

**Conservação da Massa e Energia em Processos Físicos e Químicos:
Balanços Materiais e Energéticos**

Wicief Dymurgo Marra Junior
Departamento de Hidráulica e Saneamento
Escola de Engenharia de São Carlos
Universidade de São Paulo

DOI 10.11606/9786586954265

EESC-USP
São Carlos
2023

Universidade de São Paulo

Reitor – Prof. Dr. Carlos Gilberto Carlotti Junior

Vice-Reitora – Profa. Dra. Maria Arminda do Nascimento Arruda

Escola de Engenharia de São Carlos

Diretor – Prof. Dr. Fernando Martini Catalano

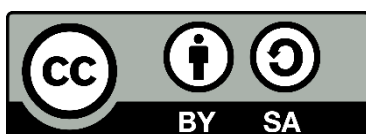
Vice-diretor – Prof. Dr. Antonio Néelson Rodrigues da Silva

Ficha catalográfica elaborada pela Seção de Atendimento ao Usuário do Serviço de
Biblioteca “Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes”

	Marra Junior, Wiclef Dymurgo
M358c	Conservação da massa e energia em processos físicos e químicos: balanços materiais e energéticos / Wiclef Dymurgo Marra Junior. -- São Carlos: EESC-USP, 2023.
	96 p. ISBN 978-65-86954-26-5 DOI 10.11606/9786586954265
	1. Balanço de massa. 2. Balanço de energia. 3. Variáveis de processo. 4. Conservação da massa. 5. Conservação da energia. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva – CRB – 8/8907

© 2023 Licença de uso: CC BY-SA 4.0. É permitida a reprodução de todo o conteúdo deste e-book para quaisquer fins, desde que citada a fonte.



Prefácio

Este livro apresenta os princípios da conservação da massa e da energia em processos físicos e químicos, expondo os conceitos fundamentais através de linguagem simples e exemplos, com resoluções detalhadas para reforçar o aprendizado dos assuntos abordados, além de exibir as ideias de forma gradativa e sequencial. Utiliza a abordagem de engenharia para a resolução de problemas relacionados a processos, através dos balanços de massa e de energia. Tem a intenção de ser um texto introdutório sobre o assunto para diversos cursos de graduação.

Dois textos clássicos sobre o assunto que merecem ser consultados, *Princípios Elementares dos Processos Químicos*, de Felder, R. M. & Rousseau, R. W., e *Engenharia Química: Princípios e Cálculos*, de Himmelblau, D.M., são textos com conteúdo bem mais extenso e profundo, e, muitas vezes, podem ser excessivos para o aluno de graduação. Sendo assim, apresento este livro que acredito ser uma base razoável para um primeiro contato com o assunto, devendo despertar seu interesse para estudos mais avançados.

Neste texto, nos Capítulos 1 e 2, são enunciados os conceitos essenciais para a compreensão dos conteúdos dos próximos capítulos, como por exemplo, a definição de processo e variáveis de processo, equações químicas e estequiometria. No Capítulo 3, encontram-se os fundamentos para os balanços de massa. Faz-se uma revisão do comportamento de uma substância pura, no Capítulo 4 e, finalizando, apresentam-se os conceitos dos balanços de energia, no Capítulo 5.

Ao final de cada capítulo encontram-se as referências bibliográficas utilizadas, possibilitando o aprofundamento dos temas discutidos.

Espero poder contribuir para a sua formação estudantil e profissional, apresentando essas ferramentas para você. Quaisquer comentários e sugestões para a melhoria deste texto são muito bem-vindos. Se desejar entrar em contato, deixo meu *e-mail*: wiclef@usp.br.

Muito obrigado!

São Carlos, maio de 2023.

Sumário

Capítulo 1 - Cálculos e Resolução de Problemas.....	1
1.1 Notação Científica.....	1
1.2 Grandezas Físicas e Unidades de Medidas	2
1.3 Algarismos Significativos.....	3
1.4 Conversão de Unidades e Fatores de Conversão	5
1.5 Consistência Dimensional.....	7
Capítulo 2 – Conceitos Iniciais	8
2.1 Substâncias, Misturas e Soluções.....	8
2.2 Mol, Massa Atômica e Massa Molar.....	9
2.3 Processos Físicos e Químicos	11
2.4 Variáveis de Processo.....	13
2.5 Fluxograma do Processo.....	20
2.6 Gases Ideais, CNTP e Volume Molar	22
2.7 Mistura de Gases Ideais	23
2.8 Equações Químicas e Relações Estequiométricas	26
2.9 Reagente Limitante, Reagente em Excesso e Conversão	27
2.10 Reações Múltiplas, Rendimento e Seletividade	27
2.11 Equilíbrio Químico e Cinética Química.....	28
Capítulo 3 – Conservação da Massa.....	31
3.1 Balanços Materiais	31
3.2 Escalonamento do Processo e Base de Cálculo	36
3.3 Graus de Liberdade	37
3.4 Balanços em Processos com Múltiplas Unidades	37
3.5 Reciclo, Desvio e Purga.....	39
3.6 Balanços em Processos Reativos	43
3.6.1 Reações de Combustão.....	50
Capítulo 4 – Equilíbrio de Fases e Gás Não-Ideal	55
4.1 Equilíbrio de Fases.....	55
4.2 Equações de Estado para um Gás Não-Ideal	59
Capítulo 5 – Conservação da Energia.....	63
5.1 Sistema Fechado e Formas de Energia.....	63
5.2 A Propriedade Termodinâmica Entalpia	65
5.3 Capacidade Calorífica	67

5.4	Balanços de Energia em Sistemas Abertos.....	69
5.5	Cálculo das Variações de Entalpia.....	72
5.6	A Presença da Reação Química	79
	Apêndices.....	87
	Apêndice A - Tabela de valores das massas atômicas dos elementos.....	87
	Apêndice B - Densidade da água líquida.....	89
	Apêndice C - Calor específico para alguns gases ideais em função da temperatura (faixa de temperatura 0 °C - 1.200 °C).....	90
	Apêndice D - Calor específico para alguns líquidos em função da temperatura	90
	Apêndice E - Propriedades da água saturada: tabela de pressão.....	91
	Apêndice E - Propriedades da água saturada: tabela de pressão.....	92
	Apêndice F - Propriedades da água saturada: tabela de temperatura.....	93
	Apêndice G - Propriedades do vapor de água superaquecido	94

Capítulo 1 - Cálculos e Resolução de Problemas

Para realizarmos cálculos e resolvermos problemas, necessariamente, temos de trabalhar com números e grandezas físicas. Assim, vamos apresentar algumas orientações para a representação de números muito grandes e muito pequenos; para o arredondamento dos números e para conversão de unidades de medida; para a correta operação com as grandezas físicas.

1.1 Notação Científica

Quando fazemos cálculos para a resolução de problemas, frequentemente, temos de usar números muito grandes ou muito pequenos. Por exemplo, o diâmetro médio da Terra é de 12.740.000 m, e o tamanho médio de uma bactéria (*Staphylococcus aureus*) é de 0,000001 m. Devido ao grande número de dígitos envolvidos, os cálculos podem se tornar mais trabalhosos, porém, podemos expressar esses números de uma forma mais compacta, facilitando sua manipulação, utilizando-se da notação científica.

Neste caso, os números passam a ser escritos com o uso de uma potência de base dez e a forma que as notações científicas assumem é: $A \times 10^n$, em que, A é chamado de coeficiente e n é chamado de expoente ou ordem de grandeza. O coeficiente A é um número de um único dígito diferente de zero à esquerda da vírgula, e n , um número inteiro. Assim, o diâmetro da Terra pode ser expresso por $1,274 \times 10^7$ m e o tamanho da bactéria por 1×10^{-6} m.

Para transformar um número em notação científica, podemos seguir os seguintes passos:

1 - Para números grandes: a partir do último dígito à direita, conte os dígitos, da direita para a esquerda, até o penúltimo dígito. A quantidade de dígitos que você contou é o expoente da notação. Coloque uma vírgula entre o último e o penúltimo dígito.

2 - Para números pequenos: a partir do primeiro dígito à direita da vírgula, conte os dígitos, da esquerda para a direita, até o primeiro dígito diferente de zero. A quantidade de dígitos que você contou é o expoente da notação. Coloque uma vírgula após este dígito. Neste caso o expoente é negativo.

Outros exemplos:

$$1.000.000.000 \text{ kg} = 1 \times 10^9 \text{ kg}$$

$$0,0380 \text{ g/cm}^3 = 3,80 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3$$

$$1.245.000 \text{ J/s} = 1,245 \times 10^6 \text{ J/s}$$

$$0,0000000985 \text{ m} = 9,85 \times 10^{-8} \text{ m}$$

1.2 Grandezas Físicas e Unidades de Medidas

Uma grandeza física é tudo aquilo que podemos mensurar de alguma maneira, como a massa, o comprimento ou a temperatura de um objeto. Essa medida consiste sempre em uma comparação da extensão (valor) da grandeza medida com um padrão arbitrariamente estabelecido. Dessa maneira, quando medimos o comprimento de um objeto, estamos determinando quantas vezes o seu comprimento é múltiplo daquela unidade de comprimento estabelecida como padrão.

Como os padrões podiam ser diferentes para diferentes países ou regiões, criaram-se os sistemas de medidas, com a intenção de unificar tais padrões e facilitar a comunicação entre as pessoas. Uma das tentativas de unificação foi o Sistema Internacional de Unidades - SI, recomendado pela Conferência Geral de Pesos e Medidas - CGPM, em 1960.

Por exemplo, o metro, símbolo m, é a unidade SI de comprimento. É definido tomando o valor numérico da distância percorrida pela luz no vácuo, durante um intervalo de tempo de $1/299.792.458$ s, conforme estabelecido pelo Gabinete Internacional de Pesos e Medidas (em francês: *Bureau International des Poids et Mesures - BIPM*).

O SI foi adotado também pelo Brasil em 1962 e ratificado pela Resolução nº 12, de outubro de 1988, do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – CONMETRO, tornando-se obrigatório em todo o Território Nacional.

No SI distinguem-se duas classes de unidades: as unidades de base, escolhidas de tal forma que nenhuma delas pode ser expressa em função das outras, e as unidades derivadas, formadas pelas relações algébricas entre as unidades básicas.

As unidades básicas do SI estão listadas na Tabela 1.1, na qual estão relacionados os nomes e os símbolos das unidades para cada uma das sete unidades de base. Na Tabela 1.2 estão listados alguns exemplos de grandezas e unidades derivadas diretamente das unidades de base.

Tabela 1.1 - Unidades básicas do SI

Grandeza	Unidade	Símbolo ¹
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo (intervalo)	segundo	s
Corrente elétrica	ampere	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de matéria	mol	mol ⁽²⁾
Intensidade luminosa	candela	cd

Fonte: Rocha-Filho e Silva (2006).

¹ Os símbolos para as unidades não vão para o plural, porém o plural é usado para os nomes não abreviados.

² O plural recomendado é mols e não “moles”.

Tabela 1.2 – Algumas unidades derivadas do SI

Grandeza	Unidade	Símbolo	Equivalência
Força	newton	N	1 kg.m/s ²
Pressão	pascal	Pa	1 N/m ² = kg/m.s ²
Energia	joule	J	1 N.m = kg.m ² /s ²
Potência	watt	W	1 J/s = kg.m ² /s ³
Carga elétrica	coulomb	C	1 A.s
Diferença de potencial	volt	V	1 W/A = kg.m ² /A.s ³
Resistência elétrica	ohm	Ω	1 V/A = kg.m ² /A ² .s ³

Fonte: Rocha-Filho e Silva (2006).

Quando necessitamos expressar grandezas muito pequenas ou muito grandes, como o tamanho da bactéria ou o diâmetro da Terra, podemos utilizar tanto a notação científica quanto os prefixos das unidades do SI.

Na Tabela 1.3 estão listados os nomes e os símbolos dos prefixos adotados para os múltiplos e submúltiplos das unidades do SI adotados a partir de 1960. Assim, o tamanho da bactéria de 0,000001 m poderia ser expresso por 0,001 mm (milímetro) ou 1 μm (micrometro) e o diâmetro da Terra de 12.740.000 m poderia ser expresso por 12.740 km (quilômetros).

Tabela 1.3 - Prefixos do SI

Fator	Nome	Símbolo	Fator	Nome	Símbolo
10 ¹	deca	da	10 ⁻¹	deci	d
10 ²	hecto	h	10 ⁻²	centi	c
10 ³	kilo	k	10 ⁻³	milli	m
10 ⁶	mega	M	10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁹	giga	G	10 ⁻⁹	nano	n
10 ¹²	tera	T	10 ⁻¹²	pico	p
10 ¹⁵	peta	P	10 ⁻¹⁵	femto	f
10 ¹⁸	exa	E	10 ⁻¹⁸	atto	a
10 ²¹	zetta	Z	10 ⁻²¹	zepto	z
10 ²⁴	yotta	Y	10 ⁻²⁴	yocto	y

Fonte: Rocha-Filho e Silva (2006).

1.3 Algarismos Significativos

Quando contamos o número de canetas em uma caixa, sabemos exatamente a quantidade de canetas que aquela caixa contém. Os números contados, são números exatos, precisos e não contêm erros. Por outro lado, quando queremos saber a massa, o volume ou o comprimento de uma caneta, temos de lançar mão de algum instrumento ou de alguma técnica de medida. Para determinarmos a massa da caneta podemos usar uma balança e para medirmos o seu comprimento, uma régua. Neste caso, todas as medidas ou medições produzem números inexatos, que são

imprecisos e contêm alguns erros. O erro de medição é a diferença entre o valor indicado pelo instrumento e o valor de referência do padrão.

Portanto, para medirmos a magnitude de uma grandeza utilizamos algum instrumento de medida apropriado. A precisão da medida dependerá do instrumento que utilizamos, e os valores encontrados poderão ser mais ou menos precisos. O número de algarismos significativos que o valor da grandeza contém reflete a precisão da medida realizada.

O número de algarismos significativos em um resultado é simplesmente o número de algarismos conhecidos com algum grau de confiabilidade em uma dada medição ou cálculo, isto é, quanto mais algarismos significativos, mais preciso é o valor. O número de algarismos significativos é independente da magnitude do número.

Os algarismos significativos de um número são:

Se existe vírgula - os dígitos a partir do primeiro dígito diferente de zero à esquerda até o último dígito (zero ou não) à direita;

Se não existe vírgula - os dígitos a partir do primeiro dígito diferente de zero à esquerda até o último dígito diferente de zero à direita.

Por exemplo:

2.304 = 4 algarismos significativos	0,345 = 3 algarismos significativos
2.304,0 = 5 algarismos significativos	0,3450 = 4 algarismos significativos
23.000 = 2 algarismos significativos	0,00034 = 2 algarismos significativos
23.000,0 = 6 algarismos significativos	0,10034 = 5 algarismos significativos

Ao realizarmos operações matemáticas básicas, a regra geral é: a precisão de um resultado calculado é limitada pela medida menos precisa envolvida na operação ou no cálculo.

Multiplicação e divisão: o número de algarismos significativos do resultado deve ser igual ao menor número de algarismos significativos de qualquer dos fatores. Por exemplo:

$$\begin{array}{rcccl} 3,5 & \times & 4,2801 & = & 14,98035 & \rightarrow & 15 \\ 2 \text{ a. s.}^{(3)} & & 5 \text{ a. s.} & & & & 2 \text{ a. s.} \end{array}$$

Soma e subtração: o resultado deve ser expresso com o mesmo número de casas decimais que o termo com menor número de casas decimais. Por exemplo:

$$\begin{array}{rcccl} 1,000 & + & 0,036 & + & 0,22 & = & 1,256 & \rightarrow & 1,26 \\ 3 \text{ c. d.}^{(4)} & & 3 \text{ c. d.} & & 2 \text{ c. d.} & & & & 2 \text{ c. d.} \end{array}$$

³ a. s. = algarismos significativos.

⁴ c. d. = casas decimais.

Como vimos, a resposta a uma operação aritmética, muitas vezes, contém mais algarismos do que os significativos, assim, devemos arredondar o valor até o número correto de algarismos significativos. Para isso podemos usar as seguintes regras:

- a) Se o algarismo a ser eliminado for maior que 5, o último algarismo retido é aumentado em um. Por exemplo: 12,6 é arredondado para 13.
- b) Se o algarismo a ser eliminado for menor que 5, o último algarismo remanescente é deixado como está. Por exemplo: 12,4 é arredondado para 12.
- c) Se o algarismo a ser eliminado for igual a 5, faz-se o último dígito do número arredondado ser par. Por exemplo: 1,35 é arredondado para 1,4 e 1,25 é arredondado para 1,2.

1.4 Conversão de Unidades e Fatores de Conversão

Ao resolvermos um problema é muito comum encontrarmos unidades de medidas diferentes daquelas com que estamos acostumados a trabalhar, ou mesmo aquelas que não pertencem ao SI, e as respostas ou os cálculos não fornecem os resultados esperados, fruto de uma desatenção no uso das unidades ou dimensões nos seus cálculos. O correto uso das dimensões na resolução de problemas não é apenas lógico, mas facilita a análise dos dados disponíveis e a solução final. As regras para trabalharmos com as unidades são bem simples, vejamos:

Podemos somar, subtrair ou igualar grandezas numéricas, somente se as unidades destas grandezas forem as mesmas. A operação:

$$5 \text{ kg} + 3 \text{ kg} = 8 \text{ kg}$$

pode ser assim realizada, pois temos mesmas grandezas (massa) e mesmas unidades (kg).

$$5 \text{ kg} + 3 \text{ mg} = ?$$

Neste caso, embora tenhamos mesmas grandezas (massa), somente após a transformação (conversão) adequada das unidades, a operação poderá ser realizada.

$$5 \text{ kg} + 3 \text{ km} = ?$$

Aqui a operação também não pode ser realizada, pois tanto as dimensões como as unidades dos dois termos são diferentes.

No caso da multiplicação ou divisão os valores numéricos e as suas unidades correspondentes podem sempre ser combinados.

Portanto, em algumas situações tornam-se necessárias algumas conversões para que as unidades apresentadas sejam compatíveis entre si. Nesses casos, para converter uma quantidade expressa em termos de uma unidade ao seu equivalente em termos de outra unidade, multiplicamos a quantidade dada por um fator de conversão. Ou seja, um fator de conversão expressa a relação entre unidades para uma determinada grandeza. A Tabela 1.4 contém diversas relações entre unidades de algumas grandezas.

Tabela 1.4 – Fatores para conversão de unidades

Grandeza	Fatores de Conversão
Massa	1 kg = 1.000 g 1 onça = 28,35 g 1 libra = 453,59 g 1 tonelada = 1 t = 1.000 kg
Comprimento	1 m = 100 cm = 1.000 mm = $1 \times 10^6 \mu\text{m}$ = $1 \times 10^{10} \text{Å}$ 1 polegada = 2,54 cm 1 pé = 12 polegadas = 30,48 cm 1 milha = 1.609,344 m
Volume	1 L ⁽⁵⁾ = $1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 1 galão (EUA) = 3,7854 L 1 barril (EUA) = 42 galões = 158,987 L
Força	1 N = 1 kg m/s ² = $1 \times 10^5 \text{dina}$ = $1 \times 10^5 \text{g cm/s}^2$
Pressão	1 atm = 101.325 Pa (N/m ²) = 760 mmHg (torr) = 14,696 psi ⁽⁶⁾ = 10,333 mH ₂ O a 4°C 1 bar = 100.000 Pa 1 torr = 133,3224 Pa
Energia	1 J = 1 N m = 0,239 cal = $9,478 \times 10^{-4} \text{Btu}^{(7)}$ = $1 \times 10^7 \text{erg}$ = $1 \times 10^7 \text{dina cm}$ = $2,778 \times 10^{-7} \text{kW h}$
Potência	1 W = 1 J/s = $1,341 \times 10^{-3} \text{hp}$

Fonte: Rocha-Filho e Silva (2006).

Assim, devemos dedicar um cuidado especial para a correta representação dos valores das grandezas e suas unidades, fazendo o que chamamos de “análise dimensional”.

Em nosso dia-a-dia, nos deparamos com situações práticas nas quais usamos os fatores de conversão sem saber. Por exemplo, quantos segundos existem em 5 minutos? Se sabemos que 1 minuto = 60 segundos, fica fácil responder à questão: $5 \times 60 = 300$ segundos.

Mas em operações mais complexas, devemos seguir o esquema:

$$\text{Fator de conversão} = \left(\frac{\text{unidade nova}}{\text{unidade velha}} \right)$$

$$(\text{unidade velha}) \frac{(\text{unidade nova})}{(\text{unidade velha})} = (\text{unidade nova})$$

Exemplo 1.1 - A concentração de uma substância em uma mistura gasosa é de $865 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Qual a sua concentração expressa em g/cm^3 ?

Solução

$$865 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right)^3 \left(\frac{1 \text{ g}}{1 \times 10^6 \mu\text{g}} \right) = \frac{865 \times 1^3 \times 1}{100^3 \times 1 \times 10^6} = 8,65 \times 10^{-10} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Note que não apenas os números estão elevados a uma potência, mas também as unidades estão elevadas à mesma potência. Mantivemos o número de algarismos significativos.

⁵ O símbolo para litro pode ser l ou L. Vamos adotar L para não ser confundido com o número 1.

⁶ psi (pound per square inch) = libra por polegada quadrada.

⁷ Btu (British Thermal Unit) = Unidade Térmica Britânica.

Exemplo 1.2 – Um tanque rígido de formato cúbico, com 4 m de aresta está preenchido com água até $2/3$ de sua capacidade. Qual o volume de água contido no tanque, expresso em cm^3 ?

Solução

Volume total do tanque: $4^3 = 64 \text{ m}^3$

Volume de água:

$$64 \text{ m}^3 \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 \left(\frac{2}{3} \right) = \frac{64 \times 100^3 \times 2}{1^3 \times 3} = 4,3 \times 10^7 \text{ cm}^3$$

1.5 Consistência Dimensional

Existe um princípio básico segundo o qual as equações devem ter consistência dimensional (homogeneidade dimensional), ou seja, todos os termos da equação, sejam eles somados, subtraídos ou iguados, devem possuir as mesmas dimensões e unidades.

O conceito da consistência dimensional pode ser ilustrado pela expressão para o período de oscilação de um pêndulo simples:

$$T = 2\pi(L/g)^{1/2}$$

sendo L o comprimento do pêndulo, e g a aceleração da gravidade. O período T possui unidade de tempo e π é um número puro (não tem unidade), assim, a constante 2 deve ser adimensional para permitir a consistência dimensional da equação.

Exemplo 1.3 - O comportamento de um gás perfeito ou ideal pode ser descrito pela equação: $PV = nRT$, sendo P a pressão absoluta do gás, V o volume total ocupado pelo gás, T a temperatura absoluta do gás, n o número de mols do gás e R a constante universal dos gases ideais. No SI, qual a unidade de R ?

Solução

$$PV = nRT \quad \rightarrow \quad R = PV/nT$$

$$R = P[\text{Pa}]V[\text{m}^3]/n[\text{mol}]T[\text{K}]$$

Portando, a unidade de R no SI será: $\text{Pa m}^3/\text{mol K}$

Referências do Capítulo

ROCHA-FILHO, R. C.; SILVA, R. R. *Cálculos básicos da Química*. São Carlos: EdUFSCar, 2006.

Capítulo 2 – Conceitos Iniciais

Neste capítulo serão apresentadas algumas informações básicas que você já deve ter tido contato ao longo de sua vida estudantil. Contudo, alguns conceitos básicos específicos devem ser precisamente definidos para evitar qualquer dificuldade na compreensão dos assuntos abordados neste livro.

2.1 Substâncias, Misturas e Soluções

Uma substância é um material puro que apresenta composição química constante e homogênea em transições de fase⁸ e propriedades físicas bem definidas sob condições especificadas, cuja representação é feita por sua fórmula química. Em outras palavras, é uma porção de matéria que possui um único tipo de entidade, seja essa entidade uma molécula ou um átomo.

Se os átomos que formam a substância forem do mesmo elemento químico, teremos uma substância simples, como o gás oxigênio (O_2), o gás hidrogênio (H_2), o gás hélio (He), o ferro (Fe) e o alumínio (Al). Se as substâncias forem formadas por átomos de elementos diferentes, como a água (H_2O), o etanol (C_2H_5OH), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o cloreto de sódio (NaCl), temos uma substância composta.

A união de duas ou mais substâncias formam as misturas. As misturas homogêneas apresentam apenas uma fase, como as misturas de água e etanol e de nitrogênio e oxigênio (todas as misturas gasosas são homogêneas), e as misturas heterogêneas apresentam mais de uma fase, como as misturas de água e areia e de água e gelo.

As misturas homogêneas também são chamadas de soluções, e podem ser gasosas, líquidas ou sólidas. As soluções líquidas são formadas pela dissolução de um gás, líquido ou sólido em um líquido. Se esse líquido for a água, chamamos de solução aquosa. As soluções sólidas formam uma classe de materiais denominados ligas. Uma liga é uma combinação de elementos metálicos de grande importância na indústria.

Por exemplo, uma liga muito utilizada é o aço, produzido nas siderúrgicas, que é, basicamente, uma mistura de ferro (Fe) e carbono (C). Temos também o aço inoxidável, que é um aço acrescido de cromo (Cr) e níquel (Ni), o bronze, que é uma mistura de cobre (Cu), estanho (Sn) e alumínio (Al); e o latão, uma mistura de cobre (Cu) e zinco (Zn).

⁸ Porção de matéria que apresenta um conjunto uniforme de propriedades.

Os componentes de uma solução podem ser denominados de soluto e solvente. O soluto, usualmente, representa o componente que está em menor quantidade, e o solvente, o componente em maior quantidade.

Na natureza, não é muito frequente encontramos uma substância de maneira isolada ou pura. Em geral, as substâncias estão sempre associadas a outras, como nos minérios⁹, na água do mar ou no ar¹⁰ que você respira.

Muitas matérias-primas ou produtos químicos utilizados na indústria não são puros, ou seja, são misturas e não contêm somente as substâncias de interesse, mas também certo grau de impurezas, isto é, de outras substâncias não desejadas. Assim, é importante saber o grau de pureza da mistura, para que o seu emprego não torne o processo industrial economicamente inviável.

O grau de pureza da mistura é a relação entre a massa da substância de interesse e a massa total de uma amostra da mistura considerada, normalmente expressa em porcentagem.

2.2 Mol, Massa Atômica e Massa Molar

O mol, símbolo mol, é a unidade do SI para quantidade de substância. Um mol contém cerca de $6,022 \times 10^{23}$ entidades elementares. Uma entidade elementar pode ser, por exemplo, um átomo, uma molécula ou um íon. Este número é chamado de número de Avogadro e foi definido como sendo a quantidade de átomos (entidades elementares) presentes em 0,012 kg de carbono-12.

Quando se utiliza a unidade mol, as entidades elementares devem ser especificadas. Dessa forma, toda quantidade de uma substância que contiver esse número de entidades terá uma quantidade de matéria igual a 1 mol.

Se a entidade elementar for o átomo, podemos expressar a massa de 1 mol de átomos considerando a sua massa atômica. A massa atômica é a massa de um átomo expressa em *unidade de massa atômica* (símbolo: u), que equivale a um doze avos ($1/12$) da massa de um átomo de carbono-12. Se afirmarmos que a massa atômica de um átomo do elemento nitrogênio (N) é igual a $14 u$, queremos dizer que a sua massa é 14 vezes maior que a massa de $1/12$ da massa do carbono-12.

Porém, para expressarmos a massa atômica de um elemento químico, usamos a definição de mol, e consideramos que 1 mol de carbono-12 tem uma massa de 12 g, e um átomo de carbono-12 tem massa de $12 u$. Assim, a massa molar (M) de um elemento químico, considerando 1 mol de átomos daquele elemento, é expressa em g/mol. Portanto, a massa molar do elemento químico nitrogênio (N) é de 14,0 g/mol.

⁹ O minério de ferro, por exemplo, ocorre como óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos, sendo os óxidos os mais abundantes e de maior interesse comercial. É composto principalmente pelos óxidos hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4).

¹⁰ O ar atmosférico é composto principalmente por nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), mas pode conter outros gases, vapor de água e material particulado em suspensão.

Para uma substância ou molécula, podemos usar o mesmo raciocínio da massa molar do átomo e estabelecer uma massa molecular ou massa molar da substância. O valor da massa molar de determinada substância corresponde à soma das massas dos átomos que a compõem:

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2M(\text{H}) + M(\text{S}) + 4M(\text{O}) = 2 \times 1 + 32 + 4 \times 16 = 98 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g/mol}$$

Como o mol é uma quantidade padrão para a grandeza quantidade de matéria, o quilograma é uma quantidade padrão para a grandeza massa. Para qualquer substância, a sua massa (m) é diretamente proporcional a sua quantidade de matéria (n):

$$m = M \times n \quad (2.1)$$

em que M é a massa molar da substância. Como vimos, a massa molar refere-se à massa de uma porção de substância cuja quantidade de matéria é um mol.

Exemplo 2.1 – Quantas moléculas estão presentes em 1,25 g de cloreto de sódio?

Solução

$$\text{Massa molar do NaCl} = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$$

$$\text{Em 1,25 g do sal temos: } 1,25/58,5 = 0,0214 \text{ mol}$$

O número de moléculas:

$$0,0214 \times 6,022 \times 10^{23} = 2,76 \times 10^{20} \text{ moléculas}$$

Exemplo 2.2 – Quantos mols de sulfato de sódio estão contidos em 340 g desse sal? E em 1.120 kg do sal?

