica com reação única

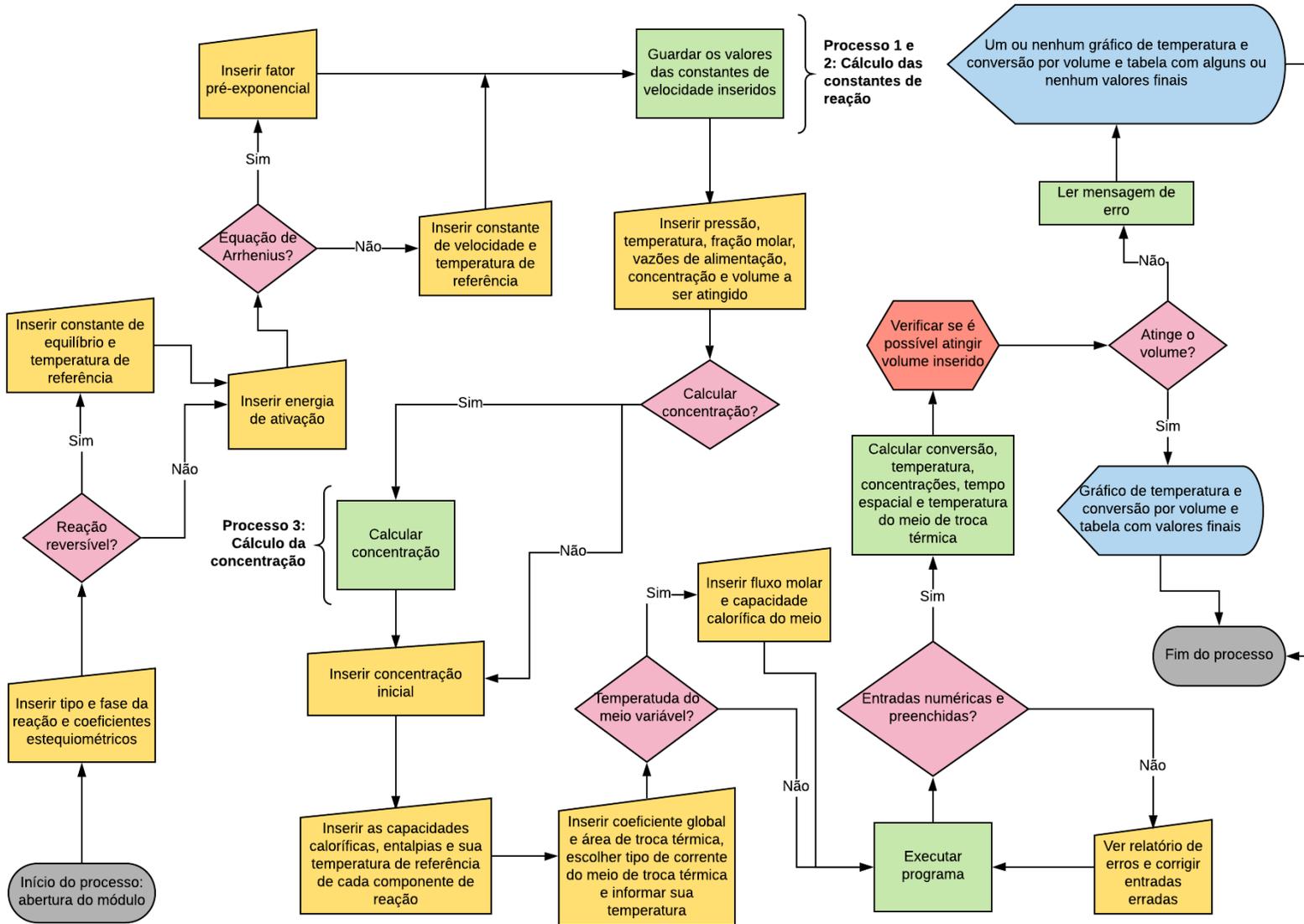
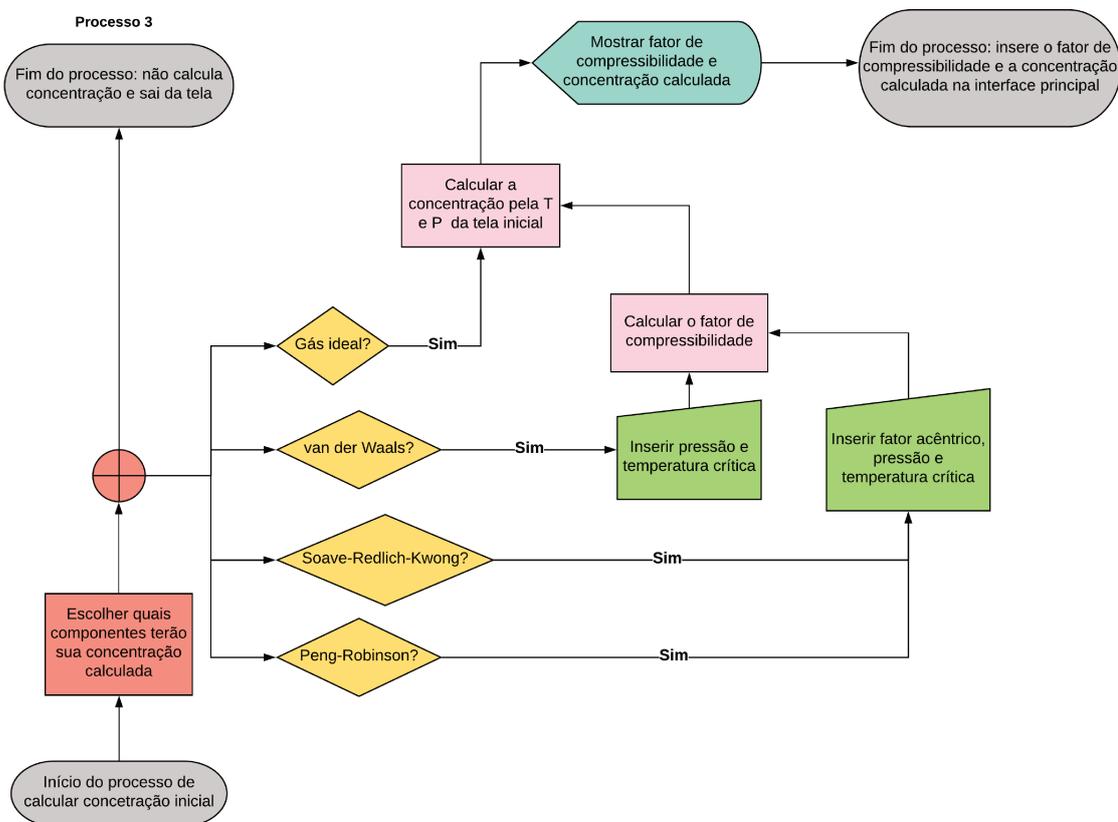


