

... **Coleção UAB–UFSCar**

..... Engenharia Ambiental

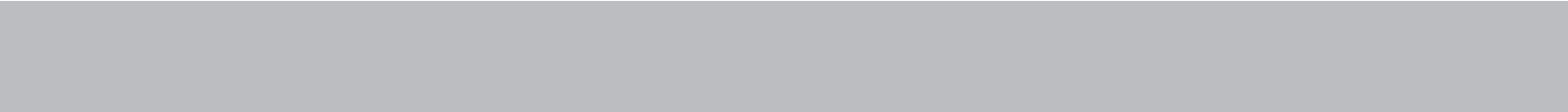
· Alberto Colli Badino Júnior
· Antonio José Gonçalves da Cruz

· **Balancos de massa e energia**
· **na análise de processos**
· **químicos**





**Balancos de massa e energia
na análise de processos
químicos**





Reitor

Targino de Araújo Filho

Vice-Reitor

Pedro Manoel Galetti Junior

Pró-Reitora de Graduação

Emília Freitas de Lima



Secretária de Educação a Distância - SEaD

Aline Maria de Medeiros Rodrigues Reali

Coordenação UAB-UFSCar

Claudia Raimundo Reyes

Daniel Mill

Denise Abreu-e-Lima

Joice Otsuka

Sandra Abib

Valéria Sperduti Lima

Coordenador do Curso de Engenharia Ambiental

Ruy de Sousa Júnior

UAB-UFSCar

Universidade Federal de São Carlos

Rodovia Washington Luís, km 235

13565-905 - São Carlos, SP, Brasil

Telefax (16) 3351-8420

www.uab.ufscar.br

uab@ufscar.br

Alberto Colli Badino Júnior
Antonio José Gonçalves da Cruz

Balances de massa e energia na análise de processos químicos

São Carlos

2013

© 2010, dos autores

Concepção Pedagógica

Daniel Mill

Supervisão

Douglas Henrique Perez Pino

Equipe de Revisão Linguística

Ana Luiza Menezes Baldin

Clarissa Neves Conti

Francimeire Leme Coelho

Jorge Ialanji Filholini

Letícia Moreira Clares

Luciana Rugoni Sousa

Paula Sayuri Yanagiwara

Sara Naime Vidal Vital

Equipe de Editoração Eletrônica

Christhiano Henrique Menezes de Ávila Peres

Izís Cavalcanti

Rodrigo Rosalis da Silva

Equipe de Ilustração

Jorge Luís Alves de Oliveira

Lígia Borba Cerqueira de Oliveira

Priscila Martins de Alexandre

Capa e Projeto Gráfico

Luís Gustavo Sousa Sguissardi

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	11
---------------------------	----

UNIDADE 1: Introdução aos processos químicos

1.1 Primeiras palavras	15
1.2 Problematizando o tema	15
1.3 Definição de processo químico	15
1.3.1 Objetivo dos processos químicos	15
1.3.2 Exemplos de processos químicos	16
1.4 Análise de processos químicos	18
1.5 Considerações finais	18
1.6 Estudos complementares	18

UNIDADE 2: Dimensões e unidades

2.1 Primeiras palavras	21
2.2 Problematizando o tema	21
2.3 Dimensões	21
2.4 Unidades	22
2.4.1 Sistemas de unidades	22
2.4.2 Convertendo unidades	24
2.5 Homogeneidade dimensional	25

2.6	Quantidades adimensionais	26
2.7	Exemplos	27
2.8	Exercícios propostos	28
2.9	Considerações finais	30
2.10	Estudos complementares	30

UNIDADE 3: Variáveis de processo

3.1	Primeiras palavras	33
3.2	Problematizando o tema	33
3.3	Massa específica, volume específico e densidade relativa	33
3.4	Composição química	35
3.4.1	Mol e massa molar	35
3.4.2	Fração mássica, fração molar e massa molar média	35
3.4.3	Convertendo composição mássica em composição molar, e vice-versa	36
3.4.4	Concentração	39
3.5	Vazão	40
3.6	Pressão	42
3.6.1	Pressão atmosférica (P_{atm})	44
3.6.2	Pressão absoluta (P_{abs}) e pressão manométrica ou relativa (P_{man} ou P_{rel})	46
3.6.3	Medidores de pressão	47
3.7	Temperatura	49

3.8 Exemplos	51
3.9 Exercícios propostos	54
3.10 Considerações finais.	56
3.11 Estudos complementares	56

UNIDADE 4: Balanços de massa

4.1 Primeiras palavras.	59
4.2. Problematizando o tema.	59
4.3 Fundamentos de balanços de massa	59
4.4 Classificação dos processos.	59
4.5 Equação geral de balanço	63
4.6 Balanço de massa total	65
4.7 Balanço de massa para um componente	67
4.8 Orientações gerais para realização de cálculos de balanço de massa	70
4.9 Balanços de massa em processos com múltiplas unidades	75
4.9.1 Reciclo, by-pass e purga	78
4.10 Balanços de massa em processos com reação química	81
4.10.1 Balanços para espécies atômicas e moleculares.	85
4.11 Balanços de massa envolvendo reações de combustão.	88

4.12 Exemplos	92
4.13 Exercícios propostos	109
4.14 Considerações finais	111
4.15 Estudos complementares	112

UNIDADE 5: Balanços de energia

5.1 Primeiras palavras	115
5.2 Problematizando o tema	115
5.3 Sistema, propriedade e estado	115
5.4 Formas de energia – 1ª Lei da Termodinâmica.....	117
5.5 Balanços de energia em sistemas fechados.....	119
5.6 Balanços de energia em sistemas abertos no estado estacionário	121
5.7 Tabelas de propriedades termodinâmicas.....	128
5.7.1 Tabelas de propriedades termodinâmicas para a água – Tabelas de vapor	131
5.8 Caminho hipotético.....	138
5.8.1 Variação de pressão a temperatura constante	140
5.8.2 Variação temperatura – calor sensível e capacidades caloríficas	141
5.8.3 Mudanças de fase	148
5.9 Balanços de energia em regime transiente.....	153

5.9.1 Sistema aberto	153
5.9.2 Sistema fechado	155
5.10 Exemplos	155
5.11 Exercícios propostos	167
5.12 Considerações finais	168
5.13 Estudos complementares	168

APRESENTAÇÃO

Este livro apresenta de forma clara e objetiva os principais conceitos relacionados aos balanços de massa e energia, fundamentais na análise de processos químicos.

Na primeira Unidade, *Introdução aos Processos Químicos*, são definidos e exemplificados os processos químicos, dentre os quais se destacam, no cenário nacional, os de produção de sacarose e etanol. A Unidade 2, *Dimensões e Unidades*, aborda as dimensões e as unidades, preparando o leitor para a correta conversão de unidades de dimensões conhecidas, com base nos diferentes sistemas de unidades existentes. Na terceira unidade, *Variáveis de Processo*, são apresentadas as principais variáveis encontradas nos processos químicos (suas dimensões e unidades) e as equações que relacionam essas variáveis para um melhor entendimento e adequada análise dos processos químicos. Na Unidade 4, *Balanços de Massa*, são classificados os processos químicos com base na entrada e saída de matéria do volume de controle (processos em batelada, contínuos e semicontínuos) e na dependência das variáveis de processo em relação ao tempo (processos em regime permanente e em regime transiente) bem como apresentadas as equações de balanço de massa para esses processos com base na equação geral de balanço. Na quinta e última Unidade, *Balanços de Energia*, são definidos os sistemas fechado e aberto e apresentadas as equações de balanços de energia para esses sistemas com base na 1ª Lei da Termodinâmica.

A aprendizagem desses conteúdos capacitará os profissionais para analisarem os diversos processos químicos sob a ótica dos princípios de conservação de massa e energia.

UNIDADE 1

Introdução aos processos químicos

1.1 Primeiras palavras

Nesta primeira Unidade serão definidos os processos químicos nos quais estão inseridos os de produção de açúcar e álcool; importantes processos nacionais que, além dos produtos principais, geram subprodutos e resíduos em grandes quantidades que impactam, sobremaneira, o meio ambiente. A análise dos processos em geral sob a ótica da conservação de massa e energia, ou seja, a obtenção de quantidades e propriedades dos produtos a partir de quantidades e propriedades das matérias-primas e vice-versa, depende de um entendimento claro de como ocorre o processo, identificando as principais variáveis envolvidas.

1.2 Problematizando o tema

O que vem à mente quando se pensa em processos químicos? Um grande complexo industrial com chaminés emitindo gases para a atmosfera? A transformação química de uma matéria-prima em um produto de alto valor comercial? De fato, esses exemplos podem ser classificados como processos químicos. No entanto, como será visto adiante, a definição de processo químico pode estar ligada a procedimentos muito mais elementares, como aquecer água para preparar um café ou simplesmente cozinhar um ovo.

1.3 Definição de processo químico

Define-se um processo químico como qualquer operação ou conjunto de operações coordenadas, que provocam transformações químicas e/ou físicas num material ou numa mistura de materiais. Observe, portanto, que nem sempre um processo químico envolve reações químicas. Em outras palavras, em boa parte dos processos químicos a espécie originalmente presente na matéria-prima é a mesma do produto final.

1.3.1 Objetivo dos processos químicos

O objetivo dos processos químicos é a obtenção de produtos a partir de matérias-primas selecionadas ou disponíveis para tal. Por exemplo, é possível obter etanol a partir de açúcares ou de diferentes fontes de carboidratos. O etanol pode ser obtido de fontes de amido, como o milho, mandioca e batata, de materiais lignocelulósicos, como madeira, palha e bagaço de cana-de-açúcar entre outros, ou até mesmo de açúcares como a lactose do leite.

No entanto, a sacarose é considerada a matéria-prima mais apropriada por diferentes razões, como o baixo custo, fácil obtenção e simplicidade de conversão em etanol pelas leveduras.

1.3.2 Exemplos de processos químicos

Os processos químicos dentro da indústria se dividem em várias ramificações. Shreve & Brink Jr. (1980) detalham quarenta tipos de processos químicos industriais de relevância. Eles são ilustrados por meios de fluxogramas ou de diagramas de blocos que esquematizam o caminho trilhado desde a matéria-prima até o produto final, informando as principais etapas e variáveis envolvidas no processo. Nas Figuras 1 e 2 são ilustrados dois processos químicos industriais de relevância que são os processos de produção de açúcar e de etanol a partir de cana-de-açúcar, respectivamente. Deve-se informar que nem todas as unidades produtoras apresentam a mesma sequência de etapas de processamento desde a matéria-prima até o produto final. Neste primeiro momento é importante observar e entender as etapas de processamento, que passo a passo, transformam a matéria-prima em produto. Ambos os processos apresentam correntes que diferem entre si nas suas grandezas (quantidades ou vazões) e composições. Além disso, cada etapa de processamento demanda uma certa quantidade de energia, promovendo assim, uma dada transformação química e/ou física na sua corrente de alimentação.

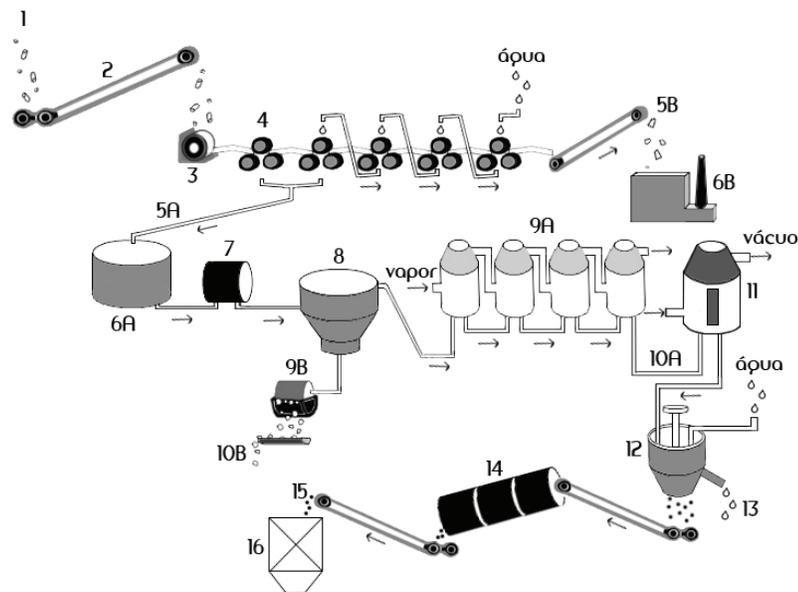


Figura 1 Fluxograma de produção de açúcar. (1) recebimento da cana, (2) transportador, (3) triturador, (4) moenda, (5A) caldo de cana, (5B) bagaço, (6A) tanque de decantação, (6B) caldeira, (7) aquecedor, (8) tanque de clarificação, (9A) evaporador a vácuo, (9B) filtro rotativo, (10A) caldo concentrado, (10B) torta de filtro, (11) cristalizador, (12) centrífuga, (13) melaço, (14) secador, (15) açúcar seco, (16) silo de estoque.

Observe que nesse processo a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), originalmente presente na cana-de-açúcar, é a mesma espécie presente no produto final (açúcar seco), ou seja, o processo químico não envolveu uma transformação química da molécula original.

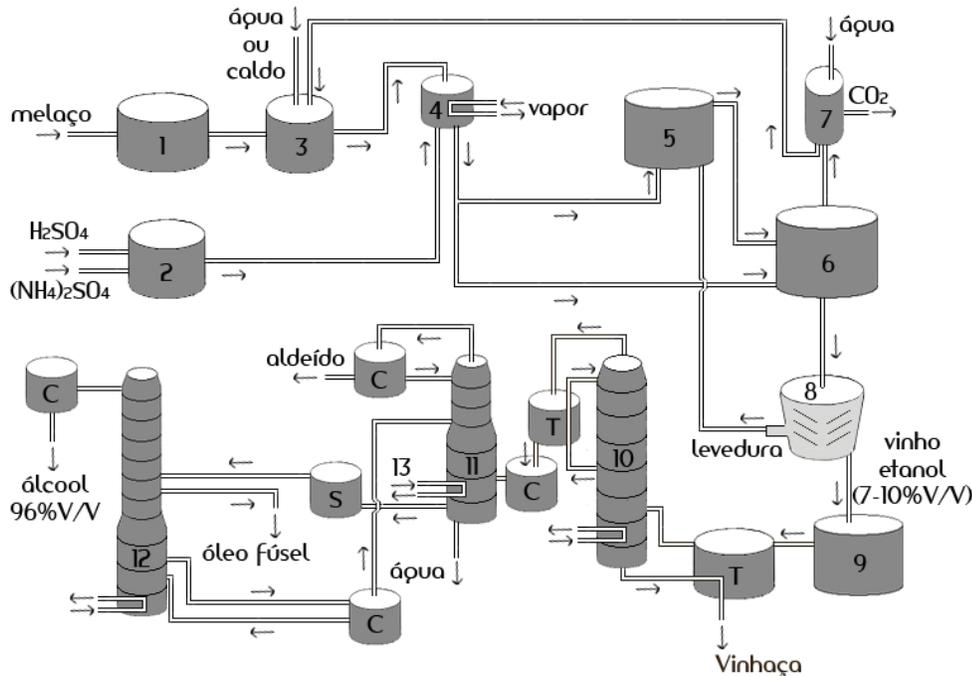
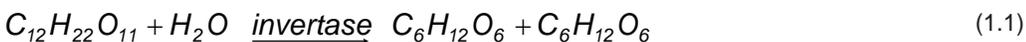
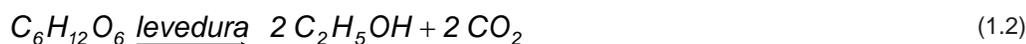


Figura 2 Fluxograma de produção de etanol. (1) tanque de pesagem, (2) tanque de mistura de nutrientes, (3) tanque de preparação do mosto, (4) tanque de esterilização do mosto, (5) tanque de tratamento de levedura, (6) dorna de fermentação, (7) coluna de lavagem de CO_2 , (8) centrífuga, (9) dorna volante, (10) coluna de destilação, (11) coluna de purificação, (12) coluna de retificação, (13) vapor de água, (T) trocador de calor, (C) condensador, (S) separador.

Já no processo de fabricação do etanol ocorrem transformações bioquímicas. A sacarose presente no caldo clarificado e no mel final (melaço) é inicialmente hidrolisada pela enzima invertase produzida pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, gerando glicose ($C_6H_{12}O_6$) e frutose ($C_6H_{12}O_6$), de acordo com a equação 1.1:



Na sequência, a própria levedura converte a glicose e a frutose (açúcares redutores) em etanol (C_2H_5OH) e dióxido de carbono (CO_2), de acordo com a equação 1.2:



1.4 Análise de processos químicos

Como pode ser observado nos exemplos de processos apresentados anteriormente, as matérias-primas são transformadas em produtos por meio de uma sequência de etapas. Essas etapas ou operações coordenadas são denominadas operações unitárias da indústria química. O processamento é realizado em equipamentos específicos como moendas, evaporadores, secadores, centrífugas, dornas de fermentação e colunas de destilação, entre outros. Em cada um desses equipamentos existem correntes de entrada (alimentação) e de saída (produto).

A análise dos processos químicos tem como objetivo a obtenção de quantidades e propriedades das correntes de produtos a partir de quantidades e propriedades das correntes de alimentação, e vice-versa, em cada uma das etapas e no processo como um todo.

1.5 Considerações finais

Nesta unidade foram definidos e exemplificados os processos químicos. É importante ter claro que um processo químico pode envolver tanto um complexo sistema de transformação de uma matéria-prima selecionada ou disponível num produto desejado, quanto uma simples transformação física ou química como filtrar água ou espremer uma fruta.

1.6 Estudos complementares

Mais informações sobre processos químicos são encontradas na clássica literatura Shreve & Brink Jr. (1980).

UNIDADE 2

Dimensões e unidades

2.1 Primeiras palavras

Nesta segunda Unidade teremos contato com as dimensões e unidades. Uma dimensão pode ser uma grandeza ou uma variável de processo. Reconhecer uma dimensão pelas suas unidades bem como saber converter unidades é uma habilidade de grande importância na análise dos processos químicos.

2.2 Problematizando o tema

Para muita gente, as unidades representam um mero detalhe sem importância na resolução de problemas. No entanto, o descuido ou a confusão com unidades pode ter consequências catastróficas, como aconteceu em 1999 com a NASA. A agência espacial americana admitiu que a provável causa da perda de uma sonda enviada a Marte (*Mars Climate Orbiter* de US\$125 milhões) estaria relacionada com o problema de conversão de unidades. Foi informado ao sistema de navegação da sonda o raio da órbita em *metros*, quando, na verdade, este valor deveria estar em *pés*. Como o raio da órbita ficou menor, a sonda desintegrou-se devido ao calor gerado pelo atrito quando adentrou na atmosfera marciana.

Observe, portanto, que a resolução de problemas em geral, muitas vezes barra no desconhecimento das unidades. Na análise de processos químicos isso não é diferente, portanto, é importante adquirir habilidade na conversão das unidades, pois nem sempre encontramos as dimensões com as unidades adequadas para que possam ser utilizadas nos cálculos de quantidades e propriedades na análise de processos químicos.

2.3 Dimensões

As dimensões são os nossos conceitos básicos de medida, tais como comprimento (L), massa (M), tempo (T) e temperatura (θ). Embora existam outras dimensões como corrente elétrica e intensidade luminosa, as usuais em processos químicos são L, M, T e θ . Uma dimensão é uma propriedade que pode ser medida ou calculada pela multiplicação e/ou divisão de dimensões básicas como área (L·L), velocidade (L/T) e força (M·L/T²). Nos processos químicos as dimensões estão associadas às variáveis de processo que serão apresentadas na Unidade 3.

2.4 Unidades

As unidades são valores específicos definidos por convenção para expressar as dimensões como metro, “m”, para o comprimento (L), “km/h” para a velocidade e “cm³” para o volume. As unidades são divididas em três tipos:

Unidades básicas ou fundamentais: unidades das dimensões básicas como “kg” para M, “cm” para L, “h” para T e “°C” para θ .

Unidades múltiplas: unidades que são múltiplos ou frações de unidades básicas como “ton” para M, “anos-luz” para L e “ms” (milissegundos) para o tempo.

Unidades derivadas: as unidades derivadas podem ser *compostas* como as obtidas pela multiplicação e/ou divisão de unidades básicas ou múltiplas como m/s, cm² e ft³; ou *definidas* ou *equivalentes* que “equivalem” às unidades compostas como newton ($1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$) e pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$), entre outras.

2.4.1 Sistemas de unidades

Na análise dos processos químicos há necessidade de cálculos envolvendo variáveis de processo que apresentam dimensões características. Ainda, as dimensões podem estar expressas em unidades oriundas de diferentes sistemas. Para tal, é importante ter conhecimento dos diferentes sistemas de unidades e de suas unidades básicas e definidas para que seja possível converter unidades de uma dada dimensão, que se encontram num dado sistema, para outro sistema de unidades.

Os sistemas de unidades mais usuais são os sistemas SI (Sistema Internacional), o CGS (cm-g-s) e o Sistema Americano de Engenharia (SAE). A Tabela 1 apresenta as principais dimensões e suas respectivas unidades nos diferentes sistemas.

Tabela 1 Dimensões e respectivas unidades dos principais sistemas.

Sistema	SI		CGS		SAE	
	Unidade	Símbolo	Unidade	Símbolo	Unidade	Símbolo
Comprimento (L)	metro	m	centímetro	cm	pé	ft
Massa (M)	quilograma	kg	grama	g	libra-massa	lb _m
Tempo (T)	segundo	s	segundo	s	segundo	s
Temperatura (θ)	kelvin	K	Celsius	°C	rankine	°R
Força (F)	newton (kg · m/s ²)	N	dina (g · cm/s ²)	dina	libra-força	lb _f
Pressão (P)	pascal (N/m ²)	Pa	dina/cm ²	dina/cm ²	lb _f /in ²	psi
Energia (E)	joule (N · m)	J	erg (dina · cm)	erg	British thermal unit	BTU

Há ainda outro conjunto formado por unidades fora dos sistemas tradicionais (SI, CGS e SAE) de grande importância na indústria de processos químicos, entre elas a unidade de força: quilograma-força (kg_f), as unidades de pressão: atmosfera (atm), bar (kg/cm²) e milímetro de mercúrio (mm Hg), a unidade de energia: caloria (cal) e as unidades de potência: cavalo-vapor (CV) e horse-power (HP).

A Tabela 2 a seguir, apresenta as relações entre unidades utilizadas para expressar as principais dimensões encontradas nos processos químicos.

Tabela 2 Relações entre unidades.

Massa	1kg = 1000g = 0,001 ton. métrica = 2,20462 lb _m 1lb _m = 453,593g
Comprimento	1m = 100cm = 1000mm = 10 ⁶ microns (μ) = 10 ¹⁰ angstroms (Å) = 39,37in = 3,2808ft = 1,0936 jardas = 0,0006214 milhas = 10 ⁻³ km
Volume	1m ³ = 1000l = 10 ⁶ cm ³ = 10 ⁶ ml = 35,3145 ft ³ = 264,17gal 1ft ³ = 1728 in ³ = 7,4805 gal = 0,028317m ³ = 28,317 l
Força	1N = 1kg·m/s ² = 10 ⁵ dinas = 10 ⁵ g·cm/s ² = 0,22481lb _f = 0,1019kg _f 1lb _f = 32,174·lb _m ·ft/s ² = 4,4482N = 4,4482·10 ⁵ dinas
Pressão	1 atm = 1,01325·10 ⁵ N/m ² (Pa) = 1,01325 bar = 1,01325·10 ⁶ dinas/cm ² = 760 mm Hg a 0°C (torr) = 10,333 m H ₂ O a 4°C = 14,696 lbf/in ² (psi) = 33,9ft H ₂ O a 4° C = 29,921 in Hg a 0°C
Energia	1 J = 1 N·m = 10 ⁷ ergs = 10 ⁷ dina·cm = 2,778·10 ⁻⁷ kW·h = 0,23901 cal = 0,7376 lb _f ·ft = 9,486·10 ⁻⁴ BTU
Potência	1 W = 1 J/s = 0,23901 cal/s = 0,7376 lb _f ·ft /s = 9,486·10 ⁻⁴ BTU/s = 1,341·10 ⁻³ HP
Temperatura	T(K) = T(°C) + 273,15 ΔT(°C) = ΔT(K) T(°R) = T(°F) + 459,67 ΔT(°R) = ΔT(°F) T(°R) = 1,8·T(K) ΔT (K) = 1,8·ΔT(°R) T(°F) = 1,8·T(°C) + 32 ΔT(°C) = 1,8·ΔT(°F)
Fator de Conversão da Lei de Newton	$g_c = \frac{1 \cdot \text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2}{1 \cdot \text{N}} = \frac{1 \cdot \text{g} \cdot \text{cm} / \text{s}^2}{1 \cdot \text{dina}} = \frac{32,174 \cdot \text{lb}_m \cdot \text{ft} / \text{s}^2}{1 \cdot \text{lb}_f}$ $= \frac{9,81 \cdot \text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2}{1 \cdot \text{kg}_f}$
Constante Universal dos Gases	8,314 m ³ ·Pa/g·mol·K = 0,08314 l·bar/g·mol·K = 0,08206 l·atm/g· mol·K = 62,36 l·mm Hg/g·mol·K = 0,7302 ft ³ ·atm/lb·mol·°R = 10,73 ft ³ ·psi/lb·mol·°R = 8,314 J/g·mol·K = 1,987 cal/g·mol·K = 1,987 BTU/lb·mol·°R

2.4.2 Convertendo unidades

Para converter uma unidade de uma dada quantidade (dimensão) expressa num determinado sistema de unidades em outra expressa num sistema de unidades diferente, multiplica-se a quantidade pelo *fator de conversão de unidades (FC)*, que relaciona a *unidade nova* e a *unidade velha*.

$$\text{Fator de Conversão (FC)} = \left(\frac{\text{Unidade Nova}}{\text{Unidade Velha}} \right) \quad (2.1)$$

Exemplos:

$$1000 \cancel{g} \cdot \left(\frac{1 \cancel{kg}}{1000 \cancel{g}} \right) = 1 \text{ kg}$$

$$36 \cancel{in} \cdot \left(\frac{1 \cancel{ft}}{12 \cancel{in}} \right) = 3 \text{ ft}$$

$$7200 \cancel{s} \cdot \left(\frac{1 \cancel{min}}{60 \cancel{s}} \right) \cdot \left(\frac{1 \cancel{h}}{60 \cancel{min}} \right) = 7200 \cancel{s} \cdot \left(\frac{1 \cancel{h}}{3600 \cancel{s}} \right) = 2 \text{ h}$$

$$2 \text{ m}^2 \cdot \left(\frac{10^2 \cancel{cm}}{1 \cancel{m}} \right)^2 = 2 \cancel{m}^2 \cdot \left(\frac{10^4 \cancel{cm}^2}{1 \cancel{m}^2} \right) = 20.000 \text{ cm}^2$$

Observe sempre se as *unidades velhas* se cancelam.

Veja também que é possível converter várias unidades numa mesma linha, utilizando diferentes fatores de conversão de unidades (FC):

$$3000 \cancel{g} \cdot \frac{\cancel{m}}{\cancel{min}^2} \cdot \left(\frac{1 \cancel{lb}_m}{453,593 \cancel{g}} \right) \cdot \left(\frac{3,2808 \cancel{ft}}{1 \cancel{m}} \right) \cdot \left(\frac{1 \cancel{min}}{60 \cancel{s}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1 \cancel{lb}_f}{32,174 \cancel{lb}_m \cdot \cancel{ft} / \cancel{s}^2} \right) =$$

$$= 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ lb}_f$$

Dessa forma, pode-se abolir de forma permanente a “regra de três” na conversão de unidades. O uso dos fatores de conversão torna essa tarefa mais simples e precisa.

2.5 Homogeneidade dimensional

“Toda equação válida é dimensionalmente homogênea, mas a recíproca nem sempre é verdadeira”. Em outras palavras, só é possível igualar e somar quantidades se estas apresentarem as mesmas dimensões e unidades. Logo, para uma equação ser dimensionalmente homogênea ou ter consistência dimensional, todos os termos devem apresentar as mesmas dimensões e unidades. No entanto, nem sempre uma equação dimensionalmente homogênea é válida. Observe os exemplos que seguem:

Equação dimensionalmente homogênea e válida.

$$V \left(\frac{km}{h} \right) = V_0 \left(\frac{km}{h} \right) + a \left(\frac{km}{h^2} \right) \cdot t (h) \quad (2.2)$$

Equação dimensionalmente homogênea, mas não válida.

$$A (m^2) = 3 A (m^2) \quad (2.3)$$

Ainda, em alguns casos podem existir termos com as mesmas dimensões e com diferentes unidades, por exemplo:

$$V \left(\frac{km}{h} \right) = V_0 \left(\frac{km}{h} \right) + a \left(\frac{m}{s^2} \right) \cdot t (h) \quad (2.4)$$

Nesse caso, para que se possa utilizar a equação 2.4, as unidades de “a” em m/s² devem ser convertidas em km/h, da forma que segue:

$$V \left(\frac{km}{h} \right) = V_0 \left(\frac{km}{h} \right) + a \left(\frac{m}{s^2} \right) \cdot \left(\frac{1 km}{10^3 m} \right) \cdot \left(\frac{3600 s}{1 h} \right)^2 \cdot t (h) \quad (2.5)$$

ou

$$V \left(\frac{km}{h} \right) = V_0 \left(\frac{km}{h} \right) + a' \left(\frac{km}{h^2} \right) \cdot t (h) \quad (2.6)$$

em que:

$$a' \left(\frac{km}{h^2} \right) = 12960 \left(\frac{km \cdot s^2}{m \cdot h^2} \right) \cdot a \left(\frac{m}{s^2} \right) \quad (2.7)$$

2.6 Quantidades adimensionais

Uma quantidade adimensional pode ser um número puro (1, 2, e, π,...) ou uma combinação de variáveis que resulta numa grandeza sem dimensão. Dentre as diversas variáveis encontradas nos processos químicos, pode-se citar como exemplos as frações mássica (x_i), molar (y_i) e volumétrica (z_i) e os adimensionais de engenharia como o número de Reynolds (Re).

$$x_i = \frac{m_i(\text{kg})}{m(\text{kg})}, \quad y_i = \frac{n_i(\text{g-mol})}{n(\text{g-mol})}, \quad z_i = \frac{V_i(\text{l})}{V(\text{l})}, \quad Re = \frac{\rho(\text{g/cm}^3) \cdot v(\text{cm/s}) \cdot D(\text{cm})}{\mu [\text{g/(cm}\cdot\text{s)}]}$$

2.7 Exemplos

Exemplo 1 - Equação de Van der Waals

A equação de Van der Waals (equação 2.8) representa o comportamento de um gás real, em que a , b e R são constantes, P é a pressão absoluta em mm Hg, \tilde{V} é o volume molar do gás em l/g-mol, e T é a temperatura absoluta em K. Obtenha as unidades de a , b e R .

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right) \cdot (\tilde{V} - b) = R \cdot T \quad (2.8)$$

Para que a equação 2.8 tenha consistência dimensional, as unidades do termo a/\tilde{V}^2 devem ser as mesmas de P , a unidade de b deve ser a mesma de \tilde{V} e as unidades dos dois membros devem ser iguais. Dessa forma, as unidades de a e b , designadas por $[a]$, $[b]$ e $[R]$ são as seguintes:

$$[a] = \frac{\text{mm Hg} \cdot \text{l}^2}{\text{g-mol}^2}, \quad [b] = \frac{\text{l}}{\text{g-mol}} \quad \text{e} \quad [R] = \frac{\text{mm Hg} \cdot \text{l}}{\text{g-mol} \cdot \text{K}}$$

Observando os valores da constante dos gases (R) na Tabela 2, constata-se que para as unidades definidas, o valor de R é igual a 62,36.

Exemplo 2 - Número de Reynolds (Re)

O número de Reynolds (Re) é um adimensional de engenharia que define o regime de escoamento de fluidos no interior de tubulações. É definido pela equação 2.9,

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\mu} \quad (2.9)$$

em que ρ é a massa específica do fluido, v é a velocidade de escoamento do fluido, D é o diâmetro de tubulação e μ é a viscosidade do fluido, uma propriedade física dos fluidos que determina a resistência ao escoamento. Supondo que fluido com as seguintes características, $\rho = 62,43 \text{ lb}_m/\text{ft}^3$ e $\mu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, escoar por uma tubulação de 6 in de diâmetro a velocidade de 3000 cm/min. Obtenha o valor do número de Reynolds para esta condição de escoamento.

Substituindo os valores das variáveis na equação 2.9, tem-se que:

$$Re = \frac{62,43 \frac{lb_m}{ft^3} \cdot 3000 \frac{cm}{min} \cdot 6 \text{ in}}{10^{-3} Pa \cdot s} \quad (2.10)$$

Somente é possível calcular o valor de Re, convertendo as unidades das variáveis para um mesmo sistema de unidades, da forma que segue:

$$Re = \frac{62,43 \frac{lb_m}{ft^3} \cdot \left(\frac{3,2808 \text{ ft}}{1 \text{ m}}\right)^3 \cdot \left(\frac{1 \text{ kg}}{2,20462 \text{ lb}_m}\right) \cdot 3000 \frac{cm}{min} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}}\right) \cdot \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}\right) \cdot 6 \text{ in} \cdot \left(\frac{0,0254 \text{ m}}{1 \text{ in}}\right)}{10^{-3} Pa \cdot \left(\frac{1 \frac{N}{m^2}}{1 Pa}\right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kg} \cdot m}{1 N \cdot s^2}\right) \cdot s}$$

Após normalização das unidades, pode-se realizar o cálculo e obter o valor do número de Reynolds como sendo:

$$Re = 76200$$

2.8 Exercícios propostos

1. Converta:

- 32,2 ft/s² para cm/ano²
- 10 kgm/min² para lb_f
- 15 N/cm² para bar
- 100 lb_fin para kWh
- 30cal/h para HP

2. A viscosidade é uma propriedade do fluido relacionada com sua resistência ao escoamento. A viscosidade dinâmica (μ) de um fluido tem dimensões de massa por comprimento por tempo (M/(L·T)). No sistema CGS, o “poise” (g/(cm·s)) é a unidade derivada definida ou equivalente de viscosidade. Seu nome é uma homenagem a Jean-Louis-Marie Poiseuille. Sabendo-se que a água a 25°C apresenta viscosidade de 1 centipoise (cP), em que 1 cp = 10⁻² poise, obtenha o valor da viscosidade da água em Pa·s e em psi·h.

3. Em condições adequadas de pH, temperatura e nutricionais, células bacterianas crescem exponencialmente de acordo com a equação que segue:

$$Cx = K_1 \cdot e^{K_2 \cdot t}$$

em que Cx é a concentração celular em kg/m³, e t é o tempo em horas. Quais as unidades das constantes K₁ e K₂? Obtenha uma equação para Cx em lb_m/ft³ e t em dias.

4. Na troposfera, camada atmosférica que se estende da superfície da Terra até a base da estratosfera (0 a 11 km), a pressão atmosférica (P em atm) se relaciona com a altitude (h em m) de acordo com a equação que segue:

$$P = P_0 \cdot \left(\frac{T_0 - 0,0065 \cdot h}{T_0} \right)^{\frac{5,05 \cdot g}{R}}$$

em que P₀ (em atm) e T₀ (em K) são respectivamente a pressão atmosférica e a temperatura ao nível do mar e latitude de 40°, g é a aceleração da gravidade (em m/s²) e R é a constante universal dos gases (em J/(mol·K)). Obtenha as unidades das constantes 0,0065 e 5,05. Sendo P₀ = 1 atm e T₀ = 290 K, calcule a pressão atmosférica numa altitude de 30000 pés (ft).

5. O número de potência (Np) é um número adimensional utilizado na determinação do consumo de potência em tanques cilíndricos agitados. Sua equação é dada por:

$$Np = \frac{P}{\rho \cdot N^3 \cdot D^5}$$

em que P é o consumo de potência, ρ é a densidade do fluido, N é a frequência de rotação do agitador e D é o diâmetro do agitador.

Sob regime de agitação turbulenta, o número de potência (Np) para agitador tipo turbina de seis pás planas é constante e igual a 6. Calcule o consumo de potência (em watts) durante a agitação de um fluido de densidade ρ = 70 lb_m/ft³, agitado a frequência de 120 rpm (min⁻¹) num tanque com agitador tipo turbina de diâmetro D = 90 cm. Considere regime de agitação turbulento.

2.9 Considerações finais

Nesta Unidade foram definidas as dimensões e as unidades, bem como apresentados os principais sistemas de unidades. A partir de agora, o leitor está apto a reconhecer uma dimensão pelas suas unidades e a converter unidades utilizando os “fatores de conversão de unidades”.

2.10 Estudos complementares

Mais informações sobre dimensões e unidades são encontradas em Perry & Green (1997) e em Felder & Rousseau (2005).

UNIDADE 3

Variáveis de processo

3.1 Primeiras palavras

Tal como definido na Unidade 1, a análise dos processos químicos tem como propósito a obtenção de quantidades e propriedades das correntes de produtos a partir de quantidades e propriedades das correntes de alimentação, e vice-versa. Essas quantidades e propriedades são definidas como variáveis de processo.

3.2 Problematizando o tema

Nesta Unidade serão apresentadas as principais variáveis encontradas nos processos químicos, dentre as quais podemos citar a massa e o volume específico, a composição química, a vazão, a pressão e a temperatura. A compreensão dessas variáveis, a definição das suas unidades e a obtenção de relações entre elas são primordiais na análise dos processos químicos.

3.3 Massa específica, volume específico e densidade relativa

A massa específica (ρ) de uma substância é definida como a relação entre a massa (m) dessa substância e o seu volume (V) correspondente, da forma que segue:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

As unidades características da massa específica (ρ) nos sistemas de unidades usuais são kg/m^3 , g/cm^3 e lb_m/ft^3 . Existem outras unidades de massa específica como grau Baumé (Bé), grau API ($^\circ\text{API}$) e grau Twaddell (Tw). Suas definições e fatores de conversão são encontrados em Perry & Green (1997). Assim como a massa específica (ρ), define-se o volume específico (\hat{V}) como sendo o inverso da massa específica (ρ):

$$\hat{V} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

Também é definido o volume molar (\tilde{V}), como sendo a relação entre o volume de uma substância e o seu número de mols correspondentes, da forma que segue:

$$\tilde{V} = \frac{V}{n} \quad (3.3)$$

Para líquidos e sólidos, ρ , \hat{V} e \tilde{V} são funções apenas da temperatura e seus valores encontram-se tabelados em referências padrões (PERRY & GREEN, 1997). Para gases, essas variáveis de processo variam com a temperatura e com a pressão. No caso de um gás ideal, pode-se obter sua massa específica (ρ) a partir da equação 3.4:

$$\rho = \frac{P \cdot PM}{R \cdot T} \quad (3.4)$$

em que P é a pressão absoluta, PM é a massa molar do gás, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases (vide Tabela 3).

Observe, portanto, que ρ , \hat{V} e \tilde{V} são fatores de conversão de unidades de massa e mol em unidades de volume, e vice-versa.

A densidade relativa (DR) é a relação entre a massa específica dessa substância (ρ) e a massa específica de outra, dita de referência (ρ_{ref}), em condições especificadas, ou seja:

$$DR = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \quad (3.5)$$

Para sólidos e líquidos, a substância de referência é a água, que a temperatura de 4°C e pressão de 1 atm, apresenta os seguintes valores de massa específica (ρ_{ref}):

$$\rho_{ref} = 1.000 \frac{kg}{m^3} = 1,00 \frac{g}{cm^3} = 62,43 \frac{lb_m}{ft^3} \quad (3.6)$$

Como exemplo, a expressão que segue:

$$DR = 0,8 \frac{20^\circ C}{4^\circ C} \quad (3.7)$$

significa que densidade relativa (DR) da substância a 20°C em relação à da água a 4°C é igual a 0,8.