Solução

$$\text{Massa molar do Na}_2\text{SO}_4 = 2 \times 23 + 32 + 4 \times 16 = 142 \text{ g/mol}$$

$$\text{Em 340 g do sal temos: } 340/142 = 2,4 \text{ mol}$$

$$\text{Em 1.120 kg: } 1.120/142 = 7,89 \text{ kmol}$$

Exemplo 2.3 – A última reação do processo de produção de ácido sulfúrico pode ser indicada pela seguinte equação:



Quantos quilogramas de SO_3 são consumidos para a produção de 165,0 kg de ácido sulfúrico?

Solução

$$\text{Massa molar do H}_2\text{SO}_4 = 2 \times 1 + 32 + 4 \times 16 = 98 \text{ g/mol}$$

$$\text{Massa molar do SO}_3 = 32 + 3 \times 16 = 80 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mols gerados de H}_2\text{SO}_4 = 165,0/98 = 1,684 \text{ kmol}$$

De acordo com a equação química:

$$\text{Mols consumidos de SO}_3 = 1,684 \text{ kmol}$$

$$\text{Massa consumida de SO}_3 = 1,684 \times 80 = 134,7 \text{ kg}$$

2.3 Processos Físicos e Químicos

Processo, do latim *processus*, significa sequência contínua de fatos, ações ou operações que apresentam certa unidade ou que se reproduzem com certa regularidade; andamento, desenvolvimento, modo de fazer alguma coisa; método, procedimento. Relativamente à sua etimologia, é uma palavra relacionada com a ação de adiantar-se, movimento para diante, andamento.

Vamos definir processo como qualquer operação (ação) ou série de operações que provoquem transformações desejáveis na matéria. Essas transformações podem ser físicas ou químicas. O objetivo dos processos é obter produtos de interesse a partir de matérias-primas selecionadas.

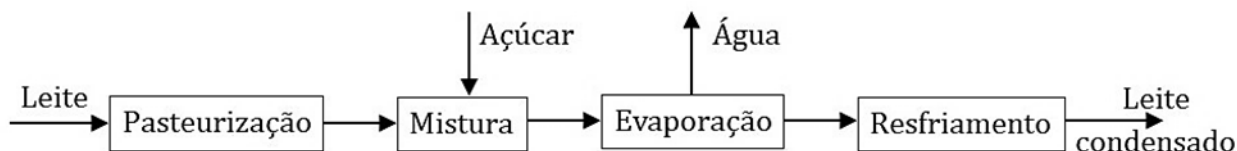
As transformações que acontecem com a matéria podem ser de natureza física, como aquecimento, resfriamento e moagem, ou de natureza química, isto é, com a presença de uma reação química ou bioquímica, em alguma etapa do processo. Cada operação individual em um processo é denominada de operação unitária. O material que entra em um processo é chamado de entrada ou de alimentação do processo, e o material que deixa o processo é chamado de saída ou de produto.

Podemos citar alguns processos e produtos industriais importantes: químicos inorgânicos (ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio), químicos orgânicos (anidrido acético, etileno glicol), petroquímicos (gasolina, querosene, amônia), papel e celulose, tintas e pigmentos, borracha (natural e sintética), plásticos (PVC, poliéster), fibras sintéticas (nylon), minerais (vidro, cerâmica, cimento), agentes de limpeza (sabões, detergentes), bioquímicos (fármacos, produtos alimentícios, etanol) e metais (aço, cobre, alumínio).

Cada processo pode envolver mais de uma ação ou operação unitária, como por exemplo: adsorção, aquecimento, centrifugação, condensação, cristalização, destilação, evaporação, extração, filtração, flotação, mistura, moagem, reação química, resfriamento, secagem e sedimentação. Veremos algumas dessas operações ao longo dos próximos capítulos. Detalhes sobre os processos e as operações unitárias podem ser encontrados em Shreve e Brink Jr. (1980) e em Foust *et al.* (1982).

Em nosso cotidiano estamos sempre em contato com vários itens produzidos por processos físicos (biscoito, refrigerante, farinha de trigo, ração de cachorro, leite condensado, gasolina, gás de cozinha, açúcar, etc.) e por processos químicos (água oxigenada, bicarbonato de sódio, aspirina, etc.) ou bioquímicos (cerveja, vinho, queijo, iogurte, etanol, vinagre, etc.).

Por exemplo, na produção de leite condensado podemos assumir, simplificadamente, as seguintes etapas: 1 - padronização e pasteurização do leite; 2 - adição de açúcar; 3 - evaporação da água contida no leite; 4 - resfriamento. Vamos “desenhar” o processo (Figura 2.1):

Figura 2.1 – Fluxograma de produção de leite condensado

Fonte: Elaborado pelo autor.

No desenho do processo utilizamos “caixinhas” ou blocos para representar cada operação, as setas representam as entradas e as saídas de massa em cada operação e são chamadas de correntes de processo. Neste exemplo, o leite e o açúcar são a alimentação do processo e o leite condensado é o produto desejado. O desenho é chamado de **diagrama de blocos** do processo ou **fluxograma do processo**.

Observe que as setas no fluxograma nos dão a impressão de que o processo ocorre de maneira sequencial e contínua, que as etapas têm um encadeamento lógico, basta olhar para o desenho para entender o processo. Construir o fluxograma ajuda no entendimento do processo e facilitará as análises de conservação da massa e da energia que faremos em capítulos posteriores. Os cálculos envolvidos na conservação da massa e da energia em um processo são chamados de **balanços materiais e energéticos**, respectivamente.

Ao observarmos as entradas e saídas de massa dos processos, podemos classificá-los em:

Processo contínuo¹¹: a massa entra e sai do processo de maneira contínua, ou seja, teremos sempre alimentação e produto ao longo do tempo;

Processo batelada (ou descontínuo): toda alimentação é realizada em um único momento e todo produto é retirado após um determinado tempo de processamento;

Processo semi-contínuo: pode ocorrer alimentação ou saída de massa de maneira intermitente, também chamado de batelada alimentada ou batelada com retirada.

Podemos ainda classificar os processos em relação à alteração dos valores das variáveis de processo ao longo do tempo, por exemplo, se a temperatura de um reator químico oscila muito durante o processo ou se a vazão de entrada de um tanque de mistura assume diferentes valores ao longo do processo:

Processo em regime permanente ou em estado estacionário: os valores das variáveis do processo não mudam ao longo do tempo, ou oscilam, moderadamente, em torno de um valor médio fixo, em um processo estável;

¹¹ O processamento contínuo envolve uma instrumentação de processo complexa para o máximo controle de desvios e a correção automática de afastamentos indesejáveis frente a padrões estabelecidos. Os processos descontínuos são usados, em geral, quando a produção é pequena ou na presença de reações químicas mais lentas, e são frequentemente mais fáceis de controlar.

Processo em regime não-permanente ou em estado não estacionário ou regime transiente¹²: os valores das variáveis do processo mudam ao longo do tempo, mesmo que seja apenas uma das variáveis, em um processo instável.

2.4 Variáveis de Processo

Para controle e avaliação dos processos, alguns parâmetros devem ser mensurados durante o seu transcorrer, são as chamadas variáveis de processo - temperatura, pressão, vazão, concentração e outras. Faremos, a seguir, uma breve descrição de algumas variáveis de processo mais comuns.

A **massa** e o **volume** são duas propriedades inerentes a toda porção de matéria, seja uma substância pura ou uma mistura. Este material pode ser classificado como homogêneo, se suas propriedades são iguais em quaisquer pontos do material, também chamado de isótropo (corpo cujas propriedades físicas são idênticas em todas as direções).

Densidade (ρ): é a massa por unidade de volume da substância (kg/m^3). Como o volume de uma dada massa de uma substância varia com a temperatura, a densidade é função da temperatura. A densidade dos gases é fortemente dependente da temperatura e da pressão. A densidade de sólidos e líquidos pode ser considerada independente da pressão na maioria dos casos. Por exemplo, a densidade¹³ da água a 10 °C é de 999,7 kg/m^3 e a 80 °C é 971,8 kg/m^3 .

Densidade relativa (ρ_R): é a razão entre a densidade da substância e a densidade de uma substância de referência em uma condição especificada. A substância de referência usual é a água líquida na temperatura de 4 °C e pressão de 1 atm. Nestas condições, a densidade da água é de 1.000 kg/m^3 . Mas outra substância ou outras condições podem ser usadas como referência. A notação: $\rho_R = 0,8 \frac{25^\circ\text{C}}{4^\circ\text{C}}$ significa que a densidade relativa de uma substância a 25 °C com referência à água a 4 °C é 0,8.

Para misturas e soluções, a densidade relativa pode variar com a proporção entre as substâncias constituintes. Assim, pode-se utilizar a densidade relativa como medida indireta de propriedades de interesse de alguns produtos.

Por exemplo, na indústria petrolífera a densidade relativa do petróleo (óleo cru) pode ser utilizada para indicar a sua composição e sua classificação de acordo com a escala API (*American Petroleum Institute*). Nesta escala, um grau API é definido como:

¹² O regime transiente (ou transitório) pode, eventualmente, se transformar em um regime permanente, se o tempo de processamento permitir que isso ocorra. Um processo não-permanente não apresenta essa possibilidade, e será sempre não-permanente ou instável.

¹³ Consultar o Apêndice B – Densidade da Água Líquida.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho_R \frac{15,6^{\circ}\text{C}}{15,6^{\circ}\text{C}}} - 131,5 \quad (2.2)$$

Óleos com grau API maior que 30° são considerados leves; entre 21° e 30° são médios e abaixo de 21° são pesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado.

Na indústria da cana-de-açúcar, por exemplo, o teor de açúcar do caldo da cana pode ser expresso por meio do seu grau Brix (°Bx), que é uma escala numérica que indica a quantidade aproximada de sólidos solúveis em uma solução aquosa de sacarose, em função da densidade relativa da solução. Uma solução com 25 °Bx tem 25 g de sacarose em 100 g de solução. A água pura tem grau Brix igual a zero. Nesta escala, um grau Brix pode ser calculado por:

$$^{\circ}\text{Brix} = 269 - \frac{269}{\rho_R \frac{20^{\circ}\text{C}}{20^{\circ}\text{C}}} \quad (2.3)$$

A solubilidade (a 20 °C) da sacarose em água é de 200 g de sacarose para 100 g de água. A densidade da água a 20 °C é 998,2 kg/m³.

Fração mássica (x_i): a composição de misturas sólidas, líquidas ou gasosas pode ser expressa por meio da fração mássica de seus constituintes. A fração mássica de um componente em uma mistura é a razão entre a massa do componente (substância) e a massa total da mistura. Para uma mistura binária dos componentes A e B, com massas m_A e m_B, respectivamente, podemos escrever a fração mássica de A:

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (2.4)$$

Para uma mistura de N componentes, podemos escrever a fração mássica de um componente *i* da mistura:

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (2.5)$$

sendo m_i a massa do componente *i* na mistura. O somatório das frações mássicas dos componentes da mistura é igual a um:

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (2.6)$$

Em algumas situações, quando queremos expressar a quantidade de água (umidade) em sólidos úmidos, geralmente em porcentagem, podemos expressar em *base úmida*, que é a razão entre a massa de água e a massa de sólido úmido, análoga à fração mássica. Mas podemos usar a *base seca*, que é a razão entre a massa de água e a massa de sólido seco (isento de água). Assim, para um sólido com 25% de umidade base seca, teremos 25 partes de água para 100 partes de

sólido seco. Em base úmida, teremos 25 partes de água para 125 partes de sólido úmido, ou seja, 20 % de umidade. Podemos transformar as bases pela expressão:

$$\text{Base úmida} = \frac{\text{Base seca}}{\text{Base seca} + 1} \quad (2.7)$$

Fração molar (y_i): corresponde à quantidade de matéria da substância por unidade de quantidade de matéria do material ou mistura. Para uma mistura de N componentes, podemos escrever a fração molar de um componente i da mistura:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (2.8)$$

sendo n_i o número de mols do componente i na mistura. O somatório das frações molares dos componentes da mistura é igual a um:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (2.9)$$

Fração volumétrica (v_i): o volume de uma mistura líquida não é necessariamente igual à soma dos volumes de suas substâncias constituintes. Em alguns casos, quando se misturam diferentes substâncias líquidas, o volume da mistura pode ser maior ou menor que a soma dos volumes individuais iniciais.

Por exemplo, ao se misturarem 100 L de água com 100 L de etanol, o volume final da mistura será inferior a 200 L. É usual expressar a fração volumétrica de misturas etanol/água como grau Gay-Lussac¹⁴ (°GL), como em frascos de álcool para uso doméstico, em que vemos a inscrição 96 °GL, que significa 96% de etanol, ou seja, temos na mistura 960 mL de etanol e 40 mL de água.

Dessa maneira, ao se trabalhar com relações entre o volume de uma substância e o volume da mistura, utiliza-se para o volume total da mistura (V_T) a soma dos volumes ocupados pelas substâncias (V_i) constituintes antes da mistura, assim:

$$v_i = \frac{V_i}{V_T} \quad (2.10)$$

O somatório das frações volumétricas dos componentes da mistura é igual a um. Para mistura de gases ideais, a fração volumétrica de uma substância é igual à fração molar desta substância. Assim, dizer que uma mistura de gases ideais contém 21% de O_2 e 79% de N_2 em volume é equivalente a dizer que as frações molares do O_2 e do N_2 são 21% e 79%, respectivamente. Vamos demonstrar esta afirmação mais adiante no item 2.7.

¹⁴ A graduação GL deve-se a Joseph Louis Gay-Lussac (1778 - 1850), físico e químico francês.

É importante salientar que, se a massa total do material se altera, a massa de cada substância varia proporcionalmente à variação da massa do material, mas a composição não se altera, ou seja, a composição de um material homogêneo (ou mistura) é independente da quantidade do material.

Massa molar média (\bar{M}): é a razão entre a massa de uma porção da mistura e o número de mols de todas as substâncias nesta porção. Sendo y_i a fração molar de um componente i na mistura e M_i a massa molar deste componente, podemos calcular a massa molar média da mistura com N componentes:

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N y_i M_i \quad (2.11)$$

Se x_i é a fração mássica do componente i , então:

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{M_i} \quad (2.12)$$

Fração expressa em ppm, ppb e ppt: muitas vezes a fração (ou concentração) de uma substância em uma mistura é tão pequena que pode estar na faixa de mg/kg ou $\mu\text{mol/mol}$. Nestes casos, pode-se expressar a fração como uma razão das partes da substância por um milhão (ppm), um bilhão (ppb) ou um trilhão (ppt) de partes da mistura.

Entretanto, o uso das expressões ppm, ppb e ppt pode gerar confusão, pois elas não explicitam a que tipo de fração se referem (se em massa ou em quantidade de matéria), e por isso seu uso deve ser feito com cuidado. Para gases, usualmente, estas expressões representam uma fração molar e, para líquidos, representam uma fração mássica. Na Tabela 2.1 encontramos unidades equivalentes a ppm, ppb e ppt para os diferentes tipos de frações.

Tabela 2.1 – Relação entre ppm, ppb e ppt e as diferentes frações

Fração	Unidades equivalentes		
	ppm	ppb	ppt
Mássica	mg/kg	$\mu\text{g/kg}$	ng/kg
Molar	$\mu\text{mol/mol}$	nmol/mol	pmol/mol
Volume	$\mu\text{L/L}$ cm^3/m^3	nL/L $\mu\text{L}/\text{m}^3$	pL/L nL/ m^3

Concentração: o termo concentração é utilizado para se referir à razão entre a quantidade de uma substância e o volume total do material ou mistura. A quantidade da substância (soluto) pode ser expressa em massa ou em quantidade de matéria. A concentração em massa (C_i) é uma relação entre a massa do soluto e o volume total (V_T) da solução. Para um dado soluto de massa m_i , podemos escrever:

$$C_i = \frac{m_i}{V_T} \quad (2.13)$$

A concentração em quantidade de matéria (\tilde{C}_i), ou concentração molar, nada mais é que a quantidade de matéria do soluto (n_i) por unidade de volume da mistura. Assim:

$$\tilde{C}_i = \frac{n_i}{V_T} \quad (2.14)$$

Podemos relacionar a concentração em massa com a concentração molar de uma substância por meio de sua massa molar (M_i). Assim:

$$C_i = M_i \tilde{C}_i \quad (2.15)$$

Por exemplo, a água do mar tem uma concentração de cloreto de sódio (NaCl) de cerca de 40 g/L, isso significa que, em 1 litro de água do mar, teremos 40 g de cloreto de sódio. Essa mesma concentração poderia ser expressa como 40 kg/m³ ou 40 mg/cm³. O vinagre é uma solução com uma concentração molar de ácido acético (CH₃COOH) de cerca de 0,70 mol/L, ou seja, em 1 litro de vinagre, teremos 0,70 mol de ácido acético.

Exemplo 2.4 - Para fins práticos, podemos considerar que a composição molar do ar é: 21% O₂ e 79% N₂. Qual a massa molar média do ar? Quais são as concentrações em massa dos seus constituintes, expressa em g/m³? Quais as frações em massa dos componentes? Assumir que o ar é uma mistura ideal. P = 1 atm e T = 25 °C. R = 0,08206 L atm/mol K.

Solução

$M_{O_2} = 32$ g/mol (massa molar do O₂)

$M_{N_2} = 28$ g/mol (massa molar do N₂)

Da Equação (2.11):

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N y_i M_i = 0,21 \times 32 + 0,79 \times 28 = 28,8 \approx 29 \text{ g/mol}$$

O volume de 1 mol de ar: $PV = nRT$

$$V = 1 \times 0,08206 \times 298,15 / 1 = 24,47 \text{ L}$$

A massa de cada componente em 1 mol de ar:

$$m_{O_2} = 0,21 \times 1 \times 32 = 6,72 \text{ g}$$

$$m_{N_2} = 0,79 \times 1 \times 28 = 22,12 \text{ g}$$

$$\text{Massa total} = 6,72 + 22,12 = 28,84 \text{ g}$$

Concentração de cada componente:

$$C_{O_2} = 6,72 / 24,47 = 0,275 \text{ g/L} = 275 \text{ g/m}^3$$

$$C_{N_2} = 22,12 / 24,47 = 0,904 \text{ g/L} = 904 \text{ g/m}^3$$

Fração mássica de cada componente:

$$x_{O_2} = 6,72 / 28,84 = 0,233 = 23,3\%$$

$$x_{N_2} = 22,12/28,84 = 0,767 = 76,7\%$$

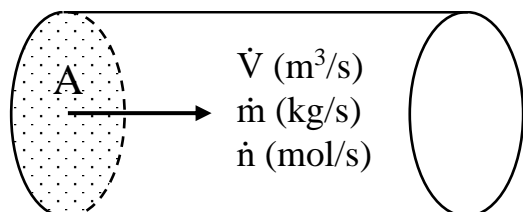
Volume específico mássico (\hat{V}): é o volume ocupado por uma unidade de massa da substância; é o inverso da densidade (m^3/kg).

Volume específico molar (\tilde{V}): é o volume ocupado por um mol (quantidade de matéria corresponde ao número de Avogadro) da substância (m^3/mol).

Já vimos que a densidade e o volume dependem da temperatura e da pressão, mas como essa dependência só é acentuada no caso de gases, para sólidos e líquidos, geralmente, não se especifica a pressão, somente a temperatura.

Vazão volumétrica (\dot{V}), vazão mássica (\dot{m}) e vazão molar (\dot{n}): pode ocorrer o transporte de material entre as operações de um processo, ou mesmo entre processos diferentes. A quantidade de material transportado, por unidade de tempo, é denominada vazão ou taxa. Esse transporte é realizado, usualmente, por meio de condutos livres ou forçados.

Se a quantidade considerada é o volume, teremos a vazão volumétrica (\dot{V}), caso seja a massa, teremos a vazão mássica (\dot{m}), e se a quantidade considerada for o número de mols, temos a vazão molar (\dot{n}). Vamos imaginar um fluido escoando, com velocidade média (\bar{v}), no interior de um conduto cilíndrico, como mostrado na figura a seguir, na qual a área sombreada (A) representa a seção normal ao escoamento. Sendo ρ a densidade do fluido e M a massa molar da substância, podemos escrever:



Vazão volumétrica:	$\dot{V} = \bar{v} A$
Vazão mássica:	$\dot{m} = \rho \dot{V} = \rho \bar{v} A$
Vazão molar:	$\dot{n} = \dot{m}/M$

Se temos água, a $40\text{ }^\circ\text{C}$ ($\rho = 992,2\text{ kg/m}^3$), escoando no interior de um conduto com uma vazão volumétrica de 400 L/min , teremos uma vazão mássica de 397 kg/min , e uma vazão molar de 22 kmol/min .

Temperatura: nosso conceito de temperatura está intimamente ligado à nossa sensação física de quente e frio, ou seja, ao grau de “quentura” de um objeto ou ambiente. A temperatura de uma substância em um determinado estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso) é uma medida da energia cinética média que suas moléculas possuem. A energia não pode ser medida diretamente, assim a temperatura deve ser determinada indiretamente, pela medição de alguma propriedade física da substância cujo valor dependa da temperatura em uma forma conhecida, definindo-se uma escala de temperatura.

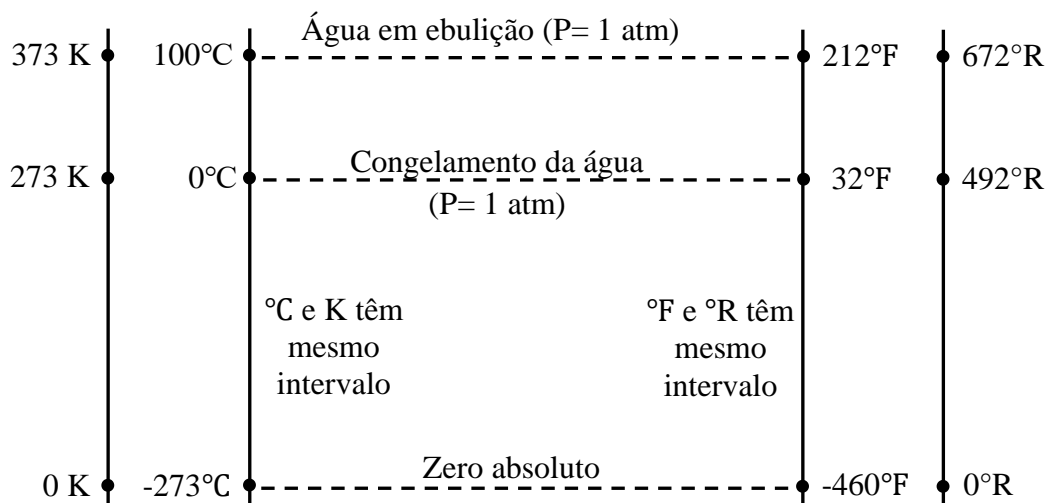
As duas escalas mais comuns são definidas usando-se o ponto de congelamento e o ponto de ebulição da água a 1 atm: Celsius e Fahrenheit, são chamadas de escalas relativas. As escalas Kelvin e Rankine são baseadas no "zero absoluto", teoricamente a temperatura mais baixa que pode ser atingida, e são chamadas escalas absolutas. As escalas de temperatura estão representadas na Figura 2.2. As seguintes relações podem ser usadas para conversão das temperaturas entre as escalas:

$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$	$T(^{\circ}\text{R}) = 1,8 T(\text{K})$
$T(^{\circ}\text{R}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459,67$	$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 T(^{\circ}\text{C}) + 32$

Os intervalos de temperatura se relacionam:

$\frac{1,8\Delta T(^{\circ}\text{F})}{1\Delta T(^{\circ}\text{C})}$	$\frac{1,8\Delta T(^{\circ}\text{R})}{1\Delta T(\text{K})}$	$\frac{1\Delta T(^{\circ}\text{F})}{1\Delta T(^{\circ}\text{R})}$	$\frac{1\Delta T(^{\circ}\text{C})}{1\Delta T(\text{K})}$
---	---	---	---

Figura 2.2 – Relação entre escalas de temperatura



Fonte: Adaptado de Felder e Rousseau (2005)

Exemplo 2.5 – O calor específico (C_P) do ácido sulfúrico, nas unidades $[\text{J}/\text{mol } ^{\circ}\text{C}]$, pode ser dado pela expressão:

$$C_P = 139,1 + 1,56 \times 10^{-1} T$$

em que T é expresso em $^{\circ}\text{C}$. Modifique a expressão de modo que o calor específico seja expresso em $[\text{cal}/\text{mol } ^{\circ}\text{F}]$, e T em $^{\circ}\text{F}$.

Solução

A unidade $^{\circ}\text{C}$ no denominador do calor específico se refere a um intervalo de temperatura, enquanto que a unidade $^{\circ}\text{C}$ de T , diz respeito a um valor da temperatura, assim:

$$C_P = \{139,1 + 1,56 \times 10^{-1} [(T_{^{\circ}\text{F}} - 32)/1,8]\} \left(\frac{0,239 \text{ cal}}{1 \text{ J}}\right) \left(\frac{1\Delta T(^{\circ}\text{C})}{1,8\Delta T(^{\circ}\text{F})}\right)$$

$$C_P = (139,1 + 8,67 \times 10^{-2} T_{^{\circ}\text{F}} - 2,773) \times 0,1328$$

$$C_P = 18,1 + 1,15 \times 10^{-2} T_{^{\circ}\text{F}}$$

Pressão: é a razão entre a força normal e a área sobre a qual esta força atua [$\text{N/m}^2 = \text{Pascal}$ (Pa)]. Tal como a temperatura, a pressão pode ser expressa tanto na escala absoluta como na escala relativa. O tipo de instrumento usado para a medição (manômetro) determina se a pressão medida é absoluta ou relativa.

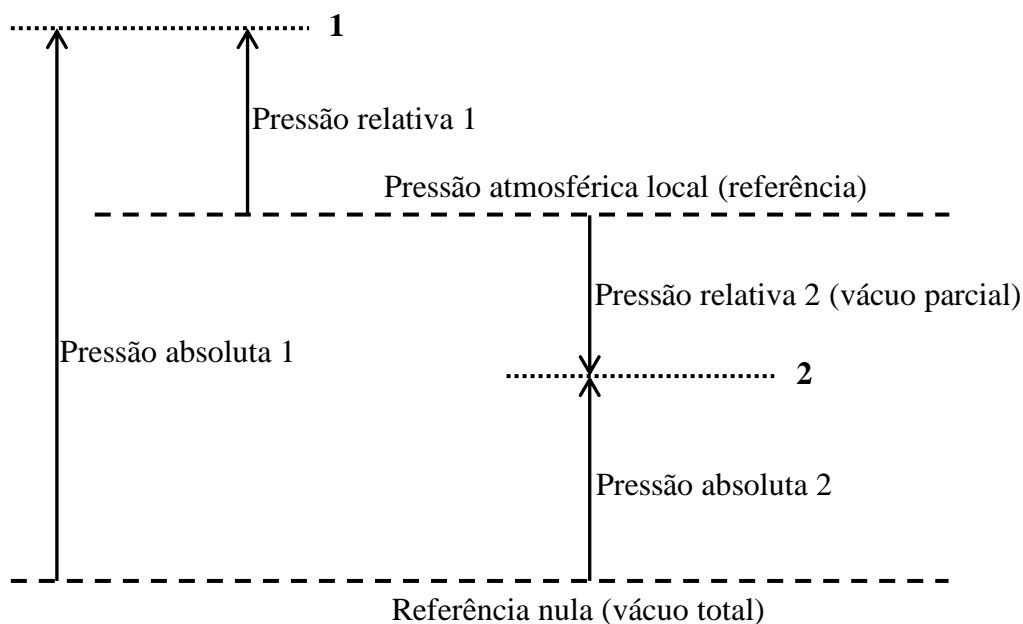
A pressão relativa (ou manométrica) é medida em relação à pressão atmosférica (ambiente ou barométrica) local. A pressão absoluta é medida em relação ao vácuo total (perfeito). Assim:

$$\text{Pressão absoluta} = \text{Pressão manométrica} + \text{Pressão atmosférica local}$$

$$\text{Pressão atmosférica padrão (no nível do mar):} \\ 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ N/m}^2$$

As pressões relativas podem ser negativas e, neste caso, são denominadas de vácuo parcial. As pressões absolutas são sempre positivas. Na Figura 2.3 estão representadas as relações entre as pressões.

Figura 2.3 – Medidas de pressão



Fonte: Adaptado de Felder e Rousseau (2005)

2.5 Fluxograma do Processo

Quando você se depara com uma descrição textual de um processo, é essencial organizar as informações dadas de uma forma adequada para os cálculos subsequentes. A melhor maneira é “desenhar” o processo, ou seja, transformar as informações dadas no texto em um **diagrama de**

fluxo ou **fluxograma do processo**, usando símbolos simples, como caixas ou blocos, para representar as unidades do processo, e setas para representar as correntes de entrada e saída.

Os fluxogramas apresentam a sequência coordenada das conversões químicas unitárias e das operações unitárias, expondo os aspectos básicos do processo. Indicam os pontos de entrada das matérias-primas e da energia necessária e também os pontos de saída dos produtos e subprodutos. Quando bem feito, deve descrever precisamente o processo, revelar os detalhes operacionais e as reações químicas envolvidas, sendo uma ferramenta fundamental para os cálculos de balanços de massa e de energia.