Figura A.5 – Fluxograma do módulo de cálculo da concentração



APÊNDICE B – Formulário de pesquisa sobre a usabilidade do REAJA

Este conjunto de perguntas abaixo foram adicionadas para a disciplina eletiva EQ052:

- Qual seu ano de ingresso? (Mês/Dia/Ano)
- Em que semestre, você está cursando esta disciplina eletiva? (Opções de 1 à 10 e acima de 10)
- Você trabalha/estagia?
Sim/Não
- Se sim, onde? (Pergunta aberta)

As perguntas a seguir foram utilizadas tanto para a SEQ 2018 como para a disciplina eletiva EQ052.

- Conhecimentos prévios sobre cinética e reatores químicos
Não, nunca vi/Sim, mas lembro com dificuldade/Sim, lembro bem
- Qual a sua impressão geral quanto a operacionalidade do software?
Experiência frustrante (1)/Pouco satisfatória (2)/Satisfeito com algumas ressalvas (3)/Satisfatória (4)
- Qual a sua opinião sobre o sequenciamento das telas?
Sequência confusa (1)/Sequência pouco clara (2)/Sequência clara, com algumas dúvidas (3)/Sequência clara (4)
- Quanto as informações em tela:
 1. Não consegui entender as solicitações nos campos de entrada do simulador (1)/Consegui entender poucas solicitações nos campos de entrada do simulador

(2)/Consegui entender quase todas as solicitações nos campos de entrada do simulador (3)/ Consegui entender as solicitações nos campos de entrada do simulador (4)

2. As mensagens de erro não me ajudaram a entender meu erro (1)/A maioria das mensagens de erro não me ajudaram a entender meu erro (2)/Algumas mensagens de erro me ajudaram a entender meu erro (4)/Todas as mensagens de erro me ajudaram a entender o que fiz de errado (4)