3.4 Composição química

Em processos químicos encontram-se tanto substâncias puras como misturas de substâncias, sendo que ambas podem estar nos estados sólido, líquido e gasoso. Na sequência, são definidas variáveis importantes para quantificar a composição química das correntes de processo.

3.4.1 Mol e massa molar

De acordo com o Comitê Internacional de Pesos e Medidas, o mol (g-mol no SI) é definido como a quantidade de uma substância que contém a mesma quantidade de “entidades elementares” que átomos em 12g (0,012kg) de carbono ^{12}C (isótopo de carbono cujo núcleo contém 6 prótons e 6 nêutrons), que corresponde a $6,02 \times 10^{23}$ átomos de carbono ^{12}C . Essas “entidades elementares” podem ser átomos, moléculas, íons ou outras partículas.

Define-se, portanto, a massa ou peso atômico (PA) como sendo a massa de um átomo, numa escala que define o isótopo do carbono ^{12}C , como exatamente igual a 12,0. Massa ou peso molar de um composto é a soma dos pesos atômicos dos átomos que constituem a molécula do mesmo. O átomo de nitrogênio (N) tem uma massa atômica de aproximadamente 14 e a massa molar do N_2 é aproximadamente 28. Um grama-mol (g-mol ou simplesmente mol no SI) de uma substância é a quantidade cuja massa é numericamente igual a sua massa molar (átomo ou molécula), em gramas. Dada a massa molar da H_2O como sendo igual a 18, isso significa que existem 18g/mol, 18kg/kmol e 18lb_m/lbmol de água. Observe que a massa molar é um fator de conversão de unidades de massa em unidades de mol, e vice-versa. Ainda, para converter unidades molares, utiliza-se o mesmo “fator de conversão” utilizado para unidades de massa. Logo, como existem 1000g/1kg, há também 1000g-mol/1kmol.

3.4.2 Fração mássica, fração molar e massa molar média

Fração mássica de uma substância numa mistura (x_i) é a relação entre a massa da substância (m_i) e a massa total ou da mistura (m).

$$x_i = \frac{m_i}{m} \left(\frac{g_i}{g}, \frac{kg_i}{kg}, \frac{lb_{mi}}{lb_m} \right) \quad (3.8)$$

Da mesma forma define-se a fração molar de uma substância numa mistura (y_i), como sendo a relação entre número de mols desta substância (n_i) e o número de mols total ou da mistura (n).

$$y_i = \frac{n_i}{n} \left(\frac{g - mol_i}{g - mol}, \frac{kmol_i}{kmol}, \frac{lbmol_i}{lbmol} \right) \quad (3.9)$$

Uma vez definidas as frações mássica e molar, pode-se calcular a massa molar média de uma mistura de n componentes (\overline{PM}) em função das composições mássica (x_i) ou molar (y_i) e das massas molares dos componentes (PM_i) como sendo:

$$\frac{1}{\overline{PM}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{PM_i} \quad (3.10)$$

$$\overline{PM} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot PM_i \quad (3.11)$$

3.4.3 Convertendo composição mássica em composição molar, e vice-versa

Nos processos químicos é muito comum a mistura de substâncias nos estados sólido, líquido e gasoso. Logo, essas misturas apresentam composições em base mássica (frações mássicas, x_i) ou molar (frações molares, y_i). Imagine que seja necessário obter a composição mássica de uma mistura de n componentes, conhecendo sua composição molar, ou vice-versa. Como exemplo, suponha que o gás liquefeito de petróleo, também conhecido como gás GLP ou gás de cozinha, contenha na sua composição 40% de propano (C_3H_8) e 60% de butano (C_4H_{10}) em base molar. Obtenha a composição mássica desse produto.

Há dois métodos de se obter a composição mássica a partir da composição molar, e vice-versa.

1) Utilizando uma base de cálculo (BC)

Neste caso escolhe-se uma base de cálculo para iniciar os cálculos, já que não se dispõe de uma quantidade, e sim de uma composição molar inicial.

A base de cálculo (BC) é um valor arbitrário que se escolhe para uma determinada quantidade com o objetivo de se obter relações entre variáveis, como é o caso das frações mássica ou molar. A unidade da BC deve acompanhar a unidade da composição, ou seja, se a composição mássica é conhecida, escolhe-se uma

BC em massa, caso contrário, se a composição molar é conhecida, escolhe-se uma BC em mols.

Como se conhece a composição molar do GLP, escolhe-se a BC como sendo igual a 100mols de GLP. Como será visto adiante, o valor escolhido poderia ser de 10mols, 50kmols ou 10000lbmols, já que o mesmo não irá interferir no resultado final.

Uma vez definida a BC, calcula-se inicialmente as quantidades em massa de C_3H_8 e C_4H_{10} existentes na quantidade assumida de GLP, utilizando a relação entre número de mols do componente i e número de mols da mistura.

$$n_{C_3H_8} = \frac{0,4 \text{ mol } C_3H_8}{1 \text{ mol GLP}} \cdot 100 \text{ mols GLP} \rightarrow n_{C_3H_8} = 40 \text{ mols } C_3H_8$$

$$n_{C_4H_{10}} = \frac{0,6 \text{ mol } C_4H_{10}}{1 \text{ mol GLP}} \cdot 100 \text{ mols GLP} \rightarrow n_{C_4H_{10}} = 60 \text{ mols } C_4H_{10}$$

Calcula-se agora as respectivas quantidades em massa de C_3H_8 e C_4H_{10} utilizando a definição de massa molar ($m = PM \cdot n$):

$$m_{C_3H_8} = \frac{44 \text{ g } C_3H_8}{1 \text{ mol } C_3H_8} \cdot 40 \text{ mols } C_3H_8 \rightarrow m_{C_3H_8} = 1760 \text{ g } C_3H_8$$

$$m_{C_4H_{10}} = \frac{58 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} \cdot 60 \text{ mols } C_4H_{10} \rightarrow m_{C_4H_{10}} = 3480 \text{ g } C_4H_{10}$$

Tendo agora as massas de C_3H_8 e C_4H_{10} contidas em 100mols de GLP (BC), calcula-se a massa total de GLP baseada na BC escolhida e as frações mássicas de C_3H_8 e C_4H_{10} .

$$m_{GLP} = m_{C_3H_8} + m_{C_4H_{10}} \rightarrow m_{GLP} = 1760 \text{ g } C_3H_8 + 3480 \text{ g } C_4H_{10}$$

$$m_{GLP} = 5240 \text{ g GLP}$$

$$x_{C_3H_8} = \frac{1760 \text{ g } C_3H_8}{5240 \text{ g GLP}} \rightarrow x_{C_3H_8} = 0,336 \frac{\text{g } C_3H_8}{\text{g GLP}}$$

$$x_{C_4H_{10}} = \frac{3480 \text{ g } C_4H_{10}}{5240 \text{ g GLP}} \rightarrow x_{C_4H_{10}} = 0,664 \frac{\text{g } C_4H_{10}}{\text{g GLP}}$$

Observe sempre que numa mistura, a somatória das frações mássicas ou molares é igual a 1. Logo, se:

$$x_{C_3H_8} + x_{C_4H_{10}} = 1$$

Os cálculos estão corretos.

2) Utilizando análise dimensional

Pode-se, também, obter a composição mássica a partir da composição molar, utilizando-se os conceitos de análise dimensional. De acordo com o estabelecido no item 2.3, para uma equação ser dimensionalmente homogênea ou ter consistência dimensional, todos os termos devem apresentar as mesmas dimensões e unidades. Para obter a fração mássica de um componente i (x_i) presente numa mistura, a partir da sua fração molar (y_i), inicialmente procede-se à seguinte igualdade:

$$x_i \left(\frac{g_i}{g} \right) = y_i \left(\frac{g - mol_i}{g - mol} \right)$$

Observe que a equação anterior não é dimensionalmente homogênea, uma vez que as unidades de seus membros são diferentes. Deve-se, portanto, inserir dimensões ao lado direito da equação, com suas respectivas unidades, de forma que as unidades (g-mol_i/g-mol) sejam canceladas e as unidades (g/g) “apareçam”. O primeiro passo é cancelar a unidade “g-mol_i” e fazer “aparecer” a unidade “g” no numerador. Para tal, o lado esquerdo da equação deve ser multiplicado por uma grandeza que apresente as unidades “g/g-mol_i”. Observando-se as unidades desta dimensão, constata-se que se trata da massa molar do componente i (PM_{*i*}). Logo, tem-se que:

$$x_i \left(\frac{g_i}{g} \right) = y_i \left(\frac{g - \cancel{mol}_i}{g - mol} \right) \cdot PM_i \left(\frac{g_i}{g - \cancel{mol}_i} \right)$$

Note que as unidades “g-mol_i” foram canceladas. Agora, o lado esquerdo da equação deve ser multiplicado por uma grandeza que apresente as unidades “g-mol/g”. Observando-se as unidades desta dimensão, constata-se que se trata do inverso da massa molar média da mistura ($1/\overline{PM}$). Logo, tem-se que:

$$x_i \left(\frac{g_i}{g} \right) = y_i \left(\frac{g - \cancel{mol}_i}{g - \cancel{mol}} \right) \cdot PM_i \left(\frac{g_i}{g - \cancel{mol}_i} \right) \cdot \frac{1}{\overline{PM}} \left(\frac{g - \cancel{mol}}{g} \right)$$

Observe que agora as unidades “g-mol” foram canceladas e restaram no lado direito da equação as mesmas unidades do lado esquerdo, tornando assim a equação dimensionalmente homogênea. Desta forma, pode-se obter a fração mássica de um componente i (x_i) a partir da sua fração molar (y_i), pela equação que segue:

$$x_i = y_i \cdot \frac{PM_i}{\overline{PM}} \quad (3.12)$$

No caso do gás GLP de composição molar conhecida (40% em C_3H_8 e 60% em C_4H_{10}), calcula-se a massa molar média da mistura (\overline{PM}) pela Equação 3.11, da forma que segue:

$$\overline{PM} = \frac{0,4 \cancel{mol} C_3H_8}{1 \cancel{mol} GLP} \cdot \frac{44 \text{ g } C_3H_8}{1 \cancel{mol} C_3H_8} + \frac{0,6 \cancel{mol} C_4H_{10}}{1 \cancel{mol} GLP} \cdot \frac{58 \text{ g } C_4H_{10}}{1 \cancel{mol} C_4H_{10}}$$

$$\overline{PM} = \frac{52,4 \text{ g GLP}}{1 \cancel{mol} GLP}$$

Calculam-se os valores das frações mássicas pela Equação (3.12):

$$x_{C_3H_8} = \frac{0,4 \cancel{mol} C_3H_8}{1 \cancel{mol} GLP} \cdot \frac{\frac{44 \text{ g } C_3H_8}{52,4 \text{ g GLP}}}{1 \cancel{mol} GLP} \rightarrow x_{C_3H_8} = 0,336 \frac{\text{g } C_3H_8}{\text{g GLP}}$$

$$x_{C_4H_{10}} = \frac{0,6 \cancel{mol} C_4H_{10}}{1 \cancel{mol} GLP} \cdot \frac{\frac{58 \text{ g } C_4H_{10}}{52,4 \text{ g GLP}}}{1 \cancel{mol} GLP} \rightarrow x_{C_4H_{10}} = 0,664 \frac{\text{g } C_4H_{10}}{\text{g GLP}}$$

3.4.4 Concentração

A concentração de uma solução ou suspensão de um soluto i (C_i) é definida como sendo relação entre a massa ou o número de mols de um soluto i e o volume da solução.

Em termos mássicos, tem-se que:

$$C_i = \frac{m_i}{V} \quad (3.13)$$

Em termos molares, tem-se que:

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (3.14)$$

Utilizando análise dimensional, pode-se obter uma relação entre concentração (C_i) e fração mássica (x_i) de um soluto i da forma que segue:

$$C_i \left(\frac{kg_i}{m^3} \right) = x_i \left(\frac{kg_i}{kg} \right)$$

$$C_i \left(\frac{kg_i}{m^3} \right) = x_i \left(\frac{kg_i}{kg} \right) \cdot \rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$$

$$C_i = x_i \cdot \rho \quad (3.15)$$

3.5 Vazão

Nos processos químicos é muito comum a presença de fluidos, que podem ser constituídos de substâncias puras ou misturas de substâncias nas fases gasosa ou líquida, ou ainda, soluções e suspensões de sólidos em líquidos. Como exemplos, na indústria sucroalcooleira, pode-se citar o caldo de cana, a solução de cal hidratada ($Ca(OH)_2$) utilizada na neutralização do caldo após a etapa sulfitação, o caldo de fermentação, o álcool hidratado, as correntes de vapor, entre outros.

Esses fluidos são transportados de um ponto a outro do processo através de tubulações, sendo assim, é importante conhecer a quantidade transportada desses fluidos ou de algum soluto presente nas soluções ou suspensões transportadas. A quantidade de matéria transportada por unidade de tempo através de tubulações é uma variável de processo conhecida como vazão, que pode ser definida em termos mássico, molar ou volumétrico.

Vazão mássica (\dot{m}):

$$\dot{m} = \frac{m}{t} \quad (3.16)$$

Vazão molar (\dot{n}):

$$\dot{n} = \frac{n}{t} \quad (3.17)$$

Vazão volumétrica (\dot{V}):

$$\dot{V} = \frac{V}{t} \quad (3.18)$$

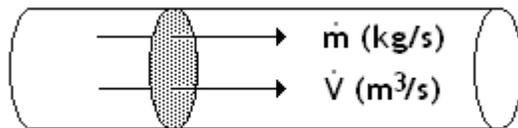


Figura 3 Escoamento de um fluido em tubulação.

Na indústria, para se conhecer as vazões das correntes que entram e saem das unidades de processo, utilizam-se medidores de vazão que são conectados às linhas de processo. Como exemplos de medidores de vazão podemos citar o rotâmetro, o medidor ou placa de orifício, o medidor tipo Venturi, e equipamentos mais sofisticados como o fluxômetro de massa ou medidor de fluxo mássico.

Frequentemente mede-se a vazão volumétrica (\dot{V}) e calcula-se a vazão mássica (\dot{m}) e a vazão molar (\dot{n}).

Da mesma maneira que foram definidos as relações entre massa (m), número de mols (n) e volume (V), define-se também as relações entre vazões mássica (\dot{m}), molar (\dot{n}) e volumétrica (\dot{V}), da forma que segue:

$$\dot{m} = \rho \cdot \dot{V} \quad (3.19)$$

$$\dot{m} = PM \cdot \dot{n} \quad (3.20)$$

$$\dot{n} = \frac{\rho \cdot \dot{V}}{PM} \quad (3.21)$$

Ainda, da mesma forma que se relaciona massa e número de mols de um componente i com a massa ou número de mols da mistura, pode-se também relacionar as vazões mássica e molar do componente i com as vazões mássica ou molar da mistura, da forma que segue:

$$\dot{m}_i = x_i \cdot \dot{m} \quad (3.22)$$

$$\dot{n}_i = y_i \cdot \dot{n} \quad (3.23)$$

3.6 Pressão

A pressão é definida como uma força (F) atuando sobre uma superfície de área (A). Assim, as unidades de pressão nos sistemas de unidades são as seguintes:

$$\frac{N}{m^2} (Pa) \quad \frac{dinas}{cm^2} \quad \frac{lbf}{in^2} (psi)$$

Considere um fluido (gás ou líquido) contido em um vaso fechado ou fluindo através de uma tubulação, e suponha um orifício de área A nas paredes desses equipamentos, como ilustrado na figura que segue:

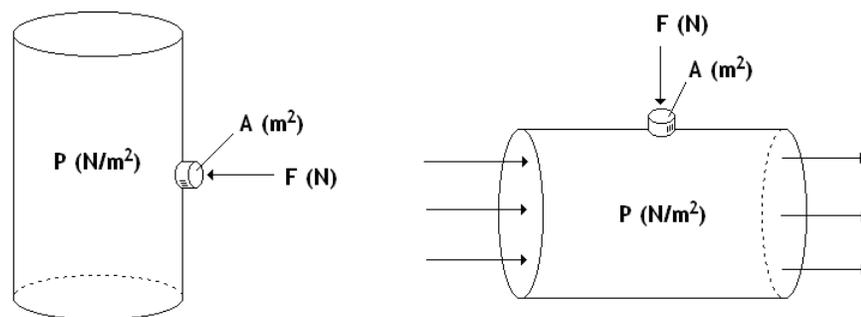


Figura 4 Pressão de um fluido em repouso e em escoamento.

A pressão exercida pelo fluido é definida pela relação F/A , em que F é a força mínima necessária que deveria ser exercida no “plug” (tampão-rolha) para não permitir a saída do fluido.

Num reservatório fechado, a pressão exercida por um gás se distribui uniformemente por toda a superfície do reservatório, em função da baixa densidade e, portanto, do peso desse tipo de fluido. No caso de líquidos, a pressão é função da profundidade abaixo da superfície do fluido.

Suponha uma coluna vertical cilíndrica de h metros de altura e área de secção transversal A (m^2) de um fluido de massa específica ρ (kg/m^3). Sobre a superfície superior da coluna é exercida uma pressão P_0 (N/m^2), conforme ilustra a figura que segue:

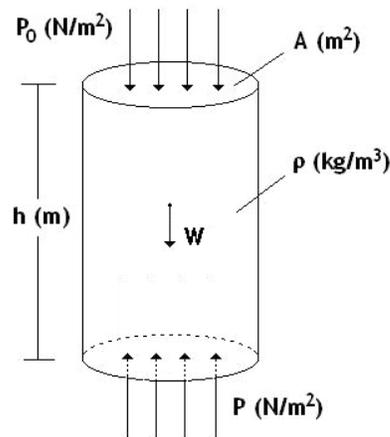


Figura 5 Pressão hidrostática.

A pressão P do fluido na base da coluna, denominada como pressão hidrostática do fluido, é definida como a força F (N) exercida na base da coluna dividida por sua área A (m^2). Realizando um balanço de forças na direção vertical, tem-se que a força na base da coluna (F) é igual à força na superfície do fluido (F_0) somada ao peso da coluna de fluido ($W = m \cdot g/g_c$). Dividindo-se a equação do balanço de forças pela área, tem-se que:

$$\frac{F}{A} = \frac{F_0}{A} + \frac{m \cdot g / g_c}{A} \quad (3.24)$$

e sabendo-se que $m = \rho \cdot V$ e $V = A \cdot h$, tem-se que:

$$P = P_0 + \rho \cdot g / g_c \cdot h \quad (3.25)$$

De acordo com a Equação 3.25, conhecida como Equação da Hidrostática, a pressão independe da área sobre a qual é aplicada, variando em função da profundidade abaixo da superfície. Como a pressão não depende da área,

a Equação da Hidrostática pode ser aplicada para prever a pressão numa dada profundidade, seja numa coluna fina de fluido ou no oceano.

Como exemplo, vamos calcular a pressão (em atm) num ponto 25m abaixo da superfície de uma piscina localizada ao nível do mar. Considerando $P_{\text{atm}} = 10^5$ Pa, $\rho = 10^3$ kg/m³ e $g = 9,81$ m/s² e sabendo-se que g_c relaciona unidades derivadas compostas e definidas de força (vide Tabela 2), tem-se que:

$$P = \left(10^5 \frac{N}{m^2} + 1000 \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{9,81 m/s^2}{\frac{1 kg \cdot m}{s^2}} \cdot 25 m \right) \frac{1 atm}{1,01325 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}} \rightarrow P = 3,4 atm$$

Além de ser expressa em termos de força por área, para líquidos, a pressão pode ser expressa como uma à altura de um dado líquido. Isto é, a pressão seria equivalente àquela exercida por uma coluna hipotética de altura h na base dessa suposta coluna de líquido, considerando a pressão no topo da coluna como sendo igual a zero ($P_0 = 0$), ou seja:

$$P = \rho \cdot g / g_c \cdot h \quad e \quad h = \frac{P}{\rho} \cdot \frac{g_c}{g}$$

Supondo a pressão de 1 atm ($1,01325 \cdot 10^5$ N/m²) e sendo no sistema internacional de unidades (SI), $g_c/g = 1$ kg/9,81 N, tem-se que as alturas equivalentes das colunas de água ($\rho = 10^3$ kg/m³) e de mercúrio ($\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \cdot 10^3$ kg/m³) serão de 10,33m H₂O e 0,76m Hg ou 76cm Hg, respectivamente.

3.6.1 Pressão atmosférica (P_{atm})

A pressão atmosférica (P_{atm}) pode ser entendida como a pressão medida na base de uma coluna de fluido, no caso o ar atmosférico, localizada num ponto de medida qualquer, por exemplo, ao nível do mar. A pressão no topo dessa coluna de ar é igual a zero e ρ e g são valores médios da massa específica do ar e da aceleração da gravidade entre o topo da atmosfera e o ponto de medida.

A P_{atm} foi primeiramente quantificada pelo cientista italiano Evangelista Torricelli (1608-1647). Ele tomou um tubo longo de vidro fechado em uma das extremidades e o preencheu até a borda com mercúrio (Hg). Depois tampou a ponta aberta e, invertendo o tubo, mergulhou essa ponta em uma bacia repleta

também de mercúrio. Soltando a ponta aberta notou que a coluna de mercúrio descia até um certo nível, mas estacionava quando alcançava uma altura de aproximadamente 76cm, de acordo com a Figura 6. Torricelli logo percebeu que na extremidade superior do tubo havia vácuo, devido ao Hg apresentar uma pressão de vapor muito baixa, ou seja, evaporar muito pouco mesmo sob baixas pressões. O Hg estaciona, a altura de 76cm, uma vez que o peso da coluna é equilibrado pela força que a pressão do ar ou pressão atmosférica (P_{atm}) exercia sobre a superfície do mercúrio na bacia.

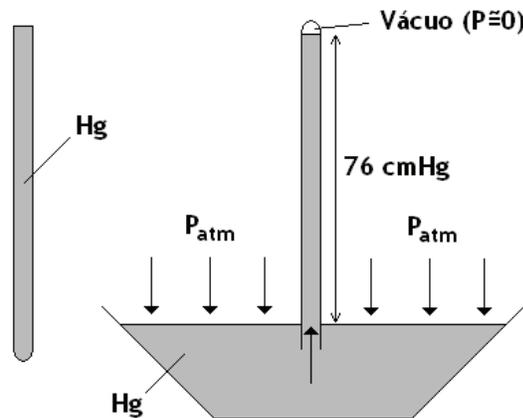


Figura 6 Determinação da pressão atmosférica – Experimento de Torricelli.

A pressão atmosférica varia em função da altitude e com as condições atmosféricas. Em Fortaleza, ao nível do mar, a pressão é 1 atmosfera (1 atm), 1,01325 bar ou 760 mm Hg. Em São Paulo, a 820 metros de altitude, ela cai um pouco. Em La Paz, capital da Bolívia, a 3600 metros de altitude, ela já cai para 2/3 de uma atmosfera e o ar fica rarefeito, diminuindo a quantidade de oxigênio. Não admira que os times de futebol evitem jogar em La Paz. No Monte Everest (Himalaia), cuja altitude se aproxima dos 8000 m, a pressão atmosférica é cerca de 260 mm Hg, quase 1/3 da pressão ao nível do mar.

Ainda, a diminuição da pressão atmosférica, num dado local, está diretamente relacionada com a ocorrência de precipitação (chuva).

Define-se dois tipos de pressão atmosférica, a local e a padrão. Como visto anteriormente, a pressão atmosférica local, também conhecida como barométrica, varia em função da altitude e com as condições atmosféricas do local, podendo ser medida por um equipamento denominado barômetro. A pressão atmosférica padrão é a pressão atmosférica ao nível do mar, sendo utilizada para converter unidades de pressão, uma vez que $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$ a $0^\circ\text{C} = 1,01325 \text{ bar} = 10,333 \text{ m H}_2\text{O}$ a $4^\circ\text{C} = 14,696 \text{ lb}_f/\text{in}^2$ (psi).

3.6.2 Pressão absoluta (P_{abs}) e pressão manométrica ou relativa (P_{man} ou P_{rel})

As pressões dos fluidos utilizadas na análise dos processos químicos são absolutas, em que o valor zero de pressão ($P_{abs} = 0$) corresponde ao vácuo perfeito, condição ainda inatingível experimentalmente.

Ocorre que os equipamentos de medida de pressão não medem a pressão absoluta (P_{abs}), e sim a pressão manométrica (P_{man}) ou relativa (P_{rel}), *gauge* em inglês. Em outras palavras, enquanto a pressão absoluta (P_{abs}) é relativa ao vácuo perfeito ou apresenta valor mínimo igual a zero, a pressão manométrica (P_{man}) é medida em relação à pressão atmosférica (P_{atm}). Ou seja, se a P_{abs} for maior que a P_{atm} , tem-se uma sobrepressão e, portanto, $P_{man} > 0$. Caso tenha uma pressão absoluta abaixo da atmosférica, tem-se uma condição de vácuo e, portanto, $P_{man} < 0$. É comum, portanto, referir-se a pressões manométricas negativas (pressões absolutas menores que a atmosférica), como quantidades positivas de vácuo.

Porém, tanto na condição de sobrepressão quanto na condição de vácuo, a pressão absoluta é sempre maior que zero ($P_{abs} > 0$), pois P_{abs} é relativa ao vácuo perfeito.

Desta forma, tem-se em qualquer condição que:

$$P_{abs} = P_{man} + P_{atm} \quad (3.26)$$

Caso $P_{abs} > P_{atm}$, tem-se que $P_{man} > 0$.

Caso $P_{abs} < P_{atm}$, tem-se que $P_{man} < 0$.

As abreviações *psia* ou *psig* são comumente utilizadas para denotar as pressões absoluta e manométrica, respectivamente, em termos das unidades lbf/in^2 (psi). As unidades de pressão lbf/in^2 ou *psi* são aquelas utilizadas na calibração de pneus; quando se escuta “28 libras” de pressão, entenda-se 28 lbf/in^2 ou psi.

Para exemplificar os diferentes tipos de pressão, considere os dois níveis de pressão, 1 e 2, na Figura 7. Observe que os respectivos valores das pressões absolutas (P_{abs1} e P_{abs2}) são relativos ao vácuo total (zero absoluto de pressão), e os valores das pressões manométricas (P_{man1} e P_{man2}) são relativos à pressão atmosférica local ou pressão barométrica. Enquanto o nível de pressão 2 encontra-se acima da pressão atmosférica, com $P_{abs2} > 0$ e $P_{man2} > 0$, o nível de pressão 1 encontra-se abaixo da pressão atmosférica, logo $P_{abs1} > 0$ e $P_{man1} < 0$. Observe, no entanto que, independentemente do nível de pressão, a Equação 3.26 é obedecida.

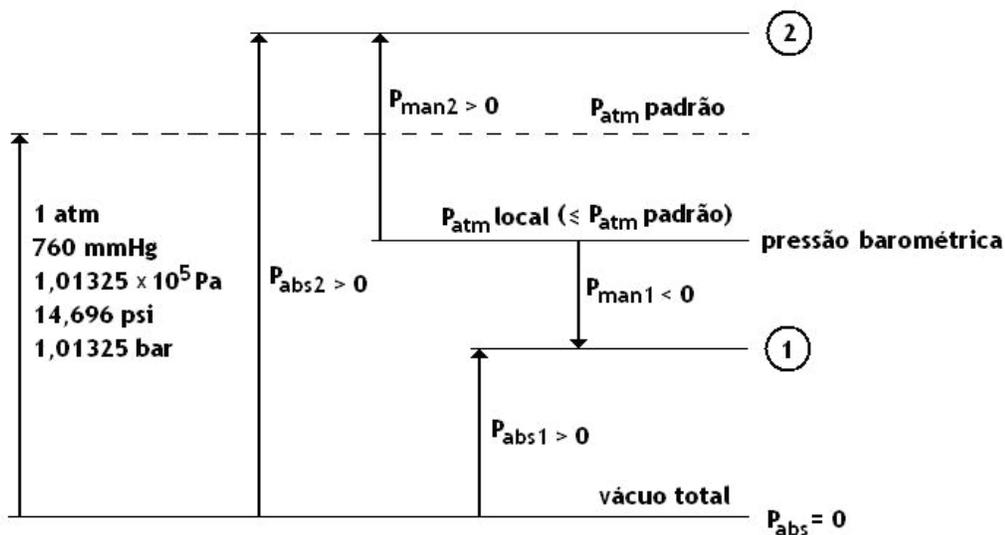


Figura 7 Escalas de pressão.

3.6.3 Medidores de pressão

Aparelhos mecânicos são muito usados para medir pressões de fluidos. A pressão atmosférica é medida por barômetros, e o modelo de Torricelli é o mais simples e original. O barômetro de metal (ou aneróide) consiste em uma câmara metálica de paredes delgadas, achatadas e curvadas na forma de um círculo. A câmara é isenta de ar e hermeticamente fechada. Como sua superfície externa é mais longa que a interna, curva-se mais e fecha-se quando aumenta a pressão atmosférica, distende novamente, por elasticidade, quando a mesma pressão atmosférica volta a diminuir. É uma montagem que lembra o conhecido brinquedo denominado “língua de sogra”.

Nos processos químicos, o tipo mais comum de equipamento para medidas de pressão, no caso manométrica (P_{man}) ou relativa (P_{rel}), é o manômetro de Bourdon, que tem a aparência de um relógio analógico (Figura 8). Trata-se de um tubo oco fechado de um lado e inclinado (curvado) na forma de um “C”. A extremidade aberta é exposta ao fluido cuja pressão deve ser medida. Dependendo da pressão do fluido, o arco em “C” se contrai ou se distende fazendo movimentar a seta ou ponteiro que indica pressão numa escala definida. No nosso dia a dia, encontramos manômetros de Bourdon nos extintores de incêndio de automóveis e usados como calibradores de pneus nos postos de gasolina.

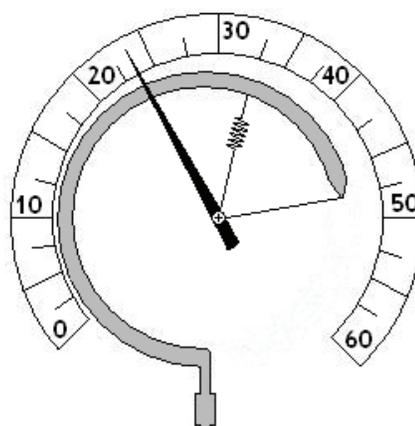


Figura 8 Manômetro de Bourdon aberto.

Existem outros tipos de manômetros que fornecem medidas precisas de pressões em faixas mais baixas, próximas ou pouco acima da pressão atmosférica. O manômetro de tubo em U é um dispositivo confeccionado por um tubo transparente, normalmente vidro, curvado na forma da letra U (Figura 9). O dispositivo é preenchido com um líquido de massa específica (ρ) conhecida. Submetido a diferentes pressões nas duas extremidades do tubo, o líquido se desloca no sentido da menor pressão, deslocamento esse que pode ser medido. Utilizando a equação da hidrostática e conhecendo-se P_2 , pode-se determinar o valor da pressão P_1 nos manômetros de extremidades aberta e fechada ou a diferença entre as pressões ($P_1 - P_2$).

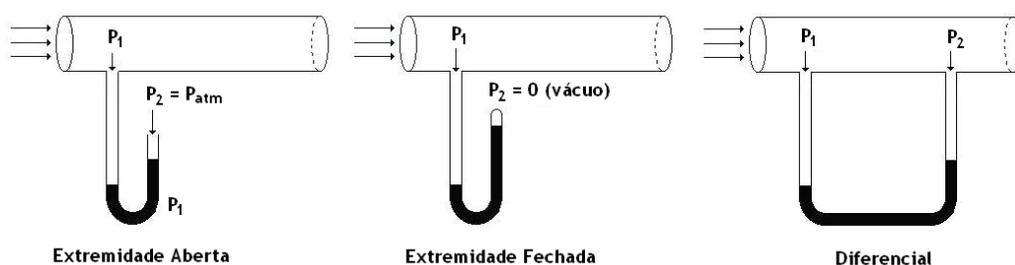


Figura 9 Manômetros de tubo em U.

Existem ainda, medidores de pressão mais requintados e com alta precisão, como os medidores eletrônicos ou transdutores de pressão. Esses equipamentos, que também convertem diferentes medidas de pressão em grandezas elétricas, são frutos da evolução tecnológica que possibilitou o desenvolvimento de dispositivos mais avançados que os simples indicadores locais de pressão. Esses equipamentos convertem diferentes medidas de pressão em grandezas elétricas.

Independentemente do tipo de medidor de pressão, é importante ter claro que a pressão absoluta (P_{abs}) é a utilizada na análise dos processos químicos. No

entanto, os medidores de pressão mais comuns presentes nos processos químicos fornecem informações em termos de pressão manométrica (P_{man}). Deve-se, portanto, obter as medidas de pressão dos medidores (P_{man}) e convertê-las em valores de pressão absoluta (P_{abs}) utilizando-se a Equação 3.26.

3.7 Temperatura

Segundo o famoso físico e matemático escocês Maxwell (1831-1879), a temperatura de um corpo é a medida do seu estado térmico considerado em relação a sua capacidade de transferir calor a outros corpos.

Pode-se, no entanto, definir a temperatura de uma substância num dado estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), como sendo a medida da energia cinética média de suas moléculas. Como não há meios de se medir diretamente essa energia, a temperatura é quantificada indiretamente em função de alguma propriedade física da substância, cujo valor está diretamente relacionado com a temperatura em que se encontra a substância (FELDER & ROUSSEAU, 2005).

Tais propriedades e aparelhos para medidas de temperatura incluem, o volume de uma massa fixa de um fluido (termômetro), a voltagem na junção de dois metais diferentes (termopar), a resistência elétrica de um condutor (termômetro de resistência) ou o espectro de radiação emitida (pirômetro), entre outros.

As escalas de temperatura são definidas com base em algumas dessas propriedades ou em fenômenos físicos conhecidos, como congelamento e ebulição de alguma substância como a água, que ocorrem a pressão e temperatura constantes.

Uma escala de temperatura é obtida arbitrariamente, atribuindo-se valores numéricos à duas medidas reproduzíveis de temperatura. Como exemplo, no caso da escala em graus Celsius, pode-se atribuir o valor zero (0) ao congelamento da água e o valor cem (100) à ebulição da água a pressão de 1 atm. Além disso, estabelece-se que o comprimento do intervalo da unidade de temperatura, denominado “grau” é 1/100 da distância entre os dois pontos de referência.

As duas escalas de temperatura mais comuns que utilizam o congelamento e a ebulição da água a pressão de 1 atm são as escalas Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$). As escalas Kelvin (K) e Rankine ($^{\circ}\text{R}$) são escalas de temperaturas absolutas, isto é, na qual o zero absoluto tem o valor zero. O tamanho de um grau é o mesmo nas escalas Celsius ($^{\circ}\text{C}$) e Kelvin (K), assim como o tamanho de um grau nas escalas Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) e Rankine ($^{\circ}\text{R}$).

Na Tabela 3 são apresentados os valores de zero absoluto, de pontos de fusão (T_f) e ebulição (T_e) da água a 1 atm, e os comprimentos dos intervalos de temperatura para as escalas mais comuns de temperatura.

Tabela 3 Escalas de temperatura.

	Celsius (°C)	Fahrenheit (°F)	Kelvin (K)	Rankine (°R)
Zero absoluto	- 273,15	- 459,67	0	0
T_f	0	32	273,15	639,67
T_e	100	212	373,15	459,67
Intervalo de T	100	180	100	180

A partir da Tabela 3 pode-se obter relações entre valores de temperatura. As equações que seguem ilustram relações úteis para a conversão de valores de temperatura nas principais escalas.

$$T (K) = T (°C) + 273,15 \quad (3.27)$$

$$T (°F) = 32 + 1,8 \cdot T (°C) \quad (3.28)$$

$$T (°R) = T (°F) + 459,67 \quad (3.29)$$

$$T (°R) = 1,8 \cdot T (K) \quad (3.30)$$

É importante lembrar que um grau é tanto uma temperatura como um intervalo de temperatura. Considere um intervalo de temperatura entre 20 e 70°C. As variações de temperatura (ΔT) em graus Celsius e em graus kelvin têm o mesmo valor, ou seja, 50°C e 50 K, respectivamente. Em graus Fahrenheit e em graus Rankine, as variações também apresentam o mesmo valor, ou seja, 90°F e 90°R. Isso porque o intervalo de temperatura entre T_f e T_e para as escalas Celsius e Kelvin é 1,8 vezes maior que o intervalo para as escalas Fahrenheit e Rankine.

Logo, em termos de intervalo de temperatura, têm-se as seguintes relações:

$$\frac{1,8 \text{ } ^\circ\text{F}}{1 \text{ } ^\circ\text{C}}, \frac{1,8 \text{ } ^\circ\text{R}}{1 \text{ K}}, \frac{1 \text{ } ^\circ\text{F}}{1 \text{ } ^\circ\text{R}}, \frac{1 \text{ } ^\circ\text{C}}{1 \text{ K}}$$

Note que esses fatores de conversão equivalem a intervalos de temperatura e não a temperaturas.

Por exemplo, o valor em °C correspondente à variação de 32 a 212 °F é dado por:

$$\Delta T (^{\circ}\text{C}) = (212 - 32) F \cdot \left(\frac{1^{\circ}\text{C}}{1,8^{\circ}\text{F}} \right) = 100^{\circ}\text{C}$$

3.8 Exemplos

Exemplo 1 – massa específica, composição química e vazão

O caldo de cana que contém 18% de sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) na sua composição em base mássica, apresenta densidade relativa (DR) igual a 1,08. Calcular:

a) a massa de caldo contida em 2000 litros de caldo.

Conhecendo a DR do caldo e supondo como referência a água a 4°C ($\rho_{\text{ref}} = 1000 \text{ kg/m}^3$), pode-se calcular a massa específica do caldo como sendo:

$$\rho_{\text{caldo}} = DR \cdot \rho_{\text{ref}} = 1,08 \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \rightarrow \rho = 1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Calcula-se, então, a massa de caldo como sendo:

$$m_{\text{caldo}} = 2000 \ell \cdot 1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \ell} \right) \rightarrow m_{\text{caldo}} = 2160 \text{ kg}$$

b) a vazão mássica de sacarose correspondente à vazão de 25 m³/h de caldo.

Conhecida a massa específica e a fração mássica de sacarose no caldo ($x_{\text{sac}} = 0,18$), obtém-se a vazão mássica de sacarose da forma que segue:

$$\dot{m}_{\text{sac}} = 25 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \left(0,18 \frac{\text{kg}_{\text{sac}}}{\text{kg}} \right) \rightarrow \dot{m}_{\text{sac}} = 4860 \frac{\text{kg}_{\text{sac}}}{\text{h}}$$

c) a vazão molar de hidrogênio correspondente à vazão de 200m³/h de caldo.

Conhecida a massa específica, a fração mássica de sacarose no caldo, a massa molar da sacarose (PM = 342) e a quantidade de hidrogênio na molécula de sacarose (22 mols H/mol $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), obtém-se a vazão molar de hidrogênio da forma que segue:

$$\dot{n}_H = 200 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \left(0,18 \frac{\text{kg}_{\text{sac}}}{\text{kg}}\right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kmol}_{\text{sac}}}{342 \text{ kg}_{\text{sac}}}\right) \cdot \left(\frac{22 \text{ kmol}_H}{1 \text{ kmol}_{\text{sac}}}\right)$$

$$\rightarrow \dot{n}_H = 2501 \frac{\text{kmol}_H}{\text{h}}$$

Exemplo 2 - pressão

20 kg de ar encontram-se a 70°C num reservatório de 10m³ exposto a pressão atmosférica de 710 mm Hg, conforme ilustra a Figura 10.