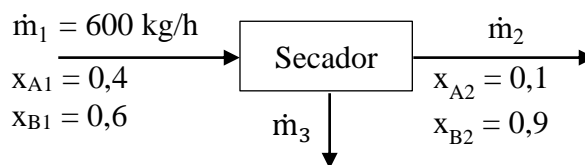
Algumas sugestões para o fluxograma:

- Use uma caixa para representar cada unidade ou etapa do processo;
- Posicione as setas indicadoras das correntes de entrada e saída em cada etapa, numerando cada corrente;
- Atribua símbolos algébricos às variáveis de processo em cada corrente;
- Escreva os valores e as unidades de todas as variáveis conhecidas nos locais adequados.

Neste texto, usaremos:

m = massa	\dot{m} = vazão mássica	x_i = fração mássica
n = mols	\dot{n} = vazão molar	y_i = fração molar
V = volume	\dot{V} = vazão volumétrica	

No fluxograma abaixo, foram indicadas e numeradas as correntes de entrada e saída em uma operação de secagem (secador), e as composições de cada corrente, mesmo aquelas cujos valores numéricos não são conhecidos.



Nos símbolos das frações mássicas, dois índices foram utilizados. O primeiro índice diz respeito à substância balanceada e o segundo indica o número da corrente do processo. Esse modelo ajuda na visualização do processo e facilita a compreensão das equações de balanço. Poderíamos também indicar a temperatura e a pressão de cada corrente, ou quaisquer outras variáveis, se os valores fossem conhecidos ou necessários para os balanços.

2.6 Gases Ideais, CNTP e Volume Molar

A uma porção de gás contida em um recipiente, podemos associar as seguintes grandezas: pressão (P), volume (V), temperatura (T) e quantidade de matéria (n). Experimentalmente, porções de diferentes gases apresentam comportamento físico semelhante, que pode ser descrito pelas leis dos gases. A relação (PV/nT) se mantém, aproximadamente, constante para qualquer gás contido no recipiente, assim podemos escrever:

$$R = \frac{PV}{nT} \quad (2.16)$$

em que R é conhecida como constante dos gases, e seu valor depende das unidades adotadas para as demais grandezas. A Equação 2.16 é, usualmente, expressa por:

$$PV = nRT \quad (2.17)$$

Um gás cujo comportamento PVT é bem representado pela Equação 2.17 é conhecido como gás ideal ou gás perfeito. Esta equação é uma aproximação do comportamento real dos gases e, em geral, pode ser aplicada para condições de temperaturas acima de 0 °C e pressões abaixo de 1 atm.

Para facilitar os cálculos envolvendo gases, convencionou-se adotar determinados valores de pressão e de temperatura, conhecidos como *condições normais de temperatura e pressão* (CNTP): P = 101.325 Pa e T = 273,15 K. Assim, verificou-se que, na CNTP, o volume ocupado por 1 mol de um gás ideal assume o valor de 0,0022414 m³ ou 22,414 L.

O volume ocupado por um mol de uma substância gasosa a uma dada temperatura e pressão é chamado de volume molar (\tilde{V}) do gás sob aquelas condições especificadas:

$$\tilde{V}_{(CNTP)} = 0,0022414 \text{ m}^3/\text{mol} = 22,414 \text{ L/mol}$$

O volume molar de gases reais assume valores diferentes dependendo do afastamento de seu comportamento como gás ideal.

O valor de R, expresso em unidades do SI, torna-se:

$$R = 8,3145 \text{ Pa m}^3/\text{mol K} = 8,3145 \text{ J/mol K}$$

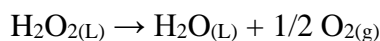
Note que 1 Pa = 1 N/m² e que 1 J = 1 N m, assim:

$$\text{Pa m}^3 = (\text{N/m}^2)\text{m}^3 = \text{N m} = \text{J}$$

Para o cálculo do volume molar de gases em outras condições de pressão e temperatura, podemos considerar a CNTP como referência e usar a seguinte relação:

$$\left(\frac{P\tilde{V}}{T}\right)_{CNTP} = \left(\frac{P\tilde{V}}{T}\right)_{\text{Condição}} \quad (2.18)$$

Exemplo 2.6 – A reação de decomposição da água oxigenada (peróxido de hidrogênio) pode ser representada pela seguinte equação química:



Determine o volume de oxigênio obtido pela decomposição de 500 g de água oxigenada. Considerar gás ideal e adotar CNTP.

Solução

Massa molar do $\text{H}_2\text{O}_2 = 2 \times 1 + 2 \times 16 = 34 \text{ g/mol}$

Massa molar do $\text{O}_2 = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$

$$\text{Mols consumidos de } \text{H}_2\text{O}_2 = 500/34 = 14,7 \text{ mol}$$

Quando 1 mol de H_2O_2 é consumido, $1/2$ mol de O_2 é gerado.

$$\text{Mols gerados de } \text{O}_2 = 14,7/2 = 7,35 \text{ mol}$$

Se 1 mol de O_2 ocupa um volume de 22,414 L, então o volume de O_2 gerado será:

$$7,35 \times 22,414 = 165 \text{ L}$$

Exemplo 2.7 - Qual o volume ocupado por 8,0 g de oxigênio a 1,5 atm e 50 °C?

Solução

Vamos designar a condição CNTP como 1 e, como 2, a outra condição.

Massa molar do $\text{O}_2 = 2 \times 16 = 32 \text{ g/mol}$

$P_2 = 1,5 \text{ atm}$

$T_2 = 50 \text{ °C} = 323,15 \text{ K}$

$$\text{Mols de } \text{O}_2 = 8,0/32 = 0,25 \text{ mol}$$

$$\tilde{V}_2 = \frac{P_1 \tilde{V}_1 T_2}{T_1 P_2} = \frac{1 \times 22,414 \times 323,15}{273,15 \times 1,5} = 17,678 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

O volume molar do O_2 no estado 2 é 17,678 L/mol; para 0,25 mol, o volume ocupado será:

$$0,25 \times 17,678 = 4,42 \text{ L}$$

2.7 Mistura de Gases Ideais

Em uma mistura de gases ideais, a pressão exercida por cada gás isoladamente é conhecida como pressão parcial. Portanto, a pressão total exercida por uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais de cada componente gasoso da mistura. Essa afirmação é conhecida como lei de Dalton das pressões parciais.

Suponha uma mistura gasosa, composta por N gases, contida em um recipiente de volume V, a uma temperatura T e a uma pressão P. Considerando-se gases ideais, podemos escrever:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_N = \sum_{i=1}^N P_i$$

P_i = pressão parcial exercida por n_i mols do componente i sozinho ocupando o mesmo volume V à mesma temperatura T.

Naturalmente, a quantidade de matéria total da mistura é a soma das quantidades individuais de cada gás:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i$$

Para a mistura total podemos escrever:

$$PV = nRT \quad \rightarrow \quad P/n = RT/V$$

Para cada componente individual:

$$P_i V = n_i RT \quad \rightarrow \quad P_i/n_i = RT/V$$

Portanto:

$$\begin{aligned} P_i/n_i &= P/n \\ P_i &= \frac{n_i}{n} P = y_i P \end{aligned} \quad (2.19)$$

sendo y_i a fração molar do gás i .

Para essa mesma mistura gasosa, podemos também definir o volume parcial do componente i (V_i) como sendo o volume que seria ocupado por n_i mols do componente i sozinho à mesma temperatura T e à mesma pressão P (lei de Amagat). Assim:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_N = \sum_{i=1}^N V_i$$

Para cada componente individual:

$$P V_i = n_i RT \quad \rightarrow \quad V_i/n_i = RT/P$$

Portanto:

$$\begin{aligned} V_i/n_i &= V/n \quad \rightarrow \quad V_i/V = n_i/n = y_i \\ V_i &= y_i V \end{aligned} \quad (2.20)$$

A quantidade V_i/V é a fração volumétrica do componente i na mistura. Logo, a fração volumétrica de uma substância gasosa em uma mistura de gases ideais é igual à fração molar desta substância.

A densidade de uma mistura gasosa, em uma determinada condição de temperatura e pressão, expressa como a razão entre a massa da mistura e seu volume, pode ser estimada pela expressão:

$$\rho_m = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (2.21)$$

Como o volume dos gases depende fortemente da temperatura e da pressão, a densidade um gás ou de uma mistura gasosa também apresenta este comportamento. A Equação 2.21 também pode ser utilizada para um único gás.

Exemplo 2.8 – A concentração atual de CO₂ (considerado gás de efeito estufa) na atmosfera é de cerca de 400 ppm. Qual a concentração de CO₂ expressa em µg/m³? Assumir que o ar é uma mistura ideal. P = 1 atm e T = 25 °C. R = 0,08206 L atm/mol K.

Solução

$M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$ (massa molar do CO₂)

Para a mistura: $PV = n_{Total}RT$

Para o CO₂: $P_{CO_2}V = n_{CO_2}RT$, sendo P_{CO_2} = pressão parcial do CO₂

$$y_{CO_2} = n_{CO_2}/n_{Total} = P_{CO_2}/P \quad \text{e} \quad \tilde{C}_{CO_2} = n_{CO_2}/V = y_{CO_2} P/RT$$

$$C_{CO_2} = \tilde{C}_{CO_2} M_{CO_2} = y_{CO_2} P M_{CO_2}/RT$$

$$C_{CO_2} = M_{CO_2} \left(\frac{\text{ppm}}{1 \times 10^6} \right) \frac{P}{R T}$$

$$C_{CO_2} = 44 \left(\frac{400}{1 \times 10^6} \right) \frac{1}{0,08206 \times 298,15} = 7,19 \times 10^{-4} \text{ g/L}$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} \quad \text{e} \quad 1 \text{ g} = 10^6 \text{ µg} \quad \rightarrow \quad C_{CO_2} = 0,719 \text{ µg/m}^3$$

Exemplo 2.9 – Uma mistura gasosa contém (base molar) 93% de metano, 4,5% de etano e o resto de nitrogênio. Na condição de 400 kPa e 27 °C, determine: a) a pressão parcial do nitrogênio; b) o volume de etano em 10 m³ de mistura; c) a massa molar média da mistura; d) a densidade da mistura; e) a composição mássica da mistura. Assumir gases ideais.

Solução

a) fração molar no nitrogênio = 100 - 93 - 4,5 = 2,5% ou 0,025

Da Eq. (2.19):

$$\text{pressão parcial do nitrogênio} = 0,025 \times 400 = 10 \text{ kPa}$$

b) Da Eq. (2.20):

$$\text{volume do etano} = 0,045 \times 10 = 0,45 \text{ m}^3$$

c)

$M_{CH_4} = 16 \text{ g/mol}$ (massa molar do metano)

$M_{C_2H_6} = 30 \text{ g/mol}$ (massa molar do etano)

$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$ (massa molar do nitrogênio)

Da Eq. (2.11):

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^N y_i M_i = 0,93 \times 16 + 0,045 \times 30 + 0,025 \times 28 = 16,9 \text{ g/mol}$$

d) $R = 8,3145 \text{ Pa m}^3/\text{mol K}$

Da Eq. (2.21):

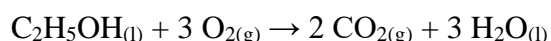
$$\rho_m = \frac{P\bar{M}}{RT} = \frac{400.000 \times 16,9}{8,3145 \times 300} = 2.710 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 2,71 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

e) Base de cálculo = 100 mols da mistura

Componente	Massa molar	Número de mols	Massa (g)	Fração mássica
Metano	16	93,0	$16 \times 93 = 1.488$	$1.488/1.693 = 0,879$
Etano	30	4,5	$30 \times 4,5 = 135$	$135/1.693 = 0,080$
Nitrogênio	28	2,5	$28 \times 2,5 = 70$	$70/1.693 = 0,041$
Total	-	100,0	1.693	1,00

2.8 Equações Químicas e Relações Estequiométricas

Uma equação química é uma representação de uma reação química. Por exemplo, a queima completa do etanol pode ser representada por:



As fórmulas ao lado esquerdo da seta representam as substâncias de partida ou os reagentes, e as fórmulas à direita representam as substâncias resultantes da reação ou os produtos; os números na frente das fórmulas são os **coeficientes estequiométricos** e fornecem os números relativos de átomos, moléculas ou fórmulas unitárias das substâncias envolvidas na reação. Se os coeficientes estão corretos, os números de cada tipo de átomo em ambos os lados da equação devem ser iguais, ou seja, a equação química está **balanceada** (princípio da conservação da massa). Na equação química, ao se descrever a fórmula de um reagente ou produto, é preciso indicar o estado físico em que ele se encontra: gasoso (g), líquido (l) ou sólido (s).

A equação balanceada nada mais é que a relação entre entidades químicas reagentes e produtos, ou seja, é a relação entre as quantidades de matéria das substâncias envolvidas na reação, conhecida como **relação estequiométrica**. São as relações estequiométricas que permitem a passagem da quantidade de matéria de uma substância envolvida na reação para a quantidade de matéria de qualquer outra substância envolvida na mesma reação.

À reação de queima do etanol apresentada acima podem ser atribuídos os seguintes significados:

- 1 dúzia de moléculas de etanol no estado líquido reage com 3 dúzias de moléculas de oxigênio no estado gasoso, formando 2 dúzias de moléculas de dióxido de carbono no estado gasoso e 3 dúzias de moléculas de água no estado líquido;
- 1 milhar de moléculas de etanol no estado líquido reage com 3 milhares de moléculas de oxigênio no estado gasoso, formando 2 milhares de moléculas de dióxido de carbono no estado gasoso e 3 milhares de moléculas de água no estado líquido;
- mol de moléculas de etanol no estado líquido reage com 3 mols de moléculas de oxigênio no estado gasoso, formando 2 mols de moléculas de dióxido de carbono no estado gasoso e 3 mols de moléculas de água no estado líquido.

2.9 Reagente Limitante, Reagente em Excesso e Conversão

É um fato conhecido que as quantidades de produtos formadas, na maioria das reações, são menores do que aquelas previstas pela estequiometria. Isso pode acontecer porque: os reagentes não reagem totalmente; uma fração dos produtos reage reconstituindo os reagentes (equilíbrio químico); há ocorrência de reações paralelas formando produtos diferentes; a temperatura e/ou a pressão do meio racional não são adequadas.

Em reatores industriais você dificilmente encontrará as quantidades estequiométricas exatas dos materiais usados. Geralmente são usados reagentes em excesso, tanto para tornar possível uma reação como para garantir o máximo consumo de um reagente de custo mais elevado. Esse excesso de material pode ser separado e reciclado ao final da reação.

Vamos então definir alguns termos:

Reagente limitante: reagente presente em quantidade menor que a sua proporção estequiométrica em relação a quaisquer outros reagentes. Este reagente é consumido totalmente, se a reação é completada.

Reagente em excesso: reagente presente em excesso ao reagente limitante. A quantidade em excesso baseia-se na quantidade total do reagente limitante como se ele reagisse completamente de acordo com a estequiometria da reação.

Conversão (X_i): é a fração de algum material na alimentação que é convertida em produtos. Assim, a conversão de um reagente é a razão:

$$X_i = \frac{\text{mols reagidos}}{\text{mols alimentados}} \quad (2.22)$$

2.10 Reações Múltiplas, Rendimento e Seletividade

Em geral, nas reações químicas os reagentes são combinados para formar produtos de interesse em uma única reação. Infelizmente, podem ocorrer outras combinações com a formação de algum outro produto indesejável, são as chamadas **reações paralelas**. As reações paralelas resultam em perdas econômicas, pois podem consumir uma quantidade maior de reagentes e uma menor formação dos produtos desejados.

Os termos **rendimento** e **seletividade** são usados para indicar o grau de prevalência de uma reação sobre as outras, e são definidos a seguir:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{mols formados do produto desejado}}{\text{mols teóricos totais que teriam se formado caso não houvesse reações paralelas}} \quad (2.23)$$

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{mols formados do produto desejado}}{\text{mols formados do produto não desejado}} \quad (2.24)$$

2.11 Equilíbrio Químico e Cinética Química

Dado um sistema reacional, com um conjunto de espécies químicas reativas e condições para a reação, qual será a composição final (de equilíbrio) da mistura reacional? Quanto tempo se passará até o sistema atingir esse estado de equilíbrio? A primeira questão está relacionada à termodinâmica do **equilíbrio químico**, e a segunda diz respeito à **cinética química**.

Observamos que algumas reações químicas acontecem rapidamente e outras, mais lentamente. Algumas podem demorar horas, dias ou anos. Outras levam uma fração de segundo para ocorrer. Por exemplo, o processo de digestão dos alimentos leva algumas horas, a queima de um palito de fósforo, alguns segundos, e uma explosão é quase instantânea. Assim, podemos dizer que as reações químicas acontecem com velocidades diferentes.

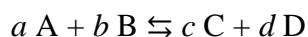
A cinética química é um ramo da química que estuda a velocidade das reações químicas, seus mecanismos e os fatores que alteram esta velocidade. Temperatura, pressão e concentração dos reagentes, são fatores que podem alterar a velocidade das reações.

Para uma reação química homogênea, aquela que ocorre em uma única fase, a velocidade da reação depende da concentração dos reagentes. A forma geral da lei de Guldberg-Waage (lei da ação das massas) é:

$$v = k [A]^n [B]^m$$

em que v é a velocidade da reação, $[A]$ e $[B]$ são as concentrações molares dos reagentes A e B, respectivamente, k é uma constante de velocidade específica para uma dada reação, variando com a temperatura, n e m são expoentes determinados experimentalmente.

Uma vez atingido o equilíbrio químico, em uma situação na qual as concentrações das espécies químicas envolvidas na reação não mais variam, as concentrações finais podem ser estimadas. Para uma reação homogênea:



Podemos relacionar as concentrações das espécies químicas ao final da reação (equilíbrio) pela expressão:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

sendo $[A]$, $[B]$, $[C]$ e $[D]$ as concentrações molares das espécies A, B, C e D, respectivamente, K é uma constante de equilíbrio para uma reação particular, a , b , c , d são os coeficientes estequiométricos da equação química. A lei do equilíbrio químico estabelece que as concentrações

das substâncias que participam da reação devem satisfazer a condição expressa pela constância da expressão da ação das massas.

Resumindo, a termodinâmica (equilíbrio químico) nos mostra até onde podemos ir. A cinética química diz quão rápido podemos chegar lá.

Uma discussão mais aprofundada sobre os temas deste item está além dos objetivos deste livro; no entanto, se você quiser se aprofundar no assunto, consulte as referências indicadas no final deste capítulo.

Exemplo 2.10 – A decomposição do pentacloreto de fósforo a 273 °C é dada pela reação:



No equilíbrio, a mistura gasosa ($\text{PCl}_5 + \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$) tem uma densidade de 2,48 g/L, quando a pressão é de 1 atm. Calcule a constante de equilíbrio para a decomposição, em mols por litro.

Solução

Base de cálculo: 1 litro da mistura gasosa no equilíbrio

Dessa maneira, a massa da mistura no equilíbrio: $m = 2,48 \text{ g}$

Se a mistura gasosa é ideal, o número de mols da mistura:

$$n = PV/RT = 1 \times 1/0,08206 \times 273 = 0,02232 \text{ g-mol}$$

Portanto:

$$n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{Cl}_2} = 0,02232$$

$$\text{Da estequiometria: } n_{\text{PCl}_3} = n_{\text{Cl}_2} \Rightarrow n_{\text{PCl}_5} = 0,02232 - 2 n_{\text{PCl}_3} \quad (1)$$

Massa molar	g/g-mol
PCl_5	208,5
PCl_3	137,5
Cl_2	71,0

$$m_{\text{PCl}_5} + m_{\text{PCl}_3} + m_{\text{Cl}_2} = 2,48$$

$$208,5 n_{\text{PCl}_5} + 137,5 n_{\text{PCl}_3} + 71 n_{\text{Cl}_2} = 2,48 \Rightarrow n_{\text{PCl}_5} + n_{\text{PCl}_3} = 0,01189 \quad (2)$$

$$(1) \text{ em } (2): 0,02232 - 2 n_{\text{PCl}_3} + n_{\text{PCl}_3} = 0,01189 \Rightarrow n_{\text{PCl}_3} = 0,01043 \text{ mol}$$

Portanto: $n_{\text{PCl}_3} = 0,01043 \text{ mol}$ e $n_{\text{PCl}_5} = 0,00146 \text{ mol}$

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,01043 \times 0,01043}{0,00146} = 0,074$$

Referências do Capítulo

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. *Princípios elementares dos processos químicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

FOUST, A. S. *et al.* *Princípios das operações unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

ROCHA-FILHO, R. C.; SILVA, R. R. *Cálculos básicos da química*. São Carlos: EdUSFCar, 2006.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. *Indústrias de processos químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

Capítulo 3 – Conservação da Massa

A natureza nos impõe certas restrições que devem ser consideradas nos projetos e análises dos processos. Por exemplo, se você misturar 20 g de açúcar (sacarose) com 300 g de água, ao final da mistura a massa total esperada será de 320 g. Um valor diferente deste será uma grande surpresa. Da mesma maneira, em uma reação química, a massa total dos produtos será igual à massa total dos reagentes. A base para tais afirmações é a lei (ou princípio) da conservação da massa.

Atribui-se ao químico e pesquisador francês Antoine Laurent Lavoisier¹⁵ (1743 – 1794) o estabelecimento do princípio da conservação da massa de um sistema fechado. Este princípio é muito conhecido pelo enunciado: “Na natureza, nada se perde, nada se cria, tudo se transforma.” No entanto, ele é mais bem expresso por: “Em uma reação química feita em recipiente fechado, a soma das massas dos reagentes é igual à soma das massas dos produtos.”

A partir do princípio da conservação da massa veremos o conceito do **balanço de massa** (ou material) de um processo. O balanço de massa é o ponto de partida para a compreensão dos processos.

3.1 Balanços Materiais

Antes de iniciarmos a apresentação dos balanços materiais (ou de energia, conforme veremos no Capítulo 5), precisamos especificar o “objeto” para o qual se dirige nossa atenção de estudo e delimitar as suas fronteiras (contornos). Faremos os balanços de massa (e de energia) com a intenção de compreender os processos e, para tanto, delimitaremos a região de estudo, ou seja, os balanços podem englobar todo o processo ou somente uma parte dele, dependendo do nosso interesse.

Como vimos, representaremos os processos de maneira simplificada por “desenhos” (diagramas de blocos ou fluxogramas), para evitar detalhes desnecessários que possam confundir as análises. Assim, destacaremos em cada fluxograma, aquela parte (ou o todo) que nos interessa.

Assim, neste contexto, vamos especificar o **volume de controle**, que é qualquer porção arbitrária ou o todo de um processo escolhido para análise. Tudo que é externo ao volume de controle é chamado de **vizinhança** e está separado pela **superfície de controle** ou fronteira. A

¹⁵ Lavoisier não foi o primeiro a estabelecer a lei da conservação da massa nas reações químicas, mas reconheceu a importância dessa lei e a utilizou como base de toda a pesquisa e teoria química; após Lavoisier todos a aceitam como uma verdade básica. Lavoisier foi guilhotinado em 8 de maio de 1794.

superfície de controle pode ser fixa ou móvel, real ou imaginária. Ela é permeável ao intercâmbio de massa (e de energia) entre o interior do volume de controle e sua vizinhança.

Podemos encontrar em textos termodinâmicos a designação de sistema aberto, quando se faz referência ao volume de controle. De sistema fechado, quando não há troca de matéria através das fronteiras (pode haver troca de energia), e de sistema isolado, quando não há trocas de energia e matéria.

Um balanço material nada mais é do que uma contabilidade de massa, comparável a um balanço contábil. Muito parecido com o controle mensal que você faz da sua conta bancária, examinando as entradas e saídas de dinheiro, as operações internas de débitos de tarifas e as remunerações do saldo médio no período. Tudo isso para que, no final do mês, você saiba o saldo final da conta.

Vamos escrever uma equação geral que demonstra a contabilidade de uma quantidade conservada (massa total, massa de uma espécie particular ou energia) para um dado volume de controle em um processo, a Equação Geral de Balanço:

$$\begin{array}{cccccc} \text{Acúmulo} & = & \text{Entrada} & + & \text{Geração} & - & \text{Saída} & - & \text{Consumo} \\ \text{(dentro do} & & \text{(através da} & & \text{(dentro do} & & \text{(através da} & & \text{(dentro do} \\ \text{VC}^{16}) & & \text{SC}^{17}) & & \text{VC)} & & \text{SC)} & & \text{VC)} \end{array}$$

O termo **acúmulo** refere-se a uma variação em massa ou mols (positivo ou negativo) no interior do sistema em relação ao tempo, enquanto que a **transferência pela fronteira do sistema** diz respeito às entradas e saídas do sistema. Os termos **geração** e **consumo** referem-se à presença de reação química no interior do sistema e serão melhores analisados na sessão 3.6. Podemos escrever dois tipos de balanços:

Balanço diferencial: indica o que está acontecendo em um sistema, em um instante determinado do tempo. Cada termo da equação é uma taxa (grandeza/tempo). O balanço diferencial nos dá a ideia de variação temporal instantânea das quantidades balanceadas.

Balanço integral: descreve o que acontece entre dois instantes de tempo. Tomamos como base um período de tempo, como uma hora ou um minuto, e integramos um balanço diferencial em relação ao tempo.

Neste capítulo, trataremos sempre de processos contínuos em regime permanente ou em estado estacionário e processos em batelada entre os estados inicial e final.

Para facilitar os cálculos de balanços de massa podemos usar as seguintes regras:

- Se a quantidade balanceada é a massa total, podemos adotar geração e consumo nulos.

¹⁶ VC = Volume de Controle.

¹⁷ SC = Superfície de Controle.

- Se a quantidade balanceada é uma espécie não-reativa (inerte), podemos adotar geração e consumo nulos.
- Se um sistema está em estado estacionário, podemos adotar acúmulo nulo.

Exemplo 3.1 – Equação Geral de Balanço

A cada ano, 15.000 pessoas se mudam para uma cidade, 10.000 pessoas abandonam a cidade, 3.000 nascem e 2.000 morrem. Escreva um balanço da população desta cidade.

Solução:

$$\begin{aligned} \text{Acúmulo} &= \text{Entrada} + \text{Geração} - \text{Saída} - \text{Consumo} \\ \text{Acúmulo} &= 15.000 + 3.000 - 10.000 - 2.000 \end{aligned}$$

$$\text{Acúmulo} = 6.000 \text{ pessoas/ano}$$

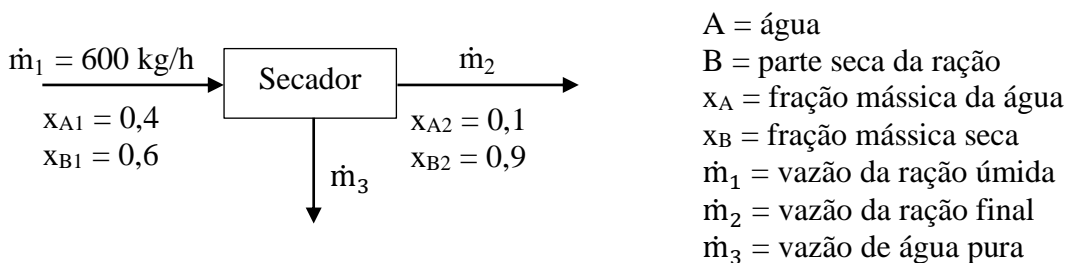
A cada ano a população da cidade cresce em 6.000 habitantes.

Exemplo 3.2 – Processo Contínuo sem Reação Química

Uma ração para cães contendo 40% de água é fabricada numa taxa de 600 kg/h. Você necessita secar o produto de modo que ele contenha apenas 10% de umidade no produto final. Qual a taxa de água evaporada?

Solução:

Este é um processo em estado estacionário sem reação química, portanto os termos de acúmulo, geração e consumo na equação geral de balanço se anulam. O fluxograma do processo:



Equação geral: **Entrada = Saída**

Podemos fazer um balanço global de massa não “enxergando” os componentes individualmente e um balanço para cada componente:

Balanço global: $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 \Rightarrow \dot{m}_2 + \dot{m}_3 = 600$

Balanço para água: $x_{A1}\dot{m}_1 = x_{A2}\dot{m}_2 + \dot{m}_3 \Rightarrow 0,1\dot{m}_2 + \dot{m}_3 = 240$

Balanço para ração seca:

$$x_{B1}\dot{m}_1 = x_{B2}\dot{m}_2 \Rightarrow 0,9\dot{m}_2 = 360 \Rightarrow \dot{m}_2 = 400 \text{ kg/h}$$

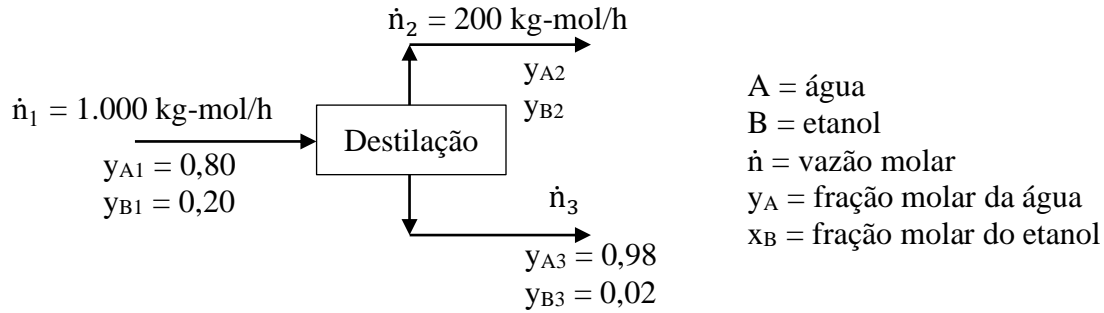
$$\dot{m}_3 = 200 \text{ kg/h (taxa de água evaporada)}$$

Exemplo 3.3 – Processo Contínuo sem Reação Química – Balanço de Mols

Uma solução aquosa contendo 20% molar de etanol alimenta uma coluna de destilação com uma vazão de 1.000 kg-mol/h. A corrente de topo da coluna tem vazão de 200 kg-mol/h e contém água e etanol, e a corrente de fundo contém 98% de água. Qual a composição da corrente de topo?