3. As mensagens de alerta não me ajudaram a entender meu erro (1)/A maioria das mensagens de alerta não me ajudaram a entender meu erro (2)/Algumas mensagens de alerta me ajudaram a entender meu erro (4)/Todas as mensagens de alerta me ajudaram a entender o que fiz de errado (4)

- Quanto a aprender a usar o simulador:

Difícil de aprender (1)/Consegui realizar poucas etapas do simulador (2)/Consegui aprender, mas com dúvidas (3)/Fácil de aprender (4)

- Você acha que pessoas que não tenham conhecimento da matéria conseguem usar o simulador?

Não (1)/Um pouco (2)/Provavelmente (3)/Sim (4)

- Você já usou outros simuladores de reatores químicos?

Sim/Não

- Se já usou outros simuladores, responda:

1. Quais? (Pergunta aberta)

2. Você sentiu alguma vantagem ou desvantagem em usar este simulador em relação a outros simuladores? (Pergunta aberta)

- Você acha que o software facilitou seu entendimento da matéria de reatores químicos?

Não (1)/Muito pouco (2)/Sim, mas tenho dúvidas ainda (3)/Sim (4)

- Você usaria ele para estudar reatores químicos?

Sim/Talvez/Não

- Somente ele seria necessário para o seu aprendizado?

Sim/Não

- Comente sua opinião da pergunta anterior. (Pergunta aberta)
- Ocorreu algum problema durante alguma simulação? Relate sua experiência. (Pergunta aberta)
- Você teria alguma sugestão ou crítica para melhorar o simulador? (Pergunta aberta)

APÊNDICE C – Conteúdo detalhado, materiais de apoio comentários dos estudantes da eletiva EQ052

C.1 Conteúdo detalhado e materiais de apoio da eletiva EQ052

Tabela C.1 – Conteúdo detalhado e material pedagógico de apoio

Dia	Conteúdo	Material de apoio
06/08	<ol style="list-style-type: none">1. Conceito de reatores químicos2. Tipos de reatores químicos3. CSTR: introdução e hipóteses, utilização, exemplos;4. PFR: introdução e hipóteses, utilização, exemplos;5. Batelada: introdução e hipóteses, utilização, exemplos;6. Etapas do projeto de reatores isotérmicos;7. Revisão do balanço de massa;8. Introdução a cinética química e fatores que a influenciam	Slides com conteúdo

13/08	<ol style="list-style-type: none"> 1. Revisão dos balanços molares; 2. Tempo espacial; 3. Lei de velocidade (foco em reação irreversível); 4. Conversão; 5. Estequiometria da reação; 6. Reações irreversíveis: <ol style="list-style-type: none"> 6.1 Equação de Arrhenius; 6.2 Determinação experimental da constante de reação 	<ul style="list-style-type: none"> -Slides com conteúdo; -Exercícios em grupo para trabalhar a manipulação dos balanços de massa; - Exercícios em grupo para construir leis de velocidade de reação irreversível; -Vídeo sobre a história da engenharia química; -Vídeo sobre balanço molar e estequiometria; -Procedimento da atividade da sala de aula
20/08	<ol style="list-style-type: none"> 1. Revisão dos conceitos de equilíbrio químico; 2. Lei de velocidade para reações reversíveis; 3. Princípio de Le Chatelier 4. Cálculo da constante de equilíbrio: <ol style="list-style-type: none"> 4.1 Energia de formação de Gibbs; 4.2 Entalpia de reação com capacidade calorífica independente da temperatura; 4.3 Entalpia de reação com capacidade calorífica dependente da temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> - Slides com conteúdo; -Vídeo sobre equilíbrio químico; - Exercícios em grupo para construir leis de velocidade de reação reversível; - Exercício em grupo para cálculo da constante de equilíbrio pela concentração; -Procedimento da atividade da sala de aula.