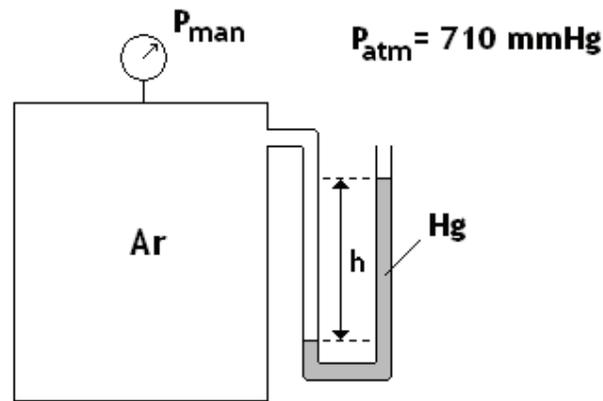


Figura 10 Reservatório contendo ar, conectado a manômetro de tubo em U.

Calcular:

a) as pressões parciais do oxigênio (O₂) e do nitrogênio (N₂)

Transformando 20kg de ar em kmols de ar (PM_{ar} = 28,84), 70°C em K (kelvin) e utilizando a Equação dos Gases Ideais, tem-se que:

$$n = \frac{m}{PM} \rightarrow n = \frac{20 \text{ kg}}{\frac{28,84 \text{ kg}}{\text{kmol}}} \rightarrow n = 0,693 \text{ kmol}$$

$$T = 273,15 + 70 \rightarrow T = 343,15 \text{ K}$$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \rightarrow P = \frac{0,693 \text{ kmol} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 343,15 \text{ K}}{10 \text{ m}^3}$$

$$\rightarrow P = 1,95 \text{ atm}$$

Sendo a pressão parcial de um componente i (p_i) de uma mistura:

$$p_i = y_i \cdot P$$

Tem-se que:

$$p_{O_2} = 0,21 \cdot 1,95 \text{ atm} \rightarrow p_{O_2} = 0,41 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = 0,79 \cdot 1,95 \text{ atm} \rightarrow p_{N_2} = 1,54 \text{ atm}$$

b) a pressão medida pelo manômetro de Bourdon em atm.

De acordo com a Equação 3.25:

$$P_{man} = P_{abs} - P_{atm}$$

Logo:

$$P_{man} = 1,95 \text{ atm} - 710 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \rightarrow P_{man} = 1,015 \text{ atm}$$

c) a altura do desnível da coluna de mercúrio em mm Hg ($\rho_{Hg} = 13,6 \text{ g/cm}^3$).

Utilizando a Equação da Hidrostática (Equação 3.25), tem-se que:

$$\begin{aligned} 1,95 \text{ atm} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}}{1 \text{ atm}} \\ = 710 \text{ mmHg} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}}{760 \text{ mmHg}} + 13,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{981 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}}{1 \text{ g} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}} \cdot h \\ = 710 \text{ mmHg} \cdot \frac{1,01325 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}}{760 \text{ mmHg}} + 13,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{981 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}}{1 \text{ g} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}} \cdot h \end{aligned}$$

$$h = 77,1 \text{ cm Hg}$$

Ou simplesmente:

$$h = 1,015 \text{ atm} \cdot \frac{76 \text{ cmHg}}{1 \text{ atm}} \rightarrow h = 77,1 \text{ cmHg}$$

Exemplo 3 - temperatura

Considere o intervalo entre 10 e 160°F.

a) Calcule as temperaturas e intervalo entre elas equivalentes em °C.

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{1,8} \rightarrow T(^{\circ}\text{C}) = \frac{10 - 32}{1,8} \rightarrow T(^{\circ}\text{C}) = -12,2$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{160 - 32}{1,8} \rightarrow T(^{\circ}\text{C}) = 71,1$$

$$\Delta T = 71,1 - (-12,2) \rightarrow \Delta T = 83,3^{\circ}\text{C} \text{ ou simplesmente}$$

$$\Delta T = (160 - 10)^{\circ}\text{F} \cdot \frac{1^{\circ}\text{C}}{1,8^{\circ}\text{F}} \rightarrow \Delta T = 83,3^{\circ}\text{C}$$

3.9 Exercícios propostos

1. Considere a sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Calcule:

a) sua massa molar.

b) quantidade de g-mols contida em 100kg de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

c) a quantidade de toneladas contida em 2000lbmols de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

d) a vazão volumétrica de sacarose (em m^3/dia) correspondente à vazão de 200 kg/min , sendo a massa específica igual a $1,59 \text{ g}/\text{cm}^3$.

2. Considere uma mistura 50% de água (H_2O) e 50% de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) em massa, cuja densidade relativa ($DR_{4^{\circ}\text{C}}^{20^{\circ}\text{C}}$) é igual a 0,9138. Obtenha:

a) a composição molar da mistura.

b) a massa de etanol contida em 100m^3 de mistura.

c) a vazão molar (em kmol/h) de água em $250 \text{ m}^3/\text{h}$ de mistura.

3. Um gás que contém 30% de O_2 e o restante de CO_2 em mols, está contido em um tanque de 600 ft^3 a 45°F . Um manômetro de Bourdon conectado ao tanque registra 40 psi em um dia em que a P_{atm} é igual a 1 atm.

a) calcule a diferença (em ft) entre os níveis de mercúrio em cada braço de um manômetro de tubo U de extremidade aberta conectado ao tanque.

b) escreva a equação da lei dos gases ideais com n expresso em lbmols, P em $psig$, V em ft^3 e T em $^{\circ}F$.

c) calcule quantas libras (lb_m) de oxigênio há no tanque.

4. Misturando $30 lb_m$ de etanol (C_2H_5OH) e $40 lb_m$ de metanol (CH_3OH). Calcule as seguintes propriedades da mistura final, admitindo que o volume final é igual à soma dos volumes individuais:

a) as frações mássicas do etanol e do metanol.

b) a fração molar do metanol.

c) o volume total da mistura.

d) o volume específico da mistura.

e) a concentração de etanol (em $lbmol/ft^3$).

f) A molaridade do metanol.

g) a massa de etanol (em lb_m) em 10ml da mistura.

h) a vazão volumétrica da mistura (em l/h) correspondente a uma vazão molar de $5 lbmols/min$ de metanol.

5. Observe a Figura 11. O barômetro lê $710 mm Hg$. Calcule a pressão do tanque em $psia$ e em $psig$.

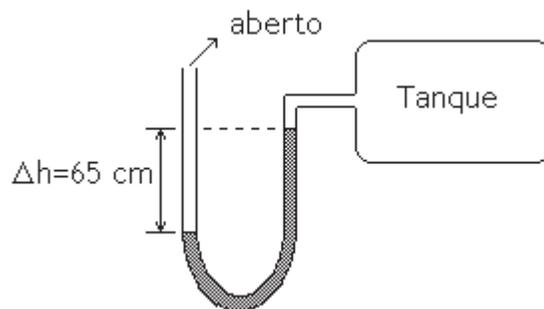


Figura 11 Tanque com manômetro de tubo em U conectado.

6. Converta as seguintes temperaturas e intervalos de temperatura:

a) $25^{\circ}C$ para $^{\circ}F$

b) $70^{\circ}F$ para $^{\circ}R$

c) $-120^{\circ}F$ para K

d) $150K$ para $^{\circ}R$

3.10 Considerações finais

Nesta Unidade foram apresentadas e definidas as principais variáveis encontradas nos processos químicos, bem como as principais relações entre elas. Uma vez apresentadas, poderemos iniciar a apresentação dos balanços de massa e energia que envolvem essas importantes variáveis.

3.11 Estudos complementares

Mais informações sobre variáveis de processo são encontradas em Perry & Green (1997) e em Felder & Rousseau (2005).

UNIDADE 4

Balanços de massa

4.1 Primeiras palavras

Após definir e apresentar os processos químicos, as dimensões e unidades e as principais variáveis encontradas nos processos químicos vamos, a partir desta Unidade, começar a analisar os processos químicos com base no princípio de conservação da massa.

4.2 Problematizando o tema

Nesta Unidade serão classificados os processos químicos e apresentada a equação geral de balanço. Na sequência serão aplicados balanços de massa para a massa total e para a massa de um dado componente presente numa mistura, em processos com uma ou mais unidades, envolvendo ou não reações químicas. Por fim, serão analisados os processos envolvendo combustão, reação mais importante dos processos químicos.

4.3 Fundamentos de balanços de massa

A análise dos processos químicos baseia-se na *Lei da conservação das massas*, proposta por Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794): “na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma”.

Dessa forma, podemos perceber que a natureza impõe certas restrições às transformações físicas e químicas da matéria, que precisam ser levadas em conta quando projetamos um novo processo ou analisamos um já existente.

Analisando o processo de produção de açúcar e álcool, suponha que 10 toneladas de carbono (C) estejam contidas numa dada quantidade de cana-de-açúcar processada numa usina de açúcar e álcool. Se contabilizarmos as quantidades de carbono contidas no açúcar, no etanol, no bagaço, na levedura, no CO_2 e nos resíduos gerados no processo, vamos verificar que essa quantidade é exatamente a mesma contida na quantidade inicial de cana-de-açúcar, ou seja, 10 toneladas. Se fosse diferente, contrariaria a Lei de Lavoisier.

Portanto, devemos ter sempre em mente a *Lei da conservação das massas* no projeto e na análise dos processos químicos.

4.4 Classificação dos processos

Antes de iniciarmos a classificação dos processos químicos, vamos apresentar algumas definições prévias que nos auxiliarão na análise dos processos químicos.

Volume de controle (VC): volume definido que nos interessa para um estudo ou análise particular.

Superfície de controle (SC): superfície ou fronteira que envolve o volume de controle. É pela superfície de controle que a massa entra e sai do volume de controle.

Os processos químicos são classificados de acordo com o procedimento de entrada e saída de matéria do volume de controle e a dependência ou não das variáveis de processo com o tempo. No primeiro caso, os processos são classificados em batelada (*batch*), contínuos (*continuous*) e semicontínuos (*semi-batch*). No segundo caso, os processos podem ocorrer em estado estacionário ou regime permanente (*steady-state*) e em estado não estacionário ou em regime transiente.

Processos em batelada

Nos processos em batelada, a alimentação é introduzida no sistema, de uma só vez, no início do processo e os produtos são retirados algum tempo depois. Nenhuma massa atravessa a fronteira do sistema durante o processo, ou seja, no intervalo de tempo entre a alimentação e a remoção dos produtos. Como exemplos, pode-se citar a preparação de alimentos como arroz e feijão, a mistura de líquidos ou soluções, a alimentação instantânea de reagentes num reator e a retirada dos produtos e reagentes, não consumidos algum tempo depois, quando o sistema atingiu o equilíbrio, entre outros.

Processos contínuos

Nos processos contínuos, a alimentação e os produtos fluem continuamente, enquanto dura o processo. Há contínua passagem de matéria através das fronteiras do sistema. Como exemplo, pode-se citar o funcionamento de uma caixa d'água numa residência com alimentação contínua de água da rede e retirada contínua devido ao consumo. Outro exemplo seria o funcionamento de um chuveiro elétrico em que a água da rede é alimentada continuamente a temperatura ambiente e na saída tem-se água aquecida e o bombeamento de uma mistura de líquidos numa coluna de destilação a vazão constante, com retirada contínua das correntes de vapor e líquido do topo e da base da coluna.

Processos semicontínuos

Nos processos semicontínuos, a entrada de material é praticamente instantânea e a saída é contínua, e vice-versa. Há passagem contínua de matéria através de

apenas uma fronteira (entrada ou saída) do volume de controle. Como exemplos, tem-se o consumo de refrigerante durante uma refeição, a adição contínua de líquidos ou soluções num tanque de mistura do qual nada é retirado e o escape de gás de um botijão pressurizado.

Processos em estado estacionário ou em regime permanente

Nos processos em estado estacionário ou em regime permanente, as principais variáveis de processo, como temperaturas, pressões, vazões e composições, não têm seus valores alterados com o tempo, podendo apresentar pequenas flutuações. Como exemplo, pode-se citar o aquecimento de água num chuveiro elétrico. Numa dada vazão de operação, embora as temperaturas na entrada e na saída sejam diferentes, seus valores não se alteram com o tempo, a menos de pequenas flutuações.

Processos em estado não estacionário regime transiente

Nesses processos ocorrem alterações nos valores das variáveis de processo com o tempo. Suponha uma reação do tipo $A + B \rightarrow C$, em que os reagentes A e B são alimentados de uma só vez num reator em batelada. Ao longo do tempo haverá a formação e, portanto, um acúmulo do produto C, com simultâneos consumos de A e B. Ou seja, a composição no interior do volume de controle varia com o tempo. No caso do escape de gás de um botijão, haverá alteração da massa e da pressão no interior do volume de controle com o tempo.

Os processos contínuos podem ocorrer tanto em regime permanente como em transiente. Se num dado ponto do sistema, uma ou mais variáveis tiverem seus valores alterados com o tempo, o regime será transiente. Se não houver alterações dos valores com o tempo, o regime será permanente, mesmo que essas variáveis tenham valores diferentes em pontos diferentes do mesmo sistema, no entanto, constantes no tempo.

Consideramos para exemplificar situações de estados estacionário e não estacionário, o funcionamento de um forno de cozinha que se encontra inicialmente desligado. Tem-se nesse cenário uma situação de equilíbrio (sem transferência de calor), em que as temperaturas das superfícies interna (T_i) e externa (T_e) são constantes e iguais à temperatura ambiente, por exemplo, 25°C. Suponha que o forno seja ligado e a temperatura no seu interior seja elevada instantaneamente a 200°C, permanecendo constante. Nesse instante, tem-se que $T_i = 200^\circ\text{C}$ e $T_e = 25^\circ\text{C}$. Com o decorrer do tempo, devido à transferência de calor, as temperaturas das “fatias” de parede, ou seja, ao longo do eixo x, irão aumentar gradativamente até atingir um valor final de, por exemplo, 40°C.

Desde o instante em que se liga o forno, inicia-se a formação de um perfil de temperaturas, definido em função das propriedades (condutibilidade térmica) dos materiais que compõem a parede do forno, onde cada fatia da superfície apresenta um valor de temperatura e, até T_e atingir o valor de 40°C , T varia com a posição x e com o tempo, ou seja, tem-se um regime transiente. A partir do momento em que T_e atinge o valor de 40°C , as temperaturas ao longo da parede do forno (eixo x), desde $T_i = 200^\circ\text{C}$ até $T_e = 40^\circ\text{C}$, embora apresentem valores diferentes, esses não mais se alterarão com o tempo. A partir desse momento, o sistema atinge o estado estacionário ou o regime permanente.

A Figura 12 ilustra o fenômeno desde a situação de equilíbrio até o estado estacionário. Antes de o forno ser ligado, tem-se uma situação de “equilíbrio”, em que a temperatura não varia nem com a posição nem com o tempo, ou seja, $T \neq f(x,t)$. Após o forno ser ligado ocorre transferência de calor contínua, em virtude da diferença de temperatura entre as duas faces da parede do forno. Até a temperatura da face externa (T_e) alcançar o valor constante, o sistema encontra-se em “regime transiente” ou em “estado não estacionário”, em que a temperatura varia tanto com a posição quanto com o tempo, ou seja, $T = f(x,t)$. Após a temperatura da face externa (T_e) alcançar o valor constante de 40°C , o sistema atinge a condição de “estado estacionário” ou de “regime permanente”, em que a temperatura varia com a posição, mas não mais com o tempo, ou seja, $T = f(x)$ e $T \neq f(t)$. Observe que no “estado de equilíbrio” e no “estado estacionário”, a temperatura não varia com o tempo. No entanto, a diferença entre esses dois estados está no fato de que no “estado de equilíbrio”, diferentemente do “estado estacionário”, não há transferência de calor.

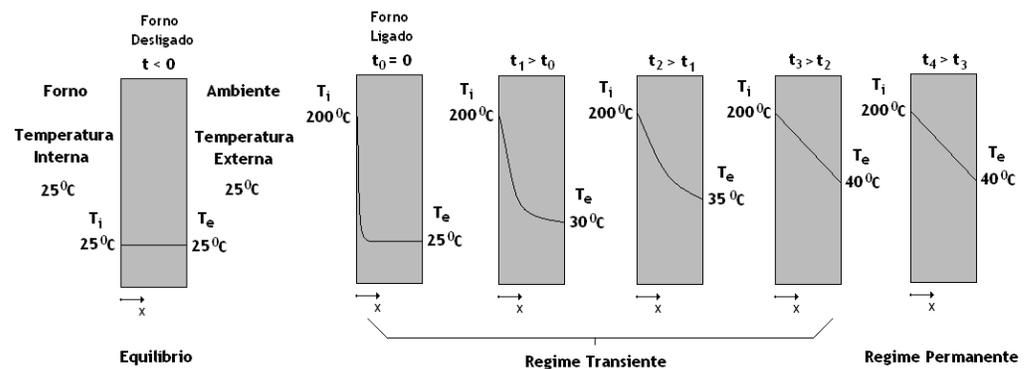


Figura 12 Perfis de temperatura na parede de um forno.

Notas importantes:

- os processos em batelada e semicontínuos, pelas suas próprias naturezas, ocorrem em estado não estacionário ou em regime transiente, pois em ambos os casos há alteração das variáveis de processo ao longo do tempo.
- os processos contínuos são projetados para serem conduzidos em regime permanente. No entanto, em algumas situações como a de partida do processo (*start-up*) ou de mudanças de condições de operação, os processos contínuos ocorrem em regime transiente.
- um processo pode ocorrer em regime permanente em relação a uma dada variável e encontrar-se em regime transiente em relação a outra(s). Deve-se analisar o processo sob a ótica da variável de interesse.

4.5 Equação geral de balanço

Suponha que num dado mês você recebeu R\$ 1500,00 de salário, tenha sido furtado em R\$ 200,00, tenha gastado R\$ 800,00 em despesas e ganhado R\$ 300,00 na loteria. A quantidade de dinheiro acumulada no final do mês é dada por:

- dinheiro acumulado no mês = dinheiro que entra por mês - dinheiro que sai por mês + dinheiro que apareceu no mês – dinheiro que desapareceu no mês
- R\$ (1500,00 - 800,00 + 300,00 – 200,00)
- R\$ 800,00

Logo, ao final do mês você acumulou oitocentos reais.

Observe que fizemos uma contabilidade de dinheiro. Nos balanços de massa fazemos uma contabilidade de matéria.

Suponha agora um processo contínuo com entrada e saída contínua de etanol de uma unidade de processo, as vazões mássicas \dot{m}_e (kg CH₄/h) e \dot{m}_s (kg CH₄/h), respectivamente, ilustrado na Figura 13.

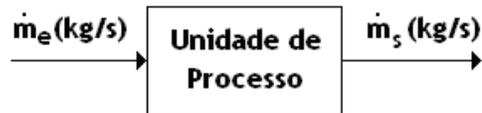


Figura 13 Alimentação e retirada de etanol de uma unidade de processo.

As vazões foram medidas e observou-se uma diferença entre os valores de \dot{m}_e e \dot{m}_s . Há quatro possíveis explicações para esse fato:

1. está ocorrendo acúmulo de etanol na unidade de processo.
2. o etanol está sendo consumido como reagente ou gerado como produto.
3. está ocorrendo vazamento de etanol da unidade de processo.
4. as medidas estão erradas.

No caso das medidas estarem corretas e não haver vazamento de etanol, uma das duas primeiras possibilidades, ou ambas, são responsáveis pela diferença constatada.

Pode-se, portanto, escrever uma equação que descreva a contabilidade de matéria num dado volume de controle (VC) envolvido num processo químico. Esta equação é conhecida como Equação Geral de Balanço (EGB) e é dada como segue:

$$\begin{array}{cccccc}
 \text{SAI} & = & \text{ENTRA} & + & \text{GERADO} & - & \text{CONSUMIDO} & - & \text{ACUMULADO} & & (4.1) \\
 \text{(através} & & \text{(através} & & \text{(dentro do} & & \text{(dentro do VC)} & & \text{(dentro do VC)} & & \\
 \text{da SC)} & & \text{da SC)} & & \text{VC)} & & & & & &
 \end{array}$$

A EGB pode ser escrita para qualquer material que entra ou deixa o sistema (VC) e pode ser aplicada para a massa total ou para qualquer espécie molecular ou atômica envolvida no processo.

Pode-se escrever dois tipos de balanços, os diferenciais e os integrais. Os *balanços diferenciais* dizem respeito ao que está acontecendo num determinado instante, e os seus termos são expressos em massa ou mol por tempo (M/T ou mol/T). Esse tipo de balanço é normalmente aplicado em processos contínuos e semicontínuos. Os *balanços integrais* dizem respeito ao que acontece em dois instantes de tempo (Δt), sendo os seus termos expressos em quantidades (M ou mol). Esse tipo de balanço é mais comumente aplicado em processos em batelada.

Na EGB, os termos GERADO e CONSUMIDO referem-se à geração de produtos ou ao consumo de reagentes, ou seja, à ocorrência de uma transformação química. De antemão, sabemos se a espécie envolvida no balanço de massa se trata de um reagente ou de um produto. Portanto, os termos + GERADO – CONSUMIDO da equação 4.1 podem ser substituídos pelo termo REAGE. Se um dado componente a ser balanceado estiver sendo produzido no interior do VC, o termo REAGE será positivo (+ GERADO), caso contrário, trata-se de um reagente e o termo REAGE será negativo (– CONSUMIDO). Tem-se, portanto, que:

$$\text{SAI} = \text{ENTRA} + \text{REAGE} - \text{ACUMULA} \quad (4.2)$$

4.6 Balanço de massa total

O *balanço de massa total* ou simplesmente BMT envolve a massa total do conjunto de todos os componentes que entram e saem do sistema.

Para a massa total, desaparecem os termos de geração e de consumo e, portanto, o termo REAGE da Equação 4.2, uma vez que a matéria não pode ser criada ou destruída (a menos de reações nucleares). As massas dos componentes (reagentes e produtos) de uma reação se alteram. No entanto, a massa total (reagentes + produtos) permanece constante, pois a diminuição da massa dos reagentes consumidos na reação é “compensada” pelo aumento da massa dos produtos gerados. Logo, para a massa total, a equação de balanço de massa é escrita da seguinte forma:

$$\text{SAI} = \text{ENTRA} - \text{ACUMULA} \quad (4.3)$$

A Equação 4.3 expressa o BMT na sua forma literal. Na sua forma matemática, os termos SAI e ENTRA são substituídos pelas vazões mássicas ou molares totais de saída e entrada e o termo ACUMULA é substituído pela variação da massa total com o tempo. Logo, em termos matemáticos, o BMT é escrito como segue:

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e - \frac{dm}{dt} \quad (\text{em termos mássicos}) \quad (4.4)$$

ou

$$\dot{n}_s = \dot{n}_e - \frac{dn}{dt} \quad (\text{em termos molares}) \quad (4.5)$$

Na sequência são apresentadas as equações de balanços de massa para os diferentes processos apresentados no item 4.2. São apresentadas apenas as equações de balanços de massa, lembrando que as equações de balanços molares são similares.

Processos em batelada

Pela sua própria natureza, esses processos ocorrem em regime transiente, não havendo entrada ou saída de matéria do VC, ou seja, os termos SAI e ENTRA são iguais a zero, logo:

$$0 = 0 - \text{ACUMULA}$$

ou

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (4.6)$$

Como a variação da massa total com o tempo é igual a zero, isso indica que a massa total é constante, ou seja:

$$m_{\text{Final}} = m_{\text{Inicial}} \quad (4.7)$$

Processos contínuos

Como há entrada e saída de matéria do VC, os termos SAI e ENTRA são diferentes de zero.

a) Estado não estacionário ou regime transiente

Há acúmulo ou variação da massa com o tempo, logo o termo ACUMULA é diferente de zero. Desta forma:

$$\text{SAI} = \text{ENTRA} - \text{ACUMULA}$$

ou

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e - \frac{dm}{dt} \quad (4.8)$$

b) Estado estacionário ou regime permanente

Como não há acúmulo ou variação da massa com o tempo, o termo ACUMULA é igual a zero. Logo:

SAI = ENTRA - 0 ou

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e \quad (4.9)$$

Processos semicontínuos

Esses processos ocorrem apenas em regime transiente, com saída ou entrada de matéria no VC. Logo, tem-se que:

SAI = 0 - ACUMULA ou

$$\frac{dm}{dt} = -\dot{m}_s \quad (4.10)$$

ou 0 = ENTRA - ACUMULA ou

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e \quad (4.11)$$

4.7 Balanço de massa para um componente

Assim como para a massa total, a EGB poder ser escrita para um dado componente A, presente numa mistura, da forma que segue:

$$\text{SAI (A)} = \text{ENTRA (A)} + \text{REAGE (A)} - \text{ACUMULA (A)} \quad (4.12)$$

Na sequência são apresentadas as equações de balanço de massa para o componente A, nos diferentes processos químicos.

Processos em batelada

Nesses processos não há entrada ou saída do componente A no VC considerado, ou seja, os termos SAI (A) e ENTRA (A) são iguais a zero.

a) Com reação química

Como nos processos com reação química o termo REAGE (A) é diferente de zero:

$$0 = 0 + \text{REAGE (A)} - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dm_A}{dt} = r_A \quad (4.13)$$

Em que r_A é o termo de consumo ou de geração de A, dependendo se A for um reagente ou um produto de uma reação que ocorra no VC.

a) Sem reação química

Nos processos sem reação química o termo REAGE (A) é igual a zero, logo:

$$0 = 0 - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dm_A}{dt} = 0 \quad (4.14)$$

Como a variação da massa de A com o tempo é igual a zero, isso indica que a massa de A é constante, ou seja:

$$m_{A\text{-Final}} = m_{A\text{-Inicial}} \quad (4.15)$$

Processos contínuos

Como há entrada e saída do componente A no VC considerado, os termos SAI (A) e ENTRA (A) são diferentes de zero.

a) Com reação química

Nos processos com reação química, o termo REAGE (A) é diferente de zero.

a1) Estado não estacionário ou regime transiente

Há acúmulo ou variação da massa de A com o tempo, logo o termo ACUMULA (A) é diferente de zero. Desta forma:

$$\text{SAI (A)} = \text{ENTRA (A)} + \text{REAGE (A)} - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\dot{m}_{As} = \dot{m}_{Ae} + r_A - \frac{dm_A}{dt} \quad (4.16)$$

Observe que a equação de balanço de massa para A, num processo com reação química em regime transiente, contempla todos os termos da EGB.

b) Sem reação química

Nos processos sem reação química o termo REAGE (A) é igual a zero.

b1) Estado estacionário ou regime permanente

Como não há acúmulo ou variação da massa de A com o tempo, o termo ACUMULA (A) é igual a zero. Logo:

$$\text{SAI (A)} = \text{ENTRA (A)} + 0 - 0 \quad \text{ou}$$

$$\dot{m}_{As} = \dot{m}_{Ae} \quad (4.17)$$

Processos semicontínuos

Os processos semicontínuos ocorrem apenas em regime transiente, com saída ou entrada de matéria no VC.

a) Com reação química

Nos processos com reação química o termo REAGE (A) é diferente de zero. Logo, tem-se que:

$$\text{SAI (A)} = 0 + \text{REAGE (A)} - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dm_A}{dt} = r_A - \dot{m}_{As} \quad (4.18)$$

ou

$$0 = \text{ENTRA (A)} + \text{REAGE (A)} - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dm_A}{dt} = \dot{m}_{Ae} + r_A \quad (4.19)$$

a) Sem reação química

Nos processos sem reação química o termo REAGE (A) é igual a zero. Logo, tem-se que:

$$\text{SAI (A)} = 0 - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dm_A}{dt} = -\dot{m}_{As} \quad (4.20)$$

ou

$$0 = \text{ENTRA (A)} - \text{ACUMULA (A)} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dm_A}{dt} = \dot{m}_{Ae} \quad (4.21)$$

4.8 Orientações gerais para realização de cálculos de balanço de massa

Todos os problemas de balanços materiais envolvem determinações de quantidades e propriedades de correntes de saída, a partir de quantidades e propriedades de correntes de entrada, e vice-versa num dado VC. A resolução das equações de balanço é na maioria das vezes uma operação simples, no entanto, para obter as equações de balanço faz-se necessário o entendimento do processo. Alguns procedimentos, que são apresentados na sequência, facilitam essa tarefa, e, a partir da descrição do processo, pode-se chegar as equações de balanços correspondentes.

Organizando as informações

Uma vez conhecido o processo químico a ser analisado, alguns procedimentos prévios auxiliam os cálculos de balanços materiais. São eles:

1. Desenhe um fluxograma para o processo.
2. Quando várias correntes de processo e várias espécies estão envolvidas no problema, numere as correntes de processo e relacione as espécies envolvidas, denominando-as por letras ou por suas fórmulas químicas.
3. Escreva os valores e unidades de todas as variáveis de processo conhecidas sobre as linhas de correntes ou separadamente.
4. Indique sobre as respectivas correntes de processo ou em separado, as variáveis desconhecidas a serem calculadas com símbolos algébricos e unidades.
5. Se houver uma mistura de unidades mássicas e molares é conveniente adotar-se uma ou outra para a realização dos cálculos, transformando-as de acordo com procedimento já estudado (conversão de frações mássicas em molares, e vice-versa).
6. Converta valores de vazão volumétrica em valores correspondentes de vazão mássica ou molar, pois pode haver variação de massa específica, e devemos lembrar que os balanços materiais são baseados na *Lei da conservação das massas*, não dos volumes.

Como exemplo, considere uma câmara de combustão (Figura 14), onde são alimentados 20 kmols de combustível (hidrocarboneto) e uma corrente de ar contendo 21% O₂ e 79% N₂ molar a 500°C e 2 atm a vazão de 40 m³/h,

sendo gerada uma corrente de produtos de combustão (CO_2 e H_2O). Supondo que todo o combustível seja queimado com excesso de O_2 e sabendo-se que o N_2 alimentado com o ar não participa da reação de combustão, aplique os procedimentos para representação do problema.

Considere o fluxograma ilustrado na figura 14.

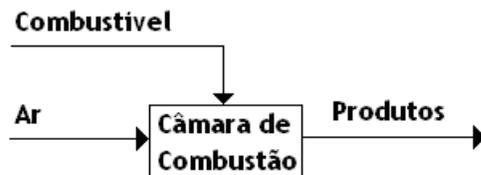
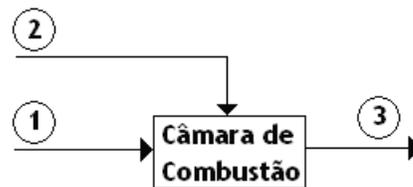


Figura 14 Câmara de combustão.

O primeiro passo é numerar as correntes e atribuir símbolos às espécies.

Numerando as correntes:



Atribuindo símbolos às espécies:

Combustível (C), oxigênio (O), nitrogênio (N), dióxido de carbono (D) e água (W). No entanto, poderíamos utilizar as respectivas fórmulas químicas (O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O).

Informando os valores de todas as variáveis conhecidas e desconhecidas das correntes (Quadro 1).

Quadro 1 Informações das correntes de entrada (1 e 2) e saída (3).

Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3
$\dot{V}_1 = 400 \text{ m}^3 / \text{h}$ $T_1 = 500^\circ\text{C}$ $P_1 = 2 \text{ atm}$ $y_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ kmol O}_2/\text{kmol}$ $y_{\text{N}_2} = 0,79 \text{ kmol N}_2/\text{kmol}$ $*\dot{n}_1 = 12,6 \text{ kmol} / \text{h}$	$\dot{n}_2 = 5,0 \text{ kmol} / \text{h}$ $y_{\text{C}_2} = 1,0 \text{ kmol C/kmol}$	$\dot{n}_3 \text{ (kmol} / \text{h)}$ $y_{\text{O}_3} \text{ (kmol O}_2/\text{kmol)}$ $y_{\text{N}_3} \text{ (kmol N}_2/\text{kmol)}$ $y_{\text{D}_3} \text{ (kmol CO}_2/\text{kmol)}$ $y_{\text{W}_3} \text{ (kmol H}_2\text{O/kmol)}$

Na corrente 1 foi informado o valor da vazão volumétrica, logo devemos expressar esse valor em termos de vazão molar (*):

$$\dot{n}_1 = \frac{P_1 \cdot \dot{V}_1}{R \cdot T_1} = \frac{2 \text{ atm} \cdot 400 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot (500 + 273,15) \text{ K}} \rightarrow \dot{n}_1 = 12,6 \text{ kmol} / \text{h}$$

Procedimento para cálculos de balanço de massa.

Após a organização das informações apresentadas no item anterior, pode-se iniciar os balanços materiais para o cálculo das variáveis desconhecidas, com base nos seguintes procedimentos:

1. Escolha uma base de cálculo (BC), uma quantidade ou vazão de uma das correntes de processo. Se nenhuma quantidade ou vazão for conhecida, assuma uma como BC (100kg, 100kg/h, etc.). Escolha como BC uma quantidade ou vazão de composição conhecida.
2. Classifique o processo (batelada, contínuo, semicontínuo, regime permanente, regime transiente, com reação ou sem reação).
3. Escreva as equações de balanço de massa para a massa total e para cada componente presente na mistura. Como as equações de balanço de massa são interdependentes, se não houver reação e n espécies estiverem presentes, você pode escrever no máximo n_{eq} equações de balanço. Se uma for a equação de balanço de massa total, então poderão ser escritas $n-1$ equações para componentes. Escreva os balanços de tal modo que envolvam o menor número de variáveis desconhecidas. Lembre-se que o número de equações (n_{Eq}) deve ser igual ao número de variáveis desconhecidas (n_{VD}), ou seja, $n_{\text{Eq}} = n_{\text{VD}}$. Caso contrário há algo de errado, pois se $n_{\text{Eq}} > n_{\text{VD}}$, tem-se um sistema indeterminado e se $n_{\text{Eq}} < n_{\text{VD}}$, tem-se um sistema impossível.

Suponha uma mistura de três correntes, uma corrente de ar (21% em O_2 e 79% em N_2 em base molar) a vazão de 100 mols/h, uma corrente de CO_2 a 30°C e 1 atm a vazão de 60 l/min e uma corrente de N_2 a vazão de 1,4 kg/h. Obtenha a composição molar da corrente resultante.

Na sequência é apresentada, passo a passo, a resolução do problema com base nas orientações propostas.

- Considere o fluxograma ilustrado na Figura 15 com as correntes numeradas, em que a corrente 1 refere-se à corrente de ar, a corrente 2 à de CO_2 , a corrente 3 à de N_2 , e a corrente 4 refere-se à corrente da mistura.

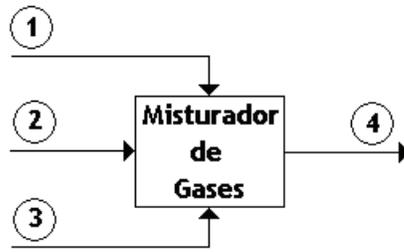


Figura 15 Misturador de gases.

Atribui-se os seguintes símbolos às espécies envolvidas: O para o O_2 , N para o N_2 e C para o CO_2 .

As informações fornecidas são organizadas no Quadro 2.

Quadro 2 Informações das correntes de entrada (1, 2 e 3) e saída (4).

Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3	Corrente 4
$\dot{n}_1 = 100 \text{ mols/h}$ $y_{O_1} = 0,21$ $y_{N_1} = 0,79$	$\dot{V}_2 = 60 \text{ L/min}$ $y_{C_2} = 1,00$ $T_2 = 30^\circ\text{C}$ $P_2 = 1 \text{ atm}$	$\dot{m}_3 = 1,4 \text{ kg/h}$ $y_{N_3} = 1,00$	$\dot{n}_4 \text{ (mols/h)}$ y_{O_4} y_{N_4} y_{C_4}

Convertem-se os valores de vazão volumétrica e de vazão mássica informados em valores correspondentes de vazão molar, pois é solicitada a “composição molar” na corrente 4.

$$\dot{n}_2 = \frac{P_2 \cdot \dot{V}_2}{R \cdot T_2} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 60 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}}}{0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (30 + 273,15) \text{K}} \rightarrow \dot{n}_2 = 144,7 \text{ mol/h}$$

$$\dot{n}_3 = 1,4 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{28 \text{ kg}} \cdot \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \rightarrow \dot{n}_3 = 50,0 \text{ mol/h}$$

Classifica-se o processo como um processo contínuo sem reação no estado estacionário ou regime permanente, logo, pela EGB:

SAI = ENTRA

Observe que o problema apresenta quatro incógnitas (\dot{n}_4 , y_{O_4} , y_{N_4} e y_{C_4}). Logo, para a sua resolução são necessárias exatamente quatro equações. Como há três espécies envolvidas, pode-se escrever três equações independentes de banco material, uma para cada espécie. Lembre-se que a equação de balanço

de massa total pode substituir uma das equações de balanço material, mas não se trata de uma quarta equação. Ela é a soma das equações de balanço das espécies envolvidas, ou seja, não é uma equação independente. A quarta equação envolvendo as variáveis é a que segue:

$$y_{O_4} + y_{N_4} + y_{C_4} = 1 \quad (4.22)$$

- Realizando o balanço de massa total (BMT), tem-se que:

$$\dot{n}_4 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 \rightarrow \dot{n}_4 = 100 + 144,7 + 50 \rightarrow \dot{n}_4 = 294,7 \text{ mol/h.}$$

- Realizando o balanço de massa para o O_2 , tem-se que:

$$\dot{n}_{O_4} = \dot{n}_{O_1} \rightarrow y_{O_4} \cdot \dot{n}_4 = y_{O_1} \cdot \dot{n}_1 \rightarrow y_{O_4} \cdot 294,7 = 0,21 \cdot 100$$

$$y_{O_4} = 0,0713$$

- Realizando o balanço de massa para o CO_2 , tem-se que:

$$\dot{n}_{C_4} = \dot{n}_{C_2} \rightarrow y_{C_4} \cdot \dot{n}_4 = y_{C_2} \cdot \dot{n}_2 \rightarrow y_{C_4} \cdot 294,7 = 1,0 \cdot 144,7$$

$$y_{C_4} = 0,4910$$

- Utilizando a Equação 4.22, pode-se obter a última incógnita, y_{N_4} :

$$0,0713 + y_{N_4} + 0,4910 = 1 \rightarrow y_{N_4} = 0,4377$$

- Ainda é possível conferir se os resultados obtidos estão corretos, realizando o balanço de massa para o N_2 , logo:

$$\dot{n}_{N_4} = \dot{n}_{N_1} + \dot{n}_{N_3} \rightarrow y_{N_4} \cdot \dot{n}_4 = y_{N_1} \cdot \dot{n}_1 + y_{N_3} \cdot \dot{n}_3$$

$$0,4377 \cdot 294,7 = 0,79 \cdot 100 + 1,0 \cdot 50$$

$$129 = 129 \rightarrow \text{Esse resultado mostra que os cálculos estão corretos.}$$

4.9 Balanços de massa em processos com múltiplas unidades

Até momento analisamos processos envolvendo uma única unidade, ou seja, um único volume de controle (VC). Ocorre que grande parte dos processos químicos envolve várias unidades. Logo, além de especificar se o balanço de massa é total ou para um dado componente da mistura, faz-se necessário especificar o volume de controle (VC) sobre o qual está sendo aplicado o balanço de massa.