Solução:

Este é um processo no estado estacionário sem reação química, portanto os termos de acúmulo, geração e consumo na equação geral de balanço se anulam. O fluxograma do processo:



Equação geral: **Entrada = Saída**

Como **não há reação química**, podemos fazer um balanço de quantidade de matéria (mols):

Balanço global: $\dot{n}_1 = \dot{n}_2 + \dot{n}_3 \Rightarrow 1000 = 200 + \dot{n}_3 \Rightarrow \dot{n}_3 = 800 \text{ kg-mol/h}$

Balanço para água: $y_{A1} \dot{n}_1 = y_{A2} \dot{n}_2 + y_{A3} \dot{n}_3 \Rightarrow 800 = y_{A2} 200 + 0,98 \dot{n}_3$

Balanço para etanol: $y_{B1} \dot{n}_1 = y_{B2} \dot{n}_2 + y_{B3} \dot{n}_3 \Rightarrow 200 = y_{B2} 200 + 0,02 \dot{n}_3$

$y_{A2} = 0,08 \quad \text{e} \quad y_{B2} = 0,92$

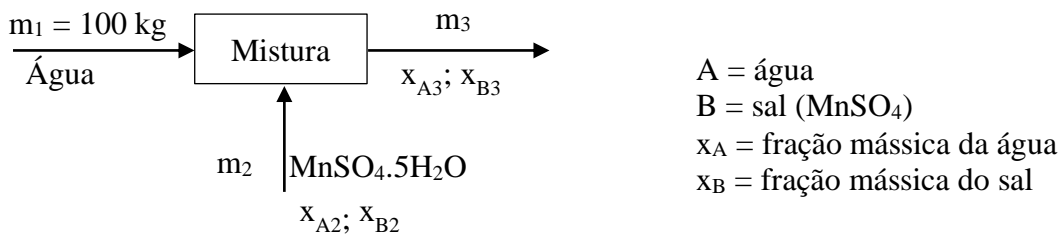
Atenção: o balanço de quantidade de matéria (mol) só pode ser realizado se não houver a presença de reações químicas!

Exemplo 3.4 – Processo Batelada sem Reação Química

A solubilidade do sulfato de manganês (MnSO_4) a 20 °C é de 62,9 g/100 g de H_2O . Quanto $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ deve ser adicionado a 100 kg de água para obtermos uma solução saturada a 20 °C?

Solução:

Embora este seja um processo em batelada sem reação química, podemos elaborar um fluxograma do processo para facilitar o entendimento:



Equação geral: **Entrada = Saída**

Podemos fazer um balanço global de massa e um balanço para cada componente:

Balanço global: $m_1 + m_2 = m_3 \Rightarrow 100 + m_2 = m_3$

Balanço para água: $m_1 + x_{A2}m_2 = x_{A3}m_3 \Rightarrow 100 + x_{A2}m_2 = x_{A3}m_3$

Balanço para sal: $x_{B2}m_2 = x_{B3}m_3$

O sal hidratado contém água na seguinte proporção mássica:

1 mol	1 mol	5 mols
MnSO ₄ .5H ₂ O	MnSO ₄	H ₂ O
241 g	1 × 151 = 151 g	5 × 18 = 90 g
	$x_{B2} = 151/241 = 0,627$	$x_{A2} = 90/241 = 0,373$

A solução saturada contém a seguinte proporção mássica:

Solubilidade:	Solução:
62,9 g de sal/100 g de água	$x_{B3} = 62,9/(62,9 + 100) = 0,386$ $x_{A3} = 0,614$

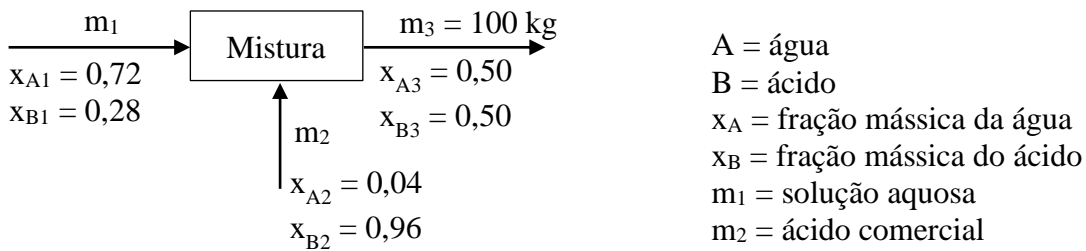
Assim, teremos: $m_2 = 160,3 \text{ kg}$ e $m_3 = 260,3 \text{ kg}$

Exemplo 3.5 - Processo Batelada sem Reação Química

Deseja-se preparar uma solução aquosa com 50% em massa de ácido sulfúrico a partir de uma solução aquosa contendo 28% de H₂SO₄ e do ácido comercial 96% de H₂SO₄. Quantos quilogramas de ácido comercial devem ser utilizados para cada 100 kg da solução final?

Solução:

O fluxograma do processo para facilitar o entendimento:



Equação geral: **Entrada = Saída**

Podemos realizar um balanço global de massa e um balanço para cada componente:

Balanço global: $m_1 + m_2 = m_3 \Rightarrow m_1 + m_2 = 100$

Balanço para água:

$x_{A1}m_1 + x_{A2}m_2 = x_{A3}m_3 \Rightarrow 0,72m_1 + 0,04m_2 = 0,50m_3 = 50$

Balanço para ácido:

$x_{B1}m_1 + x_{B2}m_2 = x_{B3}m_3 \Rightarrow 0,28m_1 + 0,96m_2 = 0,50m_3 = 50$

$$m_1 = 67,65 \text{ kg} \quad \text{e} \quad m_2 = 32,35 \text{ kg}$$

Observe que, embora tenhamos 3 equações de balanço, há apenas 2 incógnitas.

3.2 Escalonamento do Processo e Base de Cálculo

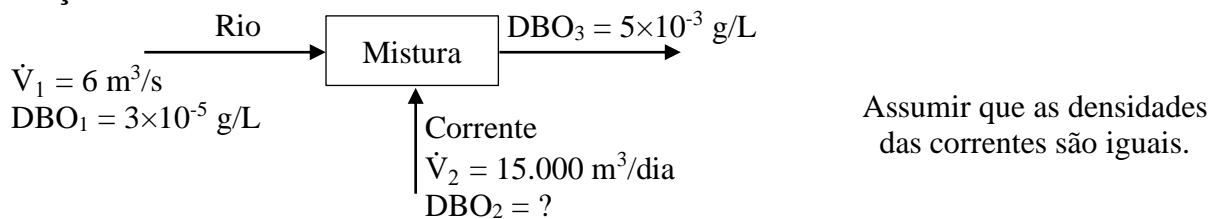
Para um processo **balanceado**, ou seja, aquele em que todos os balanços de massa são satisfeitos, pode ser necessária a alteração das vazões das correntes para adequação do processo. As vazões mássicas de todas as correntes de processo podem ser multiplicadas por um fator comum e o processo continuará balanceado, deixando as composições das correntes inalteradas. Esse procedimento é chamado de **escalonamento** do processo – **ampliação de escala**, se as quantidades finais das correntes são maiores que as originais, e **redução de escala**, se são menores.

Outro conceito importante para facilitar a resolução dos balanços de massa e de energia é a **base de cálculo**: a referência escolhida para a solução de um determinado problema. A base de cálculo pode ser um período de tempo, uma vazão mássica, uma vazão volumétrica, ou alguma outra quantidade conveniente. Em muitos casos, a base é predeterminada (como nos exemplos apresentados anteriormente), mas em alguns casos ela deve ser adequadamente escolhida.

Exemplo 3.6 – Tempo como Base de Cálculo

O efluente líquido de um processo é descartado em um rio. O rio tem uma vazão de $6 \text{ m}^3/\text{s}$ e uma DBO de $3 \times 10^{-5} \text{ g/L}$. Medidas de DBO após o ponto de descarga (mistura) indicaram uma DBO de $5 \times 10^{-3} \text{ g/L}$. Se corrente de descarga do processo tem uma vazão de $15.000 \text{ m}^3/\text{dia}$, qual a DBO desta corrente? (*Nota: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é a quantidade de oxigênio consumida por microrganismos presentes em determinada amostra de um efluente. É um importante parâmetro utilizado para medir o nível de poluição das águas.*)

Solução



Base de cálculo = 1 hora de operação.

$$\dot{V}_1 = 6 \times 3.600 = 21.600 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\dot{V}_2 = 15.000/24 = 625 \text{ m}^3/\text{h}$$

Balanço para DBO:

$$21.600 \times 3 \times 10^{-5} + 625 \times \text{DBO}_2 = (21.600 + 625) \times 5 \times 10^{-3}$$

$$\text{DBO}_2 = 0,1768 \text{ g/L}$$

Exemplo 3.7– Adotar uma Base de Cálculo

A composição molar de uma mistura gasosa é dada por: 20% de H₂, 40% de CH₄, 20% de CO e 20% de CO₂. Qual a composição mássica da mistura?

Solução:

Como a composição é independente da quantidade total da mistura, vamos adotar uma base de cálculo conveniente para facilitar os cálculos:

$$\text{Base de cálculo} = 100 \text{ mols da mistura}$$

A base de cálculo foi escolhida em função das informações fornecidas sobre a composição molar da mistura gasosa.

Componente	y_i	n_i (mols)	M_i (g/mol)	m_i (g)	x_i (%)
H ₂	0,2	20	2	$20 \times 2 = 40$	$40/2.120 = 1,9$
CH ₄	0,4	40	16	$40 \times 16 = 640$	$640/2.120 = 30,2$
CO	0,2	20	28	$20 \times 28 = 560$	$560/2.120 = 26,4$
CO ₂	0,2	20	44	$20 \times 44 = 880$	$880/2.120 = 41,5$
Total =	1,0	100		2.120	100,0

É muito importante que a base de cálculo adotada seja indicada no início do problema, de modo que se tenha sempre em mente a real natureza dos cálculos, e qualquer um que acompanhe o seu desenvolvimento seja capaz de entender sob que base os cálculos foram feitos.

3.3 Graus de Liberdade

A análise dos graus de liberdade permite reconhecer se um dado problema pode ou não ser resolvido com as informações conhecidas. A partir do fluxograma do processo, contam-se as incógnitas no diagrama (n_i) e estabelecem-se as equações independentes (n_e). O número de graus de liberdade (n_g) do processo será: $n_g = n_i - n_e$.

- Se $n_g = 0$, o problema pode ser resolvido;
- Se $n_g > 0$, existem mais incógnitas do que equações independentes (faltam informações);
- Se $n_g < 0$, existem mais equações que variáveis (o problema pode ser resolvido).

3.4 Balanços em Processos com Múltiplas Unidades

Os processos industriais raramente envolvem apenas uma única unidade. Com frequência aparecem vários reatores, misturadores, condensadores, destiladores, etc. O procedimento para resolver os balanços de massa em processos de múltiplas unidades é, via de regra, o mesmo que

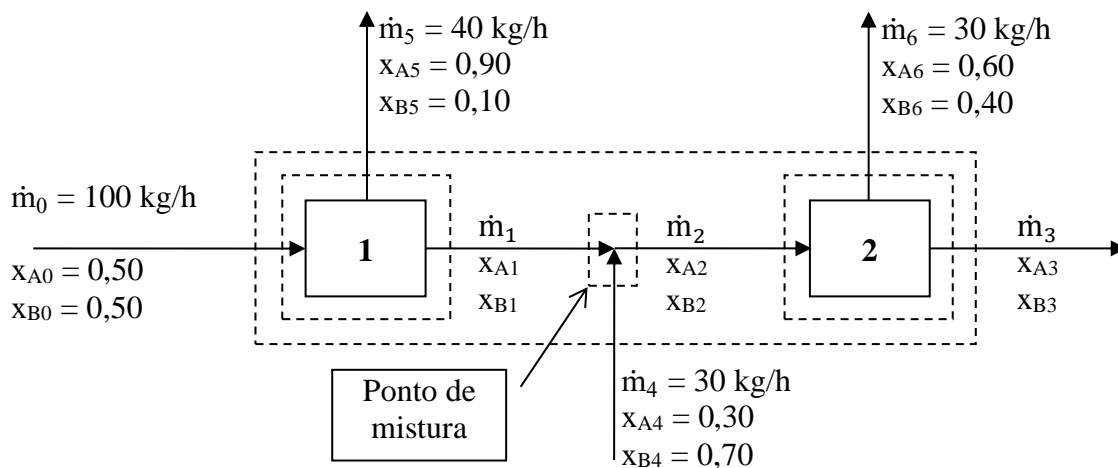
foi visto anteriormente. Deve-se isolar e escrever os balanços para os vários sistemas do processo, de modo a obter equações suficientes para o número de incógnitas.

Em termos gerais, um “sistema” é qualquer parte de um processo que pode ser incluído dentro de uma caixa hipotética (fronteira ou limite). Pode ser o processo completo, uma combinação de algumas unidades, uma única unidade, um ponto de mistura ou separação de correntes. As entradas e saídas de um sistema são as correntes de processo que cortam as fronteiras do sistema.

Exemplo 3.8 – Calcular as vazões mássicas e as composições das correntes 1, 2 e 3 do fluxograma da figura abaixo. Considere um processo contínuo no estado estacionário, sem reação química. Cada corrente contém dois componentes, A e B, em diferentes proporções.

Solução:

Neste exemplo delimitamos cada unidade individual (1 e 2) por uma linha pontilhada, e uma terceira fronteira inclui o ponto de mistura de correntes. Estes são os sistemas do processo. Uma linha pontilhada mais externa engloba todo o processo. Esta é a visão global do processo. Podemos escrever equações de balanços, tantas quanto necessário, “olhando” para cada sistema ou para o processo global.



Vamos indicar as incógnitas: $\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3, x_{A1}, x_{B1}, x_{A2}, x_{B2}, x_{A3}, x_{B3} = 9$ incógnitas.

$$\text{Mas sabemos que: } \sum_1^N x_i = 1$$

A informação anterior não está explícita no enunciado do problema, mas já a conhecemos. São **informações adicionais** que auxiliarão na resolução do problema. Poderíamos ter indicado no fluxograma as composições:

$$x_{B1} = 1 - x_{A1}; \quad x_{B2} = 1 - x_{A2}; \quad x_{B3} = 1 - x_{A3}$$

Assim: $\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3, x_{A1}, x_{A2}, x_{A3} = 6$ incógnitas. Precisamos de 6 equações independentes.

Processo em estado estacionário, sem reação química: *entrada = saída*.

Visão global: $\dot{m}_0 + \dot{m}_4 = \dot{m}_3 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6$ (1)

Para componente A: $\dot{m}_0 x_{A0} + \dot{m}_4 x_{A4} = \dot{m}_3 x_{A3} + \dot{m}_5 x_{A5} + \dot{m}_6 x_{A6}$ (2)

Unidade 1: $\dot{m}_0 = \dot{m}_1 + \dot{m}_5$ (3)

Para componente A: $\dot{m}_0 x_{A0} = \dot{m}_1 x_{A1} + \dot{m}_5 x_{A5}$ (4)

Ponto de Mistura: $\dot{m}_1 + \dot{m}_4 = \dot{m}_2$ (5)

Para componente A: $\dot{m}_1 x_{A1} + \dot{m}_4 x_{A4} = \dot{m}_2 x_{A2}$ (6)

De (1): $100 + 30 = \dot{m}_3 + 40 + 30 \Rightarrow \dot{m}_3 = 60 \text{ kg/h}$

De (2): $50 + 9 = 60 \times x_{A3} + 36 + 18 \Rightarrow x_{A3} = 0,083 \Rightarrow x_{B3} = 0,917$

De (3): $100 = \dot{m}_1 + 40 \Rightarrow \dot{m}_1 = 60 \text{ kg/h}$

De (4): $50 = 60 \times x_{A1} + 36 \Rightarrow x_{A1} = 0,233 \Rightarrow x_{B1} = 0,767$

De (5): $60 + 30 = \dot{m}_2 \Rightarrow \dot{m}_2 = 90 \text{ kg/h}$

De (6): $14 + 9 = 90 \times x_{A2} \Rightarrow x_{A2} = 0,255 \Rightarrow x_{B2} = 0,745$

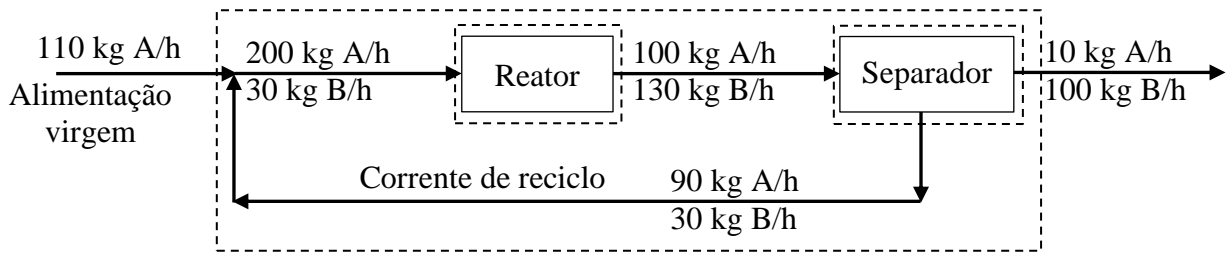
Quando há mais de duas unidades ou sistemas no processo, podemos escrever os balanços para os sistemas individuais ou para suas combinações. Encontrar as combinações adequadas contribui para a simplificação dos cálculos.

3.5 Reciclo, Desvio e Purga

Em muitas situações são necessárias alterações na sequência e no destino das correntes de um processo, seja para modificar um produto final, recuperar um reagente que não reagiu, eliminar um subproduto indesejável, ou reprocessar parte de uma corrente.

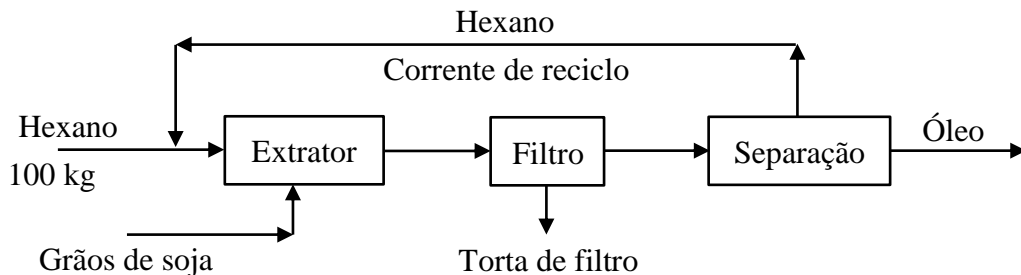
Em processos reativos, por exemplo, dificilmente uma reação química se completa em um reator. Nem todo reagente é consumido, nem todo produto desejado é formado. Assim, na corrente de saída do reator teremos, além dos produtos formados, os reagentes não consumidos. Isso significa recursos desperdiçados. Suponha, no entanto, que seja possível separar os produtos dos reagentes não consumidos na corrente de saída do reator, obtendo-se um produto relativamente mais puro, distinto dos reagentes que podem voltar para o reator, numa ação de **reciclagem**. Obviamente, deve-se pagar pelos equipamentos de separação e de reciclo, mas este custo pode ser compensado pela venda de produtos mais puros e pela compra de menos reagentes.

Vamos analisar o fluxograma abaixo de um processo químico envolvendo reação, separação e reciclo. Notem a distinção entre a alimentação virgem do processo e a alimentação do reator, que é a soma da alimentação virgem e da corrente de reciclo. Poderíamos escrever os balanços no processo global, no reator, no separador e no ponto de mistura.



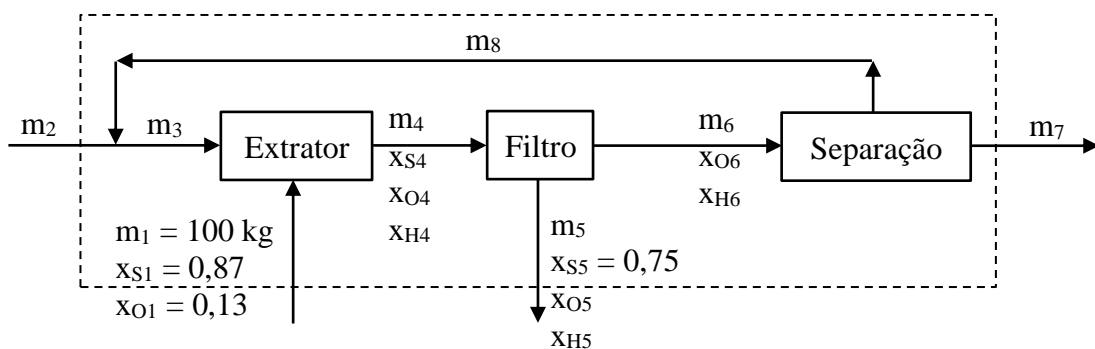
Observe que, embora tenhamos uma corrente circulando dentro do processo, não há acúmulo de massa, pois 110 kg/h de material alimentam o sistema, e a mesma quantidade deixa o processo. No interior do processo há uma taxa de reciclo de 120 kg/h, mas isso não afeta o balanço global de massa do processo.

Exemplo 3.9 - Na produção de óleo de soja, grãos de soja contendo 13,0% em massa de óleo e 87,0% de sólidos são moídos e enviados para um tanque agitado (o extrator), junto com uma corrente reciclada de hexano. A razão de alimentação é de 3 kg de hexano/kg de grãos moídos. O efluente do extrator é filtrado. A torta do filtro contém 75,0% em massa de sólidos e 25,0% de óleo e hexano, na mesma razão com que saem do extrator. O líquido filtrado vai para um processo de separação (destilação) do óleo e do hexano. O hexano líquido é reciclado para o extrator. Para 100 kg de grãos, calcule as demais correntes.



Solução:

Base de cálculo = 100 kg de grãos moídos



S = sólidos; O = óleo; H = hexano

A razão de alimentação do extrator é de 3 kg de hexano/kg de grãos, assim:
 $m_3 = 300 \text{ kg}$.

Processo total (linha tracejada)

Para sólidos: $0,87 \times m_1 = x_{S5} \times m_5 \Rightarrow 87 = 0,75 \times m_5 \Rightarrow m_5 = 116 \text{ kg}$

Para óleo: $0,13 \times m_1 = x_{O5} \times m_5 + m_7$
 $m_7 = 13 - x_{O5} \times 116$ (1)

Para hexano: $m_2 = x_{H5} \times m_5$
 $m_2 = x_{H5} \times 116$ (2)

Extrator

Global: $m_1 + m_3 = m_4 \Rightarrow m_4 = 400 \text{ kg}$
 Para sólidos: $0,87 \times m_1 = x_{S4} \times m_4 \Rightarrow x_{S4} = 21,75\%$
 Para óleo: $0,13 \times m_1 = x_{O4} \times m_4 \Rightarrow x_{O4} = 3,25\%$
 Para hexano: $m_3 = x_{H4} \times m_4 \Rightarrow x_{H4} = 75,0\%$

Filtro

Global: $m_4 = m_5 + m_6 \Rightarrow 400 = 116 + m_6 \Rightarrow m_6 = 284 \text{ kg}$
 Para óleo: $x_{O4} \times m_4 = x_{O5} \times m_5 + x_{O6} \times m_6$
 $0,0325 \times 400 = x_{O5} \times 116 + x_{O6} \times 284$
 $x_{O5} \times 116 + x_{O6} \times 284 = 13$ (3)

Para hexano: $x_{H4} \times m_4 = x_{H5} \times m_5 + x_{H6} \times m_6$
 $0,75 \times 400 = x_{H5} \times 116 + x_{H6} \times 284$
 $x_{H5} \times 116 + x_{H6} \times 284 = 300$ (4)

Segundo o texto, a razão entre as frações mássicas do hexano e do óleo da corrente 5 é a mesma da corrente 4:

$$\frac{x_{H4}}{x_{O4}} = \frac{x_{H5}}{x_{O5}} \Rightarrow \frac{0,75}{0,0325} = \frac{x_{H5}}{x_{O5}} \Rightarrow x_{H5} = 23,1 \times x_{O5}$$

Sabemos que:

Para uma mistura de N componentes:	$\sum_1^N x_i = 1$
------------------------------------	--------------------

Portanto: $x_{S5} + x_{O5} + x_{H5} = 1 \Rightarrow 0,75 + x_{O5} + 23,1 \times x_{O5} = 1 \Rightarrow x_{O5} = 1,0\%$
 $x_{H5} = 24,0\%$

De (1): $m_7 = 13 - 0,01 \times 116 \Rightarrow m_7 = 11,8 \text{ kg}$
 De (2): $m_2 = 0,24 \times 116 \Rightarrow m_2 = 27,8 \text{ kg}$
 De (3): $0,01 \times 116 + x_{O6} \times 284 = 13 \Rightarrow x_{O6} = 4,2\%$
 De (4): $0,24 \times 116 + x_{H6} \times 284 = 300 \Rightarrow x_{H6} = 95,8\%$

Separador

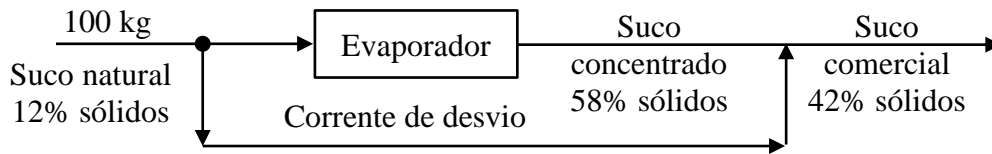
Global: $m_6 = m_7 + m_8 \Rightarrow 284 - 11,8 = m_8 \Rightarrow m_8 = 272,2 \text{ kg}$

Resumo:	m ₁ = 100 kg	m ₃ = 300 kg	m ₅ = 116 kg	m ₇ = 11,8 kg
	m ₂ = 27,8 kg	m ₄ = 400 kg	m ₆ = 284 kg	m ₈ = 272,2 kg

Uma corrente de **desvio** (*by-pass*), como o próprio nome indica, contorna uma ou mais etapas do processo, indo diretamente para outro estágio à frente no processo. Uma **purga** é uma

corrente descartada com o objetivo de remover um acúmulo de materiais inertes ou indesejados que, caso contrário, se acumulariam na corrente de **reciclo**. Os cálculos das correntes de desvio e de purga não introduzem princípios ou técnicas novas, além daquelas já apresentadas.

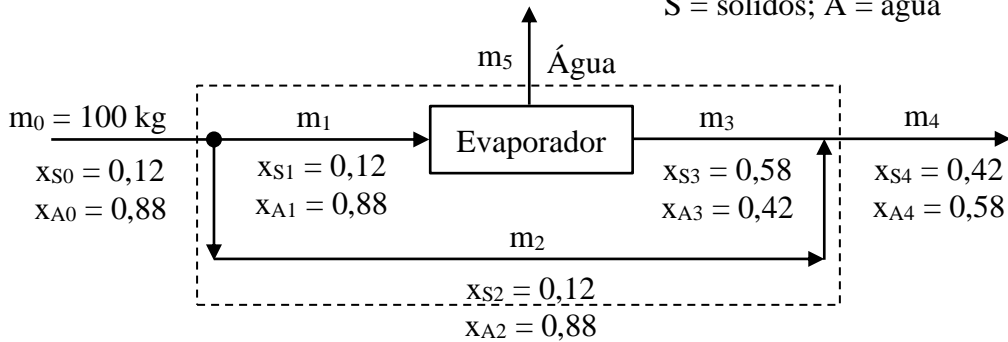
Exemplo 3.10 – O suco de laranja natural contém 12,0% em massa de sólidos, enquanto o suco de laranja concentrado comercial contém 42,0% em massa de sólidos. Utiliza-se um evaporador de múltiplos estágios para a remoção da água do suco natural. O suco que sai do evaporador contém 58,0% de sólidos e é misturado com o suco natural desviado para atingir o sabor e a concentração de sólidos desejada. Calcule a quantidade de suco concentrado produzida para cada 100 kg de suco natural que alimentam o processo, e a fração da alimentação que é desviada do processo.