27/08	<p>1. Conceito de propriedades de estado;</p> <p>2. Classificação dos gases;</p> <p>3. Gás ideal;</p> <p>4. Desvios da idealidade do gás ideal (Fator de compressibilidade e Teorema dos estados correspondentes);</p> <p>5. Equações cúbicas:</p> <p>5.1 van der Waals;</p> <p>5.2 Soave-Redlich-Kwong;</p> <p>5.3 Peng-Robinson;</p> <p>5.4 Escolha das raízes</p>	<p>-Slides com conteúdo;</p> <p>-Web book do National Institute of Standards and Technology (NIST) para obter parâmetros dos compostos da reação a ser simulada;</p> <p>- Exercício em grupo do cálculo da concentração pelo método analítico em Excel através dos parâmetros obtidos no NIST Webbook;</p> <p>-Procedimento da atividade da sala de aula</p>
03/09	<p>Aplicar todos os conceitos vistos para verificar qual a melhor condição de operação resulta nas melhores conversões, volumes dos reatores e tempo reacional</p>	<p>Procedimento da atividade final</p>

C.2 Comentários e sugestões dos alunos da eletiva EQ052

Tabela C.2 – Opiniões e sugestões feitas pelos alunos da disciplina

<p>Vantagens em relação a outros simuladores</p>	<p>- "O simulador REAJA é muito mais intuitivo e simples que o Aspen. É muito mais fácil entender o que está acontecendo. Porém, fornece menos possibilidades."</p> <p>- "Sim, facilidade de entendimento e aplicação de informações, bem como análise de dados obtidos de forma clara e didática com uso de gráficos."</p> <p>- "A tela é mais intuitiva e mais fácil de compreender, além de ter uma sequência lógica dos dados que devem ser inseridos"</p> <p>- "Muito mais prático e intuitivo para a inserção dos parâmetros de reação e cálculo das variáveis exigidas para a obtenção dos devidos resultados. Além disso, os problemas mencionados pelos alunos durante as aulas foram rapidamente alterados no software, aprimorando o seu funcionamento. Apenas em alguns momentos quando colocou-se para salvar a simulação, o software parou de funcionar. Mas foram em poucos momentos. Ótimo software! Parabéns!"</p>
---	---

<p>Sugestões</p>	<ul style="list-style-type: none">- "O simulador poderia interpretar dados de entrada em diferentes formatos";- "Ordenar as celas de preenchimento de modo que comandos comuns (Tab e Enter por exemplo) levem diretamente à cela seguinte";- "Possibilitar marcar e salvar pontos do gráfico para situações de escaneamento";- "Acrescentar o cálculo da pressão de saturação ao imputar as constantes de Antoine, por exemplo";- "Padronizar a utilização de ponto ou vírgula";- "Os resultados finais poderiam ser convertidos mais facilmente para o formato de planilhas";- "Não fechar a simulação quando se clica nos gráficos";- "Seria legal se o software desse erro, como no Aspen, e explicasse porque não é possível realizar o processo nas condições estabelecidas";- "Permitir selecionar um ponto do gráfico para marcar as coordenadas, ao invés de só apresentá-las visualmente ao passar o curso do mouse".
-------------------------	---

Tabela C.3 – Opinião sobre as aulas do módulo de reatores

Aula
"Dinâmica e estimulou discussões";
"Gostei bastante da aula. Foi bem legal lembrar os conceitos e aplicá-los de forma bem rápida, só para pegar o conceito mesmo. Algumas coisas meio teóricas demais de termodinâmica na minha opinião são desnecessárias. No mais, gostei muito. Bem direto ao ponto.";
"O uso do software contribuiu para que a aula fosse mais dinâmica.";
"A aula foi bem dinâmica e permitiu ver a matéria de reatores de uma maneira bem prática, ao contrário das aulas da graduação.";
"A aula foi bem estruturada, bem dinâmica. A professora se mostrou muito preocupada com o ensino e muito aberta a participação.";
"As aulas foram bem dinâmicas, estimulando a interação entre alunos e PED, além disso, teve a facilidade de comunicação, ajudando no aprendizado e concretização do conhecimento. A resolução de exercícios de maneiras diferentes do software e comparação ajuda no discernimento de qual modelo melhor se ajusta a cada tipo de reação."

Anexos

ANEXO A – Método de Runge-Kutta

O método Runge-Kutta de 4ª ordem (Equações A.1 a A.6) foi executado em Excel com o intuito de simular os casos de estudo escolhidos e servir como base para comparação de resultados.