O VC pode envolver o processo como um todo, uma única unidade ou várias unidades desse processo. Pode-se ainda escolher como VC pontos de junção ou mistura (M) ou de divisão ou desvio (D) de correntes de processo. Para a identificação dos diferentes VCs considerados, utiliza-se linhas pontilhadas em torno dos VCs considerados no fluxograma, tomando-se para efeito de balanço, as correntes de fluxo que atravessam essas fronteiras imaginárias.

Considere o fluxograma de um processo contendo duas unidades (A e B) e nove correntes, mostrado na Figura 16.

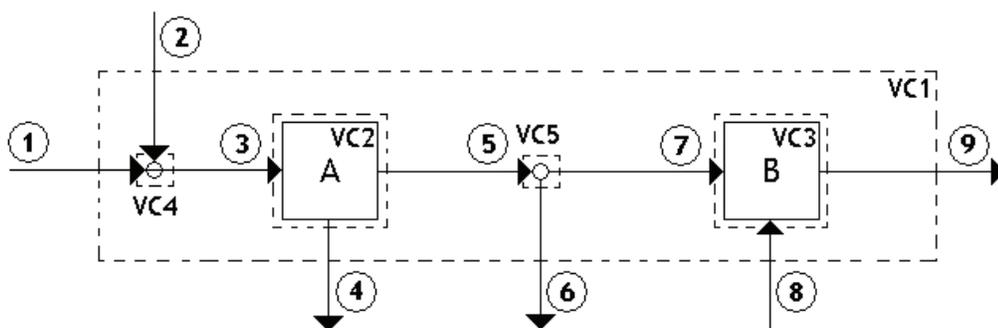


Figura 16 Volumes de controle em sistemas com múltiplas unidades.

Define-se cinco volumes de controle (VC), são eles:

VC1: compreende o processo como um todo, envolvendo todas as correntes de entrada (alimentação) e de saída (produto), ou seja, as correntes 1, 2, 4, 6, 8 e 9. Quando se escolhe esse VC, os balanços são definidos com “balanços globais de massa” (BGM).

VC2: compreende a primeira unidade de processo (Unidade A) e as correntes 3, 4 e 5.

VC3: compreende a segunda unidade de processo (Unidade B) e as correntes 7, 8 e 9.

VC4: compreende o ponto de mistura (M) que envolve as correntes 1, 2 e 3.

VC5: compreende o ponto de divisão (D) que envolve as correntes 5, 6 e 7.

O procedimento para a resolução de problemas de balanços de massa em processos com múltiplas unidades é, basicamente, o mesmo daquele utilizado para uma simples unidade de processo, lembrando que no caso de mais de uma unidade há a necessidade de escrever balanços materiais nos vários VCs e obter equações suficientes para a determinação das variáveis de processo desconhecidas. É aconselhável fazer inicialmente o balanço no VC que envolve o processo como um todo para visualizar as quantidades não conhecidas e, a partir daí, escolher os próximos VCs a serem analisados. É importante ter claro que, para obter os valores das variáveis desconhecidas, deve-se escolher os VCs que envolvam essas variáveis.

Como exemplo, considere o fluxograma de um processo contínuo de separação em estado estacionário, envolvendo dois componentes (A e B), ilustrado na Figura 17. Obtenha os valores das vazões e das composições das correntes desconhecidas.

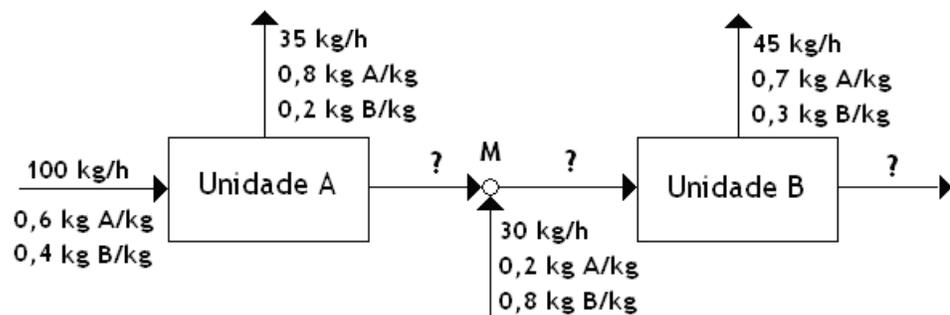


Figura 17 Fluxograma de processo contínuo operando em regime permanente.

Para iniciar a resolução do problema, vamos numerar as correntes (Figura 18).

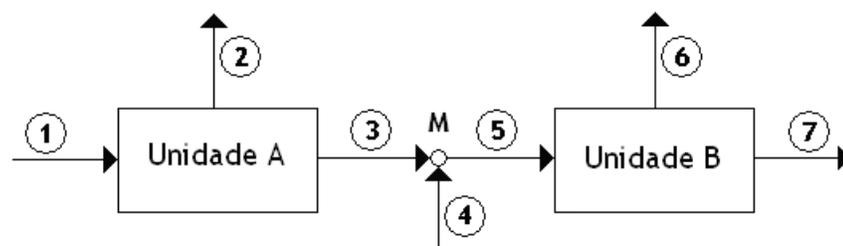


Figura 18 Fluxograma do processo com as correntes de entrada e saída numeradas.

Logo, as correntes a serem quantificadas são as correntes 3, 5 e 7.

Em sistemas com múltiplas unidades devemos especificar “para quê” e “onde” os balanços de massa devem ser aplicados.

Observe que temos quatro VCs. O VC1 compreendendo o processo como um todo (correntes 1, 2, 4, 6 e 7), o VC2 envolvendo a Unidade A (correntes

1, 2 e 3), o VC3 englobando o ponto de mistura M (correntes 3, 4 e 5) e o VC4 envolvendo a Unidade B (correntes 5, 6 e 7). É importante observar quais VCs devem ser escolhidos para iniciar os cálculos. O VC3 ou o VC4 não devem ser escolhidos, pois não temos os valores nem as composições de duas das três correntes envolvidas nesses VCs e, portanto, as equações de balanços definirão sistemas impossíveis de serem resolvidos.

Inicialmente, vamos escolher o VC1 que envolve as correntes 1, 2, 4, 6 e 7. Observe que são conhecidos os valores e as composições de todas, exceto da corrente 7.

Realizando o balanço global de massa total (BGMT) ou o balanço de massa total (BMT) no VC1, tem-se que:

SAI = ENTRA

$$\dot{m}_2 + \dot{m}_6 + \dot{m}_7 = \dot{m}_1 + \dot{m}_4$$

$$\dot{m}_7 = 50 \text{ kg/h}$$

Realizando os BGM para os componentes A e B ou os balanços de massa (BM) para A e B no VC1, tem-se que:

SAI (A) = ENTRA (A)

$$\dot{m}_{A_2} + \dot{m}_{A_6} + \dot{m}_{A_7} = \dot{m}_{A_1} + \dot{m}_{A_4}$$

$$y_{A_2} \cdot \dot{m}_2 + y_{A_6} \cdot \dot{m}_6 + y_{A_7} \cdot \dot{m}_7 = y_{A_1} \cdot \dot{m}_1 + y_{A_4} \cdot \dot{m}_4$$

$$0,8 \cdot 35 + 0,7 \cdot 45 + y_{A_7} \cdot 50 = 0,6 \cdot 100 + 0,2 \cdot 30$$

$$y_{A_7} = 0,13 \text{ kg A/kg}$$

SAI (B) = ENTRA (B)

$$\dot{m}_{B_2} + \dot{m}_{B_6} + \dot{m}_{B_7} = \dot{m}_{B_1} + \dot{m}_{B_4}$$

$$y_{B_2} \cdot \dot{m}_2 + y_{B_6} \cdot \dot{m}_6 + y_{B_7} \cdot \dot{m}_7 = y_{B_1} \cdot \dot{m}_1 + y_{B_4} \cdot \dot{m}_4$$

$$0,2 \cdot 35 + 0,3 \cdot 45 + y_{B_7} \cdot 50 = 0,4 \cdot 100 + 0,8 \cdot 30$$

$$y_{B_7} = 0,87 \text{ kg A/kg}$$

Observe que $y_{A_7} + y_{B_7} = 1$. Isso mostra que os cálculos estão corretos.

Uma vez conhecida a corrente 7, realizaremos BMs nos VC2 e VC4 para quantificar as correntes 3 e 5.

BMT no VC2 (Unidade A):

$$\dot{m}_2 + \dot{m}_3 = \dot{m}_1$$

$$\dot{m}_3 = 65 \text{ kg/h}$$

BM para A no VC2:

$$\dot{m}_{A_2} + \dot{m}_{A_3} = \dot{m}_{A_1} \quad \text{ou} \quad y_{A_2} \cdot \dot{m}_2 + y_{A_3} \cdot \dot{m}_3 = y_{A_1} \cdot \dot{m}_1$$

$$y_{A_3} = 0,49 \text{ kg A/kg}$$

BM para B no VC2:

$$\dot{m}_{B_2} + \dot{m}_{B_3} = \dot{m}_{B_1} \quad \text{ou} \quad y_{B_2} \cdot \dot{m}_2 + y_{B_3} \cdot \dot{m}_3 = y_{B_1} \cdot \dot{m}_1$$

$$y_{A_3} = 0,51 \text{ kg B/kg} \quad \text{ou} \quad y_{B_7} = 1 - y_{A_7} = 0,51 \text{ kg B/kg}$$

Similarmente, realizando o BMT e os BM para os componentes A e B no VC4 (Unidade B), tem-se que:

$$\dot{m}_5 = 95 \text{ kg/h} \quad y_{A_5} = 0,4 \text{ kg A/kg} \quad y_{B_5} = 0,6 \text{ kg B/kg}$$

Por fim, observe que o VC3 (ponto M) não foi utilizado na resolução do problema. Contudo, o BMT e os BM para os componentes A e B no VC3 podem ser utilizados para conferir os cálculos anteriormente realizados por meio de equações independentes.

4.9.1 Reciclo, by-pass e purga

Ainda com relação a processos químicos envolvendo múltiplos volumes de controle (VC), podemos citar duas operações muito comuns na indústria de processos químicos, as operações de *by-pass*, reciclo e purga, que apresentam especificidades em relação aos balanços materiais.

By-pass

Trata-se de uma operação na qual se desvia parte da alimentação de uma unidade, sendo que esta corrente de desvio, denominada corrente de *by-pass* se une a outra corrente mais à frente do processo. Isso pode ocorrer de acordo com a necessidade do processo. Normalmente, esta operação é realizada com

o intuito de se manipular a composição ou propriedades de uma corrente que pode ser a do próprio produto. Nas usinas de açúcar e álcool, parte do caldo proveniente da moenda é desviada da produção de açúcar, sendo enviada para diluir o melaço ou mel final para produzir etanol. Um fluxograma típico da operação de *by-pass* é apresentado na Figura 19.



Figura 19 Fluxograma típico de uma operação de *by-pass*.

Observe que nesse processo pode-se definir quatro VC, um VC1 que compreende o processo como um todo, um VC2 que envolve o ponto de divisão de corrente (ponto D), um VC3 que envolve a unidade de processo e um VC4 que compreende o ponto de mistura (ponto M). Uma particularidade da operação de *by-pass*: quando escolhido o ponto de desvio ou de divisão (D) como VC, pode-se escrever apenas uma equação de balanço de massa, seja ela para a massa total (BMT) ou para qualquer componente de uma mistura, pois quando ocorre uma divisão de correntes, a composição da corrente original (de entrada) e das correntes resultantes da divisão são exatamente iguais.

Reciclo

A reciclagem de um dado material que deixa um processo, envolve o retorno desse material ou de parte dele para novamente ser processado. A reciclagem pode envolver a recuperação de papel ou alumínio numa unidade de reciclagem ou o retorno de um reagente não completamente convertido para o reator num processo químico. A operação de reciclo pode ocorrer em processos sem ou com reação, sendo estes últimos vistos, em maior detalhe, no item subsequente (item 4.8). Um fluxograma típico da operação de reciclo é apresentado na Figura 20.

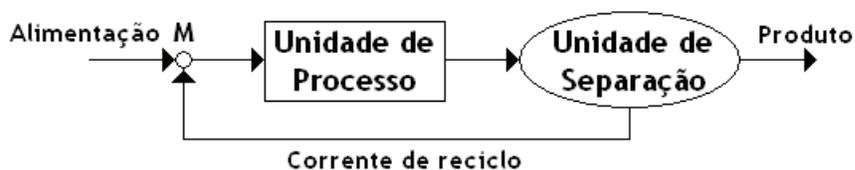


Figura 20 Fluxograma típico de uma operação de reciclo.

Observe que nesse processo pode-se definir quatro VCs, um VC1 que compreende o processo como todo, um VC2 que envolve o ponto de mistura (ponto M), um VC3 que compreende a unidade de processo e um VC4 que envolve a unidade de separação.

Purga

Trata-se de uma corrente descartada do processo para evitar o acúmulo de algum composto inerte ou indesejado. Normalmente a corrente de purga é desviada da corrente de reciclo, como ilustrado na Figura 21.

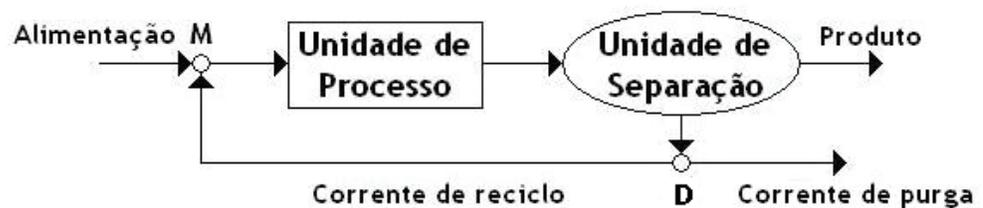


Figura 21 Fluxograma típico de uma operação de reciclo com purga.

No processo de produção de açúcar, a sacarose contida no caldo de cana concentrado (evaporado) é cristalizada e separada do sobrenadante (mel) por centrifugação. O mel recebe mais caldo de cana e é novamente concentrado até o ponto de cristalização, e assim sucessivamente. Pelo fato do processo cristalizar e separar apenas a sacarose, no mel residual há um acúmulo de outras espécies contidas na matéria-prima original (cana-de-açúcar), principalmente fósforo, cálcio e potássio, entre outros produtos indesejados que dificultam a extração da sacarose e necessitam ser purgados do processo. A corrente de purga é definida como melaço ou mel final, que é a matéria-prima utilizada na produção de etanol.

No processo de produção de etanol, cerca de 6% m/m do açúcar consumido pelas leveduras é utilizado para o crescimento celular, gerando mais leveduras no processo. Após cada ciclo de produção de etanol, em que simultaneamente ocorre o crescimento celular, as leveduras são tratadas e retornadas ao processo. Portanto, ao longo da safra ocorre um acúmulo de leveduras, quantidade esta que necessita ser purgada do processo. Essa corrente de purga é secada gerando levedura seca, uma importante fonte de proteína comercializada pelas usinas.

4.10 Balanços de massa em processos com reação química

A principal diferença dos balanços nos processos com reação química em relação àqueles em que não ocorre reação é o aparecimento do termo REAGE, nas equações de balanço para os componentes envolvidos no processo, relativo à GERAÇÃO ou CONSUMO de espécies envolvidas em função de transformações químicas. Em virtude da estequiometria da reação definir relações entre quantidades molares (não mássicas) consumidas de reagentes e geradas de produtos, nos processos com reação química devemos realizar balanços molares (não mássicos) para as espécies envolvidas.

Considere a seguinte equação estequiométrica geral:



É importante observar sempre se a equação está adequadamente balanceada. A equação estequiométrica relaciona quantidades reagidas de reagentes e produtos. Logo, a partir da Equação 4.23, podemos escrever as seguintes relações:

$$\frac{\text{CONSUME}(A)}{a} = \frac{\text{CONSUME}(B)}{b} = \frac{\text{GERA}(C)}{c} = \frac{\text{GERA}(D)}{d} \quad (4.24)$$

ou simplesmente:

$$\frac{\text{REAGE}(A)}{a} = \frac{\text{REAGE}(B)}{b} = \frac{\text{REAGE}(C)}{c} = \frac{\text{REAGE}(D)}{d} \quad (4.25)$$

Logo, se soubermos a quantidade reagida de uma espécie que participa de uma dada reação, podemos conhecer as quantidades reagidas das demais espécies a partir da equação estequiométrica.

Observe que as quantidades reagidas são sempre positivas e em qualquer situação saberemos se a espécie é um reagente ou um produto.

Na equação de balanço, em se tratando de um produto, temos que:

$$\text{REAGE} = + \text{GERADO} > 0$$

Em se tratando de um reagente:

$$\text{REAGE} = - \text{CONSUMIDO} < 0$$

Considere a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2):



A relação entre as quantidades reagidas é dada por:

$$\frac{CONSUME (H_2O_2)}{2} = \frac{GERA (H_2O)}{2} = \frac{GERA (O_2)}{1}$$

Portanto, temos que:

$$CONSUME (H_2O_2) = CONSUME (H_2O) = 2 \cdot GERA (O_2)$$

Na sequência, vamos recapitular alguns conceitos úteis na análise de processos que envolvem reações químicas:

Reagentes em (ou na) proporção estequiométrica

Os reagentes de uma reação estão em proporção estequiométrica quando, na alimentação do reator, a relação molar é igual à relação estequiométrica. Considere a reação:



A proporção estequiométrica na alimentação do reator é dada por:

$$n_A/n_B = 2/1$$

Por exemplo, se 200 mols de A são alimentados, deve-se alimentar 100 mols de B para que a proporção estequiométrica seja mantida.

Reagente limitante

Quando os reagentes não são alimentados na proporção estequiométrica, aquele que estiver presente em menor quantidade que a estabelecida pela proporção estequiométrica é denominado reagente limitante. Logo, os demais reagentes encontram-se em excesso.

Porcentagem em excesso

Suponha que "n" mols de um reagente em excesso estejam presentes e que " n_e " é o número de mols correspondente à proporção estequiométrica, de forma que $n > n_e$. A porcentagem de excesso (% excesso) é dada por:

$$\% \text{ excesso} = \frac{n - n_e}{n_e} \cdot 100(\%) \quad (4.26)$$

Considere a reação $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ e suponha que 30 mols N_2/h e 60 mols H_2/h sejam alimentados ao reator. O reagente limitante é hidrogênio (H_2), pois a proporção estequiométrica estabelece que $n_{N_2} / n_{H_2} = 1/3$, a relação molar na alimentação é dada por $n_{N_2} / n_{H_2} = 30/60 = 1/2$. Para que a proporção estequiométrica fosse estabelecida, o N_2 deveria ser alimentado à vazão de 20 mols N_2/h . Logo:

$$\% \text{ excesso de } N_2 = \frac{30 - 20}{20} \cdot 100 (\%) = 50 \%$$

Conversão

Um parâmetro importante na avaliação dos processos químicos com reação é o grau de conversão do reagente limitante. É importante, ao final de um processo em batelada ou na corrente de saída num processo contínuo, que a quantidade de reagente remanescente seja mínima, maximizando dessa forma, a quantidade do produto de interesse. A conversão de um reagente A (X_A) é definida como a relação entre a quantidade reagida de A e a quantidade alimentada de A, ou seja:

$$X_A = \frac{\text{mols reagidos de A}}{\text{mols alimentados de A}} \quad (4.27)$$

A fração não reagida A é, portanto, $1 - X_A$.

No caso de um processo em batelada, a Equação 4.27 pode ser reescrita como:

$$X_A = \frac{\text{mols iniciais de A} - \text{mols finais de A}}{\text{mols iniciais de A}} \quad (4.28)$$

No caso de um processo contínuo, tem-se que:

$$X_A = \frac{\text{mols de A na entrada} - \text{mols de A na saída}}{\text{mols de A na entrada}} \quad (4.29)$$

Se 200 mols de um reagente A são alimentados e apenas 160 mols reagem, a conversão de A será de 0,8 ou de 80%, e a fração não convertida será de 0,2 ou de 20%.

Reciclo em processos com reação

A maioria das reações químicas não é instantânea, ao contrário, ocorre de forma lenta. Nesses casos não é prático projetar o reator para a conversão completa do reagente limitante, pois o tempo de reação em processos em batelada ou o tempo de residência dos reagentes em processos contínuos seria muito altos. Logo, o efluente do reator contém normalmente reagentes ainda não convertidos e, se for economicamente compensador, esses podem ser separados do produto e reciclados para a alimentação do reator.

Um fluxograma típico da operação de reciclo em processos com reação é apresentado na Figura 22. Na realização dos balanços é importante distinguir a alimentação nova ou fresca (*fresh feed*) da alimentação do reator, sendo esta a soma das correntes de alimentação nova e de reciclo.

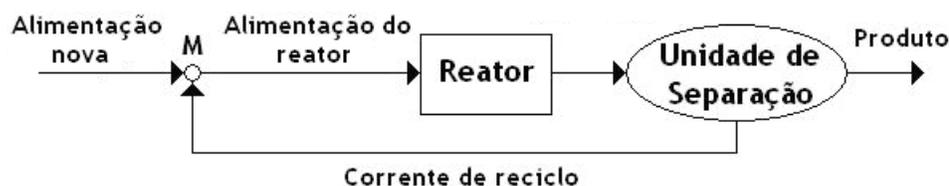


Figura 22 Fluxograma típico de uma operação de reciclo com reação.

Em operações com reciclo, duas definições são importantes em relação à conversão dos reagentes não consumidos:

Conversão no reator (X_R): considera como VC o reator.

$$X_R = \frac{\text{reagente que entra no reator} - \text{reagente que sai do reator}}{\text{reagente que entra no reator}} \quad (4.30)$$

Conversão global (X_G): considera como VC o processo como um todo, incluindo o reator, a unidade de separação e o ponto de mistura (M):

$$X_G = \frac{\text{reagente que entra no processo} - \text{reagente que sai do processo}}{\text{reagente que entra no processo}} \quad (4.31)$$

Como o objetivo do reciclo é separar o reagente não convertido e retorná-lo ao processo, essa operação define uma maior conversão do reagente. Logo, tem-se que:

$$\text{Conversão global } (X_G) > \text{Conversão no reator } (X_R) \quad (4.32)$$

Como exemplo, considere o fluxograma de um processo com reação a seguinte reação química: $R \rightarrow P$, ilustrado na Figura 23.

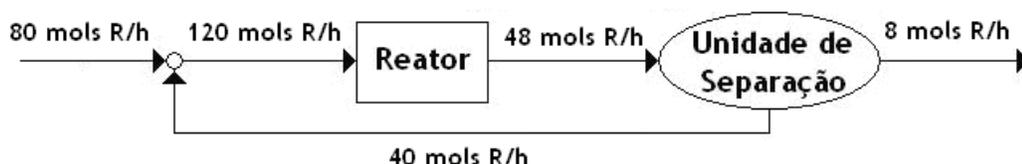


Figura 23 Fluxograma de um processo com reação.

A conversão de R no reator (X_R) é dada por:

$$X_R = \frac{120 - 48}{120} = 0,6 \text{ (60\%)}$$

E a conversão global de R (X_G) é dada por:

$$X_G = \frac{80 - 8}{80} = 0,9 \text{ (90\%)}$$

Esse exemplo ilustra o objetivo do reciclo, que é aumentar a conversão do reagente em relação à conversão obtida no reator. Nesse caso, o aumento foi de 50% (90% em relação a 60%).

4.10.1 Balanços para espécies atômicas e moleculares

O fluxograma apresentado na Figura 24 ilustra o processo de decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) em regime permanente.

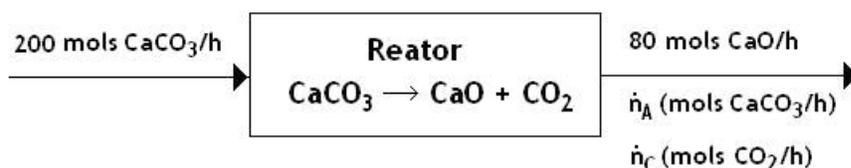


Figura 24 Fluxograma do processo de decomposição do carbonato de cálcio.

As espécies são designadas por A, B e C, respectivamente.

Diferentes balanços molares podem ser escritos para esse processo, para cada um dos componentes, CaCO_3 (A), CaO (B) e CO_2 (C). Note, entretanto, que balanços molares também podem ser escritos para os átomos de cálcio, carbono e oxigênio.

Observe que os átomos se distribuem nas diferentes moléculas em virtude da reação química. No entanto, a quantidade de átomos na corrente de entrada é exatamente igual à quantidade na corrente de saída. Logo, considerando que nenhum átomo pode ser criado nem destruído nas reações químicas, a equação de balanço molar para qualquer espécie atômica envolvida no processo é dada por:

$$\text{SAI (átomo)} = \text{ENTRA (átomo)} \quad (4.33)$$

Logo, realizando o balanço atômico para o cálcio (Ca) tem-se que:

$$\text{SAI (Ca)} = \text{ENTRA (Ca)}$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_A \frac{\text{mols CaCO}_3}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) + 80 \frac{\text{mols CaO}}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol CaO}} \right) = \\ = 200 \frac{\text{mols CaCO}_3}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol Ca}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) \end{aligned}$$

$$\dot{n}_A = 120 \frac{\text{mols CaCO}_3}{h}$$

Realizando o balanço atômico para o carbono (C) tem-se que:

$$\text{SAI (C)} = \text{ENTRA (C)}$$

$$\begin{aligned} 120 \frac{\text{mols CaCO}_3}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) + \dot{n}_C \frac{\text{mols CO}_2}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = \\ = 200 \frac{\text{mols CaCO}_3}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) \end{aligned}$$

$$\dot{n}_C = 80 \frac{\text{mols CO}_2}{h}$$

Para conferir os resultados, realiza-se um balanço atômico para o oxigênio (O):

$$\begin{aligned} & 120 \frac{\text{mols CaCO}_3}{\text{h}} \cdot \left(\frac{3 \text{ mols O}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) + 80 \frac{\text{mols CaO}}{\text{h}} \cdot \left(\frac{1 \text{ mols O}}{1 \text{ mol CaO}} \right) + \\ & + 80 \frac{\text{mols CO}_2}{\text{h}} \cdot \left(\frac{2 \text{ mols O}}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = \\ & = 200 \frac{\text{mols CaCO}_3}{\text{h}} \cdot \left(\frac{3 \text{ mols O}}{1 \text{ mol CaCO}_3} \right) \end{aligned}$$

600 = 600 → Os cálculos estão corretos.

Vamos agora resolver o problema considerando as espécies moleculares. As quantidades reagidas se relacionam pela equação que segue:

$$\frac{\text{CONSOME}(\text{CaCO}_3)}{1} = \frac{\text{GERA}(\text{CaO})}{1} = \frac{\text{GERA}(\text{CO}_2)}{1}$$

Podemos realizar balanços para as três espécies envolvidas. No entanto, observe que conhecemos a quantidade de CaO que deixa o processo e sabemos que essa espécie é um produto da reação e não está presente na alimentação. Logo o BM para o CaO é dado por:

$$\text{SAI}(\text{CaO}) = \text{ENTRA}(\text{CaO}) + \text{GERA}(\text{CaO}) \text{ ou}$$

$$\text{SAI}(\text{CaO}) = \text{GERA}(\text{CaO}) = 80 \text{ mols CaO/h}$$

Logo:

$$\text{CONSOME}(\text{CaCO}_3) = \text{GERA}(\text{CO}_2) = 80 \text{ mols/h}$$

Realizando o BM para o CaCO₃, tem-se que:

$$\text{SAI}(\text{CaCO}_3) = \text{ENTRA}(\text{CaCO}_3) - \text{CONSOME}(\text{CaCO}_3)$$

Ou em termos matemáticos:

$$\dot{n}_A \frac{\text{mols CaCO}_3}{\text{h}} = 200 \frac{\text{mols CaCO}_3}{\text{h}} - 80 \frac{\text{mols CaCO}_3}{\text{h}}$$

Logo:

$$\dot{n}_A = 120 \frac{\text{mols CaCO}_3}{\text{h}}$$

Realizando o BM para o CO₂, tem-se que:

SAI (CO₂) = ENTRA (CO₂) + GERA (CO₂) ou

$$\dot{n}_C = 80 \frac{\text{mols CO}_2}{h}$$

4.11 Balanços de massa envolvendo reações de combustão

A combustão é a reação de um combustível com oxigênio. É uma reação de oxidação muito utilizada na indústria química em razão do alto desprendimento de calor, utilizado normalmente para produzir vapor d'água para aquecer fluidos e girar turbinas. Na indústria sucroalcooleira, o bagaço de cana é utilizado como combustível, sendo queimado em caldeiras para a produção de vapor d'água a altas pressões.

Como combustíveis mais amplamente empregados, incluindo suas composições, pode-se citar:

- Carvão: praticamente C, H, S e outros materiais não combustíveis.
- Óleos combustíveis: compostos de hidrocarbonetos pesados e alguma quantidade de S.
- Gases combustíveis: gás natural (metano) e gás liquefeito de petróleo ou GLP (propano e/ou butano).
- Bagaço de cana-de-açúcar: água, fibra (celulose, hemicelulose e lignina) e açúcar e impurezas minerais em pequenas quantidades.

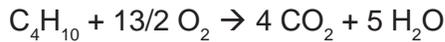
Observe que, independentemente do combustível, os átomos que reagem com o oxigênio são carbono (C), hidrogênio (H) e enxofre (S). Quando um combustível é queimado, carbono (C) reage para formar dióxido de carbono (CO₂) ou monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H) reage formando água (H₂O), enxofre (S) reage gerando dióxido de enxofre (SO₂), de acordo com as seguintes reações:



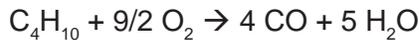
Quando a combustão de uma fonte de carbono (C) gera CO₂, a mesma é definida como completa ou total. Quando gera CO, a combustão é definida como incompleta ou parcial.

Como exemplos, considere as seguintes equações de combustão.

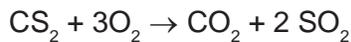
Combustão completa ou total do butano (C₄H₁₀):



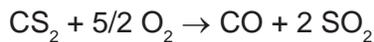
Combustão incompleta ou parcial butano (C₄H₁₀):



Combustão completa ou total do dissulfeto de carbono (CS₂):



Combustão incompleta ou parcial do dissulfeto de carbono (CS₂):



Observe que na combustão completa ou total ocorre um maior consumo de oxigênio em relação à combustão incompleta ou parcial.

Até o momento foram citados os combustíveis utilizados na reação de combustão, fontes de carbono, hidrogênio e enxofre. Por razões óbvias, a fonte do outro componente da reação, o oxigênio (O), é o ar atmosférico que apresenta as seguintes características:

Composição molar: 21% em O₂ e 79% em N₂.

Massa molar média: $\overline{PM}_{ar} = 29$

Na análise de reações de combustão é importante definir as composições em base úmida e em base seca. A composição em base úmida (*wet basis*) de um gás é definida como sendo o conjunto das frações molares dos componentes de um gás que contém água (gás úmido). Já a composição em base seca (*dry basis*) significa o conjunto das frações molares dos componentes do mesmo gás, isento de água (gás seco).

O produto gasoso das câmaras de combustão é denominado fumos.

Como exemplo, considere um gás com a seguinte composição molar em base úmida: 20% de CO₂, 45% de N₂, 15% de CO e 20% de H₂O. Obtenha a composição do gás obtida pela análise de Orsat, técnica de análise que fornece a composição de gases de combustão em base seca.

Considerando como base de cálculo (BC), tem-se que:

$$100 \text{ mols gás úmido} = 80 \text{ mols gás seco} + 20 \text{ mols H}_2\text{O}$$

Logo a composição em base seca é dada por:

$$y_{\text{CO}_2} = 20 / 80 = 0,2500 \text{ (25,00\%)}$$

$$y_{\text{N}_2} = 45 / 80 = 0,5625 \text{ (56,25\%)}$$

$$y_{\text{CO}} = 15 / 80 = 0,1875 \text{ (18,75\%)}$$

Ar teórico e ar em excesso

Uma prática comum para aumentar a conversão de reações é alimentar em excesso o reagente mais barato em relação aos demais. Nos processos de combustão, o oxigênio proveniente do ar é alimentado em excesso, não só para assegurar a conversão total do combustível, como também para maximizar a combustão completa ou total do combustível gerando mais CO_2 e a menor quantidade de CO .

Define-se, portanto, o “oxigênio teórico” como sendo a quantidade em mols ou a vazão molar de O_2 necessários para a combustão completa de todo o combustível, assumindo que todo C seja convertido em CO_2 e todo H seja convertido em H_2O . Este elemento é obtido a partir da quantidade de combustível disponível e da estequiometria da reação de combustão completa ou total (que gera CO_2).

O “ar teórico” é a quantidade de ar que contém o “oxigênio teórico” e o excesso de ar é a quantidade de ar alimentado ao reator que excede à quantidade “teórica” (ar teórico), dada por:

$$\% \text{ excesso ar} = \frac{(\text{mols ar})_{\text{alimentado}} - (\text{mols ar})_{\text{teórico}}}{(\text{mols ar})_{\text{teórico}}} \cdot 100 (\%) \quad (4.34)$$

Sabendo-se que o ar, seja alimentado ou teórico, contém 21% de O_2 em base molar, o excesso de ar pode ser calculado a partir das quantidades de oxigênio alimentado e teórico, da forma que segue:

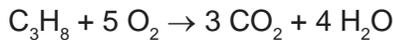
$$\% \text{ excesso ar} = \frac{(\text{O}_2)_{\text{alimentado}} - (\text{O}_2)_{\text{teórico}}}{(\text{O}_2)_{\text{teórico}}} \cdot 100 (\%) \quad (4.35)$$

Considerando que 80% de excesso de ar é admitido no reator de combustão, logo:

$$(\text{mols ar})_{\text{alimentado}} = 1,8 (\text{mols ar})_{\text{teórico}}$$

Como exemplo, suponha que 200 mols de propano por hora e 6000 mols de ar por hora sejam alimentados num reator de combustão. Calcule a porcentagem de ar em excesso.

Considerando a estequiometria da combustão completa do propano:



O oxigênio teórico e o oxigênio alimentado são calculados como sendo:

$$(\text{O}_2)_{\text{teórico}} = 200 \frac{\text{mols C}_3\text{H}_8}{h} \cdot \left(\frac{5 \text{ mols O}_2}{\text{mol C}_3\text{H}_8} \right) \rightarrow (\text{O}_2)_{\text{teórico}} = 1000 \frac{\text{mols O}_2}{h}$$

$$(\text{O}_2)_{\text{alimentado}} = 6000 \frac{\text{mols ar}}{h} \cdot \left(\frac{0,21 \text{ mols O}_2}{\text{mol ar}} \right) \rightarrow (\text{O}_2)_{\text{alimentado}} = 1260 \frac{\text{mols O}_2}{h}$$

$$\% \text{ excesso ar} = \frac{1260 - 1000}{1000} \cdot 100 (\%) \rightarrow \% \text{ excesso ar} = 26 \%$$

Orientações para realização de balanços de massa em reatores de combustão.

Na resolução de problemas de balanço material envolvendo processos com reação de combustão, alguns procedimentos prévios auxiliam os cálculos. São eles:

1. Ao desenhar o fluxograma do processo, não esquecer de incluir o N_2 nas correntes de entrada e de saída, uma vez que não participa da reação. Na corrente de saída não esquecer das quantidades não convertida de combustível e não reciclada de O_2 , além dos produtos de combustão (CO_2 , CO , H_2O).
2. Se for conhecida a porcentagem de excesso de ar, o $(\text{O}_2)_{\text{alimentado}}$ pode ser calculado a partir do $(\text{O}_2)_{\text{teórico}}$ utilizando a Equação 4.35, e as quantidades de N_2 e de ar alimentadas podem ser calculadas considerando as frações molares de O_2 e N_2 no ar, ou seja, $(\text{N}_2)_{\text{alimentado}} = 3,76 \cdot (\text{O}_2)_{\text{alimentado}}$ e $(\text{Ar})_{\text{alimentado}} = 4,76 \cdot (\text{O}_2)_{\text{alimentado}}$.
3. O $(\text{O}_2)_{\text{teórico}}$ não depende de quanto combustível é realmente queimado, ou seja, da sua conversão; nem se parte do combustível reage de forma incompleta (combustão parcial) gerando CO . O $(\text{O}_2)_{\text{teórico}}$ é calculado considerando que “todo” o combustível é queimado (100% de conversão) para produzir “exclusivamente CO_2 ” (combustão completa ou total). Observe que o cálculo do $(\text{O}_2)_{\text{teórico}}$ considera uma situação de máxima

demanda de oxigênio. Caso haja combustão incompleta ou conversão inferior a 100%, o consumo de O_2 será sempre menor que o $(O_2)_{\text{teórico}}$.

4.12 Exemplos

Exemplo 1 – mistura de soluções

Dez metros cúbicos (10m^3) de uma solução de cloreto de sódio ($\text{NaCl} - 2\text{M}$) são misturados com 15m^3 de uma solução de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 1\text{M}$). Supondo constantes e iguais as massas específicas das duas soluções e da solução resultante, obtenha as concentrações em g/l dos íons cloreto (Cl^-) e amônio (NH_4^+) na solução resultante.

O processo em questão é um processo em batelada sem reação.

Realizando um banco de massa total (BMT), tem-se que:

$$m_{\text{Final}} = m_{\text{Inicial}} \quad (4.7)$$

Denominando a solução de NaCl de solução 1, a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de solução 2 e a solução resultante de solução 3, tem-se que:

$$m_3 = m_1 + m_2$$

É importante observar que, embora se trate de um balanço material, não temos os valores das massas e sim dos volumes das soluções 1 e 2, e também a informação de que as densidades das soluções são constantes e iguais. Logo, devemos modificar a equação original de BMT, fazendo aparecer as variáveis conhecidas:

$$\rho_3 \cdot V_3 = \rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2$$

Como $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3$, logo:

$$V_3 = V_1 + V_2 \quad (4.36)$$

$$V_3 = 10 + 15 = 25\text{m}^3$$

Supondo uma dissociação total dos sais presentes, realizando um BM para o íon Cl^- , tem-se que:

$$m_{\text{Cl}^- \text{Final}} = m_{\text{Cl}^- \text{Inicial}} \quad \text{ou} \quad m_{\text{Cl}^- 3} = m_{\text{Cl}^- 1}$$

São conhecidas as massas específicas e os volumes das soluções 1 e 3 e a concentração de NaCl na solução 1, logo:

$$C_{Cl^-3} \left(\frac{g}{l} \right) \cdot V_3 (l) = C_{Cl^-1} \left(\frac{g}{l} \right) \cdot V_1 (l)$$

$$C_{Cl^-3} \left(\frac{g}{l} \right) \cdot 25 m^3 \cdot \left(\frac{10^3 l}{1 m^3} \right) =$$

$$= 2 \left(\frac{mols NaCl}{l} \right) \cdot \left(\frac{1 mol Cl^-}{1 mol NaCl} \right) \cdot \left(\frac{35,5 g Cl^-}{1 mol Cl^-} \right) \cdot 10 m^3 \cdot \left(\frac{10^3 l}{1 m^3} \right)$$

$$C_{Cl^-3} = 28,4 \frac{g Cl^-}{L}$$

Realizando agora um BM para o íon NH_4^+ , tem-se que:

$$m_{NH_4^+3} = m_{NH_4^+2} \quad \text{ou} \quad C_{NH_4^+3} \left(\frac{g}{l} \right) \cdot V_3 (l) = C_{NH_4^+2} \left(\frac{g}{l} \right) \cdot V_2 (l)$$

$$C_{NH_4^+3} \left(\frac{g}{l} \right) \cdot 25 m^3 \cdot \left(\frac{10^3 l}{1 m^3} \right) =$$

$$= 1 \left(\frac{mol (NH_4)_2 SO_4}{l} \right) \cdot \left(\frac{2 mols NH_4^+}{1 mol (NH_4)_2 SO_4} \right) \cdot \left(\frac{18,0 g NH_4^+}{1 mol NH_4^+} \right) \cdot 15 m^3 \cdot \left(\frac{10^3 l}{1 m^3} \right)$$

$$C_{NH_4^+3} = 21,6 \frac{g NH_4^+}{l}$$

Suponha agora que queiramos misturar continuamente duas vazões volumétricas das soluções 1 (\dot{V}_1) e 2 (\dot{V}_2), gerando uma corrente da solução 3 com vazão \dot{V}_3 que deixa o tanque de mistura. Nesse caso, temos um processo contínuo sem reação no estado estacionário, cujo BMT é dado por:

SAI = ENTRA

Ou em termos matemáticos:

$$\dot{m}_S = \dot{m}_E \quad \rightarrow \quad \dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \quad \rightarrow \quad \rho_3 \cdot \dot{V}_3 = \rho_1 \cdot \dot{V}_1 + \rho_2 \cdot \dot{V}_2$$

$$\dot{V}_3 = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 \quad (4.37)$$

Observe que a Equação 4.37 é análoga à Equação 4.36. A diferença é que nos processos em batelada somamos massas ou volumes (caso as densidades sejam iguais) e nos processos contínuos somamos vazões mássicas ou volumétricas. Logo, a resolução do problema segue o mesmo raciocínio e, caso as vazões \dot{V}_1 e \dot{V}_2 fossem iguais a 10 e 15 m³/h, respectivamente, as concentrações de Cl⁻ e NH₄⁺ teriam os mesmos valores encontrados no processo em batelada.