Solução:

Base de cálculo = 100 kg de suco natural alimentado

S = sólidos; A = água



Processo total (linha tracejada)

$$\text{Global: } m_0 = m_4 + m_5 \Rightarrow m_4 + m_5 = 100 \quad (1)$$

$$\text{Para sólidos: } 0,12 \times 100 = 0,42 \times m_4 \Rightarrow m_4 = 28,6 \text{ kg}$$

$$\text{De (1): } m_5 = 71,4 \text{ kg}$$

Ponto de mistura

$$\text{Global: } m_2 + m_3 = m_4 \Rightarrow m_2 + m_3 = 28,6 \text{ kg} \quad (2)$$

$$\text{Para sólidos: } 0,12 \times m_2 + 0,58 \times m_3 = 0,42 \times m_4$$

$$m_2 + 4,83 \times m_3 = 100,1 \quad (3)$$

$$(2) \text{ em } (3): 28,6 - m_3 + 4,83 \times m_3 = 100,1 \Rightarrow m_3 = 18,7 \text{ kg}$$

$$m_2 = 9,9 \text{ kg}$$

Ponto de divisão

$$\text{Global: } m_0 = m_1 + m_2 \Rightarrow 100 = m_1 + 9,9 \Rightarrow m_1 = 90,1 \text{ kg}$$

$$\text{Resumo: } m_0 = 100 \text{ kg} \quad m_2 = 9,9 \text{ kg} \quad m_4 = 28,6 \text{ kg}$$

$$m_1 = 90,1 \text{ kg} \quad m_3 = 18,7 \text{ kg} \quad m_5 = 71,4 \text{ kg}$$

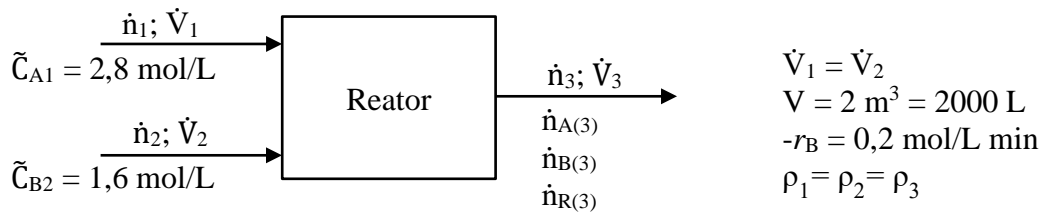
3.6 Balanços em Processos Reativos

A ocorrência de uma reação química dentro de um processo traz algumas particularidades para os procedimentos de cálculo de balanço de massa. A equação estequiométrica da reação química impõe restrições sobre as quantidades relativas dos reagentes e produtos nas correntes de entrada e saída.

Para um processo reativo podemos escrever vários balanços, incluindo balanço de massa total, balanço das espécies químicas (moléculas), e o balanço para espécies atômicas. Nos balanços moleculares para cada uma das espécies participantes da reação, devemos incluir um termo de geração ou um termo de consumo.

Os balanços das espécies atômicas podem ser escritos sempre na forma simplificada: *entrada = saída*, já que os átomos em uma reação química não podem ser destruídos (consumo = 0), ou criados (geração = 0). **Uma reação química apenas "rearranja" os átomos.** Em geral, sistemas reativos podem ser analisados usando-se: (a) balanços das espécies moleculares; (b) balanços das espécies atômicas. Todos os métodos conduzem ao mesmo resultado, mas um deles pode ser mais conveniente para um determinado cálculo específico.

Exemplo 3.11 - A reação em fase líquida: $A + 2B \rightarrow R$, ocorre em um reator agitado com volume de 2 m^3 . Duas correntes de alimentação, com vazões volumétricas iguais, uma contendo $2,8 \text{ mol A/L}$ e a outra contendo $1,6 \text{ mol B/L}$, alimentam o reator. Para uma conversão de 75% do reagente limitante, qual a vazão das correntes? Qual a concentração de A, B e R na corrente de saída? A taxa de consumo de B ($-r_B$) é de $0,2 \text{ mol/L min}$. Assuma densidades constantes e iguais.



Solução

Balanço global: $\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \Rightarrow \rho_1 \dot{V}_1 + \rho_2 \dot{V}_2 = \rho_3 \dot{V}_3 \Rightarrow 2\dot{V}_2 = \dot{V}_3$

Balanço para B: *saída = entrada - consumo* $\Rightarrow \tilde{C}_{B3} \times \dot{V}_3 = \tilde{C}_{B2} \times \dot{V}_2 - r_B \times V$
 $\tilde{C}_{B3} \times 2\dot{V}_2 = 1,6 \times \dot{V}_2 - 0,2 \times 2000 \Rightarrow \dot{V}_2(\tilde{C}_{B3} - 0,8) = -200$ [1]

A concentração dos componentes nas correntes de alimentação:

$$\tilde{C}_{A1} = 2,8 \text{ mol/L} \quad \text{e} \quad \tilde{C}_{B2} = 1,6 \text{ mol/L}$$

Da estequiometria da reação, temos que 1 mol de A reage com 2 mols de B, assim, a partir das concentrações dos reagentes, vemos que o reagente limitante é o B. Para uma conversão de 75% de B, temos:

$$X_B = \frac{\text{mols reagidos}}{\text{mols alimentados}} = \frac{\text{mols consumidos}}{\dot{V}_2 \times \tilde{C}_{B2}}$$

$$\text{mols consumidos de B} = 0,75 \times \dot{V}_2 \times \tilde{C}_{B2} = 1,2 \times \dot{V}_2$$

$$\text{mols consumidos de A} = 0,6 \times \dot{V}_2$$

Portanto:

$$\dot{n}_{A(3)} = \dot{V}_1 \times \tilde{C}_{A1} - 0,6 \times \dot{V}_2 = 2,2 \times \dot{V}_2$$

$$\tilde{C}_{A3} = \dot{n}_{A(3)} / \dot{V}_3 \Rightarrow \tilde{C}_{A3} = (1/2) \dot{n}_{A(3)} / \dot{V}_2 \Rightarrow \tilde{C}_{A3} = 1,1 \text{ mol/L}$$

$$\dot{n}_{B(3)} = \dot{V}_2 \times \tilde{C}_{B2} - 1,2 \times \dot{V}_2 = 0,4 \times \dot{V}_2 \Rightarrow \tilde{C}_{B3} = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$\dot{n}_{R(3)} = \text{mols formados de R} = 0,6 \times \dot{V}_2 \Rightarrow \tilde{C}_{R3} = 0,3 \text{ mol/L}$$

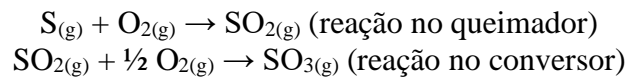
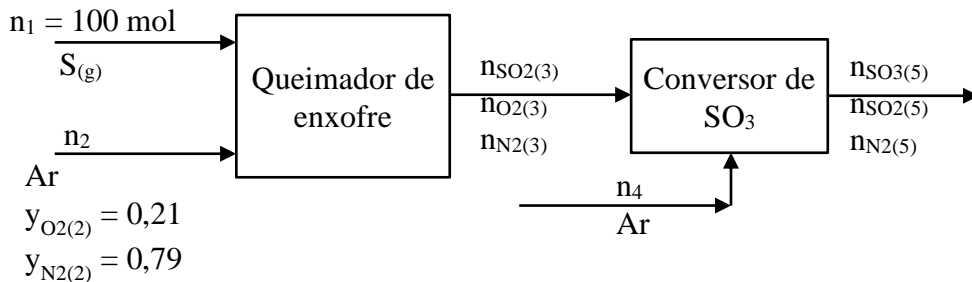
$$\text{De [1]: } \dot{V}_2(0,2 - 0,8) = -200 \Rightarrow \dot{V}_2 = 333 \text{ L/min}$$

$$\dot{V}_1 = 333 \text{ L/min} \quad \text{e} \quad \dot{V}_3 = 666 \text{ L/min}$$

Exemplo 3.12 - A produção do ácido sulfúrico pelo processo de contato inicia-se com a queima do enxofre para a produção de SO₂, seguida da conversão do SO₂ em SO₃ e, posteriormente, em ácido sulfúrico. A queima completa do enxofre é feita com 30% de excesso de oxigênio. Estima-se que 99% do SO₂ são convertidos a SO₃. Qual a quantidade de O₂ adicional necessária no conversor de SO₃? Qual a composição do gás na saída do conversor?

Solução:

Base de cálculo = 100 mol de S_(g) alimentado



No queimador:

A partir da equação da reação, o oxigênio em excesso é calculado assumindo-se que a reação se completa até as proporções estequiométricas, portanto:

$$\begin{aligned} S_{(g)} \text{ consumido} &= 100 \text{ mol;} \\ O_{2(g)} \text{ consumido} &= 100 \text{ mol;} \\ SO_{2(g)} \text{ formado} &= 100 \text{ mol.} \end{aligned}$$

$$\text{Oxigênio em excesso} = \frac{\text{Oxigênio alimentado} - \text{Oxigênio consumido}}{\text{Oxigênio consumido}}$$

$$0,3 = \frac{n_{O_2(2)} - 100}{100} \rightarrow n_{O_2(2)} = 130 \text{ mol}$$

Para o cálculo do nitrogênio alimentado usaremos a composição molar do ar:

$$n_{N_2(2)} = (0,79/0,21) \times 130 = 489 \text{ mol}$$

Composição da corrente 3:

$$n_{SO_2(3)} = 100 \text{ mol}; \quad n_{O_2(3)} = 30 \text{ mol}; \quad n_{N_2(3)} = 489 \text{ mol} \Rightarrow n_3 = 619 \text{ mol}$$

No conversor:

A partir da equação da reação, o consumo de oxigênio é calculado assumindo-se uma conversão de 99% do SO_2 :

$$\begin{aligned} SO_{2(g)} \text{ consumido} &= 99 \text{ mol;} \\ O_{2(g)} \text{ consumido} &= 99/2 = 49,5 \text{ mol;} \\ SO_{3(g)} \text{ formado} &= 99 \text{ mol.} \end{aligned}$$

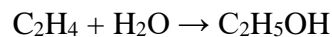
A alimentação de O_2 da corrente 3 é de 30 mol, portanto uma alimentação adicional de 19,5 mol é necessária. Assim:

$$n_{O_2(4)} = 19,5 \text{ mol}; \quad n_{N_2(4)} = (0,79/0,21) \times 19,5 = 73,4 \text{ mol} \Rightarrow n_4 = 92,9 \text{ mol}$$

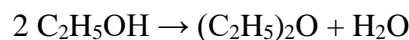
Composição da corrente 5 (todo O_2 reage no conversor):

$$\begin{aligned} n_{SO_3(5)} &= 99 \text{ mol;} \\ n_{SO_2(5)} &= 1 \text{ mol;} \\ n_{N_2(5)} &= 489 + 73,4 = 562,4 \text{ mol} \end{aligned} \quad n_5 = 662,4 \text{ mol}$$

Exemplo 3.13 – O etanol pode ser produzido pela hidratação do etileno:



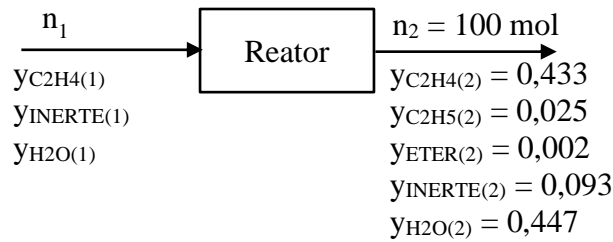
Parte do produto é convertida em éter etílico em uma reação paralela indesejável:



A alimentação do reator contém etileno, vapor de água e um gás inerte. O efluente do reator contém (base molar) 43,3% de etileno, 2,5% de etanol, 0,2% de éter, 9,3% de inerte e 44,7% de vapor de água. Tomando como base 100 mol do efluente do reator, calcule a composição molar da alimentação do reator, a conversão do etileno, o rendimento de etanol e a seletividade da produção do etanol em relação à produção do éter.

Solução:

Base de cálculo = 100 mol do efluente



A partir da composição da corrente efluente temos:

$$\begin{array}{rcl}
 y_{C_2H_4(2)} = 0,433 & \Rightarrow & n_{C_2H_4(2)} = 43,3 \text{ mol} \\
 y_{C_2H_5(2)} = 0,025 & \Rightarrow & n_{C_2H_5(2)} = 2,5 \text{ mol} \\
 y_{ETER(2)} = 0,002 & \Rightarrow & n_{ETER(2)} = 0,2 \text{ mol} \\
 y_{INERTE(2)} = 0,093 & \Rightarrow & n_{INERTE(2)} = 9,3 \text{ mol} \\
 \underline{y_{H_2O(2)} = 0,447} & \Rightarrow & \underline{n_{H_2O(2)} = 44,7 \text{ mol}} \\
 \text{Total} = 1,000 & & n_2 = 100 \text{ mol}
 \end{array}$$

O inerte não participa da reação: $n_{INERTE(2)} = n_{INERTE(1)} = 9,3 \text{ mol}$

Balço do Carbono (C): *entrada = saída*

$$y_{C_2H_4(1)} \times 2 \times n_1 = 0,433 \times 2 \times 100 + 0,025 \times 2 \times 100 + 0,002 \times 4 \times 100$$

$$y_{C_2H_4(1)} \times n_1 = n_{C_2H_4(1)} = 43,3 + 2,5 + 0,4 = 46,2 \text{ mol}$$

Balço do Oxigênio (O): *entrada = saída*

$$y_{H_2O(1)} \times n_1 = 0,025 \times 100 + 0,002 \times 100 + 0,447 \times 100$$

$$y_{H_2O(1)} \times n_1 = n_{H_2O(1)} = 47,4 \text{ mol}$$

Balço do Hidrogênio (H): *entrada = saída*

$$y_{C_2H_4(1)} \times 4 \times n_1 + y_{H_2O(1)} \times 2 \times n_1 = 0,433 \times 4 \times 100 + 0,025 \times 6 \times 100 + 0,002 \times 10 \times 100 + 0,447 \times 2 \times 100$$

$$2 n_{C_2H_4(1)} + n_{H_2O(1)} = 86,6 + 7,5 + 1 + 44,7 = 139,8 \text{ mol}$$

Composição da alimentação:

$$\begin{array}{rcl}
 n_{C_2H_4(1)} = 46,2 \text{ mol} & \Rightarrow & y_{C_2H_4(1)} = 44,9\% \\
 n_{INERTE(1)} = 9,3 \text{ mol} & \Rightarrow & y_{INERTE(1)} = 9,0 \\
 \underline{n_{H_2O(1)} = 47,4 \text{ mol}} & \Rightarrow & \underline{y_{H_2O(1)} = 46,1\%} \\
 n_1 = 102,9 \text{ mol} & & \text{Total} = 100,0\%
 \end{array}$$

Conversão do etileno:

$$X_{C_2H_4} = \frac{\text{mols reagidos}}{\text{mols alimentados}} \rightarrow X_{C_2H_4} = \frac{46,2 - 43,3}{46,2} = 6,3\%$$

Rendimento de etanol:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{mols formados do produto desejado}}{\text{mols teóricos totais que teriam se formado se não houvesse reações paralelas}}$$

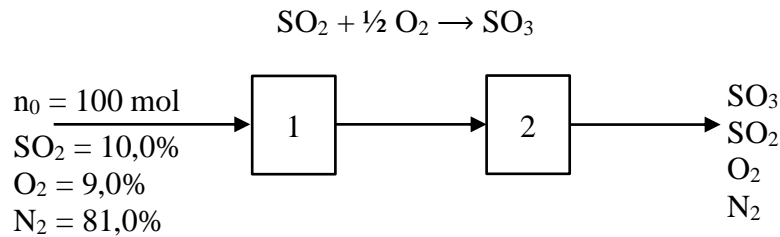
$$\text{Rendimento} = \frac{2,5}{46,2} = 5,4 \%$$

Seletividade da produção do etanol em relação à produção do éter:

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{mols formados do produto desejado}}{\text{mols formados do produto não desejado}} = \frac{2,5}{0,2} = 12,5 \frac{\text{mol de etanol}}{\text{mol de éter}}$$

A conversão do etileno no reator é muito baixa e, portanto, algumas ações adicionais deveriam ser adotadas na saída do reator para aumentar a eficiência do processo.

Exemplo 3.14 – O dióxido de enxofre pode ser convertido em SO₃, que tem muitas aplicações, inclusive a produção de H₂SO₄ e de sais para detergentes. Uma corrente gasosa de alimentação passa através de um conversor de dois estágios. A conversão de SO₂ em SO₃ no primeiro estágio é de 75% e, no segundo estágio 65%. Para uma entrada de 100 mols de gás, determine a composição das correntes e a conversão global do processo. Veja o fluxograma abaixo. A reação de conversão é dada:

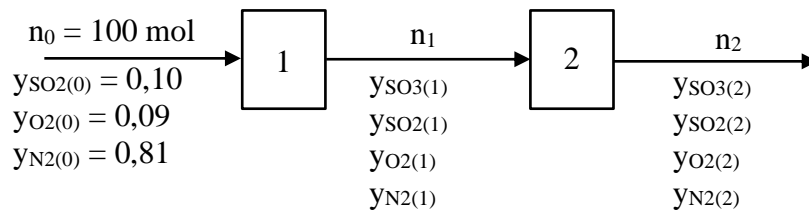


O nitrogênio (inerte) não participa da reação.

Solução:

Base de cálculo = 100 mol de alimentação

Vamos redesenhar o fluxograma acima indicando todas as variáveis.



Análise do **Conversor 1**, sabendo que a conversão (X_{SO_2}) do SO₂ é de 75%.

$$X_{\text{SO}_2} = \frac{\text{mols reagidos de SO}_2}{\text{mols alimentados de SO}_2}$$

Entrada	Saída	
$n_{\text{SO}_2(0)} = 10 \text{ mol}$	$n_{\text{SO}_3(1)} = 7,5 \text{ mol}$	$y_{\text{SO}_3(1)} = 7,8\%$
$n_{\text{O}_2(0)} = 9 \text{ mol}$	$n_{\text{SO}_2(1)} = 2,5 \text{ mol}$	$y_{\text{SO}_2(1)} = 2,6\%$
$n_{\text{N}_2(0)} = 81 \text{ mol}$	$n_{\text{O}_2(1)} = 5,3 \text{ mol}$	$y_{\text{O}_2(1)} = 5,4\%$
	$n_{\text{N}_2(1)} = 81 \text{ mol}$	$y_{\text{N}_2(1)} = 84,2\%$
	$n_1 = 96,3 \text{ mol}$	

Análise do **Conversor 2**, sabendo que a conversão (X_{SO_2}) do SO_2 é de 65%.

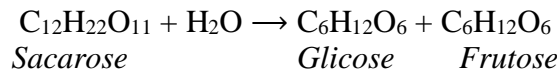
Entrada	Saída	
$n_{\text{SO}_3(1)} = 7,5 \text{ mol}$	$n_{\text{SO}_3(2)} = 9,1 \text{ mol}$	$y_{\text{SO}_3(2)} = 9,6\%$
$n_{\text{SO}_2(1)} = 2,5 \text{ mol}$	$n_{\text{SO}_2(2)} = 0,9 \text{ mol}$	$y_{\text{SO}_2(2)} = 0,9\%$
$n_{\text{O}_2(1)} = 5,3 \text{ mol}$	$n_{\text{O}_2(2)} = 4,4 \text{ mol}$	$y_{\text{O}_2(2)} = 4,6\%$
$n_{\text{N}_2(1)} = 81 \text{ mol}$	$n_{\text{N}_2(2)} = 81 \text{ mol}$	$y_{\text{N}_2(2)} = 84,9\%$
$n_1 = 96,3 \text{ mol}$	$n_2 = 95,4 \text{ mol}$	

A conversão global do SO_2 :

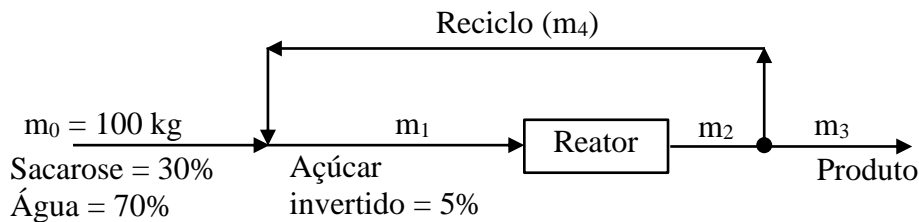
$$X_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2(0)} - n_{\text{SO}_2(2)} / n_{\text{SO}_2(0)} = 10 - 0,9 / 10 = 0,91$$

$$X_{\text{SO}_2} = 91\%$$

Exemplo 3.15 – A sacarose (açúcar refinado) pode ser convertida em glicose e frutose pelo processo de hidrólise ou inversão:



A combinação de glicose e frutose é chamada de açúcar invertido. A conversão da sacarose no reator é de 90%. Após o reator, parte da corrente de produto é reciclada, unindo-se à alimentação fresca (ou virgem) do processo, de tal modo que a alimentação do reator contenha 5% (em massa) de açúcar invertido. Determine a composição das correntes do processo para uma carga virgem de 100 kg. As concentrações dos componentes nas correntes de reciclo e de produto são as mesmas. Veja o fluxograma abaixo.



Solução:

Base de cálculo = 100 kg de alimentação fresca

Sabemos que as concentrações das correntes 2, 3 e 4 são iguais;

A massa total que entra no reator é a mesma massa que sai: $m_1 = m_2$;

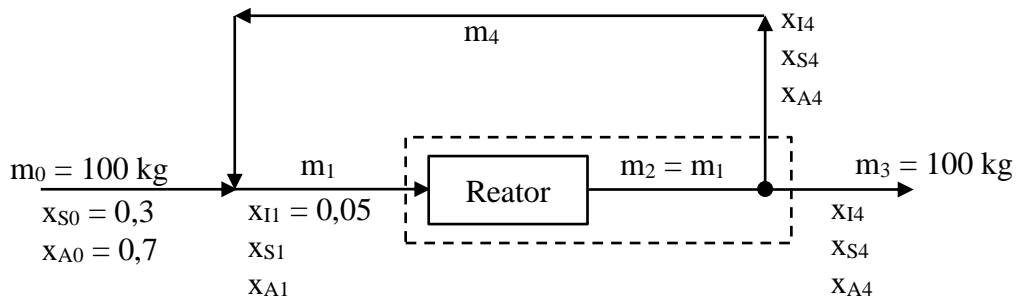
A massa total que entra no processo global é a mesma massa que sai: $m_0 = m_3$.

Além disso:

Para uma mistura de N componentes:	$\sum_{i=1}^N x_i = 1$
------------------------------------	------------------------

Vamos redesenhar o fluxograma acima indicando todas as variáveis. Os mesmos símbolos para fração mássica foram usados para as correntes de reciclo e produto.

S = sacarose; A = água; I = açúcar invertido



Assim, temos como incógnitas: $m_1; x_{S1}; x_{A1}; m_4; x_{I4}; x_{S4}; x_{A4} \Rightarrow 7$ incógnitas.

Iniciamos os balanços de massa no ponto de mistura e, a seguir, faremos no conjunto (reator + ponto de separação).

Ponto de mistura:

	Total:	$100 + m_4 = m_1$	(1)
	Sacarose:	$30 + x_{S4} \times m_4 = x_{S1} \times m_1$	(2)
	Açúcar invertido:	$x_{I4} \times m_4 = 0,05 \times m_1$	(3)
	Água:	$70 + x_{A4} \times m_4 = x_{A1} \times m_1$	(4)

Reator + Ponto de separação (quadro tracejado no fluxograma):

Entrada = Saída + Consumo

Sacarose: $x_{S1} \times m_1 = x_{S4} \times (100 + m_4) + 0,90 \times (x_{S1} \times m_1)$ (5)

$x_{S1} = 10 x_{S4}$

Entrada = Saída - Geração

Açúcar invertido: $0,05 \times m_1 = (100 + m_4) x_{I4} - 0,90 \times (x_{S1} \times m_1) (360/342)$ (6)

$0,05 \times m_1 = m_1 \times x_{I4} - 0,95 \times (x_{S1} \times m_1)$

$0,05 = x_{I4} - 0,95 \times x_{S1}$

Água: $x_{A1} \times m_1 = (100 + m_4) x_{A4} + 0,9 \times (x_{S1} \times m_1) (18/342)$ (7)

$x_{A1} \times m_1 = m_1 \times x_{A4} + 0,047 \times (x_{S1} \times m_1)$

$x_{A1} = x_{A4} + 0,047 \times x_{S1}$

Com auxílio de uma planilha de cálculo eletrônica, podemos encontrar nossas respostas:

$x_{I1} = 5\%$	$x_{I4} = 29\%$	$m_1 = 120,7 \text{ kg}$
$x_{S1} = 25,5\%$	$x_{S4} = 2,5\%$	$m_2 = 120,7 \text{ kg}$
$x_{A1} = 69,5 \%$	$x_{A4} = 68,5\%$	$m_4 = 20,7 \text{ kg}$

3.6.1 Reações de Combustão

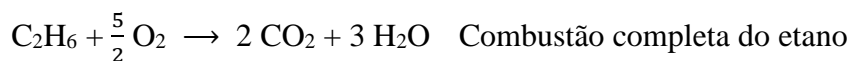
A combustão (ou queima), que é uma reação de um combustível com oxigênio, é uma importante reação química, não pelos produtos formados, mas pela quantidade de energia liberada, energia essa utilizada para os mais diversos fins.

Por motivos econômicos, a fonte de oxigênio mais utilizada para a combustão é o ar atmosférico. A composição molar média do ar seco é: 78% de N₂; 21% de O₂; 0,95% de Ar (argônio); 0,03% de CO₂; 0,02% de H₂, He, Ne, Kr, Xe. Na maior parte dos cálculos de combustão, é perfeitamente aceitável simplificar esta composição para: 79% N₂ e 21% O₂.

Os combustíveis utilizados na produção de energia e aquecimento industrial devem possuir baixo custo, disponibilidade, facilidade de transporte e armazenamento, e possibilidade de utilização com as tecnologias disponíveis. Em geral, os combustíveis industriais apresentam em sua composição alguns dos seguintes elementos ou compostos: carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S), nitrogênio (N) e água (H₂O). Na indústria, os combustíveis fósseis e vegetais são usados em larga escala.

Quando um combustível é queimado, o carbono reage para formar CO₂ ou CO, o hidrogênio forma H₂O e o enxofre, SO₂. Em temperaturas acima de 1.800 °C, o nitrogênio do ar pode formar alguns óxidos (N₂O, NO, NO₂). Quando o CO é formado a partir da queima de um hidrocarboneto, a combustão é chamada de parcial ou incompleta.

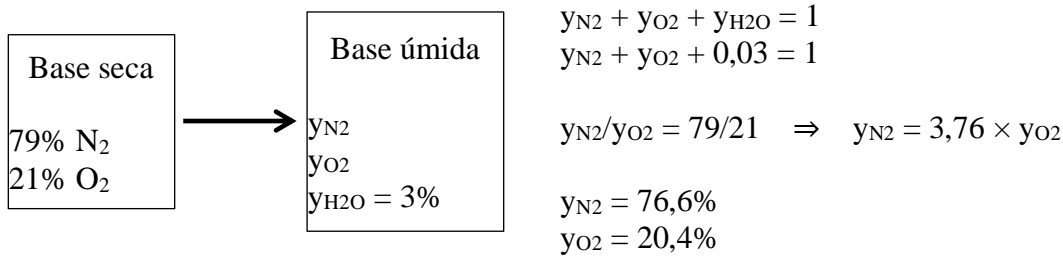
O gás natural, que é uma mistura gasosa de hidrocarbonetos, é essencialmente composto por metano (CH₄), com teores acima de 80% (base molar), e etano (C₂H₆):



Quando se deseja expressar a composição de uma mistura gasosa, o termo **composição em base úmida** é usado para misturas que contém água; **composição em base seca** para as frações molares da mesma mistura, mas sem levar em consideração a água.

Exemplo 3.16 - A composição em base seca do ar é 79% N₂ e 21% O₂. Para o ar que contém 3% de umidade, qual a sua composição em base úmida?

Solução:



Os seguintes termos são utilizados para expressar as proporções molares de combustível e oxigênio fornecidos a um processo de combustão.

Oxigênio Teórico: quantidade molar de O₂ necessária para a combustão completa de todo o combustível alimentado.

Ar Teórico: quantidade de ar que contém o oxigênio teórico.

Ar em Excesso: quantidade de ar que excede a quantidade teórica.

Porcentagem de Ar em Excesso:

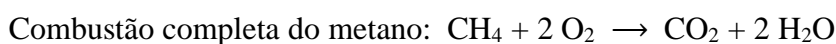
$$\frac{(\text{mols de ar})_{\text{fornecido}} - (\text{mols de ar})_{\text{teórico}}}{(\text{mols de ar})_{\text{teórico}}} \times 100\%$$

O ar teórico necessário para a queima de uma dada quantidade de combustível não depende do quanto realmente é queimado, ou seja, o combustível pode não reagir completamente ou a combustão pode ser parcial, mas o ar teórico ainda é aquele que seria necessário para a combustão completa de todo o combustível alimentado.

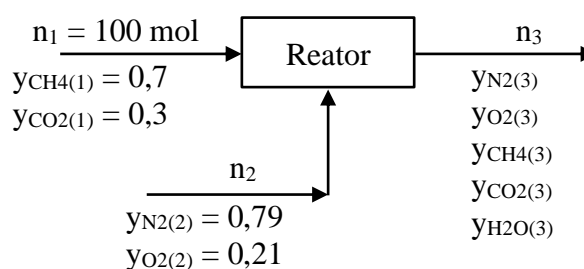
Exemplo 3.17 - O biogás é uma mistura de gases composta principalmente por metano (70% base molar) e dióxido de carbono (30%), obtida através da degradação biológica anaeróbia de resíduos orgânicos. O biogás é queimado com 50% em excesso de ar e a conversão do metano é de 90%, para a combustão completa. Estime a composição do gás de combustão, também chamado de gás de chaminé, na saída do reator. Expresse o resultado em base seca e base úmida.

Solução:

Base de cálculo = 100 mols de biogás



O N₂ do ar e o CO₂ da alimentação não participam da reação, são considerados inertes.