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad y(0) = y_0 \quad (\text{A.1})$$

$$k_1 = h \times f(x_n, y_n) \quad (\text{A.2})$$

$$k_2 = h \times f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$k_3 = h \times f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \quad (\text{A.4})$$

$$k_4 = h \times f(x_n + h, y_n + k_3) \quad (\text{A.5})$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(h^5) \quad (\text{A.6})$$

Onde: h - Passo do método Runge-Kutta de 4ª ordem [-]

k_1 - Inclinação no início do intervalo do método Runge-Kutta [-]

k_2 - Inclinação no ponto médio do intervalo do método Runge-Kutta [-]

k_3 - Inclinação no ponto médio do intervalo do método Runge-Kutta utilizando k_2 [-]

k_4 - Inclinação no final do intervalo do método Runge-Kutta utilizando k_3 [-]

$O(h^5)$ - Erro por passo no método Runge-Kutta

x - Variável independente [-]

x_n - Valor atual de x [-]

y - Variável dependente de x [-]

y_n - Valor atual de y [-]

y_{n+1} - Valor da próxima iteração do método Runge-Kutta para
determinar o valor de y [-]

ANEXO B – Método analítico de resolução de equações cúbicas

Quanto ao módulo de cálculo da concentração inicial, foi aplicado o método analítico utilizado por Matsoukas (2012) para resolver equações cúbicas no formato B.1 (o mesmo apresentado pelas equações de van der Waals, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson). Este método foi usado para comparar o valor das raízes encontradas pelo simulador para o fator de compressibilidade (Z).

$$x^3 + mx^2 + lx + k = 0 \quad (\text{B.1})$$

Assim, para resolver este tipo de equação, a partir dos coeficientes acompanhados da variável independente, x , dois parâmetros são calculados, Q (Equação B.2) e R' (Equação B.3), os quais são utilizados para se determinar quantas raízes reais a equação cúbica possui.

$$Q = \frac{m^2 - 3l}{9} \quad (\text{B.2})$$

$$R' = \frac{2m^3 - 9ml + 27k}{54} \quad (\text{B.3})$$

- Onde: k - Coeficiente do quarto termo de uma equação cúbica [-]
 l - Coeficiente do terceiro termo de uma equação cúbica [-]
 m - Coeficiente do segundo termo de uma equação cúbica [-]
 Q - Parâmetro de resolução das equações cúbicas [-]
 R' - Parâmetro de resolução das equações cúbicas [-]

Caso $R'^2 < Q^3$, a equação cúbica apresenta três raízes reais, x_1 (Equação B.4), x_2 (Equação B.5) e x_3 (Equação B.8), as quais são calculadas em função de R' , Q e do coeficiente m da equação cúbica. O parâmetro θ (Equação B.7) é utilizada somente para

simplificar a visualização das equações das raízes.

$$x_1 = -\left(2\sqrt[2]{Q}\cos\frac{\theta}{3}\right) - \frac{m}{3} \quad (\text{B.4})$$

$$x_2 = -\left(2\sqrt[2]{Q}\cos\frac{\theta - 2\pi}{3}\right) - \frac{m}{3} \quad (\text{B.5})$$

$$x_3 = -\left(2\sqrt[2]{Q}\cos\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{m}{3} \quad (\text{B.6})$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{R'}{\sqrt[2]{Q^3}}\right) \quad (\text{B.7})$$

Onde: x_1 - Raiz da equação cúbica [-]

x_2 - Raiz da equação cúbica [-]

x_3 - Raiz da equação cúbica [-]

θ - Parâmetro de resolução de equações cúbicas [-]

Contudo, se $R'^2 > Q^3$, há uma única raiz real, x_1 (Equação B.8), que também é calculada através de Q , R' e m , porém, primeiramente, é calculado o parâmetro S (Equação B.9), pois este será usado como base para determinar outro parâmetro de cálculo, o parâmetro Y (Equação B.10). Caso S seja nulo, Y também será, senão, Y é calculado.

$$x_1 = (S + Y) - \frac{m}{3} \quad (\text{B.8})$$

$$S = -\text{sign}(R') \left[\text{abs}(R') + \sqrt[2]{R'^2 - Q^3} \right]^{(1/3)} \quad (\text{B.9})$$

$$Y = \frac{Q}{S} \quad (S = 0, Y = 0) \quad (\text{B.10})$$

Onde: S - Parâmetro de resolução das equações cúbicas [-]

Y - Parâmetro de resolução das equações cúbicas [-]