Exemplo 2 – preparação de mosto de fermentação

No processo de fabricação de etanol, o mosto de fermentação é preparado a partir da diluição de melaço (mel final) com água ou com caldo de cana. As massas específicas e as concentrações em grau Brix (°Brix) desses fluidos são apresentadas na Tabela 4 a seguir. Grau Brix representa a porcentagem em massa de sólidos solúveis contida em soluções aquosas de açúcares ou fração mássica (x_i). É uma medida indireta do teor de açúcares em soluções, uma vez que a maioria dos sólidos solúveis nesses fluidos são açúcares.

Tabela 4 Propriedades físicas do melaço, água e caldo de cana.

Composto	ρ (kg/m ³)	°Brix*
melaço	1400	58
água	1000	0
caldo de cana	1080	14

Supondo que a vazão de mosto que alimenta uma dorna de fermentação seja de 80 m³/h e que o mesmo deva ter uma concentração de 20°Brix. Calcular as vazões de melaço e de água e de melaço e de caldo de cana, dependendo do tipo da diluição (com água ou caldo) e as respectivas massas específicas dos mostos (ρ_M), supondo que a massa específica da mistura ($\bar{\rho}$) seja dada por:

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i}{\sum_{i=1}^n \dot{V}_i}$$

O fluxograma do processo de diluição com água ou caldo de cana (corrente 2) é ilustrado na Figura 25.

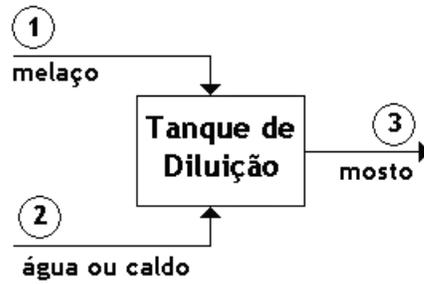


Figura 25 Fluxograma de um processo de diluição.

Trata-se de um processo contínuo em estado estacionário.

Realizando o BMT no tanque de diluição, tem-se que:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \rightarrow \rho_3 \cdot \dot{V}_3 = \rho_1 \cdot \dot{V}_1 + \rho_2 \cdot \dot{V}_2$$

Para a diluição com água, tem-se que:

$$\rho_3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 80 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \dot{V}_1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} + 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \dot{V}_2 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$\rho_3 = \frac{1400 \cdot \dot{V}_1 + 1000 \cdot \dot{V}_2}{80} \quad (4.38)$$

Realizando o BM para os sólidos (S), tem-se que:

$$\dot{m}_{S_3} = \dot{m}_{S_1} \rightarrow x_{S_3} \cdot \dot{m}_3 = x_{S_1} \cdot \dot{m}_1 \rightarrow x_{S_3} \cdot \rho_3 \cdot \dot{V}_3 = x_{S_1} \cdot \rho_1 \cdot \dot{V}_1$$

Substituindo:

$$\frac{20}{100} \cdot \rho_3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 80 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = \frac{58}{100} \cdot 1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \dot{V}_1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$\rho_3 = 50,75 \cdot \dot{V}_1 \quad (4.39)$$

Igualando as Equações 4.38 e 4.39, tem-se que:

$$\dot{V}_2 = 2,6 \cdot \dot{V}_1 \quad (4.40)$$

Sabendo-se que:

$$\rho_3 = \frac{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \rightarrow \rho_3 = \frac{\rho_1 \cdot \dot{V}_1 + \rho_2 \cdot \dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \quad (4.41)$$

Substituindo a Equação 4.40 na Equação 4.41, tem-se que:

$$\rho_3 = \frac{1400 \cdot \dot{V}_1 + 1000 \cdot 2,66 \cdot \dot{V}_1}{\dot{V}_1 + 2,66 \cdot \dot{V}_1} \quad \rightarrow \quad \rho_{Mosto} = \rho_3 = 1109,3 \text{ kg/m}^3$$

Logo:

$$\dot{V}_1 = 21,9 \text{ m}^3 / \text{h} \quad \text{e} \quad \dot{V}_2 = 58,3 \text{ m}^3 / \text{h}$$

Para a diluição com caldo, tem-se que:

$$\rho_3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 80 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \dot{V}_1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} + 1080 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \dot{V}_2 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$\rho_3 = \frac{1400 \cdot \dot{V}_1 + 1080 \cdot \dot{V}_2}{80} \quad (4.42)$$

Realizando o BM para os sólidos (S), tem-se que:

$$\dot{m}_{S_3} = \dot{m}_{S_1} + \dot{m}_{S_2} \quad \rightarrow \quad x_{S_3} \cdot \dot{m}_3 = x_{S_1} \cdot \dot{m}_1 + x_{S_2} \cdot \dot{m}_2$$

$$x_{S_3} \cdot \rho_3 \cdot \dot{V}_3 = x_{S_1} \cdot \rho_1 \cdot \dot{V}_1 + x_{S_2} \cdot \rho_2 \cdot \dot{V}_2$$

Substituindo:

$$\frac{20}{100} \cdot \rho_3 \cdot 80 = \frac{58}{100} \cdot 1400 \cdot \dot{V}_1 + \frac{14}{100} \cdot 1080 \cdot \dot{V}_2$$

$$\rho_3 = 50,75 \cdot \dot{V}_1 + 9,45 \cdot \dot{V}_2 \quad (4.43)$$

Igualando as Equações 4.42 e 4.43, tem-se que:

$$\dot{V}_2 = 8,21 \cdot \dot{V}_1 \quad (4.44)$$

$$\rho_3 = 128,3 \cdot \dot{V}_1 \quad (4.45)$$

Sendo:

$$\rho_3 = \frac{\rho_1 \cdot \dot{V}_1 + \rho_2 \cdot \dot{V}_2}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} \quad (4.41)$$

Substituindo a Equação 4.44 na Equação 4.41, tem-se que:

$$\rho_3 = \frac{1400 \cdot \dot{V}_1 + 1080 \cdot 8,21 \cdot \dot{V}_1}{\dot{V}_1 + 8,21 \cdot \dot{V}_1} \quad \rightarrow \quad \rho_{Mosto} = \rho_3 = 1114,7 \text{ kg/m}^3$$

Logo:

$$\dot{V}_1 = 8,7 \text{ m}^3 / \text{h} \quad \text{e} \quad \dot{V}_2 = 71,4 \text{ m}^3 / \text{h}$$

Exemplo 3 – recuperação de produto farmacêutico

O fluxograma do processo de recuperação de um produto farmacêutico é apresentado na Figura 26. Trata-se de um processo com múltiplas unidades, com reciclo e sem reação química no estado estacionário.

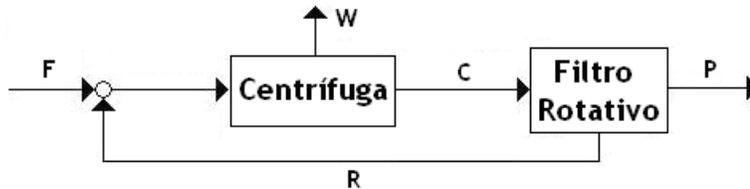


Figura 26 Fluxograma do processo de recuperação de um produto farmacêutico.

Denominado o produto farmacêutico como F e a água como A, calcule os valores das variáveis indicadas na Tabela 5 que segue.

Tabela 5 Informações das correntes.

Corrente F	Corrente C	Corrente P	Corrente R	Corrente W
$F = 120 \text{ lb}_m / \text{h}$ composição mássica: 25% em F 75% em A	$C = ? (\text{lb}_m / \text{h})$ composição mássica: 70% em F 30% em A	$P = ? (\text{lb}_m / \text{h})$ composição molar: 70% em F 30% em A	$R = ? (\text{lb}_m / \text{h})$ relação mássica: $\frac{0,4 \text{ lb}_m F}{\text{lb}_m A}$	$W = ? (\text{lb}_m / \text{h})$ 100% em A
PM(F) = 60 – PM(A) = 18				

Observe que as vazões mássicas estão designadas por letras. Observe também que as composições das correntes não estão na mesma base. Logo, é necessário converter a composição molar da corrente P para base mássica, como também a informação da corrente R.

Inicialmente, vamos obter a composição mássica da corrente P:

$$\overline{PM} = 0,7 \cdot 60 + 0,3 \cdot 18 \quad \rightarrow \quad \overline{PM} = 47,4$$

$$x_i = y_i \cdot \frac{PM_i}{\overline{PM}} \quad (3.12)$$

$$x_{F_p} = 0,886 \quad \text{e} \quad x_{A_p} = 0,114$$

Vamos agora obter a composição mássica da corrente R. Analisando as unidades da relação mássica informada na corrente R ($0,4 \text{ lb}_m \text{ F}/\text{lb}_m \text{ A}$), constata-se que se trata de uma relação entre massas ou entre frações mássicas. Logo:

$$\frac{0,4 \text{ lb}_m \text{ F}}{\text{lb}_m \text{ A}} = \frac{x_{F_R}}{x_{A_R}} \quad \text{ou} \quad x_{F_R} = 0,4 \cdot x_{A_R}$$

Como $x_{F_R} + x_{A_R} = 1$, tem-se que:

$$x_{A_R} = 0,714 \quad \text{e} \quad x_{F_R} = 0,286$$

Agora já estão organizadas todas as informações para que os balanços de massa sejam realizados.

Observe que temos 4 VCs. O VC1 compreendendo o processo como um todo (correntes F, P e W), o VC2 envolvendo o ponto de mistura das correntes F e R, o VC3 compreendendo a centrífuga e o VC4 envolvendo o filtro rotativo (correntes C, P e R).

Vamos escolher o VC1 inicialmente e vamos aplicar o BMT.

$$P + W = F = 120 \text{ lb}_m/h \quad (4.45)$$

Ainda no VC1, vamos aplicar um BM para o fármaco (F). Observe que poderíamos aplicar o BM para A, mas, observe que como F deixa o processo apenas pela corrente P, é possível calcular diretamente o valor da vazão mássica P:

$$P_F = F_F \rightarrow x_{F_P} \cdot P = x_{F_F} \cdot F \rightarrow 0,886 \cdot P = 0,25 \cdot 120 \rightarrow P = 33,86 \text{ lb}_m/h$$

Substituindo na Equação 4.45 (BMT), tem-se que:

$$W = 86,14 \text{ lb}_m/h$$

Escolhe-se agora o VC4 (filtro rotativo) que envolve as incógnitas C e R e realiza-se o BMT:

$$P + R = C \quad \text{ou} \quad 33,86 + R = C \quad (4.46)$$

Realiza-se agora um BM para F:

$$P_F + R_F = C_F \rightarrow x_{F_P} \cdot P + x_{F_R} \cdot R = x_{F_C} \cdot C \rightarrow 0,886 \cdot 33,86 + 0,286 \cdot R = 0,7 \cdot C$$

$$30 + 0,286 \cdot R = 0,7 \cdot C \quad (4.47)$$

Resolvendo o sistema de equações (Equações 4.46 e 4.47), tem-se que:

$$R = 15,22 \text{ lb}_m/h \quad \text{e} \quad C = 49,08 \text{ lb}_m/h$$

Para checar se os cálculos estão corretos, realiza-se o BM para a água no VC4.

$$x_{A_P} \cdot P + x_{A_R} \cdot R = x_{A_C} \cdot C \rightarrow 0,114 \cdot 33,86 + 0,714 \cdot 15,22 = 0,3 \cdot 49,08$$

$$14,72 = 14,72 \rightarrow \text{Os cálculos estão corretos.}$$

Exemplo 4 – sulfitação de caldo de cana

Uma das etapas do processo de produção de açúcar é a clarificação do caldo com a queima de enxofre (S) produzindo SO_3 que em contato com a água presente no caldo, gera H_2SO_4 e abaixa o pH do caldo, precipitando e flotando impurezas presentes no caldo de cana. Trata-se de um processo contínuo com reação no estado estacionário. A reação global é dada por:



Considere o fluxograma de sulfitação da Figura 27.

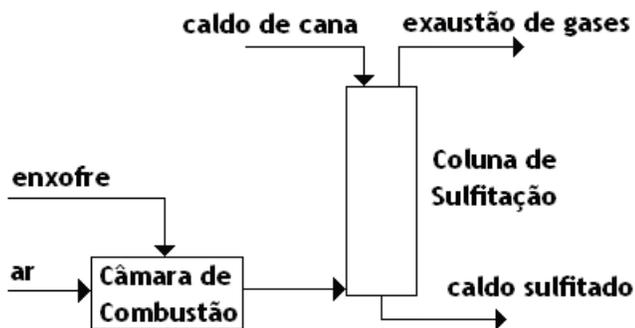


Figura 27 Fluxograma de um processo de sulfitação.

Se uma unidade de sulfitação processar 200 m³/h de caldo de cana reduzindo o pH do caldo de 6,0 para 3,0; calcule as vazões de alimentação requeridas de enxofre (em kg/h) e de ar (em m³/h a 30°C e 1 atm), supondo que o mesmo esteja em excesso de 40%.

Conhecendo-se os valores de pH na entrada e na saída da coluna de sulfitação, pode-se calcular as correspondentes concentrações de íons H⁺, a partir da definição de pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{e} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Portanto, têm-se as concentrações de íons H⁺ nas correntes de entrada e saída:

$$[\text{H}^+]_E = C_{\text{H}^+E} = 10^{-6} \text{ M} \quad \text{e} \quad [\text{H}^+]_S = C_{\text{H}^+S} = 10^{-3} \text{ M}$$

Realizando-se o BM para o íon H⁺ na coluna de sulfitação, tem-se que:

$$\text{SAI (H}^+) = \text{ENTRA (H}^+) + \text{GERA (H}^+)$$

Ou em termos matemáticos:

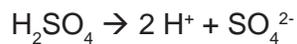
$$C_{\text{H}^+S} \cdot \dot{V}_S = C_{\text{H}^+E} \cdot \dot{V}_E + \text{GERA (H}^+)$$

Supondo as massas específicas dos caldos alimentado e sulfitado iguais, significa que as vazões volumétricas de entrada e saída são iguais ($\dot{V}_S = \dot{V}_E$), tem-se que:

$$\text{GERA (H}^+) = (10^{-3} - 10^{-6}) \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \left(200 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right) \cdot \left(\frac{1000 \text{ l}}{1 \text{ m}^3} \right)$$

$$\text{GERA (H}^+) = 200 \frac{\text{mols H}^+}{\text{h}}$$

Sabendo-se que ácidos fortes como o ácido sulfúrico se ionizam totalmente:



Logo, pode-se calcular a quantidade gerada de H_2SO_4 , como sendo:

$$GERA(H_2SO_4) = 200 \frac{\text{mols } H^+}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mols } H^+} \right) \rightarrow$$

$$GERA(H_2SO_4) = 100 \frac{\text{mols } H_2SO_4}{h}$$

Conhecendo-se a estequiometria do processo, tem-se a relação entre as quantidades reagidas:

$$\frac{CONSOME(S)}{1} = \frac{CONSOME(O_2)}{3/2} = \frac{CONSOME(H_2O)}{1} = \frac{GERA(H_2SO_4)}{1}$$

Logo:

$$CONSOME(S) = GERA(H_2SO_4) = 100 \frac{\text{mols } S}{h}$$

O requerimento de enxofre é calculado supondo que todo enxofre alimentado é consumido no processo, assim o BM para o enxofre na unidade é dado por:

$$SAI(S) = ENTRA(S) - CONSOME(S) \rightarrow 0 = ENTRA(S) - CONSOME(S)$$

$$ENTRA(S) = CONSOME(S) = 100 \frac{\text{mols } S}{h} \cdot \left(\frac{32 \text{ g } S}{1 \text{ mol } S} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right)$$

$$ENTRA(S) = \dot{m}_{SE} = 3,2 \frac{\text{kg } S}{h}$$

Para calcular a quantidade de ar alimentado, calcula-se inicialmente a quantidade de O_2 teórico, utilizando-se a estequiometria do processo:

$$(O_2)_{teórico} = 100 \frac{\text{mols } S}{h} \cdot \left(\frac{3/2 \text{ mols } O_2}{1 \text{ mol } S} \right) \rightarrow (O_2)_{teórico} = 150 \frac{\text{mols } O_2}{h}$$

$$(O_2)_{alimentado} = 1,4 \cdot (O_2) \rightarrow (O_2)_{alimentado} = 210 \frac{\text{mols } O_2}{h}$$

$$(Ar)_{alimentado} = 210 \frac{\text{mols } O_2}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol ar}}{0,21 \text{ mol } O_2} \right) \rightarrow (Ar)_{alimentado} = 1000 \frac{\text{mols ar}}{h}$$

Considerando as condições de temperatura (30°C) e pressão (1 atm), tem-se:

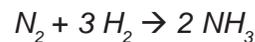
$$P_{ar} \cdot \dot{V}_{ar} = \dot{n}_{ar} \cdot R \cdot T_{ar}$$

$$1 \text{ atm} \cdot \dot{V}_{ar} = 1000 \frac{\text{mols ar}}{h} \cdot 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (30 + 273,15) \text{ K} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} \right)$$

$$\dot{V}_{ar} = 24,88 \frac{\text{m}^3 \text{ ar}}{h}$$

Exemplo 5 – produção de amônia

No processo Haber-Bosch de produção de amônia, o hidrogênio (H₂) proveniente de gás natural e o nitrogênio (N₂) proveniente do ar reagem em condições elevadas de pressão e temperatura (200 atm e 450°C), de acordo com a seguinte equação:



Os reagentes são alimentados no processo na razão molar de 2 mols H₂/1 mol N₂, e a conversão global em relação ao hidrogênio (X_G) é de 95%. Considerando que a unidade de separação recicla 98% dos reagentes não convertidos no reator, calcule a conversão no reator e a taxa de reciclo numa planta que produz 100 toneladas de NH₃ por dia.

Pode-se notar que se trata de um processo contínuo com reciclo e com reação no estado estacionário. O fluxograma da Figura 28 ilustra o processo em questão.

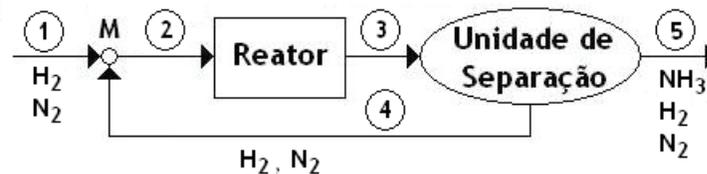


Figura 28 Fluxograma do processo de produção de amônia.

Denominando o hidrogênio como H, o nitrogênio como N e a amônia como A, primeiramente vamos organizar as informações antes de iniciarmos os balanços de massa.

$$\dot{n}_{H_1} = 2 \cdot \dot{n}_{N_1} \quad (4.48)$$

$$\dot{n}_{A_5} = 100 \frac{\text{ton NH}_3}{\text{dia}} \cdot \left(\frac{1 \text{ ton} - \text{mol NH}_3}{17 \text{ ton NH}_3} \right) \cdot \left(\frac{10^3 \text{ kmol}}{1 \text{ ton} - \text{mol}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ dia}}{24 \text{ h}} \right)$$

$$\dot{n}_{A_5} = 245,1 \frac{\text{kmol NH}_3}{\text{h}}$$

A conversão global (X_G) para o H_2 é dada por:

$$X_G = \frac{\dot{n}_{H_1} - \dot{n}_{H_5}}{\dot{n}_{H_1}} \rightarrow \frac{95}{100} = \frac{\dot{n}_{H_1} - \dot{n}_{H_5}}{\dot{n}_{H_1}}, \text{ logo: } \dot{n}_{H_5} = 0,05 \cdot \dot{n}_{H_1} \quad (4.49)$$

Se a unidade de separação recicla 98% dos reagentes não convertidos no reator, os 2% restantes saem na corrente de produto (corrente 5). Logo, tem-se que:

$$\dot{n}_{H_4} = 0,98 \cdot \dot{n}_{H_3} \quad (4.50)$$

$$\dot{n}_{H_5} = 0,02 \cdot \dot{n}_{H_3} \quad (4.51)$$

Esse exercício pode ser resolvido realizando balanços molares para as espécies moleculares (H_2 , N_2 e NH_3) ou balanços atômicos para o hidrogênio (H) e o nitrogênio (N). Realizando um balanço global envolvendo as correntes 1 e 5 para o hidrogênio atômico (H), tem-se que:

$$\text{SAI (H)} = \text{ENTRA (H)}$$

O hidrogênio atômico (H) entra no processo pela corrente 1 na molécula de H_2 e deixa o processo pela corrente 5 nas moléculas de H_2 e de NH_3 , logo:

$$245,1 \frac{\text{kmol NH}_3}{\text{h}} \cdot \left(\frac{3 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol NH}_3} \right) + \dot{n}_{H_5} \frac{\text{kmol H}_2}{\text{h}} \cdot \left(\frac{2 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol H}_2} \right) =$$

$$= \dot{n}_{H_1} \frac{\text{kmol H}_2}{\text{h}} \cdot \left(\frac{2 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol H}_2} \right)$$

$$735,3 + 2 \cdot \dot{n}_{H_5} = 2 \cdot \dot{n}_{H_1} \quad (4.52)$$

Substituindo a Equação 4.49 na Equação 4.52, tem-se que:

$$\dot{n}_{H_1} = 387 \frac{\text{kmol H}_2}{\text{h}} \quad \text{e} \quad \dot{n}_{H_5} = 19,4 \frac{\text{kmol H}_2}{\text{h}}$$

Pela Equação 4.48, tem-se que:

$$\dot{n}_{N_1} = 193,5 \frac{\text{kmol } N_2}{h}$$

Utilizando-se as Equações 4.50 e 4.51, tem-se que:

$$\dot{n}_{H_3} = 967,5 \frac{\text{kmol } H_2}{h} \quad \text{e} \quad \dot{n}_{H_4} = 948,2 \frac{\text{kmol } H_2}{h}$$

Realizando-se o BM para o H_2 no ponto de mistura (M), tem-se que:

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_1} + \dot{n}_{H_4} \rightarrow \dot{n}_{H_2} = 387 + 948,2 \rightarrow \dot{n}_{H_2} = 1335,2 \frac{\text{kmol } H_2}{h}$$

Assim, pode-se calcular a conversão no reator como sendo:

$$X_R = \frac{\dot{n}_{H_2} - \dot{n}_{H_3}}{\dot{n}_{H_2}} = \frac{1335,2 - 967,5}{1335,2} \rightarrow X_R = 0,275 \text{ (27,5\%)}$$

Em termos do reagente limitante (H_2), a taxa de reciclo (TR) é dada pela relação entre a vazão de reciclo e a vazão que deixa o processo:

$$TR = \frac{\dot{n}_{H_4}}{\dot{n}_{H_5}} = \frac{948,2}{19,4} \rightarrow TR = 48,9$$

Exemplo 6 – combustão de gás GLP

Gás liquefeito de petróleo, também conhecido como gás GLP ou gás de cozinha, contendo 40% de propano (C_3H_8) e 60% de butano (C_4H_{10}) em base molar é queimado com 50% de ar em excesso. Calcular a análise de Orsat e a composição dos fumos.

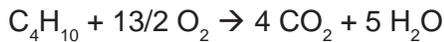
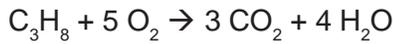
O fluxograma da Figura 29 ilustra o processo contínuo com reação no estado estacionário.



Figura 29 Câmara de combustão.

Com base nos dados fornecidos, considera-se combustão completa e conversão total, pois não há informações de presença de CO ou de algum combustível nos fumos.

Na sequência, são escritas as equações estequiométricas de combustão completa para o propano (C_3H_8) e o butano (C_4H_{10}).



Como não foi informada nenhuma quantidade, devemos escolher uma base de cálculo (BC) para a resolução do problema. Como temos a composição do GLP (corrente 1), escolhemos a seguinte BC:

$$\dot{n}_{GLP} = \dot{n}_2 = 100 \frac{\text{mols GLP}}{h}$$

As quantidades de oxigênio teórico e alimentado são calculadas como segue:

$$\begin{aligned} (O_2)_{\text{teórico}} &= 100 \frac{\text{mols GLP}}{h} \cdot \left(\frac{0,4 \text{ mol } C_3H_8}{1 \text{ mol GLP}} \right) \cdot \left(\frac{5 \text{ mols } O_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} \right) + \\ &+ 100 \frac{\text{mols GLP}}{h} \cdot \left(\frac{0,6 \text{ mol } C_4H_{10}}{1 \text{ mol GLP}} \right) \cdot \left(\frac{13/2 \text{ mols } O_2}{1 \text{ mol } C_4H_{10}} \right) \end{aligned}$$

$$(O_2)_{\text{teórico}} = 590 \frac{\text{mols } O_2}{h}$$

$$(O_2)_{\text{alimentado}} = 1,5 \cdot (O_2)_{\text{teórico}} \rightarrow (O_2)_{\text{alimentado}} = 885 \frac{\text{mols } O_2}{h}$$

Como o propano e o butano são totalmente consumidos nas reações, temos que as quantidades alimentadas são iguais às consumidas, logo:

$$\text{CONSOME } (C_3H_8) = \text{ENTRA } (C_3H_8) = 40 \text{ mols } C_3H_8/h$$

$$\text{CONSOME } (C_4H_{10}) = \text{ENTRA } (C_4H_{10}) = 60 \text{ mols } C_4H_{10}/h$$

Pelas equações estequiométricas, têm-se as relações entre as quantidades reagidas.

Realizando-se o BM para o CO_2 , tem-se que:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 40 \frac{\text{mol C}_3\text{H}_8}{h} \cdot \left(\frac{3 \text{ mols CO}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \right) + 60 \frac{\text{mols C}_4\text{H}_{10}}{h} \cdot \left(\frac{4 \text{ mols CO}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right)$$

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = 360 \frac{\text{mol CO}_2}{h}$$

Realizando-se o BM para a H_2O , tem-se que:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \frac{\text{mol C}_3\text{H}_8}{h} \cdot \left(\frac{4 \text{ mols H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \right) + 60 \frac{\text{mols C}_4\text{H}_{10}}{h} \cdot \left(\frac{5 \text{ mols H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 460 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{h}$$

Lembrando que o N_2 entra no processo pelo ar alimentado e é inerte (não reage), seu BM é dado por:

$$\text{SAI} (\text{N}_2) = \text{ENTRA} (\text{N}_2)$$

$$\dot{n}_{\text{N}_2} = 885 \frac{\text{mols O}_2}{h} \cdot \left(\frac{0,79 \text{ mol N}_2}{0,21 \text{ mol O}_2} \right) \rightarrow \dot{n}_{\text{N}_2} = 3329,3 \frac{\text{mols N}_2}{h}$$

Por fim, realiza-se um BM para o O_2 :

$$\text{SAI} (\text{O}_2) = \text{ENTRA} (\text{O}_2) - \text{CONSOME} (\text{O}_2)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = 885 \frac{\text{mols O}_2}{h} - \left[40 \frac{\text{mol C}_3\text{H}_8}{h} \cdot \left(\frac{5 \text{ mols O}_2}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8} \right) + 60 \frac{\text{mols C}_4\text{H}_{10}}{h} \cdot \left(\frac{13/2 \text{ mols O}_2}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_{10}} \right) \right]$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = 295 \frac{\text{mols O}_2}{h}$$

Observe que a quantidade de O_2 que deixa o processo é exatamente o excesso alimentado ($0,5 \cdot (\text{O}_2)_{\text{teórico}}$).

A análise de Orsat é a composição dos fumos em base seca (*dry basis*). A vazão molar total da corrente de saída em base seca (bs) é dada por:

$$\dot{n}_{3_{bs}} = \dot{n}_{O_{23}} + \dot{n}_{N_{23}} + \dot{n}_{O_{23}} \quad \rightarrow \quad \dot{n}_{3_{bs}} = 360 + 3329,3 + 295$$

$$\dot{n}_{3_{bs}} = 3984,3 \text{ mols/h}$$

Análise de Orsat: 9,04% em CO₂, 83,56% em N₂ e 7,40% em O₂.

A composição dos fumos em base úmida (bu) é dada por:

$$\dot{n}_{3_{bs}} = 4444,3 \text{ mols/h}$$

Composição em base úmida: 8,10% em CO₂, 74,91% em N₂, 6,64% em O₂ e 10,35% em H₂O.

Exemplo 7 – combustão de bagaço de cana

O bagaço de cana, que representa 25% da cana-de-açúcar em massa, apresenta a seguinte composição mássica típica: 50% de água, 24% de carbono, 22% de oxigênio e 4% de hidrogênio. Supondo que 2% da combustão do bagaço seja parcial ou incompleta e considerando que 80% do bagaço produzido seja queimado na caldeira para geração de vapor numa usina, calcular por tonelada de cana (TC) moída:

- as quantidades de CO₂ e de CO produzidas.
- a quantidade alimentada de ar supondo um excesso de 40%.

Inicialmente vamos calcular a quantidade de bagaço de cana queimado por TC moída:

$$\frac{m_{\text{bagaço}}}{TC} = 0,80 \cdot \frac{250 \text{ kg bagaço}}{1 TC} \quad \rightarrow \quad \frac{m_{\text{bagaço}}}{TC} = 200 \frac{\text{kg bagaço}}{1 TC}$$

Logo, a base de cálculo (BC) será de 200kg de bagaço.

Como a combustão é uma reação, vamos converter a quantidade e composição mássica em grandezas molares.

Tem-se que:

$$y_i = x_i \cdot \frac{\overline{PM}}{PM_i} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\overline{PM}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{PM_i}$$

$$\frac{1}{\overline{PM}} = \frac{0,50}{18} + \frac{0,24}{12} + \frac{0,22}{16} + \frac{0,04}{1} \quad \rightarrow \quad \overline{PM} = 9,85$$

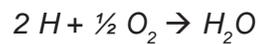
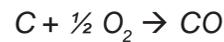
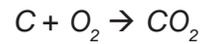
A quantidade em mols correspondente a 200kg de bagaço é calculada como:

$$n_{\text{bagaço}} = 20,3 \text{ kmols de bagaço}$$

Portanto, a composição molar do bagaço é calculada como sendo:

$$y_{H_2O} = 0,2736, \quad y_C = 0,1970, \quad y_O = 0,1354 \quad \text{e} \quad y_H = 0,3940$$

As reações de combustão que ocorrem na queima do bagaço são as seguintes:



As quantidades de CO_2 e de CO produzidas por TC são calculadas como segue:

$$\frac{m_{CO_2}}{TC} = 0,98 \cdot \left[20,3 \text{ kmols bagaço} \cdot \left(\frac{0,1970 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol bagaço}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kmol } CO_2}{1 \text{ kmol C}} \right) \cdot \left(\frac{44 \text{ kg } CO_2}{1 \text{ kmol } CO_2} \right) \right]$$

$$\frac{m_{CO_2}}{TC} = 172,4 \frac{\text{kg } CO_2}{TC}$$

$$\frac{m_{CO}}{TC} = 0,02 \cdot \left[20,3 \text{ kmols bagaço} \cdot \left(\frac{0,1970 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol bagaço}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kmol CO}}{1 \text{ kmol C}} \right) \cdot \left(\frac{28 \text{ kg CO}}{1 \text{ kmol CO}} \right) \right]$$

$$\frac{m_{CO}}{TC} = 2,2 \frac{\text{kg CO}}{TC}$$

As quantidades de oxigênio teórico e alimentado são calculadas como segue:

$$\begin{aligned}
 (O_2)_{\text{teórico}} &= 20,3 \frac{\text{kmols bagaço}}{TC} \cdot \left(\frac{0,1970 \text{ kmol C}}{1 \text{ kmol bagaço}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol C}} \right) + \\
 &+ 20,3 \frac{\text{kmols bagaço}}{TC} \cdot \left(\frac{0,3940 \text{ kmol H}}{1 \text{ kmol bagaço}} \right) \cdot \left(\frac{1/2 \text{ kmol } O_2}{2 \text{ kmols H}} \right) + \\
 &+ 20,3 \frac{\text{kmols bagaço}}{TC} \cdot \left(\frac{0,1354 \text{ kmol O}}{1 \text{ kmol bagaço}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kmol } O_2}{2 \text{ kmol O}} \right)
 \end{aligned}$$

$$(O_2)_{\text{teórico}} = 4,6 \frac{\text{kmols } O_2}{TC}$$

$$(O_2)_{\text{alimentado}} = 1,4 \cdot (O_2)_{\text{teórico}} \rightarrow (O_2)_{\text{alimentado}} = 6,4 \frac{\text{kmols } O_2}{TC}$$

Por fim, calcula-se a quantidade de alimentado como sendo:

$$(Ar)_{\text{alimentado}} = (O_2)_{\text{alimentado}} \cdot \left(\frac{1 \text{ kmol ar}}{0,21 \text{ kmol } O_2} \right)$$

$$(Ar)_{\text{alimentado}} = 30,5 \frac{\text{kmols ar}}{TC} \quad \text{ou} \quad (Ar)_{\text{alimentado}} = 879,6 \frac{\text{kg ar}}{TC}$$

4.13 Exercícios propostos

1. Num tanque perfeitamente agitado, mostrado na Figura 30, ocorre a mistura de correntes de salmoura com vazões de 10 e 17 ft³/min, com concentrações de sal de 12 e 21 lb_m/ft³, respectivamente. Considerando que a mistura ocorre em estado estacionário, calcule a concentração de sal na corrente de saída, admitindo-se densidades constantes e iguais em todas as correntes.

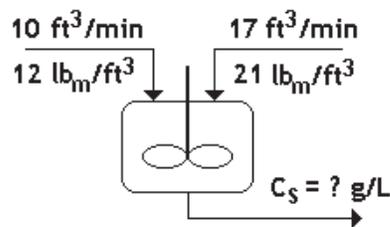


Figura 30 Tanque perfeitamente agitado para mistura de soluções.

2. Uma indústria deve produzir 2500 lb_m de uma solução de nitrocelulose 12% m/m. A indústria possui uma solução de nitrocelulose 7,5% mm em seu estoque. Determine a quantidade de nitrocelulose anidra (seca) que deve ser dissolvida na solução do estoque para obter a solução desejada.

3. Suco natural de laranja contém 13,5% m/m de sólidos e o restante de água. Já o suco concentrado de laranja comercial contém 45% m/m de sólidos. No início da produção industrial, o suco concentrado de laranja era produzido por meio de uma evaporação simples. No entanto, os constituintes voláteis do suco escapavam com a água, deixando o concentrado insípido. Os processos modernos resolveram esse problema desviando (*by-pass*) do evaporador uma parte da alimentação de suco natural. O suco que entra no evaporador é concentrado a 61% sólidos, e esse produto é misturado com a corrente de suco natural que foi desviada, resultando em um suco com a concentração desejada de sólidos. Calcule a quantidade de suco concentrado produzido por 1000kg de suco natural alimentado ao processo e a porcentagem de alimentação que é desviada do evaporador. Considere o processo contínuo em estado estacionário.

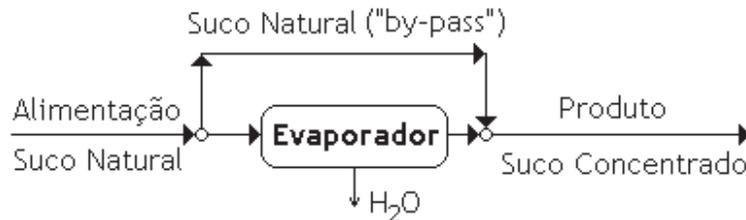
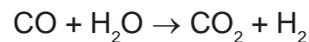


Figura 31 Fluxograma do processo de produção de suco de laranja.

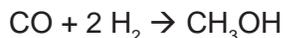
4. A geração de hidrogênio a partir do vapor d'água ocorre segundo a reação que segue:



A alimentação gasosa do reator consiste em 60 mols/h de CO, 24 mols/h de CO₂ e 80 mols/h de vapor a 700°C. Sendo que 42 mols/h de H₂ são produzidos por hora, determine:

- o reagente limitante.
- a porcentagem em excesso.
- o grau de conversão da reação.
- quantos kg de H₂ são produzidos por kg de vapor alimentado.
- quantas lb_m de CO₂ são produzidos por kg de CO alimentado.

5. Metanol é produzido pela reação de monóxido de carbono e hidrogênio:



Uma parte do metanol que deixa o reator é condensada. CO e H₂ não consumidos e CH₃OH não condensado são retornados (reciclados) para a entrada do reator. O efluente do reator flui à vazão de 330 mols/min e contém 11,7% de H₂, 58% de CO e 30,3% de CH₃OH em “massa”. A fração molar do metanol na corrente de reciclo é 0,005. Calcule as vazões molares de CO e H₂ na alimentação fresca e a de produção de metanol.

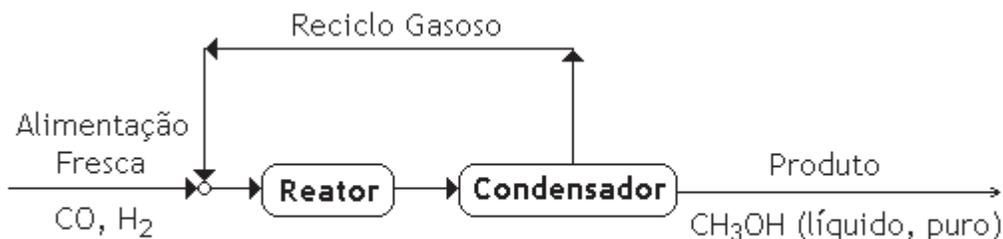


Figura 32 Fluxograma do processo de produção de metanol.

6. Propano é queimado com ar. Determine a composição molar dos fumos em base seca, assumindo:

- suprimento de ar teórico, 100% de conversão do combustível e que nenhum CO é formado.
- 20% de ar em excesso, 90% de conversão e que nenhum CO é formado.
- 20% de ar em excesso, 90% de conversão e que 5% do propano queimado gera CO.