A conversão do metano é de 90%, assim a quantidade de metano na saída será:

$$X_i = \frac{\text{mols reagidos}}{\text{mols alimentados}} \Rightarrow 0,9 = \frac{\text{mols reagidos}}{70} \Rightarrow \text{mols reagidos} = 63 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4(3)} = 70 - 63 = 7 \Rightarrow n_{\text{CH}_4(3)} = 7 \text{ mol}$$

O oxigênio teórico é calculado assumindo-se que a reação se completa até as proporções estequiométricas:

metano consumido = 70 mol;
 oxigênio consumido = 140 mol;
 dióxido de carbono formado = 70 mol;
 água formada = 140 mol.

$$\text{Oxigênio em excesso} = \frac{\text{Oxigênio alimentado} - \text{Oxigênio consumido}}{\text{Oxigênio consumido}}$$

$$0,5 = \frac{n_{\text{O}_2(2)} - 140}{140} \Rightarrow n_{\text{O}_2(2)} = 210 \text{ mol}$$

Para o cálculo do nitrogênio alimentado, usaremos a composição molar do ar:

$$n_{\text{N}_2(2)} = (0,79/0,21) \times 210 = 790 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2(2)} = n_{\text{N}_2(3)} \Rightarrow n_{\text{N}_2(3)} = 790 \text{ mol}$$

O oxigênio na saída, ou seja, o oxigênio que não reagiu pode ser calculado:

$$n_{\text{O}_2(3)} = 210 - 0,9 \times 140 = 84 \Rightarrow n_{\text{O}_2(3)} = 84 \text{ mol}$$

Ao dióxido de carbono formado, soma-se o CO₂ alimentado:

$$n_{\text{CO}_2(3)} = 63 + 30 = 93 \Rightarrow n_{\text{CO}_2(3)} = 93 \text{ mol}$$

A água formada:

$$n_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 2 \times 63 = 126 \text{ mol}$$

Composição do gás de combustão (base úmida):

$n_{\text{CH}_4(3)} = 7 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{CH}_4(3)} = 0,64\%$
$n_{\text{O}_2(3)} = 84 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{O}_2(3)} = 7,64\%$
$n_{\text{N}_2(3)} = 790 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{N}_2(3)} = 71,82\%$
$n_{\text{CO}_2(3)} = 93 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{CO}_2(3)} = 8,45\%$
$n_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 126 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 11,45\%$
$n_3 = 1.100 \text{ mol}$		Total = 100,00%

Composição do gás de combustão (base seca):

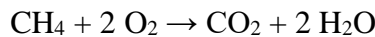
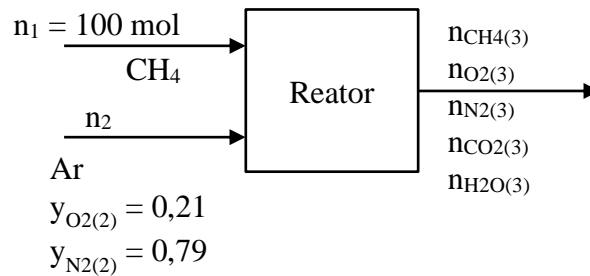
$n_{\text{CH}_4(3)} = 7 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{CH}_4(3)} = 0,72\%$
$n_{\text{O}_2(3)} = 84 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{O}_2(3)} = 8,62\%$
$n_{\text{N}_2(3)} = 790 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{N}_2(3)} = 81,11\%$
$n_{\text{CO}_2(3)} = 93 \text{ mol}$	\Rightarrow	$y_{\text{CO}_2(3)} = 9,55\%$
$n_3 = 974 \text{ mol}$		Total = 100,00%

Exemplo 3.18 - Metano é queimado com 20% de excesso de ar. A conversão do metano é de 90%. Qual a composição do gás formado?

Solução:

Base de cálculo = 100 mol de CH₄ alimentado

Nos cálculos de engenharia, usualmente, consideramos que o ar atmosférico seco contém 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio, base molar.



A partir da equação da reação, o oxigênio em excesso é calculado assumindo-se que a reação se completa até as proporções estequiométricas, portanto:

Metano consumido = 100 mol e oxigênio consumido = 200 mol;

Dióxido de carbono formado = 100 mol e água formada = 200 mol.

$$\text{Oxigênio em excesso} = \frac{\text{Oxigênio alimentado} - \text{Oxigênio consumido}}{\text{Oxigênio consumido}}$$

$$0,2 = \frac{n_{\text{O}_2(2)} - 200}{200} \rightarrow n_{\text{O}_2(2)} = 240 \text{ mol}$$

Para o cálculo do nitrogênio alimentado, usaremos a composição molar do ar:

$$n_{\text{N}_2(2)} = (0,79/0,21) \times 240 = 903 \text{ mol}$$

O nitrogênio é considerado um gás inerte, ou seja, ele não participa da reação, portanto, a quantidade de nitrogênio que entra é a mesma da saída: $\Rightarrow n_{\text{N}_2(3)} = 903 \text{ mol}$

A conversão do metano é de 90%, assim a quantidade de metano na saída pode ser calculada:

$$X_i = \frac{\text{mols reagidos}}{\text{mols alimentados}} \rightarrow 0,9 = \frac{\text{mols reagidos}}{100} \rightarrow \text{mols reagidos} = 90 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_4(3)} = 100 - 90 = 10 \Rightarrow n_{\text{CH}_4(3)} = 10 \text{ mol}$$

O oxigênio na saída, ou seja, o oxigênio que não reagiu pode ser calculado:

$$n_{\text{O}_2(3)} = 240 - 2 \times 90 = 60 \text{ mol}$$

O dióxido de carbono formado:

$$n_{\text{CO}_2(3)} = 90 \text{ mol}$$

A água formada:

$$n_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 2 \times 90 = 180 \text{ mol}$$

Resumindo:

$$\begin{array}{lcl} n_{\text{CH}_4(3)} = 10 \text{ mol} & \Rightarrow & y_{\text{CH}_4(3)} = 0,80\% \\ n_{\text{O}_2(3)} = 60 \text{ mol} & \Rightarrow & y_{\text{O}_2(3)} = 4,83\% \\ n_{\text{N}_2(3)} = 903 \text{ mol} & \Rightarrow & y_{\text{N}_2(3)} = 72,65\% \\ n_{\text{CO}_2(3)} = 90 \text{ mol} & \Rightarrow & y_{\text{CO}_2(3)} = 7,24\% \\ \underline{n_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 180 \text{ mol}} & \Rightarrow & \underline{y_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 14,48\%} \\ n_3 = 1.243 \text{ mol} & & \text{Total} = 100,00\% \end{array}$$

Vamos fazer os balanços de espécies atômicas:

Carbono (C): $n_1 = n_{\text{CH}_4(3)} + n_{\text{CO}_2(3)}$

Oxigênio (O): $2 \times n_{\text{O}_2(2)} = 2 \times n_{\text{O}_2(3)} + 2 \times n_{\text{CO}_2(3)} + n_{\text{H}_2\text{O}(3)}$

Hidrogênio (H): $4 \times n_1 = 4 \times n_{\text{CH}_4(3)} + 2 \times n_{\text{H}_2\text{O}(3)}$

Nitrogênio (N) $2 \times n_{\text{N}_2(2)} = 2 \times n_{\text{N}_2(3)}$

A partir das informações adicionais (conversão de 90% do metano e 20% de excesso de ar) e da composição do ar atmosférico, temos:

$$n_{\text{O}_2(2)} = 240 \text{ mol}; \quad n_{\text{N}_2(2)} = 903 \text{ mol} \quad \text{e} \quad n_{\text{CH}_4(3)} = 10 \text{ mol}.$$

Portanto:

$$\begin{aligned} 100 &= 10 + n_{\text{CO}_2(3)} \Rightarrow n_{\text{CO}_2(3)} = 90 \text{ mol} \\ 2 \times 240 &= 2 \times n_{\text{O}_2(3)} + 2 \times 90 + n_{\text{H}_2\text{O}(3)} \Rightarrow 2n_{\text{O}_2(3)} + n_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 300 \\ 4 \times 100 &= 4 \times 10 + 2 \times n_{\text{H}_2\text{O}(3)} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}(3)} = 180 \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{O}_2(3)} = 60 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$n_{\text{N}_2(3)} = 903 \text{ mol}$$

Referências do Capítulo

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. *Princípios elementares dos processos químicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HIMMELBLAU, D. M. *Engenharia química: princípios e cálculos*. 6. ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1998.

Capítulo 4 – Equilíbrio de Fases e Gás Não-Ideal

Neste capítulo voltaremos nossa atenção para as fases em que uma substância pura pode existir, o número de propriedades independentes que define um estado termodinâmico e o comportamento não-ideal de um gás.

Só para lembrar, uma substância apresenta composição química invariável e homogênea, podendo existir em mais de uma fase, mas com mesma composição química em todas as fases. Ao considerarmos uma massa de água, reconhecemos que ela pode existir em várias formas. Se ela é inicialmente líquida, pode tornar-se vapor quando aquecida, ou sólida, quando resfriada.

Podemos definir uma fase como uma quantidade de matéria totalmente homogênea. Em cada fase a substância pode existir em diferentes condições, o que chamamos de estados.

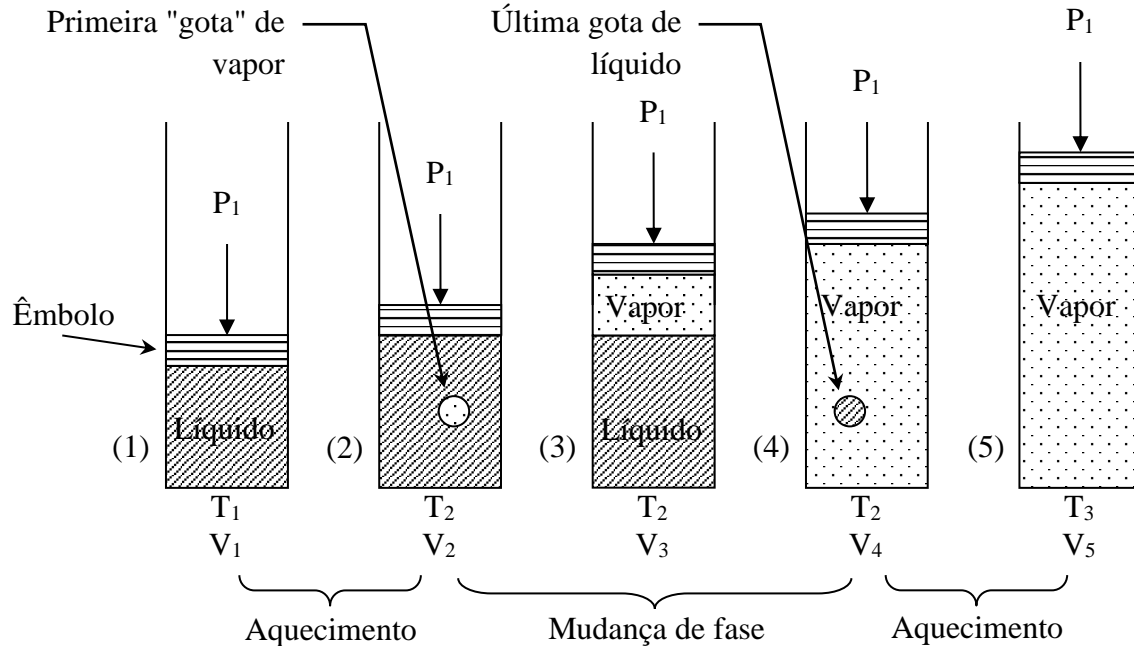
Propriedades termodinâmicas, como a energia interna e a entalpia de substâncias, com as quais vamos calcular as necessidades energéticas em processos industriais (balanços de energia), vide Capítulo 5, são avaliadas a partir dos estados das substâncias. Cada uma das propriedades de uma substância num dado estado tem somente um valor definido e essas propriedades tem sempre o mesmo valor para um dado estado, independente da forma (caminho) pela qual a substância chegou a ele.

4.1 Equilíbrio de Fases

Analisemos a mudança de fase líquida para fase vapor de uma substância pura em pressão constante. Imagine um recipiente cilíndrico rígido provido de um êmbolo que pode se mover sem atrito, tal como uma seringa. Inicialmente, no interior do recipiente, há 1 kg de água líquida, na temperatura de 20 °C (T_1) e pressão de 1 atm, com volume de 1,0018 L (V_1) e densidade de 998,2 kg/m³. Em um determinado instante (1), começamos a aquecer a água. Vamos acompanhar na Figura 4.1 a sequência do comportamento do líquido à medida que o aquecimento prossegue.

Com o aquecimento da água ocorre a elevação da sua temperatura, a diminuição da sua densidade, com conseqüente aumento do volume. No instante (2), atingimos a temperatura de 100 °C (T_2), e a primeira “gota” de vapor aparece. Neste momento chamamos o líquido e o vapor de **saturados**. A temperatura e a pressão são as de **saturação** (ou **ebulição**). A densidade da água líquida agora é de 957,8 kg/m³ e a densidade do vapor de 0,598 kg/m³.

Até o surgimento do vapor, o líquido é chamado de **sub-resfriado** (significando que a temperatura é menor que a temperatura de saturação para a dada pressão) ou **comprimido** (significando que a pressão é maior que a pressão de saturação para a dada temperatura).

Figura 4.1 – Mudança da fase líquida para vapor à pressão constante de uma substância pura


Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2013).

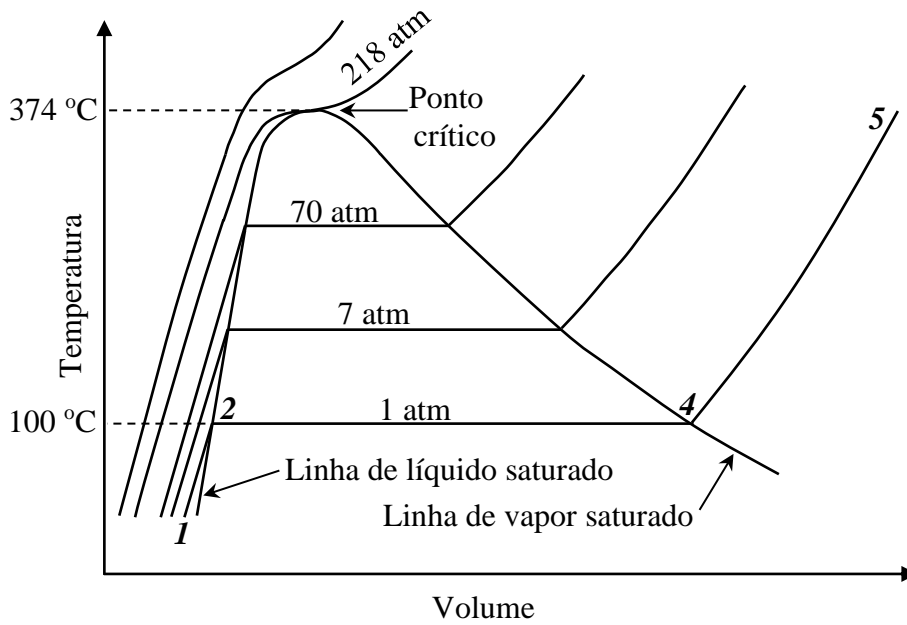
Com a seqüência do aquecimento, atingimos o instante (4), no qual a última gota de líquido se transforma em vapor. De (2) para (4) temos uma mistura líquido e vapor saturados, a temperatura não se altera, e há grande aumento do volume da mistura. Esta etapa é chamada de **vaporização** e ao seu final teremos apenas vapor saturado. No instante (4) teremos uma temperatura de 100 °C e volume do vapor de 1.672,24 L.

Na etapa de vaporização, a relação entre a massa de vapor e a massa total da mistura (líquido + vapor), ou seja, a fração mássica do vapor, é chamada de **título** ou **qualidade**. Se o título do vapor é igual a 1, o vapor é chamado de vapor seco (monofásico), se menor que 1, vapor úmido.

A partir do estágio (4), o aquecimento produzirá aumento da temperatura e diminuição da densidade, com conseqüente aumento do volume. Teremos, então, o que chamamos de **vapor superaquecido**. Para a água, o vapor superaquecido a 150 °C ($P = 1$ atm) tem densidade de 0,515 kg/m³. As substâncias que chamamos de **gases** são vapores altamente superaquecidos.

Todo o processo descrito acima pode ser representado pelo diagrama temperatura-volume para água, conforme exibido na Figura 4.2, na qual estão representadas as fases líquida e vapor. Se acompanharmos a linha de pressão constante de 1 atm, o ponto 1 representa o estado inicial; o ponto 2, o estado de líquido saturado a 100 °C e a linha $\overline{12}$ representa o processo de aquecimento da temperatura inicial até a saturação. A linha $\overline{24}$ indica o processo à temperatura constante de mudança de fase líquida para vapor. O ponto 4 representa o vapor saturado e a linha $\overline{45}$ o superaquecimento do vapor à pressão constante.

Figura 4.2 – Diagrama temperatura-volume para a água, exibindo as fases líquida e vapor (sem escala)



Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2013).

Em cada linha do gráfico à pressão constante, as temperaturas de saturação vão aumentando no sentido crescente da pressão. Particularmente, na pressão de 218 atm (22,06 MPa), o processo inicial de aquecimento vai até a temperatura de 374 °C (647,1 K), na qual toda água líquida se transforma em vapor, ou seja, líquido e vapor não coexistem, não existe uma etapa de mudança de fase, isso acontece em “um ponto” e não em uma linha. Esse ponto é chamado de **ponto crítico** e nele os estados de líquido saturado e vapor saturado são idênticos. Então teremos a pressão crítica, a temperatura crítica e o volume específico crítico. Uma pequena lista de dados de pontos críticos é mostrada na Tabela 4.1.

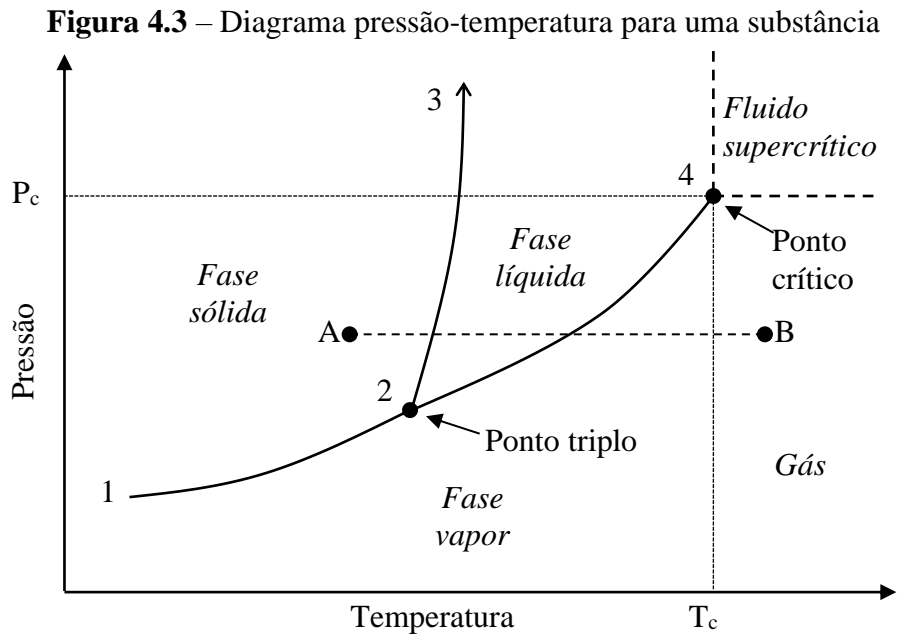
Tabela 4.1 – Propriedades críticas de alguns materiais

	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (MPa)	Volume crítico (cm ³ /mol)
Água, H ₂ O	647,10	22,06	56
Dióxido de carbono, CO ₂	304,13	7,38	94
Oxigênio, O ₂	154,58	5,04	73
Nitrogênio, N ₂	126,19	3,40	90
Hidrogênio, H ₂	32,94	1,28	65

Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2013).

O comportamento de uma substância pode ser resumido na Figura 4.2, que mostra como as fases sólida, líquida e vapor podem existir em função da pressão e da temperatura, chamada de diagrama de fases. Ao longo da linha $\overline{12}$ (curva de sublimação), as fases sólida e vapor estão em

equilíbrio. Ao longo da linha $\overline{23}$ (curva de fusão), as fases sólida e líquida estão em equilíbrio e ao longo da linha $\overline{24}$ (curva de vaporização), as fases líquida e vapor estão em equilíbrio.



Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2013).

O único ponto no qual todas as três fases podem coexistir em equilíbrio é o ponto triplo. A curva de vaporização termina no ponto crítico, pois a partir deste ponto, não há distinção clara entre a fase líquida e a fase vapor, ou seja, não há uma interface nítida entre as fases.

Na região de temperaturas acima da temperatura crítica podemos chamar a substância de gás, ou seja, o gás é um vapor superaquecido. Na região acima do ponto crítico, denominamos a substância de fluido supercrítico.

Vamos acompanhar agora a linha tracejada \overline{AB} na Figura 4.2. A partir do ponto A, em que temos um sólido, a temperatura se eleva à pressão constante e a substância passa para a fase líquida, quando a temperatura de fusão é atingida, e posteriormente para a fase vapor, quando a temperatura de vaporização é alcançada. Importante salientar que durante as mudanças de fases, a temperatura não se altera. No ponto B, temos um vapor com temperatura superior à temperatura crítica, ou seja, um gás.

Gostaríamos de citar também que uma substância pode existir em diferentes fases sólidas. A mudança de uma fase sólida para outra é chamada de transformação alotrópica. Por exemplo, as transformações alotrópicas do ferro (Fe), causadas por tratamentos térmicos, são de extrema importância para a indústria e a construção civil, pois conferem aos materiais ferrosos diferentes propriedades, como uma maior resistência mecânica e dureza.

Como vimos, o estado de uma substância pode ser definido por duas propriedades independentes, ou seja, se por exemplo o volume específico e a temperatura do vapor superaquecido forem definidos, o estado do vapor estará determinado.

Para entendermos o significado do termo propriedade independente, considere os estados de líquido e vapor saturados de uma substância em uma determinada pressão (veja a Figura 4.2). Esses dois estados têm a mesma pressão e a mesma temperatura, mas são estados diferentes. Dessa maneira, na saturação, pressão e temperatura não são propriedades independentes. Nesse caso, teríamos que especificar a pressão e o volume específico da substância para caracterizar o seu estado. Assim, pressão e volume seriam propriedades independentes.

Para uma mistura gasosa, como o ar, desde que não haja mudança de fase, podemos assumir que ela apresenta o mesmo comportamento de uma substância pura. O estado do ar, que é uma mistura de composição definida, pode ser determinado pela especificação de duas propriedades independentes, desde que permaneça na fase gasosa.

4.2 Equações de Estado para um Gás Não-Ideal

Na Seção 2.6 vimos que para temperatura e pressão moderadas, muitos gases têm comportamentos próximos aos gases ideais. Porém, em determinadas condições, o comportamento dos gases pode ser afastar, consideravelmente, da idealidade, não podendo ser avaliado pela lei do gás ideal.

Há algumas possibilidades para resolver esta situação, mas um detalhamento maior deste assunto pode ser encontrado nos textos de termodinâmica, na bibliografia ao final deste capítulo.

Uma possibilidade para avaliar o comportamento de um gás não-ideal é a introdução de um fator de correção na lei do gás ideal, o chamado fator de compressibilidade, Z . Assim, a lei do gás ideal se torna uma equação de estado generalizada.

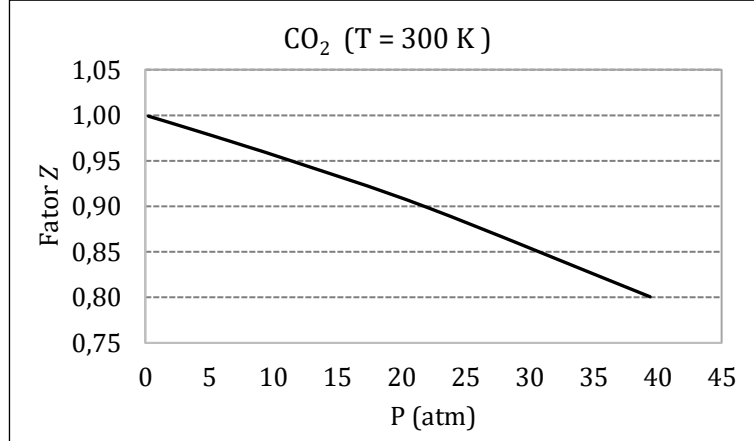
$$PV = ZnRT \quad (4.1)$$

Em princípio, a equação acima é válida para avaliar o comportamento de qualquer gás, e se o valor do fator de compressibilidade for igual a um, teremos a equação do gás ideal. Mas, o valor de Z pode se afastar bastante da unidade, sendo maior ou menor que este valor.

Porém, agora temos a tarefa de estimar o valor de Z em cada situação específica. Os valores de Z podem ser apresentados na forma de tabelas e gráficos, em função da temperatura e pressão, para cada gás específico, ou nas chamadas cartas de compressibilidade generalizadas, em função das propriedades críticas dos gases, as quais podem ser encontradas nos textos de termodinâmica.

Por exemplo, para o dióxido de carbono na temperatura de 300K (27 °C), o comportamento do fator de compressibilidade em função da pressão pode ser observado na Figura 4.4. Observamos que o valor de Z diminui, afastando-se da unidade, à medida que a pressão aumenta. Esse comportamento pode variar bastante, dependendo da substância e temperatura consideradas.

Figura 4.4 – Fator de compressibilidade para o CO₂ (T = 300 K)



Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2013).

Embora este método apresente relativa simplicidade nos cálculos, a carta generalizada não é tão precisa e não pode ser facilmente utilizada em cálculos computacionais ou em planilhas de cálculos. Uma alternativa mais interessante são as chamadas equações de estado com parâmetros.

Veremos algumas equações de estado para os gases propostas por alguns autores. Elas possuem forma mais complexa e sua utilização é um pouco mais difícil. Por exemplo, apresentamos a seguir as equações propostas de *van der Waals* e de *Redlich-Kwong*.

Equação de *van der Waals*:

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} - b) = RT \tag{4.2}$$

$$a = \left(\frac{27}{64} \right) \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \qquad b = \left(\frac{1}{8} \right) \frac{RT_C}{P_C}$$

Equação de *Redlich-Kwong*:

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{T^{0,5} \tilde{V}(\tilde{V} + b)} \tag{4.3}$$

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_C^{2,5}}{P_C} \qquad b = 0,08664 \frac{RT_C}{P_C}$$

Nestas equações, T_C e P_C são a temperatura e a pressão críticas do gás, respectivamente, e \tilde{V} é o volume específico molar do gás. Os valores das propriedades críticas podem ser obtidos em textos de termodinâmica.

Exemplo 4.1 – Um recipiente rígido com volume de $0,150 \text{ m}^3$ contém $22,7 \text{ kg}$ de propano, C_3H_8 . Um manômetro indica a pressão de 4.790 kPa . Qual a temperatura do propano no interior do recipiente?

Solução

Vamos utilizar a equação de *van de Waals* e, para isso, precisamos dos seguintes dados:

$$M_{\text{C}_3\text{H}_8} = 44 \text{ g/mol}$$

$$T_C = 369,8 \text{ K}$$

$$P_C = 4,25 \text{ MPa}$$

$$R = 8,3145 \text{ Pa m}^3/\text{mol K}$$

$$a = \left(\frac{27}{64}\right) \frac{8,3145^2 369,8^2}{4,25 \times 10^6} = 0,938 \text{ Pa} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$$

$$b = \left(\frac{1}{8}\right) \frac{8,3145 \times 369,8}{4,25 \times 10^6} = 9,04 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{n} = \frac{0,150 \times 44}{22.700} = 2,907 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$P = 4.790.000 + 101.325 = 4.891.325 \text{ Pa (pressão absoluta)}$$

$$\left(4.891.325 + \frac{0,938}{(2,907 \times 10^{-4})^2}\right) (2,907 \times 10^{-4} - 9,04 \times 10^{-5}) = 8,3145 T$$

$$T = 385 \text{ K}$$

Se utilizarmos a equação dos gases ideais:

$$PV = nRT$$

$$4.891.325 \times 0,150 = \left(\frac{22.700}{44}\right) 8,3145 T$$

$$T = 171 \text{ K (um valor muito diferente do anterior!)}$$

Exemplo 4.2 – Um recipiente rígido contém 1.000 mols de dióxido de carbono. A pressão é de $9,4 \text{ atm}$ e a temperatura, 300 K , estime o volume do recipiente.