4.14 Considerações finais

Nesta unidade foram classificados os processos químicos com base nos procedimentos de entrada e saída de matéria do volume de controle e na dependência ou não com o tempo das principais variáveis envolvidas no processo. A partir daí, foram escritas as equações de balanço de massa para processos em batelada, contínuos e semicontínuos, bem como aplicados balanços de massa para diferentes processos com simples ou múltiplas unidades e envolvendo ou não reações químicas. Processos envolvendo reações de combustão, pela sua importância na geração de energia da indústria química e principais causadores de impactos ambientais, foram abordados de forma mais sistemática.

4.15 Estudos complementares

Uma abordagem mais aprofundada relacionada com balanços de massa em processos químicos é encontrada em Reklaitis & Schneider (1983), Felder & Rousseau (2005) e Riggs & Himmelblau (2006).

UNIDADE 5

Balanços de energia

5.1 Primeiras palavras

Toda transformação química ou física, num material ou numa mistura de materiais, envolve energia. Logo, nos processos químicos há grande demanda de energia distribuída nas várias etapas de processamento, desde a matéria-prima até o produto final. Na indústria sucroalcooleira isso não é diferente e pode ser observado nos fluxogramas das Figuras 1 e 2. Dentre as várias operações nas quais há necessidade de energia, as principais são: moagem, bombeamento, aquecimento e resfriamento, evaporação, cristalização, centrifugação, secagem, fermentação e destilação. Todas essas etapas são executadas utilizando direta ou indiretamente a energia do vapor d'água gerado nas caldeiras, a partir da queima do bagaço de cana. Em outras palavras, a água no estado líquido é vaporizada utilizando o calor da combustão do bagaço de cana, e o vapor d'água que apresenta grande quantidade de energia, cede esta energia para que diferentes transformações ocorram. Cada unidade do processo requer ou libera energia na forma de trabalho ou calor. Logo, o processo deve ser projetado e operado com base na lei de conservação de energia de modo que haja consumo racional de energia, uma vez que o excedente pode ser transformado em energia elétrica (termoelétrica) e comercializado pelas indústrias.

5.2 Problematizando o tema

Uma vez apresentados e analisados os processos químicos com base no princípio de conservação da massa, vamos agora analisá-los com base na lei de conservação de energia ou 1ª Lei da Termodinâmica. A partir dos balanços de energia será possível quantificar demandas de energia nas diversas transformações que ocorrem nos processos químicos industriais.

Nessa unidade serão definidas as formas de energia que os sistemas ou unidades de processo possuem, bem como as energias transferidas durante a ocorrência dos processos. Na sequência será apresentada a 1ª Lei da Termodinâmica e obtidas as equações de balanço de energia para sistemas fechados (processos em batelada) e abertos (processos contínuos), imprescindíveis na análise dos processos químicos.

5.3 Sistema, propriedade e estado

Iniciamos esta Unidade apresentando algumas definições prévias e importantes na obtenção das equações de balanço de energia.

Sistema

Define-se sistema como qualquer massa arbitrária de material ou parte de um conjunto que interessa para um estudo ou análise particular. O sistema é separado das vizinhanças pela superfície de controle, também conhecida como contorno ou fronteira.

Sistema Fechado é aquele que não há matéria atravessando as fronteiras enquanto o processo ocorre. Encontramos sistemas fechados nos processos em batelada.

Sistema Aberto é aquele que a matéria atravessa continuamente as fronteiras enquanto dura o processo. Esses sistemas caracterizam processos contínuos e semicontínuos.

Propriedade

Uma propriedade é uma característica de um sistema que pode ser medida, tal como pressão, volume ou temperatura; ou calculada, tal como certos tipos de energia. As propriedades de um sistema dependem das condições do sistema num dado instante.

Propriedade Intensiva é uma propriedade não aditiva, ou seja, que não varia com a quantidade de material. Por exemplo, a temperatura, a pressão, a massa ou o volume específico de um material ou de parte desse material é a mesma.

Propriedade Extensiva é aquela cujo valor é dado pela soma dos valores das partes que formam o todo. É uma propriedade aditiva que depende da quantidade do material. Por exemplo, um sistema pode ser dividido em dois, com massas ou volumes diferentes do sistema original. Conseqüentemente, massa ou volume são propriedades extensivas.

Estado

O estado de um sistema é definido como um conjunto de propriedades desse sistema num dado instante de tempo. Não depende de forma ou configuração do sistema, mas somente das suas propriedades intensivas como temperatura, pressão e composição.

5.4 Formas de energia: 1ª Lei da Termodinâmica

Nos processos químicos ocorre transferência de energia entre o sistema e suas vizinhanças, logo, são definidas duas formas de energia. A primeira está relacionada com a forma de energia que o sistema apresenta num determinado estado, que podem ser os estados inicial e final de processos em batelada ou estados das correntes que entram e saem do sistema nos processos contínuos. A segunda forma envolve as energias transferidas do sistema para as vizinhanças, e vice-versa, enquanto dura o processo.

A energia total de um sistema apresenta três componentes:

Energia cinética (E_c): energia devida ao movimento do sistema como um todo em relação a uma referência (normalmente a superfície da Terra), definida como:

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{m \cdot v^2}{g_c} \quad (5.1)$$

em que v é a velocidade uniforme do sistema.

Energia potencial (E_p): energia devida à posição do sistema em um campo potencial, gravitacional ou magnético, definida como:

$$E_p = m \cdot \frac{g}{g_c} \cdot z \quad (5.2)$$

em que z é altura do sistema em relação a um plano de referência arbitrário onde $E_p = 0$.

Energia interna (U): energia devida ao movimento de moléculas em relação ao centro de massa do sistema, ao movimento rotacional e vibracional ou de interação eletromagnética de moléculas e ao movimento e interações de constituintes atômicos e subatômicos das moléculas.

Em sistemas *abertos ou fechados*, a energia pode ser transferida entre o sistema e sua vizinhança de duas formas, como calor ou como trabalho:

Calor (Q): energia transferida em função de uma diferença de temperatura entre o sistema e sua vizinhança. A direção do fluxo de calor é sempre da maior para a menor temperatura.

Trabalho (W): energia transferida como resposta a qualquer força motriz (*driving force*) que não seja a diferença de temperatura, tais como: força, torque ou voltagem. Por exemplo, se um gás em um cilindro expande e movimentar um pistão, o gás faz trabalho sobre as vizinhanças. A quantidade de trabalho realizado “pelo” ou “sobre” um sistema pode ser difícil de ser calculada.

O trabalho é uma função de linha, ou seja, a energia transferida na forma de trabalho depende dos estados inicial e final e do caminho percorrido. O trabalho (W) assim como o calor (Q) não são energias que podem ser armazenadas, são definidas como energias transferidas ou em trânsito.

Os termos Q e W referem-se a formas de energia transferidas, por isso, não tem sentido falar de calor ou trabalho possuído ou contido em um sistema.

Para apresentar a 1ª Lei da Termodinâmica, deve-se adotar uma convenção para as transferências de calor (Q) e trabalho (W). Neste livro, adotaremos como referência $Q > 0$ e $W > 0$, quando Q e W forem realizados pelas vizinhanças sobre o sistema.

Convenção:



O trabalho (W) apresenta unidade de força x distância, por exemplo, Joule ($N \cdot m$), Erg ($dina \cdot cm$) e $lb_f \cdot ft$.

O princípio que rege o balanço de energia é a lei de conservação de energia, também chamada de 1ª Lei da Termodinâmica, a qual estabelece que a energia não pode ser criada nem destruída.

Definidas as formas de energia que o sistema apresenta (E_C , E_p e U) e aquelas que podem ser transferidas para ou pelo sistema (Q e W), logo, para aumentarmos a energia de um sistema (E) num dado valor (ΔE), o sistema deve receber energia nas formas de calor ou trabalho. Portanto, a 1ª Lei da Termodinâmica estabelece que:

$$\Delta E = Q + W \quad (1^\text{a} \text{ Lei da Termodinâmica}) \quad (5.3)$$

Caso o sistema receba calor e trabalho, $Q > 0$ e $W > 0$, a variação de energia será positiva ($\Delta E > 0$). Caso contrário, se o sistema transferir calor ou realizar trabalho sobre as vizinhanças, $Q < 0$ e $W < 0$, a variação de energia será negativa ($\Delta E < 0$). Logo o valor líquido da variação de energia do sistema vai depender dos valores e dos sentidos das grandezas Q e W .

5.5 Balanços de energia em sistemas fechados

Como a energia não pode ser criada nem destruída, a equação geral de balanço define que:

$$\text{SAI (E)} = \text{ENTRA (E)} - \text{ACUMULA (E)} \text{ ou } \text{ACUMULA (E)} = \text{ENTRA (E)} - \text{SAI (E)}$$

No balanço de massa para sistemas fechados elimina-se o fluxo de matéria pela não passagem desta pelas fronteiras durante o processo, ou seja, $\text{ENTRA} = \text{SAI} = 0$.

No balanço de energia para sistemas fechados, no entanto, podem ocorrer transferências de calor ou trabalho através das fronteiras.

No balanço de massa, o acúmulo de energia é dado pela diferença entre os valores final e inicial do sistema ($E_F - E_I = \Delta E$). Logo, o balanço de energia estabelece que:

$$E_F \text{ do sistema} - E_I \text{ do sistema} = \text{Energia líquida transferida para o sistema.}$$

$$\text{A energia inicial do sistema } (E_I) \text{ é dada por: } U_I + E_{CI} + E_{PI}$$

$$\text{A energia final do sistema } (E_F) \text{ é dada por: } U_F + E_{CF} + E_{PF}$$

$$\text{A energia líquida transferida para o sistema é dada por: } Q + W$$

Q e W representam o trabalho realizado e o calor transferido para o sistema pelas vizinhanças. Logo:

$$(U_F - U_I) + (E_{CF} - E_{CI}) + (E_{PF} - E_{PI}) = Q + W$$

Ou simplesmente:

$$\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P = Q + W$$

Considere o que segue:

a) A energia interna (U) de um sistema depende da composição química, do estado de agregação e da temperatura dos componentes que o formam. U é independente da pressão para gases ideais e, praticamente, independente da pressão para líquidos e sólidos. Portanto, se não houver mudanças de temperatura, de fase e de composição química no processo, e se os materiais do processo são todos sólidos, líquidos ou gases ideais, logo, $\Delta U = 0$.

b) Se um sistema e suas vizinhanças estão na mesma temperatura ou se o sistema é perfeitamente isolado, tem-se um processo adiabático, logo, $Q = 0$.

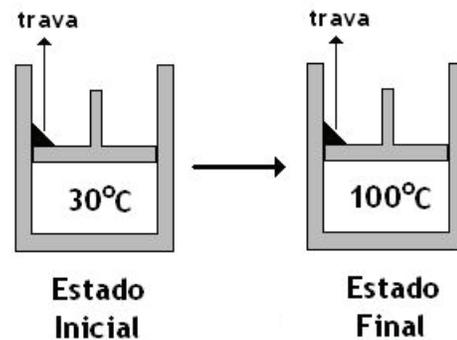
c) Trabalho feito sobre ou pelo sistema fechado é acompanhado de um movimento da fronteira contra uma força de resistência, ou por uma geração de corrente ou radiação elétrica para além das fronteiras do sistema. Se não há partes em movimento, nem geração de corrente, para um sistema fechado tem-se que $W = 0$.

d) Se ocorrem variações de energia potencial, que não sejam devidas à diferença de altura (movimento contra uma força de resistência elétrica ou um campo elétrico ou magnético), os termos para contabilizá-la devem ser incluídos no termo E_p do balanço de energia.

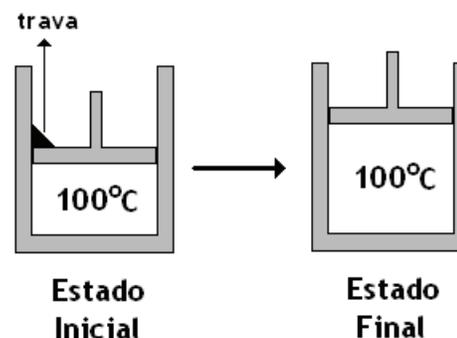
Como exemplo, suponha um gás contido em um cilindro em que está acoplado a um pistão móvel. A temperatura inicial do gás é 30°C . O cilindro é colocado na água em ebulição a 1 atm ($T_e = 100^\circ\text{C}$), com o pistão fixo em uma determinada posição (travado). O calor na quantidade de 12 kcal é absorvido pelo gás, até o equilíbrio a 100°C , levando a um aumento de pressão no sistema. O pistão é então liberado e se movimenta para uma nova posição de equilíbrio, realizando um trabalho de 18000 J sobre as vizinhanças. A temperatura final do gás é de 100°C . Obtenha a variação de energia interna do processo.

O processo consiste em o gás (sistema) ir de um estado 1 (inicial) até um estado 2 (final). No entanto, o processo é dividido em 2 estágios.

Estágio 1: aquecimento do sistema com o pistão travado.



Estágio 2: expansão do sistema a temperatura constante.



Desprezando as alterações de E_p e de E_c e assumindo que o gás comporta-se idealmente, tem-se que no estágio 1, $W = 0$ (pistão travado) e $Q > 0$ (gás recebe calor das vizinhanças), logo:

$$\text{Estágio 1: } \Delta U_1 = Q = 12 \text{ kcal} = 50,2 \text{ kJ}$$

No estágio 2, $Q = 0$ (expansão isotérmica, U varia com T) e $W < 0$ (gás realiza trabalho sobre as vizinhanças), logo:

$$\text{Estágio 2: } \Delta U_2 = -W = -18 \text{ kJ}$$

Logo, a variação de energia interna do processo (ΔU) é dada por:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 50,2 - 18 \rightarrow \Delta U = 32,2 \text{ kJ}$$

5.6 Balanços de energia em sistemas abertos no estado estacionário

Por definição, nos sistemas abertos há matéria atravessando as fronteiras durante o processo. Logo, o trabalho é realizado sobre o sistema pelas vizinhanças para fazer a massa entrar, e o trabalho é realizado pelo sistema sobre as vizinhanças pela massa que sai do sistema.

O trabalho líquido (\dot{W}) realizado sobre um sistema aberto pelas suas vizinhanças pode ser escrito como:

$$\dot{W} = \dot{W}_e + \dot{W}_f \quad (5.4)$$

em que:

\dot{W}_e : trabalho de eixo ou trabalho realizado sobre ou pelo fluido (de processo sistema) por partes móveis dentro do sistema.

Por exemplo, o rotor de uma bomba ou turbina. No caso de uma bomba, o fluido é movimentado pelo rotor, logo o fluido recebe trabalho e $\dot{W}_e > 0$. No caso de uma turbina, o fluido (sistema) movimenta o eixo e perde energia nesse processo, transformando parte desta em energia elétrica, logo $\dot{W}_e < 0$.

\dot{W}_f : trabalho de fluxo ou trabalho PV. É o trabalho líquido devido ao fluxo de matéria através do sistema ou trabalho realizado sobre fluido na entrada menos trabalho realizado pelo fluido na saída do sistema.

Para obter \dot{W}_f , considere o fluxograma ilustrado na Figura 33.



Figura 33 Fluxograma de uma unidade de processo.

Fluido entra em uma unidade de processo a pressão P_e e a vazão volumétrica \dot{V}_e e sai a pressão P_s e vazão \dot{V}_s . O fluido que entra no sistema recebe trabalho do fluido que está logo atrás, na seguinte quantidade:

$$\dot{W}_e (N \cdot m / s \equiv J / s \equiv W) = P_e (N / m^2) \cdot \dot{V}_e (m^3 / s)$$

O fluido que deixa o sistema faz trabalho sobre as vizinhanças na seguinte quantidade:

$$\dot{W}_s (N \cdot m / s \equiv J / s \equiv W) = P_s (N / m^2) \cdot \dot{V}_s (m^3 / s)$$

Logo, o fluxo líquido de trabalho realizado sobre o sistema é:

$$\dot{W}_f = P_e \cdot \dot{V}_e - P_s \cdot \dot{V}_s$$

Se várias correntes entram e saem de uma unidade de processo, o trabalho de fluxo (\dot{W}_f) é dado por:

$$\dot{W}_f = \underbrace{\sum_{i=1}^n P_i \cdot \dot{V}_i}_{\text{entra}} - \underbrace{\sum_{j=1}^m P_j \cdot \dot{V}_j}_{\text{sai}} \quad (5.5)$$

O balanço de energia para o sistema aberto em regime permanente é dado por:

$$\text{ENTRA (Energia)} = \text{SAI (Energia)}$$

Isso porque não há acúmulo de energia já que o estado é estacionário e também não existem os termos de geração ou consumo de energia porque ela não pode ser criada nem destruída.

O que entra de energia no sistema é dado pelas velocidades das energias cinética (\dot{E}_C), potencial (\dot{E}_P) e interna (\dot{U}) das correntes que entram na unidade de processo somadas as quantidades de energia transferidas por unidade de tempo como calor (\dot{Q}) e trabalho (\dot{W}).

O que sai de energia do sistema é a somatória das velocidades das energias cinética (\dot{E}_C), potencial (\dot{E}_P) e interna (\dot{U}) das correntes que saem da unidade de processo. Se E_i indica a velocidade total de energia transportada pela i-ésima corrente de entrada e E_j indica a velocidade total de energia transportada pela j-ésima corrente de saída, tem-se que:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{E}_i}_{\text{entra}} = \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{E}_j}_{\text{sai}} \quad \text{ou} \quad \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{E}_j}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{E}_i}_{\text{entra}} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.6)$$

Sendo $\dot{E}_j = \dot{U}_j + \dot{E}_{Cj} + \dot{E}_{Pj}$ e $\dot{E}_i = \dot{U}_i + \dot{E}_C + \dot{E}_{Pi}$, tem-se que:

$$\underbrace{\sum_{j=1}^m (\dot{U}_j + \dot{E}_{Cj} + \dot{E}_{Pj})}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n (\dot{U}_i + \dot{E}_C + \dot{E}_{Pi})}_{\text{entra}} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (5.7)$$

Lembrando que a grandeza \dot{U} é uma propriedade extensiva assim como \dot{E}_C e \dot{E}_P , isto é, são proporcionais à massa do material, é interessante expressar essas quantidades com base nas “propriedades específicas” ou intensivas. Logo, tem-se que:

$$\dot{U} \text{ (kJ/s)} = \dot{m} \text{ (kg/s)} \cdot \hat{U} \text{ (kJ/kg)} \quad (5.8)$$

$$\dot{E}_C \text{ (kJ/s)} = \dot{m} \text{ (kg/s)} \cdot \hat{E}_C \text{ (kJ/kg)} \quad (5.9)$$

$$\dot{E}_P \text{ (kJ/s)} = \dot{m} \text{ (kg/s)} \cdot \hat{E}_P \text{ (kJ/kg)} \quad (5.10)$$

$$\dot{V} \text{ (m}^3\text{/s)} = \dot{m} \text{ (kg/s)} \cdot \hat{V} \text{ (m}^3\text{/kg)} \quad (5.11)$$

Substituindo a Equação 5.11 na Equação 5.5, tem-se que:

$$\dot{W}_f = \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot P_i \cdot \hat{V}_i}_{\text{entra}} - \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot P_j \cdot \hat{V}_j}_{\text{sai}} \quad (5.12)$$

Substituindo a Equação 5.12 na Equação 5.4, tem-se que:

$$\dot{W} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot P_i \cdot \hat{V}_i}_{\text{entra}} - \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot P_j \cdot \hat{V}_j}_{\text{sai}} + \dot{W}_e \quad (5.13)$$

Substituindo as Equações 5.8, 5.9, 5.10 e 5.13 na Equação 5.7, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot (\hat{U}_j + \hat{E}_{Cj} + \hat{E}_{Pj})}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{U}_i + \hat{E}_{Ci} + \hat{E}_{Pi})}_{\text{entra}} = \\
 & = \dot{Q} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot P_i \cdot \hat{V}_i}_{\text{entra}} - \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot P_j \cdot \hat{V}_j}_{\text{sai}} + \dot{W}_e \\
 & \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot (\hat{U}_j + P_j \cdot \hat{V}_j + \hat{E}_{Cj} + \hat{E}_{Pj})}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{U}_i + P_i \cdot \hat{V}_i + \hat{E}_{Ci} + \hat{E}_{Pi})}_{\text{entra}} = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (5.14)
 \end{aligned}$$

A expressão $\hat{U} + P \cdot \hat{V}$ combinada é conhecida como *entalpia específica* (\hat{H}). É definida como sendo a energia interna específica do fluido (\hat{U} função de T) somada ao trabalho ($P \cdot \hat{V}$) necessário para que o fluido adentre ao sistema.

$$\hat{H} = \hat{U} + P \cdot \hat{V} \quad (5.15)$$

Logo, o balanço de energia para sistemas abertos no estado estacionário, na sua forma geral, é escrito como:

$$\underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot (\hat{H}_j + \hat{E}_{Cj} + \hat{E}_{Pj})}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot (\hat{H}_i + \hat{E}_{Ci} + \hat{E}_{Pi})}_{\text{entra}} = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (5.16)$$

ou

$$\underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot \left(\hat{H}_j + \frac{v_j^2}{2 \cdot g_C} + \frac{g}{g_C} \cdot z_j \right)}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot \left(\hat{H}_i + \frac{v_i^2}{2 \cdot g_C} + \frac{g}{g_C} \cdot z_i \right)}_{\text{entra}} = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (5.17)$$

No caso de haver apenas uma corrente entrando e uma corrente saindo da unidade de processo, tem-se que:

$$\Delta \dot{E} = \dot{E}_s - \dot{E}_e = \dot{m} \cdot \left[(\hat{H}_s - \hat{H}_e) + \frac{1}{2 \cdot g_C} \cdot (v_s^2 - v_e^2) + \frac{g}{g_C} \cdot (z_s - z_e) \right] = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (5.18)$$

ou

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_C + \Delta\dot{E}_P = \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (5.19)$$

Note que se uma variável específica tem o mesmo valor na entrada e na saída, seu termo desaparece na equação do BE.

Simplificações:

a) Se não há partes móveis no sistema, $\dot{W}_e = 0$, logo:

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_C + \Delta\dot{E}_P = \dot{Q}$$

b) Se o sistema e sua vizinhança estão na mesma temperatura, $\dot{Q} = 0$, logo:

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_C + \Delta\dot{E}_P = \dot{W}_e$$

c) Se as velocidades lineares das correntes são as mesmas, $\Delta\dot{E}_C = 0$, logo:

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_P = \dot{Q} + \dot{W}_e$$

d) Se todas as correntes entram e deixam o processo à mesma altura, $\Delta\dot{E}_P = 0$, logo:

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_C = \dot{Q} + \dot{W}_e$$

Observe que os termos da equação de balanço de energia para sistemas fechados apresentam unidades de energia, por exemplo, caloria (cal), erg, joule (J) e BTU. Já para sistemas abertos, os termos da equação de balanço de energia apresentam unidades de energia por tempo, como cal/min, BTU/h, J/s (watt = W).

Como exemplo de cálculo de entalpia, sabendo-se que a energia interna específica (\hat{U}) e o volume molar (\tilde{V}) da água a 40 bar e 300°C são iguais a 2727 kJ/kg e 1,058 L/mol, respectivamente. Calcule a entalpia específica da água nesse estado e a velocidade com que ela é transportada por uma vazão molar a 200 kmol H₂O/h.

A entalpia específica da água é calculada pela Equação 5.15, como sendo:

$$\hat{H} = 2727 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 40 \text{ bar} \cdot 1,058 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

Para converter o termo $P \cdot \hat{V}$ em kJ/kg, lembre-se que:

$$\left(\frac{P \cdot \hat{V}}{T} \right) = R = 0,08314 \frac{\text{l bar}}{\text{mol K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Logo:

$$\hat{H} = 2727 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 40 \text{ bar} \cdot 1,058 \frac{\text{l}}{\text{mol}} \cdot \left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \cdot \left(\frac{1}{0,08314} \frac{\text{mol K}}{\text{l bar}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ g H}_2\text{O}} \right)$$

$$\hat{H} = 2962,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Sendo $\dot{n} = 200 \text{ kmols H}_2\text{O} / \text{h}$, tem-se que:

$$\dot{H} = \dot{n} \cdot \hat{H} = \frac{200 \text{ kmols H}_2\text{O}}{\text{h}} \cdot 2962,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{18 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ kmol H}_2\text{O}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$\dot{H} = 4443,2 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} = 4443,2 \text{ kW}$$

Vapor d'água a vazão de 600 kg/h aciona uma turbina. O vapor entra na turbina a 20 atm e 400°C a velocidade de 80 m/s e a deixa a 7 m abaixo da entrada a pressão atmosférica e velocidade de 300 m/s. A turbina libera trabalho de eixo a taxa de 400 kW e as perdas de calor na turbina são estimadas em 6000 kcal/h. Calcule a variação de entalpia específica associada ao processo.

O fluxograma do processo é ilustrado na Figura 34.

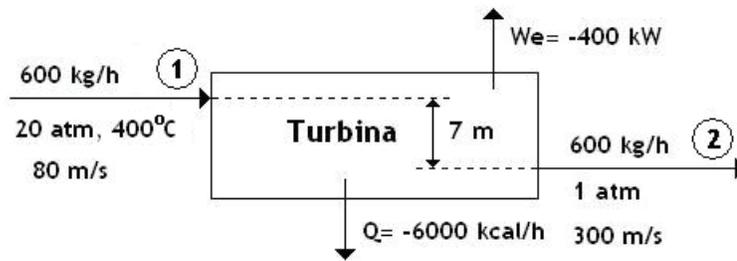


Figura 34 Fluxograma do processo.

Realizando o balanço de energia para a turbina (sistema aberto) considerando apenas uma corrente de entrada e uma corrente de saída, tem-se que:

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_C + \Delta\dot{E}_P = \dot{Q} + \dot{W}_e$$

Adequando as unidades, tem-se que:

$$1 \text{ kW} = 1000 \text{ J/s e}$$

$$\dot{m} = 600 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \rightarrow \dot{m} = 0,167 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Cálculos de $\Delta\dot{E}_C$ e $\Delta\dot{E}_P$:

$$\Delta\dot{E}_C = \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{m}}{g_c} \cdot (v_2^2 - v_1^2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,167 \frac{\text{kg}}{\text{s}}}{1 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} \cdot (300^2 - 80^2) \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot \left(\frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ W}} \right)$$

$\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ N}}$

$$\Delta\dot{E}_C = 6,98 \text{ kW}$$

$$\Delta\dot{E}_P = \dot{m} \cdot \frac{g}{g_c} \cdot (z_2 - z_1) = 0,167 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot \frac{9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{1 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} \cdot (-7 - 0) \text{ m}$$

$\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ N}}$

$$\Delta\dot{E}_P = -11,5 \text{ W}$$

$$\dot{Q} = 6000 \frac{\text{kcal}}{\text{h}} \cdot \left(\frac{4,18 \text{ kJ}}{1 \text{ kcal}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \rightarrow \dot{Q} = 6,97 \text{ kW}$$

$$\Delta\dot{H} = \dot{Q} + \dot{W}_e - \Delta\dot{E}_C - \Delta\dot{E}_P \rightarrow \Delta\dot{H} = (-6,97 - 400 - 6,98 + 11,5 \cdot 10^{-3}) \text{ kW}$$

$$\Delta \dot{H} = -413,94 \text{ kW}$$

Sendo $\Delta \hat{H} = \Delta \dot{H} / \dot{m}$, tem-se que:

$$\Delta \hat{H} = \frac{\Delta \dot{H}}{\dot{m}} = \frac{-413,94 \text{ kW}}{0,167 \frac{\text{kg}}{\text{s}}} \rightarrow \Delta \hat{H} = 2478,7 \text{ kJ/kg}$$

5.7 Tabelas de propriedades termodinâmicas

Estado de referência e propriedades de estado

Suponha a necessidade de se aquecer um fluido de uma temperatura T_1 até uma temperatura T_2 a pressão ambiente. É possível realizar essa operação de duas formas, em batelada (sistema fechado) ou continuamente (sistema aberto). Levando esse exemplo para o nosso dia a dia, supondo que esse fluido seja água, podemos executar essa tarefa utilizando um canecão e um fogão (processo em batelada) ou um chuveiro elétrico (processo contínuo). Supondo nulas as variações de energias cinética e potencial e, não havendo realização de trabalho, os balanços de energia são escritos como segue:

Sistema fechado (processo em batelada):

$$\Delta U = m \cdot \Delta \hat{U} = m \cdot (\hat{U}_2 - \hat{U}_1) = Q \quad (5.20)$$

Sistema aberto (processo contínuo):

$$\Delta H = \dot{m} \cdot \Delta \hat{H} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) = \dot{Q} \quad (5.21)$$

Observe que para o cálculo das demandas de energia (Q ou \dot{Q}) é necessário conhecer os valores inicial e final ou as diferenças de energia interna específica no processo em batelada ou de entalpia específica no processo contínuo, além dos valores de massa (sistema fechado) ou de vazão mássica (sistema aberto).

Para uma dada condição de P e T (substância pura), pode-se calcular o valor de \hat{H} a partir dos valores de \hat{U} e \hat{V} , utilizando-se a Equação 5.15.

$$\hat{H} = \hat{U} + P \cdot \hat{V}$$

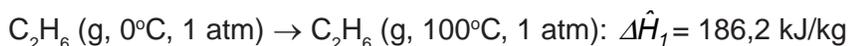
De acordo com a definição de energia interna (U), não existem equipamentos para se medir $U (= m \cdot \hat{U})$, ou seja, não é possível conhecer o valor absoluto de U para um material num dado estado, mas pode-se determinar a variação de \hat{U} correspondente a uma variação específica de estado (P, T e fase).

Isso pode ser feito, por exemplo, partindo-se de uma massa conhecida “m” de uma substância, por meio de mudanças específicas de estado de tal forma que todos os termos do balanço de energia são conhecidos, exceto ΔU . A partir da Equação 5.20 calcula-se $\Delta \hat{U} = \Delta U / m$ e $\Delta \hat{H}$ (para a mesma mudança de estado), pois: $\Delta \hat{H} = \Delta \hat{U} + \Delta P \hat{V}$.

Uma forma conveniente de tabelar variações medidas de \hat{U} e \hat{H} é escolher uma temperatura, pressão e estado de agregação como um *estado de referência*, em que define-se o valor da energia interna específica como sendo igual a zero ($\hat{U}_{ref} = 0$). A partir daí, lista-se valores de \hat{U} e \hat{H} para mudanças de estado, partindo-se desse *estado de referência*, para uma série de outros estados.

Em todo processo químico ocorrem mudanças de estado; de um estado inicial até um estado final para processos em batelada ou de um estado de entrada até um estado de saída para processos contínuos. É importante calcularmos variações de energia interna específica ($\Delta \hat{U}$) ou de entalpia específica ($\Delta \hat{H}$) associadas aos processos em questão. Logo, se duas tabelas de propriedades termodinâmicas apresentarem estados de referência diferentes, os valores tabelados de \hat{U} e \hat{H} serão diferentes, mas valores de $\Delta \hat{U}$ ou de $\Delta \hat{H}$ associados a um mesmo processo, terão os mesmos valores independentemente da tabela utilizada, pois \hat{U} e \hat{H} são propriedades de estado. Por fim, é importante ter claro que só é possível calcular variações de $\Delta \hat{U}$ ou de $\Delta \hat{H}$ utilizando-se valores de \hat{U} e \hat{H} associados ao mesmo estado de referência.

Como exemplo, suponha as seguintes variações de entalpia específica para o etano (C_2H_6) desde o estado de referência ($0^\circ C$ e 1 atm) para outros dois outros estados:



Desde que os valores absolutos de \hat{H} não podem ser obtidos, assume-se por conveniência para o estado de referência o valor $\hat{H}_{ref} = 0$. Logo, $\Delta \hat{H}_1 = \hat{H}_1 - 0 = \hat{H}_1$ e $\Delta \hat{H}_2 = \hat{H}_2 - 0 = \hat{H}_2$ e assim por diante. Uma tabela pode então ser construída para o C_2H_6 gasoso a 1 atm.

Tabela 6 Entalpia específica do etano (C_2H_6) gasoso a 1 atm em função de T.

T (°C)	\hat{H} (kJ/kg)
0	0
100	186,2
200	414,2

Observe que o valor 186,2 kJ/kg para \hat{H} a 100°C não significa o valor absoluto da entalpia específica do etano a 100°C e 1 atm, pois não é possível conhecer o valor absoluto de \hat{H} . No entanto, significa que a variação de entalpia ($\Delta\hat{H}$) do processo que leva o etano do estado de referência para 100°C e 1 atm é 186,2 kJ/kg. Isso equivale a afirmar que a entalpia do C_2H_6 a 100°C e 1 atm relativa ao estado de referência escolhido (0°C e 1 atm) é igual a 186,2 kJ/kg.

Algumas tabelas de entalpia apresentam os estados de referência a partir dos quais seus dados foram listados e outras não apresentam tal informação. No entanto, não é preciso conhecer o estado de referência para calcular o valor de $\Delta\hat{H}$ associado a um processo químico. Se \hat{H}_1 é o valor da entalpia do estado 1 e \hat{H}_2 é o valor da entalpia do estado 2, desde que \hat{H}_1 e \hat{H}_2 estejam relacionados ao mesmo estado de referência, o valor da variação de entalpia do processo que eleva a temperatura do etano de 100 para 200°C a $P = 1$ atm é $\Delta\hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = 414,2 - 186,2 = 228$ kJ/kg. Se outro estado de referência fosse utilizado para designar as entalpias específicas do C_2H_6 a 100 e a 200°C, \hat{H}_1 e \hat{H}_2 teriam valores diferentes, mas $\Delta\hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1$ será igual a 228 kJ/kg. Essa conveniente situação é decorrente do fato da entalpia, assim como a energia interna, ser uma propriedade de estado ou uma propriedade de um sistema cujo valor depende somente do estado do sistema (temperatura, pressão, fase e composição) e não do caminho que levou o sistema a alcançar aquele estado.

Em outras palavras, a propriedade de estado só depende dos estados inicial e final do sistema. Perry & Green (1997) apresentam tabelas de propriedades termodinâmicas (entalpia e propriedades de estado) de uma série de substâncias puras, úteis na realização de balanços de energia.

Como exemplo, considere as entalpias específicas de vapor d'água relativas à água líquida a 32°F e 1 bar tabeladas a seguir, para quatro estados de temperatura e pressão.

$$\text{Estado 1: } T = 392^\circ\text{F}, P = 1 \text{ bar} \rightarrow \hat{H} = 1237,0 \text{ BTU/lb}_m$$

$$\text{Estado 2: } T = 392^\circ\text{F}, P = 10 \text{ bar} \rightarrow \hat{H} = 1216,4 \text{ BTU/lb}_m$$

$$\text{Estado 3: } T = 752^\circ\text{F}, P = 1 \text{ bar} \rightarrow \hat{H} = 1410,5 \text{ BTU/lb}_m$$

$$\text{Estado 4: } T = 752^\circ\text{F}, P = 10 \text{ bar} \rightarrow \hat{H} = 1404,4 \text{ BTU/lb}_m$$

a) Obtenha o valor de \hat{H} para H_2O (l) a 32°F e 1 bar.

Como esse é o estado de referência, logo $\hat{H}_{ref} = 0$.

b) Calcule $\Delta\hat{H}$ para o processo:



$$\text{Nesse caso, } \Delta\hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_3 = 1216,4 - 1410,5 = -194,1 \text{ BTU/lb}_m$$

c) Determine \hat{H} para H_2O (v) a 752°F e 10 bar e \hat{H} para H_2O (l) a 32°F e 1 bar, caso o vapor d'água a 392°F e 1 bar fosse escolhido como estado de referência.

Considere a variação de entalpia para o processo:



$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_4 - \hat{H}_1 = 1404,4 - 1237,0 = 167,4 \text{ BTU/lb}_m$$

Caso o estado H_2O (v, 392°F , 1 bar) fosse escolhido como o novo estado de referência, tem-se que $\hat{H}'_1 = \hat{H}'_{ref} = 0$. No entanto, o valor de $\Delta\hat{H}$ para o processo não muda, ou seja:

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_4 - \hat{H}_1 = \hat{H}'_4 - \hat{H}'_1 = \hat{H}'_4 - 0 = 167,4 \text{ BTU/lb}_m$$

Logo:

$$\hat{H}'_4 = 167,4 \text{ BTU/lb}_m$$

Da mesma forma, no caso do estado de referência anterior, H_2O (l, 32°F , 1 bar), o novo valor de \hat{H}' será de $-1.237,0 \text{ BTU/lb}_m$.

5.7.1 Tabelas de propriedades termodinâmicas para água – Tabelas de vapor

Dada a importância do vapor de água em processos industriais diversos, em especial no setor sucroalcooleiro, na geração de energia para diversos fins, inclusive a geração de energia elétrica a partir dos ciclos de vapor, foram organizadas tabelas de vapor que fornecem as propriedades termodinâmicas da água. O estado de referência para essas tabelas é água líquida no ponto triplo ($-0,01^\circ\text{C}$ e $0,00611 \text{ bar}$), no qual o valor de \hat{U} para esse estado é definido como sendo zero ($\hat{U}_{ref} = 0$).

Alguns conceitos merecem ser revistos, antes de serem apresentadas as tabelas de propriedades termodinâmicas para a água.

1. Vaporização e condensação são processos em equilíbrio (P e T constantes) em que a pressão de equilíbrio é a pressão do vapor.
2. Numa dada temperatura, há apenas uma pressão na qual as fases líquida e vapor de uma substância pura podem existir em equilíbrio.
3. Qualquer substância pura possui um número infinito de pontos ebulição (vaporização).
4. O ponto normal de ebulição (vaporização) corresponde a temperatura na qual a ebulição ocorre à pressão de 1 atm (1,101325 bar, 101,325 kPa, 760 mm Hg). Para a água, $T_e = 100^\circ\text{C}$.

Na Figura 35 está ilustrado o digrama P-T para a água, para uma visualização mais clara dos conceitos de vaporização e condensação.

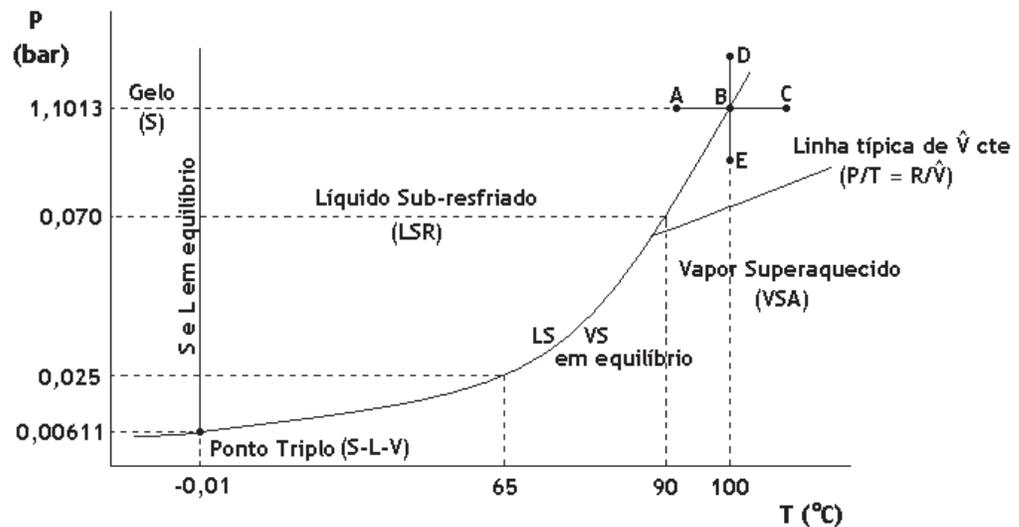


Figura 35 Diagrama P-T para a água. S: sólido, L: líquido, V: vapor, LSR: líquido sub-resfriado, LS: líquido saturado, VS: vapor saturado, VSA: vapor superaquecido.

No diagrama P-T expandido para água pura existem três regiões que compreendem três diferentes estados de agregação para a água: estado sólido (gelo - S), estado líquido (líquido sub-resfriado - LSR) e estado vapor (vapor superaquecido - VSA). Pode-se também visualizar linhas que dividem esses estados. A linha quase vertical divide as regiões dos estados sólido e líquido e a linha curva ascendente divide as regiões dos estados líquido e vapor. Sob essas linhas têm-se em equilíbrio os estados S e L e os estados L e V, respectivamente. Observe que essas linhas se cruzam num ponto de P e T reduzidas, em que coexistem os estados S-L-V. Esse ponto de P e T é o *ponto triplo* da água (-0,01°C e 0,00611 bar). Nas indústrias de processos químicos, pela importância energética, os estados L e V são os mais importantes e principalmente a linha de equilíbrio ou de saturação em que coexistem os estados líquido e vapor denominados saturados (LS e VS).

Nesse ponto, parte da água se vaporiza e o sistema atinge a saturação ou o equilíbrio entre as fases líquida e vapor, em que o líquido é denominado líquido saturado (LS) e o vapor é denominado vapor saturado (VS). Se o aquecimento cessar e o sistema não perder calor para o ambiente, o sistema permanecerá nesse estado de equilíbrio. No entanto, se o aquecimento continuar, a água se vaporiza totalmente e atinge o estado de vapor superaquecido (VSA).

Observe que esse processo é o mesmo que aquecer água para preparar café. Colocamos a água a temperatura T ambiente num recipiente e iniciamos seu aquecimento até as primeiras bolhas de vapor aparecerem. Esse ponto é denominado ponto de bolha (*boiling point*). Se colocarmos um termômetro na água fervendo (em ebulição ou vaporização), observaremos que a temperatura não se altera até a completa vaporização da água. A diferença entre aquecer água para preparar café e o processo ilustrado na Figura 19 é que neste caso o sistema é fechado. Logo, após a completa vaporização da água alcança-se o estado de vapor superaquecido (VSA) e, desde que o sistema continue a ser aquecido, o vapor terá a temperatura aumentada com o tempo.

O processo inverso indo do ponto C ($T > 100^{\circ}\text{C}$) ao ponto A ($T < 100^{\circ}\text{C}$) passando pelo ponto B ($T = 100^{\circ}\text{C}$), processo de resfriamento a P constante, apresenta comportamento similar. Quando se atinge a temperatura de 100°C , as primeiras gotas de condensado aparecem e esse ponto é denominado ponto de orvalho (*dew point*).

É importante salientar que o vapor d'água refere-se à água no estado gasoso. Usamos "vapor d'água" por ser um termo já consolidado no dia a dia da indústria. Na verdade não existe um estado chamado vapor. O vapor está dentro do estado gasoso. Uma substância é denominada vapor quando está no estado gasoso, mas com um aumento de pressão, pode-se fazer com que a substância volte ao estado líquido ou se condense.

Observe nos processos de aquecimento ($L \rightarrow V$) e de resfriamento ($V \rightarrow L$) da água, que o volume ocupado pelo vapor é muito superior ao do líquido, ou seja, a fase gasosa é muito menos densa que a fase líquida. Na região de temperaturas entre B e C ou superiores, a equação da Lei dos Gases Ideais pode ser aplicada para calcular o volume específico do vapor d'água (\hat{V}) numa dada condição de P e T .

Suponha agora o processo de despressurização da água a temperatura de $T = 100^{\circ}\text{C}$, no qual se vai a do ponto D ($P > 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$) ao ponto E ($P < 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$), passando pelo ponto B, tal como ilustrado na Figura 37. Observe que se trata de um processo a temperatura constante com variação de pressão, ou seja:

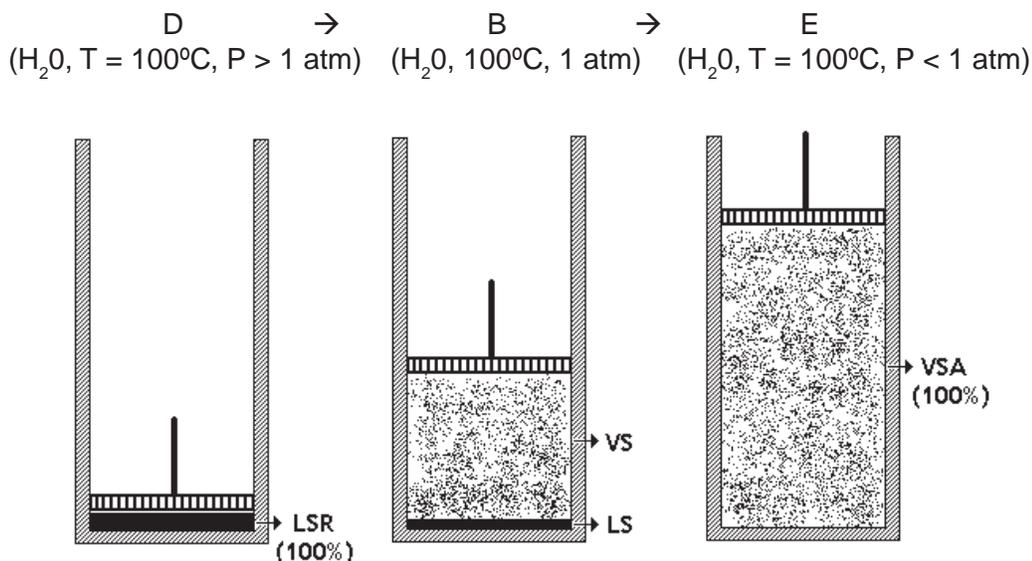


Figura 37 Transformação da água líquida em vapor a temperatura constante.

Nesse caso, ocorre também a vaporização (indo de D até E) ou a condensação (indo de E até D) da água, por variação da pressão. Ao nível do mar, a água entra em ebulição a $T = 100^\circ\text{C}$. No entanto, em localidades com alta altitude onde a P_{atm} é menor que ao nível do mar, a água entra em ebulição em temperaturas menores que 100°C . Como exemplo, em Campos do Jordão (SP), município mais alto do Brasil, que apresenta altitude de 1628m, a água vaporiza (entra em ebulição) a cerca de 94°C .

Um experimento simples e seguro, que pode ser realizado em casa, para demonstrar a possibilidade de se vaporizar um líquido a temperatura constante reduzindo-se a pressão do sistema é utilizar uma seringa de 20 ml e uma pequena quantidade de acetona. A acetona apresenta um baixo ponto de bolha ou ponto de ebulição a P_{atm} ($T_e = 56^\circ\text{C}$). Inicialmente, coloque um pouco de óleo dentro da seringa para reduzir o atrito entre o êmbolo e a superfície interna da mesma. Encha a seringa com uma pequena quantidade de acetona e expulse o ar que estiver dentro da seringa, deixando apenas o líquido (acetona). Feche o bico da seringa com o dedo e depois puxe rapidamente o êmbolo. Poderá ser observado que a acetona entrará em ebulição.

A curva de saturação ou de equilíbrio (LS-VS) estende-se para além das condições ilustradas na Figura 35, indo até a temperatura e pressão críticas não mostradas ($P_c = 221,2 \text{ bars}$ e $T_c = 374,15^\circ\text{C}$). A curva termina a temperatura e pressão críticas, pois acima do ponto crítico, a água existe apenas sob a forma de gás.

Na Figura 35, a região à direita da curva de saturação ou de equilíbrio (LS-VS) é a região superaquecida, e a região à esquerda da curva vapor-pressão é a região sub-resfriada. As diferenças de temperaturas na região superaquecida,

entre a temperatura real do vapor superaquecido e a temperatura de saturação para a mesma pressão, são denominadas graus de superaquecimento. Por exemplo, vapor de água a 250°C e 10 bars ($P_{\text{sat}} = 10 \text{ bars} \rightarrow T_{\text{sat}} = 179,9^\circ\text{C}$), tem grau de superaquecimento de 70,1°C (= 250–179,9).

Propriedades termodinâmicas da água nos estados LSR, LS, VS e VSA são tabeladas e encontradas em diversas literaturas.

As Tabelas B.5 e B.6 da referência Felder & Rousseau (2005) apresentam as propriedades termodinâmicas para a água na saturação, ou seja, nos estados líquido saturado (LS) e vapor saturado (VS) em equilíbrio em diferentes condições de temperatura (T_{sat}) e pressão (P_{sat}). São elas: volume específico (\hat{V} em m^3/kg), energia interna específica (\hat{U} em kJ/kg) e entalpia específica (\hat{H} em kJ/kg). A Tabela B.5 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) é a tabela de temperatura que, em intervalos definidos, tem-se para cada T_{sat} a P_{sat} correspondente, bem como as propriedades termodinâmicas. A Tabela B.6 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) é a tabela de pressão em que, de forma similar à Tabela B.5, apresenta as mesmas propriedades em intervalos definidos de P_{sat} .

Nessas tabelas, a penúltima coluna é a diferença entre as entalpias específicas do vapor saturado (\hat{H}_{VS}) e do líquido saturado (\hat{H}_{LS}), ou seja, o calor latente de vaporização ($\Delta\hat{H}_v$) numa dada condição de pressão e temperatura.

Observe também que as propriedades termodinâmicas (\hat{V} , \hat{U} e \hat{H}) do líquido saturado (LS) aumentam, e do vapor saturado (VS) diminuem à medida que a P_{sat} e a T_{sat} aumentam, até que essas propriedades (do LS e VS) se igualem no ponto crítico (P_c) a partir do qual não existem mais duas fases, apenas a fase gasosa.

A Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) apresenta as propriedades termodinâmicas para a água (\hat{V} , \hat{U} e \hat{H}) nos estados líquido sub-resfriado (LSR) e vapor superaquecido (VSA). Na primeira coluna, para uma dada condição de P (bar) é informada a T_{sat} correspondente e nas segunda e terceira colunas são informadas as propriedades \hat{V} , \hat{U} e \hat{H} dos estados LS e VS. Observe que esses estados e suas propriedades podem ser também encontrados nas Tabelas B.5 e B.6 (FELDER & ROUSSEAU, 2005). A partir da quarta coluna, têm-se as mesmas propriedades numa dada condição de pressão (P), mas em diferentes temperaturas (T) variando de 50 até 750°C. Para uma dada pressão (P), quando a temperatura (T) da água for inferior à de saturação ($T < T_{\text{sat}}$), a água estará no estado líquido sub-resfriado (LSR). Caso a temperatura do fluido seja superior a T_{sat} ($T > T_{\text{sat}}$) na mesma pressão (P), a água estará no estado de vapor superaquecido (VSA). Suponha a água a pressão de 10 bares. Consultando a Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), a 10 bares tem-se que $T_{\text{sat}} = 179,9^\circ\text{C}$. Logo, até $T = 150^\circ\text{C}$ tem água no estado LSR, pois $T < T_{\text{sat}}$. Sob a mesma

pressão ($P = 10$ bares), a partir de 200°C em diante a água estará no estado VSA, pois $T > T_{\text{sat}}$. Na Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), os valores localizados no interior da região delimitada pela linha cheia estão relacionados com o estado LSR, e os valores externos a essa região estão relacionados com o estado VSA.

Como exemplo, suponha que vapor d'água a 5 bares com 80°C de superaquecimento seja alimentado a uma turbina a vazão de 1800 kg/h. A turbina opera adiabaticamente, e o efluente é vapor saturado a $1,5$ bar. Calcule o trabalho liberado pela turbina em kW, desprezando-se as variações de energia cinética e potencial.

Nesse caso tem-se um sistema aberto e, desprezando-se $\Delta\dot{E}_C$ e $\Delta\dot{E}_P$, o balanço de energia em sistema aberto em regime permanente é escrito como segue:

$$\dot{W}_e = \Delta\dot{H} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_S - \hat{H}_E)$$

Condições de entrada (E): a Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) indica que um vapor a 5 bares está saturado a $151,8^{\circ}\text{C}$. Logo, a temperatura de entrada será $T_E = 151,8^{\circ}\text{C} + 80^{\circ}\text{C} = 231,8^{\circ}\text{C}$. Observe que na Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) não existem tabelados os valores das propriedades da água no estado $P = 5$ bares e $T = 231,8^{\circ}\text{C}$. Logo, é necessário fazer uma interpolação dos dados tabelados, considerando que, numa dada pressão, os valores das propriedades variam linearmente com a temperatura, num pequeno intervalo de T. Logo, da Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), tem-se que:

Tabela 7 Valores de \hat{H} em função da temperatura para o vapor superaquecido

T ($^{\circ}\text{C}$)	\hat{H} (kJ/kg)
200	2855
231,8	\hat{H}
250	2961

Interpolando:

$$\frac{231,8 - 200}{250 - 200} = \frac{\hat{H} - 2855}{2961 - 2855}$$

$$\hat{H}_E (\text{VSA}, 5 \text{ bares}, 231,8^{\circ}\text{C}) = 2922,4 \text{ kJ/kg}$$

Condições de saída (S): a Tabela B.6 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) apresenta as propriedades termodinâmicas da água no estado VS a 1,5 bar que se encontra a $T_{\text{sat}} = 111,4^{\circ}\text{C}$. Neste caso:

$$\hat{H}_s(\text{VS}, 1,5 \text{ bar}, 111,4^{\circ}\text{C}) = 2693,4 \text{ kJ/kg}$$

Substituindo os valores de \hat{H} obtidos das tabelas na equação do BE, tem-se:

$$\dot{W}_e = 1800 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot (2693,4 - 2922,4) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = -114,5 \text{ kJ/s} = -114,5 \text{ kW}$$

A turbina libera 114,5 kW de trabalho para suas vizinhanças.

A exemplo dos balanços de massa, é importante o esboço do fluxograma do processo com as informações devidamente indicadas para a resolução dos problemas de balanços de energia. É essencial incluir em todas as correntes as informações necessárias (P, T e estado de agregação) para a determinação das entalpias específicas de cada componente.

Quando as correntes de processo contêm vários componentes, as entalpias específicas de cada componente devem ser determinadas separadamente e substituídas na equação de balanço de energia. Para misturas de gases e líquidos com estrutura molecular similar, por exemplo, misturas de hidrocarbonetos de cadeia reta, pode-se assumir que a entalpia específica (\hat{H}) para um componente de mistura é a mesma que para a substância pura na mesma condição de pressão e temperatura.

5.8 Caminho hipotético

Até o momento, na resolução dos balanços de energia as propriedades termodinâmicas (\hat{V} , \hat{U} e \hat{H}) eram encontradas em tabelas. No entanto, nem sempre encontramos disponíveis tabelas de propriedades termodinâmicas para todas as substâncias puras existentes, bem como para misturas em diferentes composições. Neste item serão apresentados métodos para avaliar \hat{U} e \hat{H} quando tabelas de tais propriedades não são disponíveis, de modo que se torne possível a resolução dos balanços de energia.

Como já citado anteriormente, as substâncias envolvidas nos processos químicos são levadas de um estado 1 até um estado 2. Em sistemas fechados, os estados 1 e 2 referem-se aos estados inicial e final. Em sistemas abertos, os estados 1 e 2 referem-se aos estados de entrada e saída, no caso simplificado da existência de apenas uma corrente de entrada e uma corrente de saída. Nesses casos, as variações de energia interna (ΔU) e de entalpia ($\Delta \hat{H}$), nas equa-

ções de BE, podem ser calculadas conhecendo-se os valores das propriedades termodinâmicas dos estados 1 e 2. No entanto, é possível obter os valores de $\Delta U (= m \cdot \Delta \hat{U})$ e $\Delta \hat{H} (= \dot{m} \cdot \Delta \hat{H})$, sem necessariamente conhecer valores das propriedades termodinâmicas dos estados 1 e 2, como veremos a seguir.

Quando não se têm disponíveis tabelas de energias internas e de entalpias específicas para uma substância pode-se, a partir de outras informações da referida substância, calcular as variações de entalpias associadas com certos processos, a saber:

1. variações de pressão a temperatura constante (ΔP a T constante)
2. variações de temperatura a pressão constante (ΔT a P constante)
3. variações de fase a temperatura e pressão constantes (P e T constantes)
4. mistura e separação de duas ou mais substâncias a temperatura e pressão constantes
5. reação química a temperatura e pressão constantes.

Serão abordados aqui os processos 1 a 3 que não envolvem a mistura e separação de substâncias nem reação química.

Suponha o processo arbitrário que segue, em que a água no estado LSR a 10 atm e 50°C (Estado 1) é transformada em VSA a 5 atm e 300°C (Estado 2). O valor de $\Delta \hat{H}$ relacionado a esse processo pode ser obtido diretamente a partir dos valores de \hat{H}_1 e de \hat{H}_2 da Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005). Sendo 1 atm \cong 1 bar, tem-se que:

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = 3065 - 210,1 \quad \rightarrow \quad \Delta \hat{H} = 2854,9 \text{ kJ / kg}$$

No entanto, caso as entalpias específicas dos estados 1 e 2 não estejam disponíveis para uma substância, pode-se definir um “caminho hipotético” consistindo de diferentes etapas de transformação, tal como ilustrado na Figura 37.

Como \hat{H} é uma propriedade de estado, a variação de entalpia do processo pode ser calculada como sendo a soma das variações de entalpia de cada etapa (equação 5.22 e Figura 38).

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \sum_{i=1}^5 \Delta \hat{H}_i \quad (5.22)$$

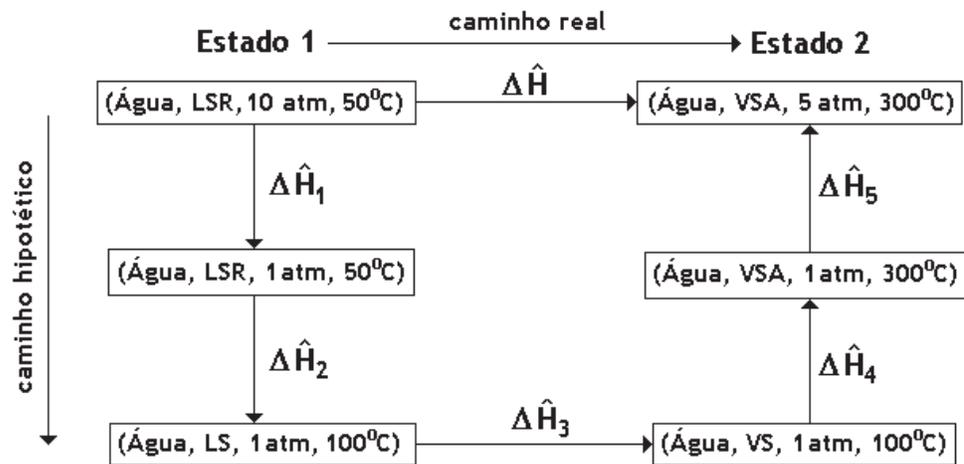


Figura 38 Processo químico: caminho real e caminho hipotético.

Observe que as cinco etapas escolhidas relacionam-se com os processos típicos já mencionados anteriormente. Na sequência, será apresentado como determinar variações de energia interna e de entalpia específicas ($\Delta \hat{U}$ e $\Delta \hat{H}$) associadas a mudanças de pressão, temperatura e fase, bem como em função da composição química de misturas.

5.8.1 Variação de pressão a temperatura constante

Pode-se comprovar experimentalmente que a energia interna específica (\hat{U}) assim como o volume específico (\hat{V}) é praticamente independente da pressão para sólidos e líquidos. Assim, se a pressão de um sólido ou líquido se altera, mas a temperatura permanece constante, tem-se que $\Delta \hat{V} \cong 0$, $\Delta \hat{U} \cong 0$ e $\Delta \hat{H} = \Delta \hat{U} + \Delta P \hat{V} \cong \Delta(P \hat{V})$, logo, $\Delta \hat{H} \cong \hat{V} \cdot \Delta P$.

Para gases ideais, pode-se demonstrar que \hat{U} e \hat{H} são independentes da pressão. Exceto para gases próximos ou acima da sua pressão crítica (P_c), é normalmente assumido que $\Delta \hat{U} \cong 0$ e $\Delta \hat{H} \cong 0$ para variações isotérmicas de pressão de gases. Quando se dispõe de tabelas de entalpia para um gás, não há necessidade de considerar essa aproximação. Quando não se pode assumir gás ideal e não se dispõe de tabelas, as variações de \hat{H} podem ser encontradas a partir de correlações termodinâmicas.

Resumindo, para processos isotérmicos (T constante) com variação de pressão ($\Delta P \neq 0$), tem-se que:

$$\text{Para sólidos e líquidos: } \Delta \hat{V} \cong 0, \Delta \hat{U} \cong 0 \text{ e } \Delta \hat{H} \cong \hat{V} \cdot \Delta P$$

$$\text{Para gases ideais: } \Delta \hat{U} = 0 \text{ e } \Delta \hat{H} = 0$$

$$\text{Para gases reais abaixo da } P_c: \Delta \hat{U} \cong 0 \text{ e } \Delta \hat{H} \cong 0$$

5.8.2 Variação temperatura – calor sensível e capacidades caloríficas

O termo calor sensível denota uma quantidade de energia transferida para aumentar ou diminuir a temperatura de uma substância ou de uma mistura de substâncias.

A quantidade de calor necessária para produzir uma determinada variação de temperatura em um sistema pode ser determinada a partir da aplicação da 1ª Lei da Termodinâmica, em processos com variação de temperatura ($\Delta T \neq 0$), sem transferência de energia na forma de trabalho e desprezando-se as variações de energias cinética e potencial. Logo, os balanços de energia são escritos como segue:

$$\text{Sistemas Fechados: } Q = \Delta U = m \cdot \Delta \hat{U}$$

$$\text{Sistemas Abertos: } \dot{Q} = \Delta \dot{H} = \dot{m} \cdot \Delta \hat{H}$$

Portanto, para determinar Q ou \dot{Q} relacionados com o aquecimento ou resfriamento de uma massa (m) ou vazão mássica (\dot{m}) conhecidas, é necessário avaliar $\Delta \hat{U}$ e $\Delta \hat{H}$ relacionadas com uma dada variação de temperatura (ΔT).

Sistemas Fechados

A energia interna específica (\hat{U}) de uma substância depende fortemente da temperatura. Se a temperatura varia de forma que o volume permaneça constante, \hat{U} varia da forma ilustrada na Figura 39.

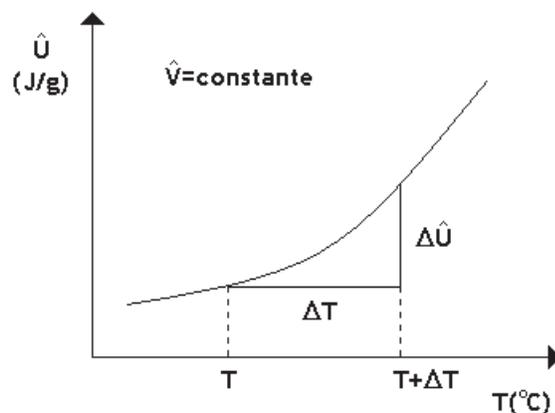


Figura 39 Variação de \hat{U} com T a \hat{V} constante – definição de C_v .

Uma variação ΔT leva a uma variação na energia interna específica ($\Delta\hat{U}$). Quando ΔT tende a zero ($\Delta T \rightarrow 0$), a relação $\Delta\hat{U} / \Delta T$ tende à tangente da curva em T, que é a definição da “capacidade calorífica a volume constante (C_v)” da substância:

$$C_v(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\hat{U}}{\Delta T} \right\} = \frac{d\hat{U}}{dT} \quad (5.23)$$

O gráfico de \hat{U} vs. T não é geralmente uma linha reta. Logo, C_v é uma função da temperatura ($C_v = f(T)$). Portanto, a variação de energia interna específica ($\Delta\hat{U}$) associada a uma variação de temperatura de T_1 a T_2 é calculada como sendo:

$$\Delta\hat{U} = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad (5.24)$$

Suponha o processo químico que segue, em que tanto a temperatura quanto o volume específico de uma substância variam. Há duas maneiras de se calcular a variação de energia interna específica ($\Delta\hat{U}$) associada ao processo. A primeira é a partir dos valores das energias internas dos estados 1 (\hat{U}_1) e 2 (\hat{U}_2) e, então calcular a diferença $\Delta\hat{U} = \hat{U}_2 - \hat{U}_1$. A segunda forma é dividir o processo em duas etapas, a primeira que leva a substância do estado 1 (T_1 e \hat{V}_1) até um estado intermediário I (T_1 e \hat{V}_2) a T constante e, em seguida, do estado I até o estado 2 (T_2 e \hat{V}_2) a \hat{V} constante, tal como ilustrado na Figura 40.

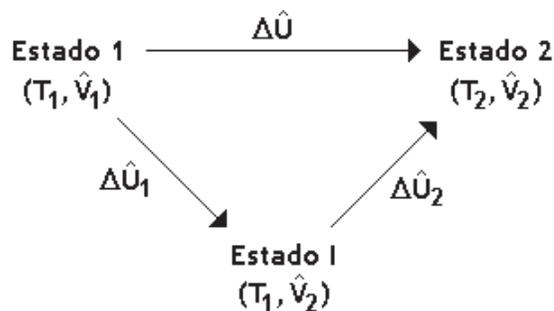


Figura 40 Processo químico com variações de T e \hat{V} .

Como \hat{U} é uma propriedade de estado, logo:

$$\Delta\hat{U} = \Delta\hat{U}_1 + \Delta\hat{U}_2$$

Como já apresentado anteriormente, para gases ideais, sólidos e líquidos, \hat{U} depende somente de temperatura. Como T é constante na etapa 1, $\Delta\hat{U}_1 = 0$, logo para gases ideais, sólidos, líquidos e gases reais a \hat{V} constante, tem-se que:

$$\Delta\hat{U} = \Delta\hat{U}_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT \quad (5.25)$$

Sistemas Abertos

Vamos considerar agora o aquecimento de uma substância a pressão constante e vamos analisar a variação de entalpia específica ($\Delta\hat{H}$) resultante.

Como \hat{U} e \hat{H} dependem fortemente de T, de forma análoga ao conceito de C_v , define-se a “capacidade calorífica a pressão constante (C_p)”.

$$C_p(T) = \left\{ \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\hat{H}}{\Delta T} \right\} = \frac{d\hat{H}}{dT} \quad (5.26)$$

Portanto, a variação de entalpia específica ($\Delta\hat{H}$) associada a uma variação de temperatura de T_1 a T_2 (Figura 41) é calculada pela Equação 5.27.

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (5.27)$$

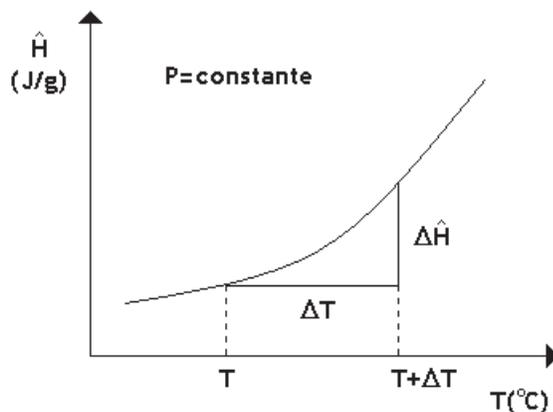


Figura 41 Variação de \hat{H} com T a P constante – definição de C_p .

Suponha agora o processo químico que segue, em que tanto a temperatura quanto a pressão de uma substância variam. Pode-se dividir o processo em duas etapas, a primeira que leva a substância do estado 1 (T_1 e P_1) até um estado intermediário I (T_1 e P_2) a T constante e, em seguida, do estado I até o estado 2 (T_2 e P_2) a P constante, tal como ilustrado na Figura 42.

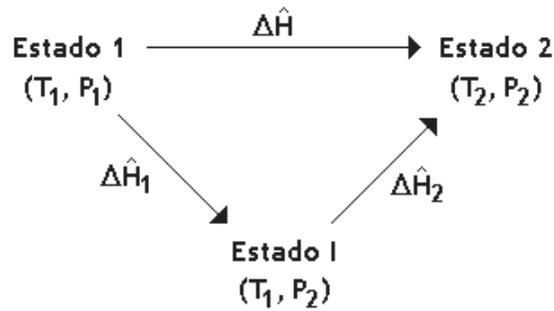


Figura 42 Processo químico com variações de T e P.

Como \hat{H} é uma propriedade de estado, logo:

$$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2$$

A primeira etapa compreende a variação da pressão a temperatura constante. Como já definido no item 5.7.1, logo:

Para gases ideais: $\Delta\hat{H}_1 = 0$

Para gases reais abaixo da P_c : $\Delta\hat{H}_1 \cong 0$

Para sólidos e líquidos: $\Delta\hat{H}_1 \cong \hat{V} \cdot \Delta P$

A segunda etapa compreende a variação de temperatura a pressão constante, em que $\Delta\hat{H}$ pode ser calculada pela Equação 5.27. Portanto:

Para gases ideais e gases reais a P constante:

$$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (5.28)$$

Para sólidos e líquidos:

$$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2 = \hat{V} \cdot \Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (5.29)$$

Para gases não ideais envolvidos em processos com variação de pressão e temperatura em condições extremas é conveniente utilizar as tabelas de entalpia ou correlações termodinâmicas mais complexas.

Fórmulas para Capacidade Calorífica

As capacidades caloríficas C_p e C_v são propriedades físicas dos materiais e existem tabelas em diversas bibliografias como o Perry & Green (1997). Elas são expressas em unidades de energia por massa (ou mol) e por intervalo de temperatura, por exemplo:

$$\frac{J}{\text{mol} \cdot K}, \frac{BTU}{\text{lbm} \cdot ^\circ F}, \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ C}$$

Algumas vezes é utilizado (indevidamente) o termo calor específico para denotar a capacidade calorífica de uma substância. Capacidades caloríficas são funções de T e, frequentemente, tabeladas na forma polinomial, como segue:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad \text{ou} \quad C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$$

A Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) apresenta valores das constantes dos polinômios utilizados para expressar C_p . Observe que quando se lê “b·10²” e o número que aparece é 0,78, por exemplo, o valor correto é $b = 0,78 \cdot 10^{-2}$.

Relações simples existem entre C_p e C_v :

Para líquidos e sólidos, o termo $\hat{V} \cdot \Delta P$ da expressão:

$\Delta \hat{H} = \hat{V} \cdot \Delta P + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$ é relativamente pequeno comparado à dependência de temperatura. Logo, $\Delta \hat{H} \cong \Delta \hat{U}$ e:

$$C_p \cong C_v \tag{5.30}$$

Para gases ideais, tem-se que:

$$\frac{d\hat{H}}{dT} = \frac{d\hat{U}}{dT} + \frac{d(P \cdot \hat{V})}{dT}$$

Como:

$$\frac{d\hat{H}}{dT} = C_p$$

$$\frac{d\hat{U}}{dT} = C_v$$

$$\frac{d(P \cdot \hat{V})}{dT} = R$$

Logo, para gás ideal:

$$C_p = C_v + R \quad (5.31)$$

Capacidade calorífica de misturas

Suponha que um processo químico envolva o cálculo da variação de entalpia associada à mudança de temperatura de uma mistura de substâncias. Entalpias de certas misturas são tabeladas em condições padrão (referência). No entanto, quando não se dispõe dessas informações para uma dada mistura de substâncias, pode-se fazer as seguintes aproximações:

1. mistura de gases ou líquidos: a variação total de entalpia específica é a média ponderada das variações de entalpias dos componentes puros das misturas. Esta é uma excelente aproximação para misturas de gases ou líquidos similares, como hidrocarbonetos de cadeia reta, mas é pobre para líquidos diferentes.
2. soluções diluídas de sólidos ou gases em líquidos: assuma que a capacidade calorífica da mistura é igual à capacidade calorífica do solvente. Quanto mais diluída for a solução, melhor é a aproximação.

O cálculo de $\Delta\hat{H}$ para o aquecimento e resfriamento de uma mistura de n componentes de composição conhecida pode ser frequentemente simplificado calculando-se a capacidade calorífica da mistura (C_{p_m}) da seguinte maneira:

$$C_{p_m}(T) = \sum_{i=1}^n y_i \cdot C_{p_i}(T) \quad (5.32)$$

em que:

C_{p_m} : capacidade calorífica da mistura.

y_i : fração mássica ou molar do componente i .

C_{p_i} : capacidade calorífica do componente i .

Logo:

$$\Delta\hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_m}(T) dT \quad (5.33)$$

Como exemplo, calcule o calor necessário para elevar a temperatura de 40 a 150°C de 10000 mols/h de uma corrente gasosa contendo 70% de etanol (C₂H₅OH) e 30% de metanol (CH₃OH) em mols. Determine a capacidade calorífica da mistura como parte da resolução do problema.

Trata-se de um processo em sistema aberto no estado estacionário. Desprezando as variações de energias cinética e potencial e desconsiderando a realização de trabalho, o balanço de energia resume-se a:

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n} \cdot \Delta\hat{H} = \dot{n} \cdot \int_{40}^{150} C_{p,m} dT$$

Na Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) encontram-se as capacidades caloríficas do etanol e do metanol no estado gasoso:

$$\text{Etanol: } C_{p_{Et}} \text{ (J/(mol}^\circ\text{C))} = 61,34 + 15,72 \cdot 10^{-2} \cdot T - 8,749 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 19,83 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

$$\text{Metanol: } C_{p_{Met}} \text{ (J/(mol}^\circ\text{C))} = 42,93 + 8,301 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,87 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8,03 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

Como a composição volumétrica é igual à composição molar ($y_{Et} = 0,70$ e $y_{Met} = 0,30$), aplicando-se a Equação 5.32, tem-se que:

$$C_{p,m}(T) = y_{Et} \cdot C_{p_{Et}}(T) + y_{Met} \cdot C_{p_{Met}}(T)$$

$$C_{p,m} \text{ (J/(mol}^\circ\text{C))} = 55,817 + 13,494 \cdot 10^{-2} \cdot T - 6,685 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 11,472 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

Calculando-se a variação de entalpia específica ($\Delta\hat{H}$), tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H} &= \int_{40}^{150} C_{p,m} dT = 55,817 \cdot (150 - 40) + 13,494 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(150^2 - 40^2)}{2} + \\ &\quad - 6,685 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(150^3 - 40^3)}{3} + 11,472 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(150^4 - 40^4)}{4} \end{aligned}$$

$$\Delta\hat{H} = 7477,7 \text{ J/mol}$$

Logo:

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = 10000 \frac{\text{mols}}{\text{h}} \cdot 7477,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) \rightarrow$$

$$\dot{Q} = 20,8 \text{ kW}$$

5.8.3 Mudanças de fase

Mudanças de fase, tais como fusão e vaporização, são normalmente acompanhadas de grande variação de energia interna e entalpia, e o calor liberado nas mudanças de fase tende a ser, conseqüentemente, substancial.

Como já informado anteriormente, operações com mudança de fase ocorrem a pressão e temperatura constantes. A discussão sobre este assunto se limitará às mudanças de fase entre líquido e gás (L-G), sólido e líquido (S-L) e sólido e gás (S-G). Entretanto, os princípios aqui discutidos são válidos para outras mudanças de fase, como aquelas que ocorrem entre duas fases sólidas.

Calor Latente

Quando uma substância muda de uma fase para outra, ligações são quebradas entre moléculas na primeira fase e novas ligações são então formadas entre as moléculas da segunda fase. Energia, normalmente na forma de calor, deve ser adicionada ou removida do sistema para fornecer à substância a diferença entre a quantidade de energia requerida para quebrar as ligações velhas e aquela liberada quando novas ligações são formadas. A variação de entalpia associada à transição de uma unidade de massa (ou mol) de uma substância de uma fase a outra, a pressão e temperatura constantes, é conhecida por “calor latente de mudança de fase”. Por exemplo, o $\Delta\hat{H}$ de transição de água líquida a vapor a 100°C e 1 atm, igual a 40,6 kJ/mol, é por definição o calor latente de vaporização da água nesta condição de pressão e temperatura.

Os calores latentes para tais mudanças de fase são definidos como segue:

1. *Calor latente de vaporização* ($\Delta\hat{H}_V$): calor requerido para vaporizar uma quantidade unitária de líquido a P e T constantes.
2. *Calor latente de fusão* ($\Delta\hat{H}_F$): calor requerido para fundir uma quantidade unitária de sólido a P e T constantes.
3. *Calor latente de sublimação* ($\Delta\hat{H}_S$): calor requerido para vaporizar uma quantidade unitária de sólido a P e T constantes.

Valores tabelados de calores latentes são encontrados em Perry & Green (1997). Os dados aplicam-se às substâncias nos seus pontos normais de ebulição, fusão ou sublimação, isto é, a pressão de 1 atm. Essas quantidades são conhecidas como calores padrões de mudança de fase. A Tabela B.1 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) apresenta calores padrões de algumas substâncias puras.

Mudanças de fase podem ocorrer em temperaturas diferentes daquela para qual o calor latente foi tabelado. Frente tal situação, deve-se escolher um processo hipotético que permita a determinação dos dados a serem utilizados. Suponha, por exemplo, que uma substância deve ser vaporizada isotermicamente a 100°C, mas tem-se disponível o calor de vaporização somente a 60°C. Um caminho hipotético seria resfriar o líquido de 100 a 60°C, vaporizar o líquido a 60°C e então aquecê-lo novamente até 100°C. Somando as variações de entalpia para cada passo você terá a variação de entalpia para o processo como um todo que será, por definição, o calor latente de vaporização ($\Delta\hat{H}_V$) a 100°C.

Se uma mudança de fase ocorre num sistema fechado, a uma pressão constante, pode-se avaliar a variação de energia interna para a transição como sendo $\Delta\hat{U} = \Delta\hat{H} - \Delta(P \cdot \hat{V}) = \Delta\hat{H} - P \cdot \Delta(\hat{V})$. No processo de fusão, no qual estão envolvidas as fases líquida e sólida, variações do volume específico (\hat{V}) das fases são geralmente desprezíveis quando comparadas à variação de entalpia específica ($\Delta\hat{H}$), de forma que:

$$\Delta\hat{U}_m \cong \Delta\hat{H}_m \quad (5.34)$$

No processo de vaporização, o volume específico do vapor saturado (\hat{V}_{VS}) é muito superior ao do líquido saturado (\hat{V}_{LS}). Assumindo o vapor como ideal em que $P \cdot \hat{V} = R \cdot T$, tem-se:

$$\Delta\hat{U}_V \cong \Delta\hat{H}_V - R \cdot T \quad (5.35)$$

Como exemplo, calcule a velocidade de transferência de calor (em kW) a ser transferida para uma corrente de etanol no seu ponto normal de ebulição para gerar uma vazão de 500 g/s de vapor saturado de etanol.

Na Tabela B.1 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) encontra-se o calor latente de vaporização do etanol (álcool etílico) no ponto normal de ebulição (1 atm) como sendo $\Delta\hat{H}_V = 38,58 \text{ kJ/mol}$.