Solução

Vamos utilizar, inicialmente, a equação do gás ideal:

$$R = 8,3145 \text{ Pa m}^3/\text{mol K}$$

$$PV = nRT \rightarrow V = nRT/P$$

$$V = 1000 \times 8,3145 \times 300 / (9,4 \times 101.325) = 2,62 \text{ m}^3$$

Para o uso da equação de *van de Waals* precisamos dos seguintes dados:

$$T_C = 304,1 \text{ K}$$

$$P_C = 7,38 \text{ MPa}$$

$$a = \left(\frac{27}{64}\right) \frac{8,3145^2 304,1^2}{7,38 \times 10^6} = 0,3654 \text{ Pa} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$$

$$b = \left(\frac{1}{8}\right) \frac{8,3145 \times 304,1}{7,38 \times 10^6} = 4,283 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b) = RT$$

$$\left(952,455 + \frac{0,3654}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - 4,283 \times 10^{-5}) = 8,3145 \times 300 = 2.494,35$$

$$952,455\tilde{V} - 40,79 + \frac{0,3654}{\tilde{V}} - \frac{1,565 \times 10^{-5}}{\tilde{V}^2} = 2.494,35$$

$$952,455\tilde{V}^3 - 40,79\tilde{V}^2 + 0,3654\tilde{V} - 1,565 \times 10^{-5} = 2.494,35\tilde{V}^2$$

$$952,455\tilde{V}^3 - 2.535,14\tilde{V}^2 + 0,3654\tilde{V} - 1,565 \times 10^{-5} = 0$$

A equação tornou-se cúbica em \tilde{V} e pode trazer raízes múltiplas, mas queremos uma raiz real positiva. Com auxílio de uma planilha de cálculo obtemos:

$$\tilde{V} = 0,00251 \text{ m}^3/\text{mol} \rightarrow V = 2,51 \text{ m}^3$$

Neste caso, um valor 4,2% menor que o calculado para o gás ideal.

Nos textos de termodinâmica você vai encontrar outras equações propostas, lembrando que qualquer equação de estado é uma aproximação, com parâmetros ajustados a partir de dados experimentais. Porém, muitas dessas equações são utilizadas para correlacionar o comportamento observado dos gases.

Referências do Capítulo

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. *Fundamentos da termodinâmica*. Tradução da 8ª edição americana. São Paulo: Blucher, 2013. (Série Van Wylen).

Capítulo 5 – Conservação da Energia

A palavra energia é um substantivo feminino que, no seu sentido figurado significa força física ou moral; vigor, ânimo, firmeza, segurança. Em nosso contexto, simplificada, podemos relacionar energia à capacidade que o sistema possui de modificar ou ser modificado pelas suas vizinhanças. Energia associa-se, geralmente, à capacidade de produzir um trabalho ou realizar uma ação ou transformação.

O conceito de energia nasceu no século XIX e hoje desempenha um importante papel em nosso cotidiano. Tal como a massa, a energia não pode ser criada ou destruída, ela é algo que pode apenas ser transformado, sendo esse o primeiro princípio da Termodinâmica ou o princípio da conservação da energia.

Para contabilizarmos a quantidade de energia que entra ou sai de um processo, ou de cada unidade de processo, ou para determinarmos a necessidade energética global do processo, utilizaremos os balanços de energia, da mesma maneira que fizemos os balanços de massa para determinação das vazões mássicas que entram e saem das unidades de processo e do processo global. Este é o objetivo do Capítulo 5.

5.1 Sistema Fechado e Formas de Energia

Vamos considerar um sistema fechado (ou, simplesmente sistema), ou seja, aquele sem a possibilidade de transferência de matéria pelas suas fronteiras. O princípio da conservação da energia estabelece que a energia total de um sistema pode ser alterada em função do calor e/ou do trabalho transferido entre o sistema e suas vizinhanças.

Calor(Q) Energia que flui como resultado de uma diferença de temperatura (força motriz) entre o sistema e suas vizinhanças. A unidade do calor no SI é Nm (newton-metro) ou J (joule). Outras unidades comuns para o calor é a *caloria* e o BTU (*British Thermal Unit*).

Trabalho (W) Energia que flui como resposta a qualquer outra força motriz que não seja a diferença de temperatura entre sistema e vizinhanças, como uma força, um torque, ou uma voltagem. Como o calor, o trabalho é expresso em J (joule).

Os termos *calor* e *trabalho* se referem à energia em trânsito, devido a uma *força motriz*. O sistema não armazena calor ou trabalho.

As unidades de energia no SI:	Outras unidades comuns:
J(Joule) = N.m = kg.m ² /s ²	1 cal (caloria) = 4,184 J 1 BTU (British Thermal Unit) = 1.055 J 1 erg = dina.cm = g.cm ² /s ² = 1 × 10 ⁻⁷ J

Potência Definida como a taxa de realização de trabalho (potência mecânica) ou taxa de transferência de calor (potência térmica), ou seja, é a razão entre a energia “transferida” e o tempo gasto nesta transferência. Sua unidade no SI é J/s, comumente designado por W (watt).

Neste momento, vamos adotar como positiva qualquer forma de energia que entre no sistema e, negativa, qualquer forma de energia que dele saia. Essa será nossa convenção de sinais.

A grandeza E representa a energia total contida em nosso sistema. Essa energia total do sistema engloba três componentes:

Energia Cinética (E_c) Energia devido ao movimento (velocidade) do sistema como um todo em relação a um referencial (usualmente a superfície da Terra). Pode ser calculada pela relação:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (5.1)$$

Sendo m, a massa do sistema, e v, a sua velocidade.

Energia Potencial (E_p) Energia devida à posição do sistema em um campo gravitacional, elétrico ou magnético, em relação a uma posição de referência. Para um campo gravitacional pode ser calculada:

$$E_p = mgh \quad (5.2)$$

Sendo h, a distância da posição de referência, e g, a aceleração da gravidade.

Energia Interna (U) Energia armazenada no sistema em virtude da configuração e do movimento das moléculas que o constituem, associada à temperatura do sistema. Valores absolutos de energia interna não são conhecidos. Só podemos calcular as suas variações, ou valores relativos a um estado de referência.

A energia interna é uma propriedade do sistema e é determinada unicamente pelo estado termodinâmico e não pelo caminho pelo qual esse estado foi alcançado. Ou seja, a energia interna é uma função de estado. A energia cinética e a energia potencial não são propriedades termodinâmicas do sistema. Elas não mudam com a mudança na temperatura ou pressão do sistema.

Assim, podemos escrever a variação da energia total do sistema:

$$\Delta E^{(18)} = Q + W \quad (5.3)$$

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \quad (5.4)$$

¹⁸ Neste caso, Δ tem o significado de diferença entre duas situações, final menos inicial.

Nesta equação, Q e W representam, respectivamente, o calor total introduzido no sistema durante um intervalo de tempo Δt e o trabalho total realizado sobre o sistema durante o mesmo intervalo. Vamos considerar para o nosso sistema:

- Se não há variação de temperatura, mudança de fase ou reação química, então não há variação da energia interna: $\Delta U = 0$;
- Se um sistema não está acelerado: $\Delta E_c = 0$;
- Se um sistema não está “subindo ou descendo”: $\Delta E_p = 0$;
- Se um sistema e suas vizinhanças estão na mesma temperatura ou se o sistema está isolado termicamente: $Q = 0$. Este sistema é chamado de adiabático.
- Se não há partes móveis (pistões, agitadores), correntes elétricas ou radiação através da fronteira do sistema: $W = 0$.

As grandezas U , E_c e E_p dependem da massa do sistema (grandezas extensivas), e Q e W não dependem da massa (grandezas intensivas). Se dividirmos todos os termos da Equação 5.4 pela massa do sistema, teremos as grandezas específicas na massa¹⁹:

$$\Delta \hat{E}_c + \Delta \hat{E}_p + \Delta \hat{U} = \hat{Q} + \hat{W} \quad (5.5)$$

5.2 A Propriedade Termodinâmica Entalpia

Vamos definir agora uma importante propriedade termodinâmica que será muito utilizada em nossos balanços energéticos, a entalpia (H). Para isso, vamos imaginar um gás confinado em um cilindro rígido provido de um êmbolo de massa desprezível que pode se mover livremente sem atrito, tal como uma seringa. Inicialmente, o gás está em um estado 1 com pressão P_1 , temperatura T_1 e volume V_1 . Em um processo quase estático a pressão constante, o gás recebe uma quantidade de energia Q e passa para um estado 2 com pressão P_1 , temperatura T_2 e volume V_2 , conforme pode ser visto na Figura 5.1.

Considerando o gás como sistema e admitindo que não haja variações de energia cinética e potencial, e que o único trabalho realizado durante o processo seja aquele associado ao movimento do êmbolo (fronteira), podemos aplicar a equação da energia:

$$\Delta U = Q - W \quad \Rightarrow \quad U_2 - U_1 = Q - W$$

¹⁹ A notação ($\hat{}$) acima dos símbolos utilizados neste texto designa uma grandeza dividida pela massa do sistema, ou seja, uma grandeza específica na massa.

O trabalho pode ser calculado pela expressão:

$$W = \int_1^2 P dV$$

Como a pressão é constante,

$$W = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$$

Assim:

$$U_2 - U_1 = Q - P(V_2 - V_1) \Rightarrow Q = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

Neste caso em particular, a transferência de calor durante o processo é igual à variação da grandeza $U + PV$ entre os estados inicial e final. Ou seja, a energia total de um sistema (ou corpo) é a sua energia interna mais a energia adicional necessária para “abrir” o espaço V que ele ocupa na pressão P . Vamos chamar esse total de entalpia (H), uma importante propriedade termodinâmica extensiva, definida como:

$$H = U + PV \quad (5.6)$$

Dessa forma, vemos que a transferência de calor em um processo com pressão constante é igual a variação da entalpia: $Q = \Delta H$. A importância e o uso da entalpia não estão restritos ao processo particular descrito aqui, como veremos adiante.

Exemplo 5.1 – Calcule $\Delta \hat{U}$ e $\Delta \hat{H}$ na vaporização de 2 kg de água na temperatura constante de 373 K e na pressão constante de 1 atm. Os volumes específicos do vapor e do líquido nestas condições são $1,04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ e $1,673 \text{ m}^3/\text{kg}$, respectivamente. O calor total adicionado foi de 4.514 kJ.

Solução

Na vaporização com pressão constante há um aumento do volume específico da água e realização de trabalho de expansão:

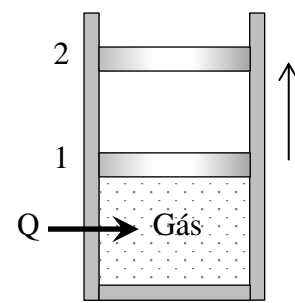
$$\hat{W} = P\Delta\hat{V} = 101.325 (1,673 - 1,04 \times 10^{-3}) = 169,41 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta\hat{U} = \hat{Q} - \hat{W} = 4.514/2 - 169,41 = 2.087,59 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta\hat{H} = \Delta\hat{U} + \Delta P\hat{V} = 2.087,59 + 169,41 = 2.257 \text{ kJ/kg}$$

A energia necessária para essa transformação é chamada de calor latente de vaporização, $\Delta\hat{H}_{LV}$. (kJ/kg ou kJ/mol).

Figura 5.1 - Processo quase estático com pressão constante



Fonte: Adaptado de Borgnakke e Sonntag (2013).

Tal qual a energia interna, a entalpia não tem valor absoluto. Apenas variações de entalpia podem ser calculadas. Em geral, um conjunto de condições de referência é utilizado nos cálculos de variações de entalpia.

As grandezas energia interna específica e entalpia específica são denominadas funções de estado, assim como a pressão, a temperatura e o volume, e o valor das funções de estado é independente do modo pelo qual o estado foi alcançado. Assim, pode-se avaliar a variação de uma função de estado conhecendo-se somente os estados inicial e final do sistema.

5.3 Capacidade Calorífica

Imagine uma substância pura em uma fase homogênea (sólida, líquida ou gasosa). Definimos a capacidade calorífica ou calor específico como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma unidade de massa desta substância em um grau. Desprezando as variações de energia cinética e potencial, e que não haja mudança de fase, teremos:

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + P\Delta V$$

Essa expressão pode ser avaliada para dois casos especiais distintos:

1 – Se o volume é constante, o termo do trabalho ($P\Delta V$) é nulo; de modo que a capacidade calorífica ou o calor específico em volume constante é dado por:

$$\hat{C}_V = \frac{1}{m} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V \quad (5.7)$$

2 – Se a pressão for constante, o termo do trabalho pode ser integrado, e o calor transferido pode ser expresso em termos de variação de entalpia e a capacidade calorífica ou o calor específico em pressão constante é expressa:

$$\hat{C}_P = \frac{1}{m} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_P \quad (5.8)$$

Os calores específicos, \hat{C}_V e \hat{C}_P , são propriedades termodinâmicas das substâncias e suas unidades no SI são J/kg K.

No caso de um sólido ou líquido, duas fases quase incompressíveis, ou seja, com variação de volume muito pequena, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx \Delta U \\ m\hat{C}_P\Delta T &\approx m\hat{C}_V\Delta T \quad \Rightarrow \quad \hat{C}_P \approx \hat{C}_V \end{aligned}$$

Assumiremos que os calores específicos em volume constante e a pressão constante para sólidos e líquidos possuem valores muito próximos. Para um gás ideal podemos usar a relação a seguir:

$$\tilde{C}_P - \tilde{C}_V = R \quad (5.9)$$

em que R é a constante universal dos gases. Neste caso, a unidade do calor específico (calor específico molar²⁰) no SI é J/mol K.

Para misturas de gases ideais com N componentes, o calor específico da mistura pode ser avaliado pela expressão:

$$\tilde{C}_{P_{\text{mist}}} = \sum_{i=1}^N y_i \tilde{C}_{P_i} \quad (5.10)$$

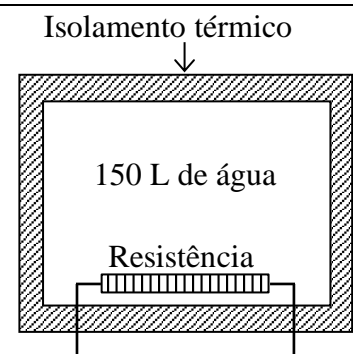
em que y_i é a fração molar do componente i na mistura.

Existe uma dependência das capacidades caloríficas de sólidos, líquidos e gases com a temperatura, e é usual expressar essa dependência na forma polinomial:

$$\tilde{C}_P = a + bT + cT^2 + dT^3$$

em que a , b , c , d , são constantes para uma dada substância. Nos Apêndices C e D estão apresentadas as equações para C_P em função da temperatura para algumas substâncias. As fontes de dados sobre calor específico podem ser encontradas nas referências listadas ao final deste capítulo.

Exemplo 5.2 – Um tanque, isolado termicamente, possui um sistema de aquecimento provido de uma resistência elétrica com potência de 5.000 W. Ele contém 150 L de água, inicialmente, a 21 °C. A resistência elétrica é ligada por 40 min. Qual será a temperatura da água após este tempo? Assumir para água a densidade (ρ) de 995 kg/m³ e calor específico (\hat{C}_P) de 4,19 kJ/kg°C.



Solução:

Vamos assumir como sistema os 150 L de água, desprezando a massa do tanque e da resistência elétrica. Temos um sistema isolado, no qual não há troca de calor (Q) ou de matéria com as vizinhanças, e não há variação de energia cinética ou potencial, assim podemos escrever:

$$\Delta U = W$$

A potência de aquecimento da resistência é de 5.000 W. A energia transferida para água em 40 min (ou 2.400 s) foi de 12.000 kJ. Assim:

$$m\hat{C}_P\Delta T = W \rightarrow \Delta T = W/m\hat{C}_P = 12.000/(0,150 \times 995 \times 4,19) = 19,2 \text{ }^\circ\text{C}$$

²⁰ A notação ($\tilde{\quad}$) acima dos símbolos utilizados neste texto designa uma grandeza dividida pela quantidade de matéria do sistema, ou seja, uma grandeza específica molar.

Desse modo, a temperatura final será: $21 + 19,2 = 40,2 \text{ }^\circ\text{C}$

Exemplo 5.3 - O consumo médio de energia por uma pessoa adulta (na forma de alimentos) para as atividades básicas do dia a dia é de aproximadamente 2.000 kcal. Qual a potência consumida expressa em J/s (watt)?

Solução

Usando os fatores de conversão:

$$\left(\frac{2.000 \text{ kcal}}{\text{dia}}\right) \left(\frac{1.000 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}}\right) \left(\frac{1 \text{ J}}{0,239 \text{ cal}}\right) \left(\frac{1 \text{ dia}}{24 \times 3.600 \text{ s}}\right) = 96,85 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 96,85 \text{ W}$$

$$\text{Potência} = 96,85 \text{ J/s} \approx 97 \text{ W}$$

Ou seja, o consumo de energia de um ser humano adulto é equivalente ao consumo de uma lâmpada incandescente comum de 100 W.

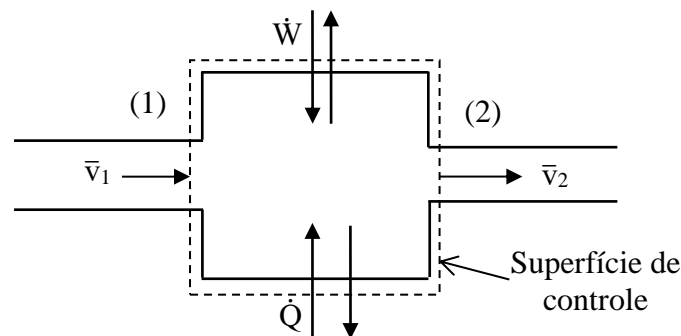
5.4 Balanços de Energia em Sistemas Abertos

Vamos analisar agora situações sujeitas à troca de massa com as vizinhanças. Para isso, vamos definir um volume de controle como o da Figura 5.2. O que está delimitado pela superfície de controle (retângulo de linhas tracejadas) é o nosso processo, ou parte dele. Observe na figura que uma potência mecânica, \dot{W} , pode ser adicionada ou retirada do volume de controle, e uma potência térmica, \dot{Q} , pode ser introduzida ou removida do conjunto.

A superfície de controle pode ser atravessada fisicamente por fluidos em escoamento, entrando e saindo do mesmo. Esses fluidos podem transportar energia, sob suas diversas formas, para dentro e para fora do volume de controle.

Nas entradas e saídas da superfície de controle, trabalho pode ser realizado para forçar o fluido em escoamento a entrar ou sair do volume de controle. Vamos denominar este tipo de trabalho, aparentemente diferente, de “trabalho de escoamento” ou “trabalho de fluxo”, representado por W_f .

Figura 5.2 – Volume de controle para análise da conservação da energia



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vamos considerar que, nas seções (1) e (2), de entrada e saída de fluido, a superfície de controle é perpendicular às velocidades médias de escoamento, \bar{v}_1 e \bar{v}_2 , as características geométricas das seções são conhecidas, o escoamento é uniforme e as características físicas dos fluidos em escoamento têm mesmo valor em qualquer ponto da seção considerada.

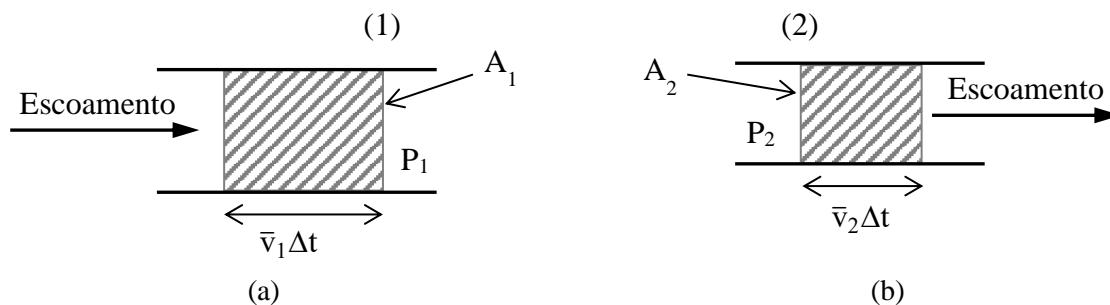
Se assumirmos que o nosso processo ocorre em regime permanente, que o fluido em escoamento atravessa uma seção de área A e, de acordo com a conservação da massa, podemos escrever:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad \rightarrow \quad \rho_1 \bar{v}_1 A_1 = \rho_2 \bar{v}_2 A_2$$

Vamos analisar um pouco melhor as seções (1) e (2) de entrada e saída de massa no volume de controle. As Figuras 5.3a e 5.3b representam com mais detalhes as regiões vizinhas à entrada e à saída do volume de controle.

A região hachurada da Figura 5.3a representa o volume de fluido que entra no volume de controle, durante um intervalo de tempo Δt , que exerce uma força sobre o volume de controle igual a $P_1 A_1$, com um deslocamento de $\bar{v}_1 \Delta t$. Portanto, realizando trabalho sobre o volume de controle igual a $P_1 A_1 \bar{v}_1 \Delta t$ (força \times deslocamento). Analogamente, para o volume de fluido que sai do volume de controle (região hachurada da Figura 5.3b), teremos $P_2 A_2 \bar{v}_2 \Delta t$ subtraído do volume de controle. Essas duas parcelas constituem o trabalho de fluxo citado anteriormente.

Figura 5.3 – Regiões de entrada e de saída de massa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outra consideração sobre a massa que atravessa a superfície de controle é que a massa que entra no volume de controle transporta para o seu interior certa quantidade de energia dada por:

$$\hat{E}_1 \rho_1 \bar{v}_1 A_1 \Delta t = (\hat{E}_{c1} + \hat{E}_{p1} + \hat{U}_1) \rho_1 \bar{v}_1 A_1 \Delta t$$

Da mesma forma, a massa que sai do volume de controle transporta a quantidade de energia $(\hat{E}_{c2} + \hat{E}_{p2} + \hat{U}_2) \rho_2 \bar{v}_2 A_2 \Delta t$.

Agora podemos escrever uma equação geral para o balanço de energia, considerando o intervalo de tempo genérico Δt adotado, em um volume de controle nas condições ilustradas na Figura 5.2:

$$Q + W + P_1 A_1 \bar{v}_1 \Delta t - P_2 A_2 \bar{v}_2 \Delta t + (\hat{E}_{c1} + \hat{E}_{p1} + \hat{U}_1) \rho_1 \bar{v}_1 A_1 \Delta t - (\hat{E}_{c2} + \hat{E}_{p2} + \hat{U}_2) \rho_2 \bar{v}_2 A_2 \Delta t = 0$$

Se dividirmos a equação acima por Δt e considerando que $\dot{m} = \rho \bar{v} A$ e, portanto, $\bar{v} A = \dot{m} / \rho$, teremos:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \frac{P_1}{\rho_1} \dot{m}_1 - \frac{P_2}{\rho_2} \dot{m}_2 + (\hat{E}_{c1} + \hat{E}_{p1} + \hat{U}_1) \dot{m}_1 - (\hat{E}_{c2} + \hat{E}_{p2} + \hat{U}_2) \dot{m}_2 = 0 \quad (5.11)$$

Reagrupando a Equação 5.11, teremos:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \left(\frac{1}{2} \bar{v}_1^2 + gh_1 + \hat{U}_1 + \frac{P_1}{\rho_1} \right) \dot{m}_1 - \left(\frac{1}{2} \bar{v}_2^2 + gh_2 + \hat{U}_2 + \frac{P_2}{\rho_2} \right) \dot{m}_2 = 0 \quad (5.12)$$

Consideramos no início que $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$, então ambos podem ser representados por \dot{m} . Ao dividirmos a Equação 5.12 por \dot{m} , teremos:

$$\hat{Q} + \hat{W} + \left(\frac{1}{2} \bar{v}_1^2 + gh_1 + \hat{U}_1 + \frac{P_1}{\rho_1} \right) - \left(\frac{1}{2} \bar{v}_2^2 + gh_2 + \hat{U}_2 + \frac{P_2}{\rho_2} \right) = 0 \quad (5.13)$$

Note que o termo \hat{Q} representa o calor fornecido ao volume de controle por unidade de massa que o atravessa, e o termo \hat{W} representa o trabalho mecânico total fornecido ao volume de controle por unidade de massa que o atravessa. Suas unidades de medidas no SI são J/kg.

A Equação 5.13 é o resultado final da nossa análise e pode ser utilizada em várias situações práticas, contudo, em nosso contexto e para os problemas que veremos mais adiante, faremos uma última consideração.

Na Sessão 5.2 definimos a propriedade entalpia. Se dividirmos a Equação 5.6 pela massa do sistema, teremos a entalpia específica, \hat{H} , portanto:

$$\hat{H} = \hat{U} + \frac{P}{\rho}$$

Vemos esse grupo aparecendo na Equação 5.13, assim:

$$\hat{Q} + \hat{W} + \left(\frac{1}{2} \bar{v}_1^2 + gh_1 + \hat{H}_1 \right) - \left(\frac{1}{2} \bar{v}_2^2 + gh_2 + \hat{H}_2 \right) = 0 \quad (5.14)$$

O uso da Equação 5.14 é muito comum em textos de Termodinâmica e também será utilizada em nossos exemplos. Não se esqueça de que os seus termos têm unidade de energia por unidade de massa: $[N \text{ m/kg}] = [J/\text{kg}] = [\text{m}^2/\text{s}^2]$.

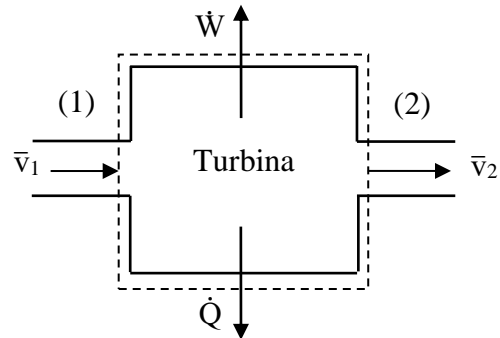
Em sua forma reduzida:

$$\frac{\Delta \bar{v}^2}{2} + g \Delta h + \Delta \hat{H} = \hat{Q} + \hat{W} \quad (5.15)$$

Se houver várias correntes de entrada e saída em nosso volume de controle, podemos generalizar a Equação 5.14 para este caso e, desse modo:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \sum_{\text{Entrada}} \left(\frac{1}{2} \bar{v}_i^2 + gh_i + \hat{H}_i \right) - \sum_{\text{Saída}} \left(\frac{1}{2} \bar{v}_i^2 + gh_i + \hat{H}_i \right) = 0 \quad (5.16)$$

Exemplo 5.4 – Uma turbina a vapor²¹ funcionando em regime permanente recebe em sua seção de entrada vapor de água nas seguintes condições: $T_1 = 185 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_1 = 1.123 \text{ kPa}$, $\hat{H}_1 = 2.782 \text{ kJ/kg}$, e $\bar{v}_1 = 33 \text{ m/s}$. Na seção de saída, o vapor tem as seguintes características: $T_2 = 105 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_2 = 121 \text{ kPa}$, $\hat{H}_2 = 2.684 \text{ kJ/kg}$, e $\bar{v}_2 = 1,7 \text{ m/s}$. Calor é perdido para o ambiente na taxa de 1.080 kJ/h e a vazão mássica do vapor é de 900 kg/h . Qual a potência da turbina? Entrada e saída estão a mesma altura.



Solução

A superfície de controle envolve a turbina, seccionando o seu eixo que transporta energia (trabalho) para fora do volume de controle, sendo atravessada pela transferência de calor para o ambiente. Vamos utilizar a Equação 5.15 com as devidas substituições:

$$\frac{\Delta \bar{v}^2}{2} + g\Delta h + \Delta \hat{H} = \hat{Q} + \hat{W}$$

$$\dot{m} = 900 \text{ kg/h} = 0,25 \text{ kg/s}$$

$$\dot{Q} = 1.080 \text{ kJ/h} = 300 \text{ J/s}$$

$$\begin{aligned} \frac{1,7^2 - 33^2}{2} + (2.684 - 2.782) \times 10^3 &= \frac{300}{0,25} + \frac{\dot{W}}{0,25} \\ -543 - 98.000 &= 1.200 + \frac{\dot{W}}{0,25} \\ \frac{\dot{W}}{0,25} &= -98.543 - 1.200 = -99.743 \\ \dot{W} &= -24.936 \text{ J/s} = -24,9 \text{ kW} \end{aligned}$$

O sinal negativo de \dot{W} indica que potência mecânica sai do volume de controle e, portanto, a turbina produz uma potência de $24,9 \text{ kW}$.

5.5 Cálculo das Variações de Entalpia

Para realizarmos nossos balanços energéticos, uma das necessidades é o cálculo das variações de entalpia das correntes de entrada e saída do processo, conforme evidenciado, por exemplo, na Equação 5.16.

Na Sessão 4.1 falamos das transições de fases de uma substância. Durante essas transições, ocorrem grandes variações de entalpia que precisam ser calculadas com precisão. Usualmente, a variação de entalpia envolvida em uma mudança de fase é chamada de calor latente. Então, teremos

²¹ A turbina a vapor é uma máquina térmica capaz de converter a variação da energia do vapor de água em trabalho mecânico.

os calores latentes de vaporização, de condensação e de sublimação. Para uma única fase, a variação da entalpia é uma função da temperatura e, em geral, essas variações de entalpia são denominadas de calor sensível.

O cálculo das variações de entalpia é baseado em dados experimentais e, uma vez que esses dados tenham sido coletados e validados, a informação pode ser organizada e disponibilizada na forma de equações de capacidade calorífica, tabelas e cartas de entalpia, e banco de dados computacionais.

Vamos, inicialmente, apresentar a variação de entalpia para uma substância, numa única fase, que pode ser calculada utilizando-se a sua capacidade calorífica, dessa maneira:

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} \hat{C}_P dT \quad (5.17)$$

Nos Apêndices C e D encontramos expressões para o cálculo da capacidade calorífica de alguns gases e líquidos em função da temperatura. Acompanhe o exemplo a seguir.

Exemplo 5.5 – Ar atmosférico deve ser aquecido de 25 °C até 150 °C em um processo com volume constante. Considerando-se que o ar é uma mistura gasosa composta por 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio (base molar), qual o calor necessário para o aquecimento de 5 kg dessa mistura?