Desprezando as variações de energias cinética e potencial e desconsiderando a realização de trabalho, o balanço de energia resume-se a:

$$\dot{Q} = \Delta\dot{H} = \dot{n} \cdot \Delta\hat{H}_V$$

Logo:

$$\dot{Q} = 500 \frac{\text{g}}{\text{s}} \cdot 38,58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kW}}{1 \text{ kJ/s}} \right) \rightarrow \dot{Q} = 419,3 \text{ kW}$$

Uma vez conhecidos os procedimentos para cálculos de $\Delta\hat{U}$ e $\Delta\hat{H}$ associados a processos envolvendo variações de pressão a temperatura constante (ΔP a T constante), variações de temperatura a pressão constante (ΔT a P constante) e variações de fase a temperatura e pressão constantes (P e T constantes), vamos agora retomar o processo ilustrado na Figura 35.

Como já apresentado anteriormente, o valor de $\Delta\hat{H}$ relacionado a esse processo pode ser obtido diretamente a partir dos valores de entalpia dos estados 1 (\hat{H}_1) e 2 (\hat{H}_2) da Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005). Logo, tem-se que:

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = 3065 - 210,1 \quad \rightarrow \quad \Delta\hat{H} = 2854,9 \text{ kJ / kg}$$

Mostraremos agora que, alternativamente, pode-se obter a variação de entalpia específica ($\Delta\hat{H}$) relacionada a esse processo utilizando o caminho hipotético em que serão quantificadas as variações de entalpia específica associadas às etapas de 1 a 5.

Etapa 1: Processo com variação de P a T constante

(Água, LSR, 10 atm, 50°C) \rightarrow (Água, LSR, 1 atm, 50°C)

De acordo com o definido no item 5.8.1, tem-se que a variação de entalpia específica associada a esse processo é dada por:

$$\Delta\hat{H} \cong \hat{V} \cdot \Delta P$$

Observe na Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) que a T = 50°C, os valores de \hat{V} são iguais nas pressões de 1 e 10 bares, isto é, $\hat{V} = 0,00101 \text{ m}^3/\text{kg}$. Sendo 1 atm \cong 1 bar, calcula-se $\Delta\hat{H}_1$ como sendo:

$$\Delta\hat{H}_1 = 0,00101 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot (1 - 10) \text{ bar} \cdot \left(\frac{10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{1 \text{ bar}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) \rightarrow \Delta\hat{H}_1 = -0,909 \text{ kJ/kg}$$

Etapa 2: Processo com variação de T a P constante

(Água, LSR, 1 atm, 50°C) \rightarrow (Água, LSR, 1 atm, 100°C)

Para processos com variação de temperatura a pressão constante constante, de acordo com o definido no item 5.8.2, a variação de entalpia específica é dada por:

$$\Delta\hat{H}_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_L}(T) dT$$

Nesse caso, o valor da capacidade calorífica a pressão constante para a água na fase líquida (C_{p_L}) é encontrado na Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005):

$$C_{p_L} = 75,4 \text{ J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$$

Logo:

$$\Delta\hat{H}_2 = \int_{50}^{100} 75,4 dT = 75,4 \cdot (100 - 50) \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \right) \rightarrow \Delta\hat{H}_2 = 209,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Etapa 3: Processo com variação de fase a T a P constantes

$$(\text{Água, LS, 1 atm, } 100^\circ\text{C}) \rightarrow (\text{Água, VS, 1 atm, } 100^\circ\text{C})$$

Em processos de vaporização, ou seja, de variação de fase a temperatura e a pressão constantes, a energia envolvida é o calor latente de vaporização ($\Delta\hat{H}_V$), no caso, no ponto normal de ebulição ($P = 1 \text{ atm}$ e $T_e = 100^\circ\text{C}$). Na Tabela B.1 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) encontram-se os calores latentes de fusão ($\Delta\hat{H}_F$) e de vaporização ($\Delta\hat{H}_V$) para diversas substâncias puras a pressão de 1 atm. Logo, para a água tem-se que:

$$\Delta\hat{H}_3 = \Delta\hat{H}_V = 40,646 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{0,018 \text{ kg}} \right) \rightarrow \Delta\hat{H}_3 = 2258,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Etapa 4: Processo com variação de temperatura a pressão constante.

$$(\text{Água, VS, 1 atm, } 100^\circ\text{C}) \rightarrow (\text{Água, VSA, 1 atm, } 300^\circ\text{C})$$

Nessa etapa tem-se novamente um processo com variação de T a P constante. Nesse caso, diferentemente da etapa 2, a água é aquecida de 100 a 300°C no estado gasoso (vapor). A variação de entalpia específica é dada por:

$$\Delta\hat{H}_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_V}(T) dT$$

De acordo com a Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), a capacidade calorífica a pressão constante para a água na fase vapor (C_{p_V}) é dada por:

$$C_{p_V}(\text{J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})) = 33,46 + 0,6680 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,7604 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3,593 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

Logo:

$$\Delta \hat{H}_4 = 33,46 \cdot (300 - 100) + 0,6680 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(300^2 - 100^2)}{2} + \\ + 0,7604 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(300^3 - 100^3)}{3} - 3,593 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(300^4 - 100^4)}{4}$$

$$\Delta \hat{H}_4 = 7017,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \right) \quad \rightarrow \quad \Delta \hat{H}_4 = 389,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Etapa 5: Processo com variação de P a T constante

(Água, VSA, 1 atm, 300°C) \rightarrow (Água, VSA, 5 atm, 300°C)

Nesse caso, diferentemente da etapa 1, o processo envolve a variação de pressão a temperatura constante de um gás (vapor d'água). Como nessa faixa de pressão o vapor d'água pode ser considerado um gás ideal, em processos envolvendo gás ideal a temperatura constante tem-se que:

$$\Delta \hat{H}_5 = 0$$

Como a entalpia específica é uma propriedade de estado, logo:

$$\Delta \hat{H} = \sum_{i=1}^5 \Delta \hat{H}_i$$

Substituindo os valores de $\Delta \hat{H}_i$ das cinco etapas na Equação 5.22, tem-se que:

$$\Delta \hat{H} = -0,909 + 209,4 + 2258,1 + 389,9 + 0 \quad \rightarrow \quad \Delta \hat{H} = 2856,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Observe que cerca de 80% da energia requerida no processo é utilizada na etapa de vaporização da água, devido à grande quantidade de energia necessária para quebrar as ligações entre as moléculas na fase líquida e formar as ligações entre as moléculas de vapor. Logo, a importância da geração de vapor nos processos químicos, em especial no de produção de açúcar e álcool, é justificada pela grande quantidade de energia que esse fluido contém, podendo ser utilizado nas mais diferentes etapas de processamento da matéria-prima.

Observe também que a diferença entre os valores de $\Delta \hat{H}$ calculados a partir dos valores tabelados ($\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = 2854,9 \text{ kJ/kg}$) e utilizando caminho hipotético ($\Delta \hat{H} = \sum_{i=1}^5 \Delta \hat{H}_i = 2856,5 \text{ kJ/kg}$) é inferior a 0,06%, o que mostra que na

ausência de dados tabelados, a utilização do caminho hipotético gera resultados precisos de variação de entalpia específica.

5.9 Balanços de energia em regime transiente

Muitos processos químicos envolvem a transferência de energia na forma de calor ou trabalho de modo que a energia do sistema varia em função do tempo. Um exemplo típico no dia a dia é o aquecimento de água para preparar café ou chá. Na indústria, essa operação é muito frequente, daí a importância desse equacionamento.

5.9.1 Sistema aberto

A equação geral de balanço de energia no estado não estacionário é escrita como segue:

$$\text{ACUMULA (E)} = \text{ENTRA (E)} - \text{SAI (E)}$$

Sendo a energia total do sistema em função do tempo a soma das energias interna (U), cinética (E_C) e potencial (E_P), e considerando várias correntes entrando e saindo do sistema aberto, tem-se que:

$$\text{ACUMULA (E): } \frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt}$$

$$\text{ENTRA (E): } \dot{E}_e = \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot \left(\hat{H}_i + \frac{v_i^2}{2 \cdot g_C} + \frac{g}{g_C} \cdot z_i \right)}_{\text{entra}} + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

$$\text{SAI (E): } \dot{E}_s = \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot \left(\hat{H}_j + \frac{v_j^2}{2 \cdot g_C} + \frac{g}{g_C} \cdot z_j \right)}_{\text{sai}}$$

Logo, substituindo na equação geral de BE tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} &= \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot \left(\hat{H}_i + \frac{v_i^2}{2 \cdot g_C} + \frac{g}{g_C} \cdot z_i \right)}_{\text{entra}} + \dot{Q} + \dot{W}_e + \\ &\quad - \underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot \left(\hat{H}_j + \frac{v_j^2}{2 \cdot g_C} + \frac{g}{g_C} \cdot z_j \right)}_{\text{sai}} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Num processo químico, qualquer um dos termos da Equação 5.36 pode variar com o tempo, o que pode tornar o problema bem complexo. Logo, a resolução de problemas de BE em regime transiente torna-se difícil, a menos que algumas simplificações sejam realizadas. Restringiremos nossa análise aos sistemas que satisfaçam as condições que seguem, lembrando que é o caso de muitas situações reais.

Considerações:

Uma única corrente de entrada e uma única corrente de saída, ambas com a mesma vazão mássica ($\dot{m}_e = \dot{m}_s = \dot{m}$).

As variações das energias cinética e potencial entre as correntes de entrada e saída podem ser desprezadas, ou seja:

$$\frac{dE_C}{dt} = \frac{dE_P}{dt} = 0$$

$$\dot{m}_e \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{v_e^2}{g_c} + \frac{g}{g_c} \cdot z_e \right) = 0$$

$$\dot{m}_s \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{v_s^2}{g_c} + \frac{g}{g_c} \cdot z_s \right) = 0$$

Com base nessas considerações, tem-se:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_e - \hat{H}_s) + \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (5.37)$$

Aplicando-se a regra da cadeia:

$$\frac{dU}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_e - \hat{H}_s) + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

Como:

$$\frac{dU}{dT} = m \cdot \frac{d\hat{U}}{dT} e$$

$$\frac{d\hat{U}}{dT} = C_v(T)$$

Logo, tem-se que:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{m} \cdot (\hat{H}_e - \hat{H}_s) + \dot{Q} + \dot{W}_e}{m \cdot C_v(T)} \quad (5.38)$$

Conhecendo-se os demais valores das variáveis da Equação 5.38 pode-se, a partir da condição inicial ($T = T(t = 0)$), obter a variação de temperatura ao longo do tempo para um sistema aberto.

5.9.2 Sistema fechado

No caso de um sistema fechado, não há correntes de entrada e de saída ($\dot{m} = 0$) e o termo de trabalho de eixo (\dot{W}_e) é substituído pelo termo de trabalho total (\dot{W}). Logo, o BE nesse caso é simplificado na forma que segue:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} + \dot{W}}{m \cdot C_v(T)} \quad (5.39)$$

A partir da Equação 5.39 pode-se avaliar o tempo de aquecimento ou de resfriamento de uma substância conhecida (C_v) de massa “m”, sabendo-se a fonte de energia utilizada no processo. No caso do aquecimento de água utilizando-se uma chama (fogão ou bico de Bunsen) como fonte de calor, tem-se que $\dot{Q} \neq 0$ e $\dot{W} = 0$. No caso de se utilizar um aquecedor de imersão (ebulidor) para realizar o mesmo processo, tem-se que a fonte de energia é uma resistência elétrica imersa no sistema que dissipa uma quantidade de energia por unidade de tempo na forma de uma potência elétrica (em watts, por exemplo). Nesse caso, tem-se que $\dot{Q} = 0$ e $\dot{W} \neq 0$.

5.10 Exemplos

Exemplo 1 - temperatura de equilíbrio de uma mistura de líquidos

Deseja-se obter 300kg de uma solução hidroalcoólica 70% m/m a partir da mistura de água a 80°C e etanol anidro a 25°C num vaso fechado e bem isolado a pressão atmosférica. Desprezando-se o calor de mistura, obtenha a temperatura de equilíbrio.

Para se obter 300kg de solução na concentração estipulada, deve-se misturar 210kg de etanol e 90kg de água.

Trata-se de um processo de mistura num sistema fechado e bem isolado ($Q = 0$), sem a realização de trabalho. Desprezando-se as variações de energias cinética e potencial, o balanço de energia é escrito como segue:

$$\Delta U = 0$$

U refere-se à energia interna da mistura de água (A) e etanol (E), ou seja:

$$\Delta U = U_{Final} - U_{Inicial} = U_{A_F} + U_{E_F} - (U_{A_i} + U_{E_i}) = 0$$

Rearranjando a equação anterior, tem-se que:

$$\Delta U = U_{A_F} + U_{E_F} - (U_{A_i} + U_{E_i}) = U_{A_F} - U_{A_i} + U_{E_F} - U_{E_i} = \Delta U_A + \Delta U_E = 0$$

$$\Delta U_E = -\Delta U_A \text{ ou } m_E \cdot \Delta U_E = -m_A \cdot \Delta U_A \quad (5.40)$$

O que significa que a energia doada pela água aquece o etanol, pois a água encontra-se inicialmente numa temperatura (80°C) superior à do etanol (25°C).

Como os dois componentes encontram-se no estado líquido sub-resfriado (P_{atm}), as variações de entalpia específicas são calculadas pelas equações que seguem:

$$\Delta \hat{U}_A = \int_{80}^{T_F} C_{v_A}(T) dT \quad (5.41)$$

$$\Delta \hat{U}_E = \int_{25}^{T_F} C_{v_E}(T) dT \quad (5.42)$$

Observe que no início cada componente apresenta uma temperatura e, ao final do processo, a temperatura de equilíbrio é a mesma tanto para a água quanto para o etanol, ou seja, é a temperatura final da mistura.

Da Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), têm-se as capacidades caloríficas da água e do etanol nos estados líquido.

$$C_{v_A} = 75,4 \text{ J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C}) = 4,18 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$$

Para o etanol, têm-se dois valores de C_{v_E} para duas temperaturas diferentes:

T (°C)	Cv _E J/(mol·°C)	Cv _E J/(g·°C)
0	103,1	2,24
100	158,8	3,45

Logo, interpolando os valores tabelados, obtém-se uma relação linear entre Cv_E e T, da forma que segue:

$$\frac{Cv_E - 2,24}{3,45 - 2,24} = \frac{T - 0}{100 - 0}$$

Logo, tem-se que:

$$Cv_E \text{ (J/(g·°C))} = 2,24 + 0,0121 \cdot T$$

Substituindo as equações das capacidades caloríficas nas Equações 5.41 e 5.42, integrando-as e substituindo as equações integradas na Equação 5.40 juntamente com as massas de água e etanol, tem-se que:

$$T_F^2 + 666,4 \cdot T_F - 33569,4 = 0 \quad (5.43)$$

Resolvendo a Equação 5.43, obtêm-se as seguintes raízes:

$$T_F = -713,5^\circ\text{C} \quad \text{e} \quad T_F = 47,1^\circ\text{C}$$

Como a solução deve estar entre 25 e 80°C, a temperatura de equilíbrio da mistura é igual a 47,1°C.

Exemplo 2 – produção de vapor a partir de gases de combustão do bagaço

Na indústria sucroalcooleira, vapor d'água é gerado nas caldeiras a partir da queima de bagaço contendo 50% de umidade. O bagaço apresenta poder calorífico (PC) dado pela equação que segue:

$$PC = 18300 \cdot \left(1 - \frac{U}{100}\right) \quad (5.44)$$

em que:

PC: poder calorífico do bagaço → quantidade de calor liberada pela combustão por unidade de massa de bagaço (kJ/kg)

U: umidade do bagaço (%)

Supondo desprezíveis as perdas, calcule a quantidade de bagaço necessária para gerar 1 tonelada de vapor saturado (VS) a 22 bar, a partir de água líquida a 25°C e pressão atmosférica.

O processo de geração de vapor em questão envolve um sistema aberto com entrada de água líquida, que recebe calor da queima do bagaço na caldeira e se transforma em vapor saturado. Logo, o BE é escrito da forma que segue:

$$\Delta\hat{H}_A = \dot{m}_A \cdot \Delta\hat{H}_A = \dot{m}_A \cdot (\hat{H}_S - \hat{H}_e) = \dot{Q}$$

Inicialmente, vamos obter as entalpias específicas da água na entrada e na saída da caldeira.

Entrada: 25°C e 1 atm (\cong 1 bar), LSR

Consultando a Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), observa-se que não se encontra disponível o valor de \hat{H}_e para essa condição. No entanto, podemos utilizar o valor de \hat{H} correspondente ao estado LS a 25°C. Isso porque a entalpia de líquidos varia muito pouco com a pressão (excetuando grandes variações de P). Para checar esta informação, compare os valores das entalpias para os seguintes estados tabelados:

Da tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), tem-se que:

LSR, 50°C, 1 bar: $\hat{H} = 209,3 \text{ kJ/kg}$

Da tabela B.5 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), tem-se que:

LS, 50°C, 0,1234 bar: $\hat{H} = 209,3 \text{ kJ/kg}$

Observe que os valores são iguais, logo, assumindo a água na entrada como sendo LS a 25°C, tem-se da Tabela B.5 (FELDER e ROUSSEAU, 2005):

Entrada: 25°C, 0,0317 bar, LS → $\hat{H}_e = 104,8 \text{ kJ/kg}$

Da Tabela B.6 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), tem-se que:

Saída: VS a 22 bar ($T_{\text{sat}} = 217,2^\circ\text{C}$) → $\hat{H}_S = 2799,1 \text{ kJ/kg}$

Logo, tem-se que:

$$\Delta\hat{H}_A = 2799,1 - 104,8 \rightarrow \Delta\hat{H}_A = 2694,3 \text{ kJ/kg}$$

Supondo uma alimentação contínua de bagaço na caldeira de \dot{m}_B kg/h, o calor liberado pela queima é calculado da seguinte forma:

$$\dot{Q} = \dot{m}_B \cdot PC$$

Como a umidade do bagaço alimentado na caldeira é de 50%, tem-se que:

$$\dot{Q} = \dot{m}_B \cdot 9150 \text{ kJ/kg}$$

Substituindo a equação de \dot{Q} e o valor de $\Delta\hat{H}_A$ na equação do BE, tem-se que:

$$\dot{m}_A \cdot 2694,3 = \dot{m}_B \cdot 9150 \quad \text{e} \quad \frac{\dot{m}_A}{\dot{m}_B} = 3,4$$

Logo, em condições ideais, cada tonelada de bagaço (50% de umidade) queimada, libera energia para gerar 3,4 toneladas de vapor saturado a 22 bar. Em condições reais, são geradas 2,2 toneladas de vapor por tonelada de bagaço.

Exemplo 3 – Geração de energia elétrica a partir da queima do bagaço

No processo de produção de açúcar e etanol 28% (m/m) da cana são transformados em bagaço que, em termos energéticos, equivale a 49,5%, enquanto o etanol equivale a 43,2% e o vinhoto a 7,3%. Nas usinas, o bagaço é incinerado em caldeiras para a produção de vapor de alta pressão. Esse vapor é expandido em turbinas gerando vapor saturado a 2,5 bares. As turbinas movimentam equipamentos como turbobombas para preparo e moagem de cana (63%) e geradores, produzindo energia elétrica (37%). A maior parte do vapor saturado de baixa pressão (2,5 bares) que deixa as turbinas é utilizado no aquecimento do caldo (24%) e nos aparelhos de destilação (61%); o restante (15%) não é aproveitado. A maioria das turbinas atuais gera vapor a 22 bares e 300°C. No entanto, com o avanço da tecnologia já vêm sendo fabricadas turbinas de múltiplos estágios com maior elevação de pressão, tornando as usinas verdadeiras “centrais energéticas” que, além de produzirem açúcar, etanol e levedura, produzem e comercializam energia elétrica. Diante dessas informações, calcule a quantidade de kWh gerados de energia elétrica por tonelada de cana (EE/TC) e compare o aumento de produção de energia elétrica em relação às turbinas atuais (22 bares e 300°C) para duas turbinas de alta pressão a 60 bares e 450°C e a 100 bares e 530°C, respectivamente, que gerem 200 t/h de vapor.

Trata-se de um processo envolvendo um sistema aberto em que a variação de entalpia é convertida em trabalho de eixo (\dot{W}_e) ou energia elétrica.

Desprezando-se as variações de energias cinética e potencial e as perdas por calor, o BE é escrito como sendo:

$$\Delta\dot{H} = \dot{m} \cdot \Delta\hat{H} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_s - \hat{H}_e) = \dot{W}_e$$

Inicialmente, vamos obter a entalpia na saída dos turbogeradores em que se tem VS a 2,5 bares. Interpolando os valores da Tabela B.6 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), tem-se que:

$$\frac{\hat{H}_s - 2714,4}{2718,2 - 2714,4} = \frac{2,5 - 2,4}{2,6 - 2,4} \quad \rightarrow \quad \hat{H}_s = 2716,3 \text{ kJ/kg}$$

Entalpia específica de entrada das turbinas atuais (22 bars e 300°C):

Observe na Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) que é necessário realizar uma interpolação em relação à pressão para a obtenção de \hat{H}_e :

$$\frac{\hat{H}_e - 3025}{2962 - 3025} = \frac{22 - 20}{40 - 20} \quad \rightarrow \quad \hat{H}_e = 3018,7 \text{ kJ/kg}$$

Logo, a quantidade de energia gerada é calculada como sendo:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{e-actual} &= \Delta\dot{H}_{actual} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_s - \hat{H}_e) = \\ &= 200 \frac{\text{ton}}{\text{h}} \cdot (2716,3 - 3018,7) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{10^3 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \end{aligned}$$

$$\dot{W}_{e-actual} = -16800 \text{ kW} = -16,8 \text{ MW} < 0 \text{ (trabalho realizado pelo sistema: fluido)}$$

Como apenas 37% dessa energia é convertida em energia elétrica (EE), tem-se que:

$$EE_{actual} = 6216 \text{ kW} = 6,22 \text{ MW}$$

Do exemplo anterior, cada tonelada de bagaço queimada gera 2,2 toneladas de vapor (V) e, sabendo-se que cada tonelada de cana (TC) moída gera 280kg (0,28 ton) de bagaço, logo:

$$\frac{EE_{\text{atual}}}{TC} = \frac{6216 \frac{\text{kWh}}{h}}{200 \frac{\text{ton V}}{h} \cdot \left(\frac{1 \text{ ton B}}{2,2 \text{ ton V}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ TC}}{0,28 \text{ ton B}} \right)} = 19,1 \frac{\text{kWh}}{\text{TC}}$$

Para a turbina 1 (60 bares e 450°C), tem-se da Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) que:

$$\hat{H}_s = 3303 \text{ kJ/kg}$$

Logo, para a turbina 1, tem-se que:

$$\dot{W}_{e-1} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_s - \hat{H}_e) = 200 \frac{\text{ton}}{h} \cdot (3303 - 2716,3) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{10^3 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$\dot{W}_{e-1} = 32594 \text{ kW} = 32,6 \text{ MW} \quad \text{e} \quad EE_1 = 12060 \text{ kW} = 12,06 \text{ MW}$$

Em relação às turbinas atuais, ocorre um aumento de 94% ($12,06/6,22 = 0,94$) na geração de energia elétrica.

Para a turbina 2 (100 bares e 530°C) tem-se, da Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) que:

$$\frac{\hat{H}_s - 3375}{3500 - 3375} = \frac{530 - 500}{550 - 500} \rightarrow \hat{H}_s = 3450 \text{ kJ/kg}$$

Logo, para a turbina 2, tem-se que:

$$\dot{W}_{e-2} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_s - \hat{H}_e) = 200 \frac{\text{ton}}{h} \cdot (3450 - 2716,3) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \left(\frac{10^3 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$\dot{W}_{e-2} = 40761 \text{ kW} = 40,8 \text{ MW} \quad \text{e} \quad EE_2 = 15082 \text{ kW} = 15,08 \text{ MW}$$

Em relação às turbinas atuais, tem-se um aumento de 142% ($15,08/6,22 = 2,42$) e, em relação à turbina 1, um aumento de 25% ($15,08/12,06 = 1,25$) na geração de energia elétrica.

Atenção: os cálculos desse exemplo desconsideram as eficiências dos equipamentos.

Exemplo 4 – Trocador de calor

Deseja-se produzir 250 kg/h de metanol (M) a 150°C e 1 atm a partir de metanol a 25°C e 1 atm, utilizando um trocador de calor bem isolado. Como fluido de aquecimento utiliza-se a água (A) que alimenta o trocador a 10 bares e 200°C e o deixa a 85°C e 1 bar. Calcular a vazão volumétrica de água (em m³/h) que alimenta o trocador.

A Figura 43 ilustra o processo contínuo em estado estacionário.

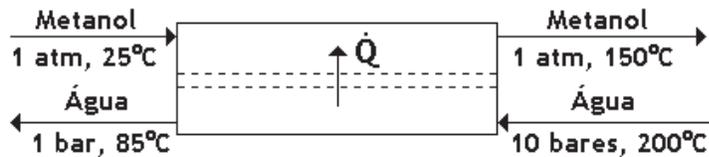


Figura 43 Trocador de calor adiabático.

Considerando o processo adiabático e desprezando-se as variações de energias cinética e potencial, o BE no trocador é dado por:

$$\underbrace{\sum_{j=1}^m \dot{m}_j \cdot \hat{H}_j}_{\text{sai}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \dot{m}_i \cdot \hat{H}_i}_{\text{entra}} = 0 \quad \text{ou}$$

$$\dot{m}_{M_s} \cdot \hat{H}_{M_s} + \dot{m}_{A_s} \cdot \hat{H}_{A_s} - (\dot{m}_{M_e} \cdot \hat{H}_{M_e} + \dot{m}_{A_e} \cdot \hat{H}_{A_e}) = 0$$

Como as vazões de entrada e de saída são iguais, logo:

$$\dot{m}_M \cdot (\hat{H}_{M_s} - \hat{H}_{M_e}) + \dot{m}_A \cdot (\hat{H}_{A_s} - \hat{H}_{A_e}) = \dot{m}_M \cdot \Delta \hat{H}_M + \dot{m}_A \cdot \Delta \hat{H}_A = 0$$

Varição de entalpia específica para a água ($\Delta \hat{H}_A$):

Da tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), tem-se que:

Entrada: 200°C, 10 bares, VSA $\rightarrow \hat{H}_{A_e} = 2827 \text{ kJ/kg}$

Saída: 85°C, 1 bar, LSR

Para a obtenção de \hat{H}_{A_s} , há necessidade de interpolação. Na tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), a 1 bar, 75°C é o último valor tabelado de T, na qual a água ainda encontra-se no estado de líquido sub-resfriado (LSR). Não se pode utilizar como limite superior o valor de \hat{H} a 1 bar e 100°C, pois nessas condições de P e T a água encontra-se no estado de vapor superaquecido (VSA). Logo, na interpolação, como limite superior, é utilizado o valor de \hat{H} do estado líquido saturado a 1 bar ($T_{\text{sat}} = 99,6^\circ\text{C}$), qual seja, $\hat{H} = 417,5 \text{ kJ/kg}$. Logo:

$$\frac{\hat{H}_{A_s} - 314,0}{417,5 - 314,0} = \frac{85 - 75}{99,6 - 75} \rightarrow \hat{H}_{A_s} = 356,1 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta\hat{H}_A = 356,1 - 2827 = -2470,9 \text{ kJ/kg}$$

No cálculo da variação de entalpia específica para o metanol ($\Delta\hat{H}_M$), como não se dispõe de dados tabelados nas condições de entrada e saída, utiliza-se o seguinte caminho hipotético:

LSR, 1 atm, 25°C → LS, 1 atm, 64,7°C → VS, 1 atm, 64,7°C → VSA, 1 atm, 150°C

O valor de $\Delta\hat{H}_M$ é calculado como sendo a soma das entalpias específicas das três etapas de transformação:

$$\Delta\hat{H}_M = \hat{H}_{M_s} - \hat{H}_{M_e} = \sum_{i=1}^3 \Delta\hat{H}_i$$

Etapa 1: variação de T a P constante no estado líquido

LSR, 1 atm, 25°C → LS, 1 atm, 64,7°C

Para processos com variação de T a P constante, de acordo com o definido no item 5.8.2, a variação de entalpia específica é dada por:

$$\Delta\hat{H}_1 = \int_{25}^{64,7} C_{p_L}(T) dT$$

Nesse caso, o valor da capacidade calorífica a pressão constante para o metanol na fase líquida (C_{p_L}) é encontrado na Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005):

$$C_{p_L} (\text{J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})) = 75,86 + 16,83 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

Logo:

$$\begin{aligned}\Delta\hat{H}_1 &= \int_{25}^{64,7} (75,86 + 16,83 \cdot 10^{-2} \cdot T) dT = \\ &= \left(75,86 \cdot (64,7 - 25) + 16,83 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(64,7^2 - 25^2)}{2} \right) \frac{J}{mol} \cdot \left(\frac{1 mol}{32 g} \right) \\ \Delta\hat{H}_1 &= 103,5 \frac{kJ}{kg}\end{aligned}$$

Etapa 2: Processo com variação de fase com T e P constantes

LS, 1 atm, 64,7°C → VS, 1 atm, 64,7°C

Nesse caso:

$$\Delta\hat{H}_2 = \Delta\hat{H}_V (1 atm, 64,7^\circ C)$$

Na Tabela B.1 (FELDER & ROUSSEAU, 2005) encontra-se o valor de $\Delta\hat{H}_V$ para o metanol a 1 atm e 64,7°C:

$$\Delta\hat{H}_2 = \Delta\hat{H}_V = 35,27 \frac{kJ}{mol} \cdot \left(\frac{1 mol}{0,032 kg} \right) \rightarrow \Delta\hat{H}_2 = 1102,2 \frac{kJ}{kg}$$

Etapa 3: Processo com variação de T a P constante no estado líquido

VS, 1 atm, 64,7°C → VSA, 1 atm, 150°C

Nesse caso tem-se que:

$$\Delta\hat{H}_3 = \int_{64,7}^{150} C_{p_V}(T) dT$$

De acordo com a Tabela B.2 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), a capacidade calorífica a pressão constante para o metanol na fase vapor (C_{p_V}) é dada por:

$$C_{p_V}(J/(mol \cdot ^\circ C)) = 42,93 + 8,301 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,87 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 8,03 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

Logo:

$$\Delta\hat{H}_3 = 42,3 \cdot (150 - 64,7) + 8,301 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(150^2 - 64,7^2)}{2} +$$
$$-1,87 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(150^3 - 64,7^3)}{3} + 8,03 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{(150^4 - 64,7^4)}{4}$$

$$\Delta\hat{H}_3 = 4062,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g}} \right) \rightarrow \Delta\hat{H}_3 = 126,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Substituindo os valores de $\Delta\hat{H}$ das três etapas, tem-se que:

$$\Delta\hat{H}_M = 103,5 + 1102,2 + 126,9 \rightarrow \Delta\hat{H}_M = 1332,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Substituindo-se os valores de \dot{m}_M , $\Delta\hat{H}_A$ e $\Delta\hat{H}_M$ na equação do BE, tem-se que:

$$250 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 1332,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + \dot{m}_A \cdot (-2470,9) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 0 \rightarrow \dot{m}_A = 134,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

A água que alimenta o trocador encontra-se a 10 bares e 200°C no estado de VSA. De acordo com a Tabela B.7 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), nesse estado a água apresenta o seguinte valor de volume específico:

$$\hat{V}_{A_e} = 0,206 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Logo a vazão volumétrica de água na entrada é calculada como sendo:

$$\dot{V}_{A_e} = \dot{m}_A \cdot \hat{V}_{A_e} = 134,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 0,206 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \rightarrow \dot{V}_{A_e} = 27,8 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Exemplo 5 – Determinação do tempo de aquecimento

500 ml de água são vaporizados em 30 minutos a $P_{\text{atm}} = 0,90$ bar num ebulidor (aquecedor de imersão) fechado e bem isolado. Calcule o tempo decorrido para iniciar a vaporização de 2kg de um líquido de massa molar igual a 50, que se encontra inicialmente a 20°C e que apresenta ponto normal de ebulição de 80°C. Sabendo-se que a capacidade calorífica do líquido a P constante é dada por:

$$C_{p_L} \text{ (J/(mol}\cdot\text{°C))} = 100 + 2,0\cdot T$$

Inicialmente é necessário obter a potência do ebulidor a partir do BE para a vaporização da água. Considerando sistema fechado, tem-se que:

$$\dot{W} = \Delta\dot{U} = m_A \cdot \frac{\Delta\hat{U}_V}{\Delta t}$$

em que \dot{W} é a potência elétrica dissipada (energia/tempo) pela resistência do ebulidor $\Delta\hat{U}_V = \hat{U}_{VS} - \hat{U}_{LS}$ é a variação de energia interna específica associada com a vaporização da água e Δt é o intervalo de tempo decorrido para a vaporização.

Da Tabela B.6 (FELDER & ROUSSEAU, 2005), têm-se os valores de \hat{V}_{LS} , \hat{U}_{LS} e \hat{U}_{VS} para a água a 0,90 bar ($T_{\text{sat}} = 96,7^\circ\text{C}$):

$$\hat{V}_{LS} = 0,00104 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}, \quad \hat{U}_{LS} = 405,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad \text{e} \quad \hat{U}_{VS} = 2502,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Logo, tem-se que:

$$m_A = 500 \text{ mL} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ mL}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ kg}}{0,00104 \text{ m}^3} \right) \quad \rightarrow \quad m_A = 0,481 \text{ kg}$$

$$\dot{W} = 0,481 \text{ kg} \cdot \frac{(2502,6 - 405,1) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}}{30 \text{ min}} \cdot \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) \quad \rightarrow \quad \dot{W} = 0,56 \text{ kW}$$

Considerando agora o aquecimento do líquido em questão, no mesmo sistema fechado em regime transiente, tem-se que:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} + \dot{W}}{m \cdot C_v(T)} \quad (5.39)$$

Sendo $\dot{Q} = 0$ e sabendo-se que para líquidos $C_p \cong C_v$, logo:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{W}}{m \cdot C_{p_L}(T)} \quad \rightarrow \quad m \cdot C_{p_L}(T) dT = \dot{W} dt$$

$$2 \text{ kg} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{0,050 \text{ kg}} \right) \cdot (100 + 2,0 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{°C}} dT \text{ (°C)} = 0,56 \text{ kW} \cdot \left(\frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kW}} \right) dt$$

$$\int_0^t dt = \frac{40}{560} \int_{20}^{80} (100 + 2,0 \cdot T) dT$$

$$t = \frac{40}{560} \cdot \left[100 \cdot (80 - 20) + 2,0 \cdot \frac{(80^2 - 20^2)}{2} \right] \rightarrow t = 857 \text{ s} = 14,3 \text{ min}$$

5.11 Exercícios propostos

1. Um motor a gasolina tem uma eficiência de 30%, ou seja, converte em trabalho útil 30% do calor gerado pela queima de combustível. Se 15 l/h de gasolina são queimados, e a variação de entalpia específica da queima é de -120.000 BTU/gal , obtenha a potência útil do motor em HP.

2. Os seguintes dados foram tomados de uma tabela de dados para cloreto de metila saturado:

Tabela 8 Propriedades termodinâmicas do cloreto de metila saturado.

Estado	T (°F)	P (psia)	\hat{V} (ft^3 / b_m)	\hat{H} (BTU / b_m)
líquido	-40	6,878	0,01553	0,0
vapor	0	18,90	4,969	196,23
vapor	50	52,99	1,92	202,28

a) Obtenha o estado de referência utilizado para gerar a tabela.

b) Calcule as variações de entalpia específica ($\Delta \hat{H}$) e de energia interna específica ($\Delta \hat{U}$) para o processo em que vapor de cloreto de metila saturado é aquecido de 0 a 50°F.

3. Um chuveiro elétrico apresenta uma potência de 5400 W e eficiência de 95%. Supondo que a água da rede esteja a temperatura de 20°C e que se deseja tomar um banho a temperatura de 40°C, obtenha a vazão de água do chuveiro em l/min.

4. Uma turbina descarrega 200 kg/h de vapor saturado a 1 atm. Deseja-se gerar uma corrente a 200°C e 1 atm pela mistura da descarga da turbina com uma segunda corrente de vapor superaquecido a 250°C e 1 atm.

Se 300 kg/h da corrente de produto são gerados, qual a quantidade de calor que deve ser transferida ao misturador?

Se a mistura for realizada adiabaticamente, qual a vazão da corrente de produto.

5. Cem kg por hora de uma mistura equimolar de CO_2 e N_2 é aquecida de 30°C até 250°C num trocador de calor adiabático. Como fluido de aquecimento é utilizado água que é alimentada a 5,0 bars e 320°C e deixa o trocador a 1,0 bar e 85°C . Calcular a vazão volumétrica (em m^3/s) de água na alimentação do trocador.

6. Um aquecimento elétrico é usado para aquecer 25kg de água em um vaso adiabático fechado. A água está inicialmente a 20°C . O aquecedor libera 1,5 kW de potência ao conteúdo do vaso.

a) Escreva um balanço diferencial de energia para a água, assumindo que 97% da energia liberada pelo aquecedor elétrico é utilizada para aquecer a água.

b) Obtenha o tempo que água atingirá o ponto de ebulição a pressão de 705 mm Hg?

5.12 Considerações finais

Nesta unidade foram definidos sistema e vizinhanças e apresentadas as formas de energia e a 1ª Lei da Termodinâmica. Com base nesses conceitos foram obtidas as equações de balanços de energia para sistemas fechados e abertos nos regimes permanente e transiente em que se enquadram diversos processos químicos. Por fim, foram apresentadas as tabelas de propriedades termodinâmicas e analisados os processos com variação de temperatura a pressão constante, com variação de pressão a temperatura constante e com mudança de fase a pressão e temperatura constantes. Finalizado esta unidade, o estudante estará apto a analisar os processos químicos com base no princípio de conservação de energia.

5.13 Estudos complementares

Uma abordagem mais aprofundada relacionada com balanços de energia em processos químicos pode ser encontrada em Reklaitis & Schneider (1983), Levenspiel (2002), Felder & Rousseau (2005) e Riggs & Himmelblau (2006).

REFERÊNCIAS

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. *Princípios Elementares dos Processos Químicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

LEVENSPIEL, O. *Termodinâmica Amistosa para Engenheiros*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2002.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

REKLAITIS, G. V.; SCHNEIDER, D. R. *Introduction to Material and Energy Balances*. New York: John Wiley & Sons, 1983.

RIGGS, J. B.; HIMMELBLAU, D.M. *Engenharia Química: princípios e cálculos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SHREVE, R.N. *Indústrias de Processos Químicos*. 4^a. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980, 717 p.

SOBRE OS AUTORES

Alberto Colli Badino Júnior

Possui graduação (1988) e mestrado em Engenharia Química (1991) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Engenharia Química (1997) pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). É professor da UFSCar atuando na área de ensino e pesquisa em Engenharia Química. No ensino, ministra disciplinas de Balanços de Massa e Energia, Mecânica dos Fluidos, Desenvolvimento dos Processos Químicos 1 e 2 e Engenharia Bioquímica na graduação, e Fundamentos de Processos Químicos na Pós-Graduação. Em pesquisa, atua na área de Engenharia Bioquímica com ênfase em processos bioquímicos e operações características de processos bioquímicos, nos seguintes temas: produção de antibióticos beta-lactâmicos, hidrodinâmica e transferência de oxigênio em biorreatores convencionais e não convencionais.

Antonio José Gonçalves da Cruz

Possui graduação (1993), mestrado (1996) e doutorado (2000) em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Ministra disciplinas de Balanços de Massa e Energia, Análise e Simulação de Processos Químicos, Desenvolvimento de Processos Químicos 1 e 2, no curso de graduação em Engenharia Química da UFSCar. Na Pós-Graduação ministra as disciplinas de Fundamentos de Processos Químicos e Análise Numérica em Engenharia Química.