Solução

Da tabela do Apêndice C, as capacidades caloríficas do N₂ e O₂ são dadas por:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{PN_2} &= 1,035 + 0,078 \times 10^{-3} T + 0,204 \times 10^{-6} T^2 - 1,025 \times 10^{-10} T^3 \\ \hat{C}_{PO_2} &= 0,909 + 0,362 \times 10^{-3} T - 0,190 \times 10^{-6} T^2 + 0,410 \times 10^{-10} T^3 \end{aligned}$$

As unidades do \hat{C}_P são kJ/kg °C.

Vamos alterar as unidades das capacidades caloríficas para J/mol °C, facilitando a solução. Para isso, basta multiplicar os coeficientes de cada expressão acima pela massa molar de cada substância, assim:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{PN_2} &= 28,98 + 2,184 \times 10^{-3} T + 5,71 \times 10^{-6} T^2 - 2,87 \times 10^{-9} T^3 \\ \tilde{C}_{PO_2} &= 29,09 + 1,158 \times 10^{-2} T - 6,08 \times 10^{-6} T^2 + 1,31 \times 10^{-9} T^3 \end{aligned}$$

Considerando uma mistura de gases ideais, temos: $\tilde{C}_V = \tilde{C}_P - R$

A capacidade calorífica da mistura:

$$\tilde{C}_{Pmist} = 0,79 \tilde{C}_{PN_2} + 0,21 \tilde{C}_{PO_2}$$

$$\tilde{C}_{Pmist} = 29,0 + 4,157 \times 10^{-3} T + 3,234 \times 10^{-6} T^2 - 1,99 \times 10^{-9} T^3$$

A constante universal dos gases em unidade adequadas: $R = 8,314 \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$:

$$\tilde{C}_{Vmist} = 29,0 + 4,157 \times 10^{-3} T + 3,234 \times 10^{-6} T^2 - 1,99 \times 10^{-9} T^3 - 8,314$$

$$\tilde{C}_{Vmist} = 20,686 + 4,157 \times 10^{-3} T + 3,234 \times 10^{-6} T^2 - 1,99 \times 10^{-9} T^3$$

Vamos assumir: $\Delta\tilde{U} = \tilde{Q}$

$$\tilde{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \tilde{C}_{V\text{mist}} dT = \int_{25}^{150} (20,686 + 4,157 \times 10^{-3} T + 3,234 \times 10^{-6} T^2 - 1,99 \times 10^{-9} T^3) dT$$

$$\tilde{Q} = 20,686(150-25) + 4,157 \times 10^{-3} \left(\frac{150^2 - 25^2}{2} \right) + 3,234 \times 10^{-6} \left(\frac{150^3 - 25^3}{3} \right) - 1,99 \times 10^{-9} \left(\frac{150^4 - 25^4}{4} \right)$$

$$\tilde{Q} = 2.586 + 45,5 + 3,6 - 0,25 = 2.635 \text{ J/mol}$$

Calculando a massa molar média da mistura:

$$\bar{M} = 0,79 \times 28 + 0,21 \times 32 = 28,84 \text{ g/mol}$$

Temos 5 kg de mistura, portanto: 173,4 mol

Assim, o calor total será:

$$Q = 2.635 \times 173,4 = 456.909 \text{ J} = 457 \text{ kJ}$$

Uma outra maneira para o cálculo das variações de entalpia é a utilização de tabelas. Para aquelas substâncias de uso frequente nos processos industriais, como, por exemplo, a água, o nitrogênio, o dióxido de carbono e a amônia, foram criadas tabelas de propriedades termodinâmicas.

Como a temperatura e a pressão são propriedades comumente medidas, as tabelas para as substâncias são organizadas com T e P sendo variáveis independentes. Nessas tabelas podemos encontrar dados de volume específico, energia interna específica, entalpia específica e entropia específica, em função da temperatura e pressão.

Sabemos que não é possível conhecer o valor absoluto de \hat{H} ou de \hat{U} para um material dentro de um processo, mas podemos determinar suas variações, $\Delta\hat{H}$ ou $\Delta\hat{U}$, correspondentes a uma determinada mudança de estado (temperatura, pressão e fase). Dessa maneira, podemos escolher uma determinada condição de temperatura, pressão e estado de agregação como um estado de referência. A partir deste estado de referência, calcular $\Delta\hat{H}$ ou $\Delta\hat{U}$ para uma série de outros estados e, assim, tabelar os valores obtidos.

Como exemplo, apresentaremos as tabelas para a água, uma vez que ela tem grande importância nos processos industriais e na geração de energia elétrica através das usinas termelétricas, por meio da geração de vapor. São as conhecidas tabelas de vapor de água. O estado de referência adotado na confecção dessas tabelas foi o ponto triplo da água, $T = 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 0,611 \text{ kPa}$, com valor de \hat{U} para o líquido definido como zero.

Lembrando que a água, dependendo das condições de pressão e temperatura, pode se apresentar como líquido sub-resfriado, líquido saturado, vapor saturado ou vapor superaquecido. Na pressão de 101.325 Pa (1 atm; 760 mmHg; 1,01325 bar) a temperatura de ebulição

(vaporização) da água é de 100 °C. As tabelas de vapor aparecem nos Apêndices E, F e G deste livro, procure familiarizar-se com elas. Vamos utilizar as tabelas de vapor através dos exemplos a seguir.

Exemplo 5.6 – Deseja-se aquecer 5 kg de água até uma temperatura de 90 °C em um processo na pressão de 1 atm. Qual a energia total necessária? A temperatura inicial é de 25 °C.

Solução

Vamos assumir como sistema os 5 kg de água, assim: $\Delta\hat{H} = \hat{Q}$. Podemos resolver este exemplo com o uso da capacidade calorífica da água, uma vez que não há mudança de fase ou utilizar as tabelas de vapor.

Na tabela do Apêndice F, obtemos:

T = 25 °C	$\hat{H}_L = 104,9$ kJ/kg
T = 90 °C	$\hat{H}_L = 376,9$ kJ/kg

Assim, $\Delta\hat{H} = 376,9 - 104,9 = 272$ kJ/kg

Para 5 kg de água, teremos: $Q = 272 \times 5 = 1.360$ kJ

Para comparação, utilizaremos um valor médio de $\hat{C}_p = 4,2$ kJ/kg °C

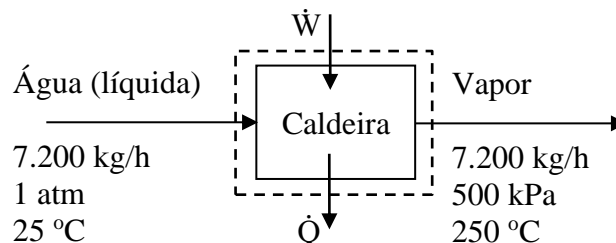
$$Q = 5 \times 4,2 \times (90 - 25) = 1.365 \text{ kJ}$$

Vemos que os valores encontrados são muito próximos. Lembre-se de que as tabelas de vapor e os dados de capacidade calorífica das substâncias são baseados em dados experimentais.

Exemplo 5.7 – Caldeiras a vapor são equipamentos destinados a produzir e acumular vapor sob pressão superior à atmosférica, utilizando qualquer fonte de energia, como óleo combustível ou madeira. Qual a energia necessária para geração de 7.200 kg/h de vapor superaquecido a 500 kPa e 250 °C, a partir da água líquida a 25 °C?

Solução

Esquema do processo:



Assumindo desprezíveis as variações de energia cinética e potencial, e a troca de calor com as vizinhanças, vamos utilizar a Equação 5.14 com as devidas considerações:

$$\frac{\Delta\bar{v}^2}{2} + g\Delta h + \Delta\hat{H} = \hat{Q} + \hat{W} \rightarrow \Delta\hat{H} = \hat{W}$$

Na tabela do Apêndice F, obtemos:

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \hat{H}_L = 104,9 \text{ kJ/kg}$$

Na tabela do Apêndice G, obtemos:

$$P = 500 \text{ kPa} \quad T = 250 \text{ }^\circ\text{C} \quad \hat{H} = 2.960,7 \text{ kJ/kg}$$

Assim, $\Delta\hat{H} = 2.960,7 - 104,9 = 2.856 \text{ kJ/kg}$

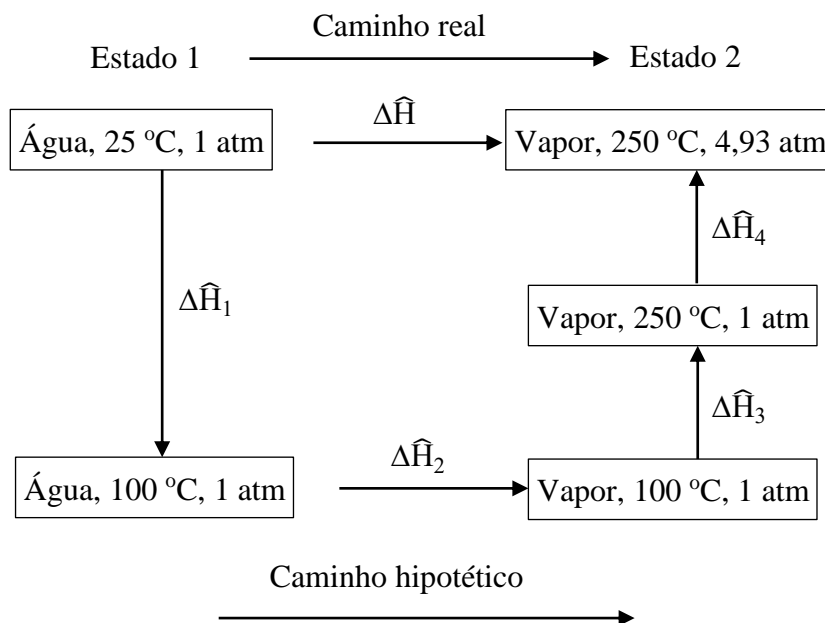
Para 7.200 kg/h, teremos:

$$\dot{W} = \dot{m} \hat{W} = 7.200 \times 2.856 = 20.563.200 \text{ kJ/h} = 5.712 \text{ kW}$$

Já sabemos que a entalpia é uma função de estado, ou seja, o caminho para o cálculo das variações de entalpia não é relevante e, assim, podemos utilizar um caminho hipotético para o cálculo das variações de entalpia entre dois estados quando não dispomos de todos os dados tabelados. Vamos utilizar o exemplo 5.7 para ilustrar nossa afirmação.

Imagine que para atingir o nosso objetivo de gerar 7.200 kg/h de vapor superaquecido a 500 kPa (4,93 atm) e 250 °C, a partir da água líquida a 25 °C, seguíssemos o caminho hipotético ilustrado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Caminho hipotético de vaporização da água



Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação de entalpia do processo pode ser calculada pela soma das variações de entalpia de cada etapa:

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2 + \Delta\hat{H}_3 + \Delta\hat{H}_4 = \sum \Delta\hat{H}_i \quad (5.18)$$

Vamos detalhar cada etapa indicada:

1 - Aquecimento da água líquida em pressão constante, sem mudança de fase:

$$\Delta\hat{H} = \int_{25^{\circ}}^{100^{\circ}} \hat{C}_{P\text{Água}} dT$$

Utilizamos um valor médio de $\hat{C}_p = 4,2 \text{ kJ/kg } ^{\circ}\text{C}$

$$\Delta\hat{H}_1 = 4,2 \times (100 - 25) = 315 \text{ kJ/kg}$$

2 - Vaporização da água em temperatura e em pressão constante:

Calor latente de vaporização da água: 2.257 kJ/kg (Apêndice E)

3 - Aquecimento do vapor em pressão constante:

$$\Delta\hat{H} = \dot{m}_2 =$$

De acordo com a tabela do Apêndice C, a capacidade calorífica do vapor de água pode ser dada pela expressão:

$$\hat{C}_{PVapor} = 1,857 + 0,382 \times 10^{-3}T + 0,422 \times 10^{-6}T^2 - 1,994 \times 10^{-10}T^3 \quad (\text{kJ/kg } ^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta\hat{H}_3 = \int_{100}^{250} \hat{C}_{PVapor} dT$$

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_3 &= 1,857 (250 - 100) + 0,382 \times 10^{-3} \left(\frac{250^2 - 100^2}{2} \right) + \\ &+ 0,422 \times 10^{-6} \left(\frac{250^3 - 100^3}{3} \right) - 1,994 \times 10^{-10} \left(\frac{250^4 - 100^4}{4} \right) = \\ &= 278,55 + 10,03 + 2,06 - 0,19 = 290,45 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

4 - Compressão do vapor em temperatura constante:

Se consideramos o vapor como um gás ideal, podemos admitir em uma mudança isotérmica de pressão, que $\Delta\hat{H} \approx 0$ e $\Delta\hat{U} \approx 0$. Contudo, como a pressão está bem acima de 1 atm, utilizaremos os dados do Apêndice G:

P = 100 kPa	T = 250 °C	$\hat{H} = 2.974,3 \text{ kJ/kg}$
P = 500 kPa	T = 250 °C	$\hat{H} = 2.960,7 \text{ kJ/kg}$

$$\Delta\hat{H}_4 = 2.960,7 - 2.974,3 = -13,6 \text{ kJ/kg}$$

Finalmente, teremos:

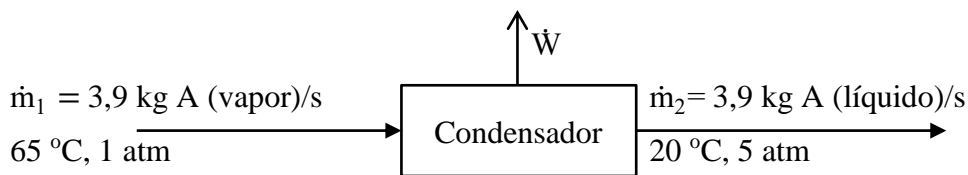
$$\Delta\hat{H} = 315 + 2.257 + 290,45 - 13,6 = 2.849 \text{ kJ/kg}$$

O uso de um caminho hipotético permitiu evidenciar que a energia necessária para a vaporização da água é cerca de 80% da energia total requerida no processo. Isso destaca a

importância da geração de vapor nos processos industriais, devido à grande quantidade de energia envolvida.

Notamos também que o valor calculado no Exemplo 5.7 a partir dos dados tabelados de entalpia ($\Delta\hat{H} = 2.856 \text{ kJ/kg}$) e o valor obtido a partir do caminho hipotético ($\Delta\hat{H} = 2.849 \text{ kJ/kg}$) diferem em apenas 0,25%, mostrando que na ausência de dados tabelados para algum estado específico, a utilização do caminho hipotético pode gerar bons resultados.

Exemplo 5.8 - Uma corrente de vapor de acetona (simbolizada por A) entra em um condensador. O vapor de acetona é condensado e os detalhes do processo estão no fluxograma abaixo. O processo opera no estado estacionário. Calcule a taxa de resfriamento necessária.



Considere que a temperatura de ebulição da acetona é 56 °C (1 atm) e seu calor latente de vaporização é 520 kJ/kg (1 atm).

Solução

Assumindo desprezíveis as variações de energia cinética e potencial, e a troca de calor com as vizinhanças. Vamos utilizar a Equação 5.14 com as devidas considerações:

$$\Delta\hat{H} = \hat{W} \quad \text{ou} \quad \Delta\dot{H} = \dot{W}$$

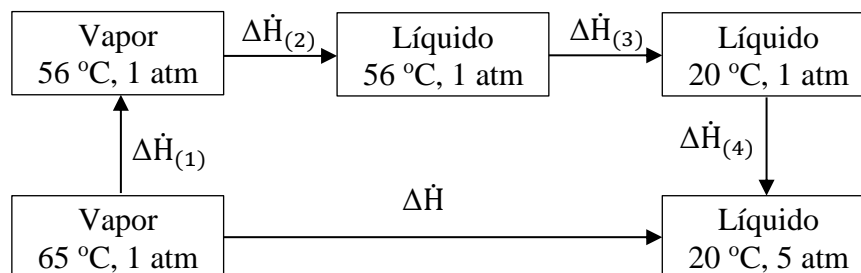
A partir do estado de entrada do processo, vamos construir caminhos hipotéticos. Da tabela do Apêndice C e D, as capacidades caloríficas da acetona:

$$\hat{C}_{PA} = 1,239 + 3,461 \times 10^{-3}T - 2,20 \times 10^{-6}T^2 + 5,985 \times 10^{-10}T^3 \text{ (vapor)}$$

$$\hat{C}_{PA} = 2,118 + 3,202 \times 10^{-3}T \text{ (líquido)}$$

As unidades do \hat{C}_p são kJ/kg °C.

Caminhos hipotéticos para o processo:



$$\Delta\dot{H} = \Delta\dot{H}_{(1)} + \Delta\dot{H}_{(2)} + \Delta\dot{H}_{(3)} + \Delta\dot{H}_{(4)}$$

Resfriamento do vapor de 65 °C para 56 °C (1 atm):

$$\Delta\dot{H}_{(1)} = 3,9 \times \left[1,239 (56 - 65) + 3,461 \times 10^{-3} \left(\frac{56^2 - 65^2}{2} \right) + \right. \\ \left. - 2,20 \times 10^{-6} \left(\frac{56^3 - 65^3}{3} \right) + 5,985 \times 10^{-10} \left(\frac{56^4 - 65^4}{4} \right) \right]$$

$$\Delta\dot{H}_{(1)} = 3,9 (-11,15 - 1,88 + 0,073 - 0,001) = -50,5 \text{ kJ/s}$$

Condensação do vapor a 56 °C (1 atm):

Calor latente de vaporização = 520 kJ/kg (1 atm).

$$\Delta\dot{H}_{(2)} = 3,9 \times (-520) = -2.028 \text{ kJ/s}$$

Resfriamento do líquido de 56 °C para 20 °C (1 atm):

$$\Delta\dot{H}_{(3)} = 3,9 \times \left[2,118 (20 - 56) + 3,202 \times 10^{-3} \left(\frac{20^2 - 56^2}{2} \right) \right]$$

$$\Delta\dot{H}_{(3)} = 3,9 (-76,25 - 4,38) = -314,4 \text{ kJ/s}$$

Compressão do líquido de 1 atm para 5 atm (20 °C):

Vamos assumir $\Delta\dot{H}_{(4)} \approx 0$

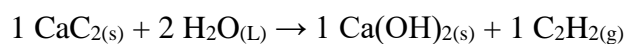
Portanto:

$$\dot{W} = -50,5 - 2.028 - 314,4 = -2.393 \text{ kW}$$

5.6 A Presença da Reação Química

Neste item vamos incluir a contribuição energética de reações químicas no balanço de energia, o calor de reação, $\Delta\tilde{H}_R$. O calor de reação, ou entalpia de reação, $\Delta\tilde{H}_R(T,P)$, é a variação de entalpia para um processo no qual as quantidades estequiométricas dos reagentes, na T e P, reagem completamente em uma única reação para formar produtos nas mesmas T e P. A variação de entalpia de uma reação é a diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes de uma reação.

Por exemplo, a reação entre o carvão de cálcio, CaC_2 , e água, formando hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , e acetileno, C_2H_2 , possui um calor de reação de -125,4 kJ/mol (25 °C, 1 atm). Veja a equação da reação:

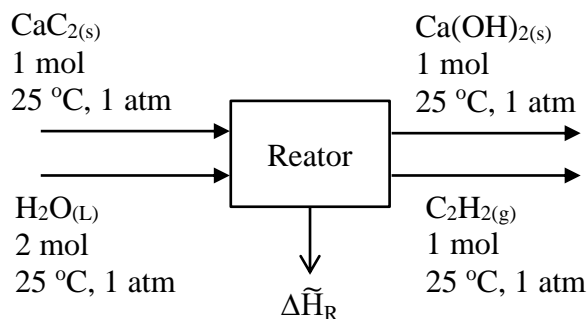


O gás acetileno é inflamável e pode ser usado em maçaricos para soldas e cortes de metais.

Observe que o sinal do calor de reação é negativo, indicando que o sistema reacional libera uma quantidade de energia, ou seja, a reação acima é exotérmica. Assim, para uma reação

exotérmica, a energia dos produtos da reação é menor do que dos reagentes. O inverso é válido para uma reação endotérmica.

A figura, a seguir pode nos ajudar a entender como é obtido o calor da reação em uma determinada condição de T e P:



Observando a figura, notamos que os reagentes foram adicionados ao reator na proporção estequiométrica e na temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm. Após a reação, os reagentes deixaram o reator na proporção estequiométrica e na mesma condição de T e P da entrada do reator. A energia removida do meio racional (125,4 kJ/mol) para que as condições de entrada e saída se mantenham inalteradas é o que chamamos de calor da reação, $\Delta\tilde{H}_R$. Se a reação considerada fosse endotérmica, o calor da reação seria a quantidade de energia adicionada para manter inalteradas as condições de entrada e saída.

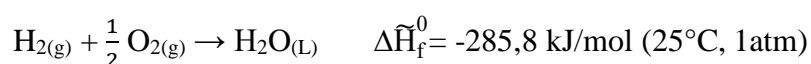
Mas nem sempre as coisas acontecem assim, ou seja, nos casos reais não temos as mesmas condições de temperatura e pressão de entrada e saída, e as proporções estequiométrica, em geral, não são respeitadas. Então, o que fazer?

Para cálculo das variações de energia causadas por uma reação em um balanço de energia, adotamos uma condição de T e P de referência, por exemplo 25 °C e 1 atm. Essas condições são chamadas de condições padrão ou estados padrão. Para cada constituinte da reação, seja ele reagente ou produto, determinamos a sua entalpia padrão.

A entalpia padrão de uma substância qualquer pode ser calculada tomando-se como referência a variação de entalpia da reação de formação, também chamada de entalpia de formação, $\Delta\tilde{H}_f^0$, dessa substância a partir de seus elementos, no estado padrão.

Para as variedades alotrópicas mais estáveis das substâncias simples, em 25 °C e 1 atm, adotamos entalpias iguais a zero. Por exemplo, as substâncias: $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ e $C_{(grafite)}$ têm entalpias padrão zero em 25 °C e 1 atm.

A entalpia de formação, ou calor de formação, é o nome dado à variação de entalpia associada à formação de um mol de uma substância a partir de seus elementos constituintes mais simples e estáveis, no estado padrão. Por exemplo, o calor de formação da água (líquido):



Esta reação não representa, necessariamente, uma reação real, mas um processo fictício para a formação de um composto a partir dos elementos. Conhecendo-se as entalpias padrão das substâncias, a variação de entalpia de uma reação pode ser determinada. A Tabela 5.1 exibe valores do calor de formação padrão para algumas substâncias.

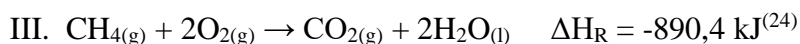
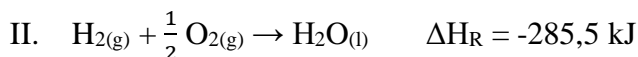
De acordo com a regra da aditividade dos calores de reação, ou lei de Hess²², é possível calcular a variação de entalpia de uma reação através da manipulação algébrica de equações químicas que possuam valores dos calores conhecidos.

Tabela 5.1- Entalpia de formação padrão para algumas substâncias

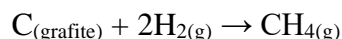
Composto	Fórmula	$\Delta\tilde{H}_f^0$ (kJ/mol) ⁽²³⁾
Acetado de etila	C ₄ H ₈ O ₂	-463,2 (L)
		-426,8 (g)
Acetileno	C ₂ H ₂	+226,8 (g)
Acetona	C ₃ H ₆ O	-248,2 (L)
		-216,7 (g)
Ácido acético	CH ₃ COOH	-486,2 (L)
		-438,2 (g)
Água	H ₂ O	-285,8 (L)
		-241,8 (g)
Álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	-277,6 (L)
		-235,3 (g)
Amônia	NH ₃	-67,2 (L)
		-46,2 (g)
Dióxido de carbono	CO ₂	-393,5 (g)
Dióxido de enxofre	SO ₂	-296,9 (g)
Metano	CH ₄	-74,8 (g)
Monóxido de carbono	CO	-110,5 (g)
Oxido nítrico	NO	+90,4 (g)
Trióxido de enxofre	SO ₃	-395,2 (g)

Fonte: Adaptado de Felder e Rousseau (2005).

Por exemplo, através da manipulação adequada das equações das reações:



é possível determinar a variação de entalpia da reação de formação do metano:

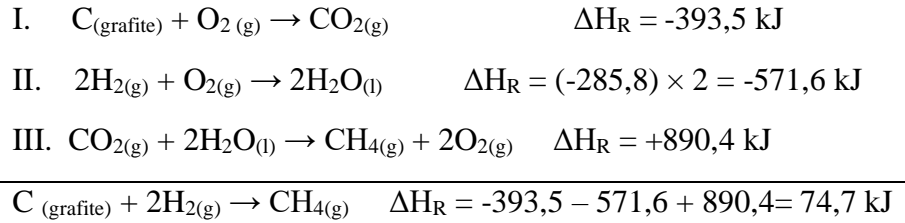


²² Germain Henri Hess (7 de agosto de 1802 - 30 de novembro de 1850) foi um químico e médico suíço que formulou a Lei de Hess, um dos primeiros princípios da termoquímica.

²³ Calor de formação em 25 °C e 1 atm.

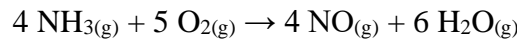
²⁴ A combustão completa do gás metano produzindo dióxido de carbono e água, e liberando 890,4 kJ de energia por mol de metano reagido. A reação é exotérmica.

Aplicar a lei de *Hess* implica em efetuar as manipulações algébricas das reações conhecidas, como se fossem equações matemáticas, de modo a resultar na reação de formação do metano, cuja entalpia queremos determinar:



O valor calculado é, praticamente, idêntico ao valor exibido para o metano na Tabela 5.1 de -74,8 kJ.

Exemplo 5.9 - Calcule o calor padrão da reação abaixo:



Solução

Podemos escrever para a reação:

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = \sum_{\text{Produtos}} n_i \Delta \tilde{H}_{\text{fi}}^0 - \sum_{\text{Reagentes}} n_i \Delta \tilde{H}_{\text{fi}}^0 \quad (5.19)$$

Em que n_i é número de mols de cada componente da reação.

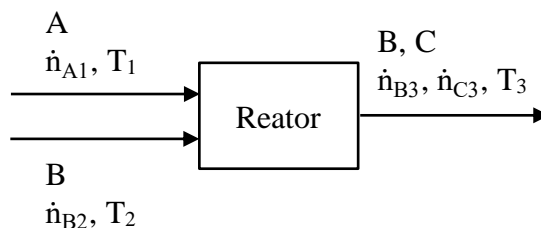
Assumindo como condição padrão a temperatura de 25 °C e a pressão de 1 atm, e a partir dos dados da Tabela 5.1, temos:

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = 4 \times 90,4 + 6 \times (-241,8) - [4 \times (-46,2) + 5 \times (0)] = 361,6 - 1.450,8 + 184,8$$

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = -904,4 \text{ kJ}$$

Para cada mol de $\text{NH}_{3(\text{g})}$, temos: -226,1 kJ/mol.

Após a determinação do calor da reação em um estado padrão, vamos fazer a correção para as condições reais do nosso processo. Observe a figura a seguir na qual está representado um processo reacional. No reator temos a seguinte reação:

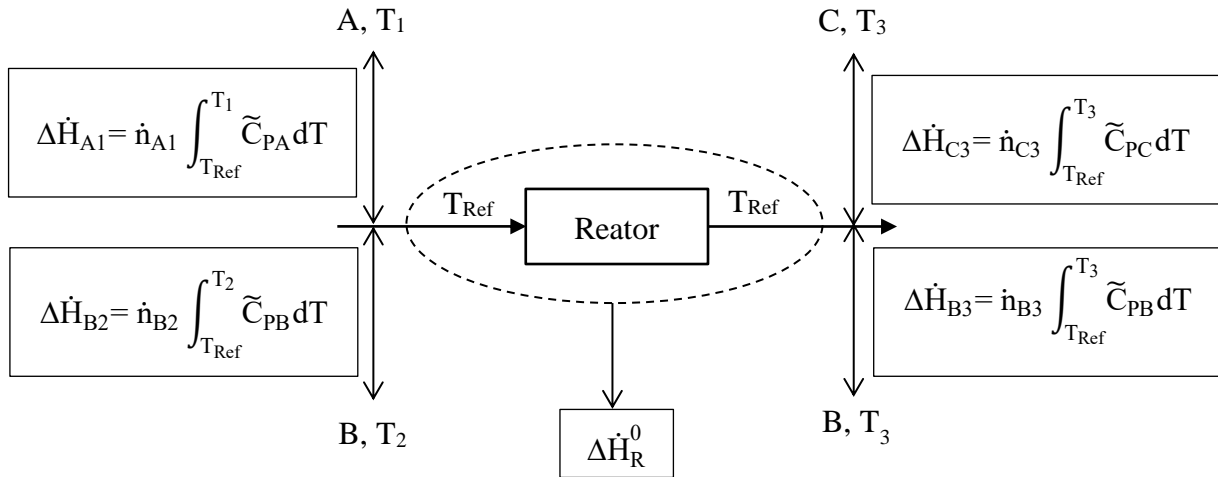


Assumido que as temperaturas T_1 , T_2 e T_3 são diferentes entre si, e diferentes da condição padrão. Observe na corrente de saída do reator, além da presença do produto C formado, também há o excesso do reagente B não reagido no interior do reator.

Para o cálculo do calor da reação, observando o esquema representado na Figura 5.5, podemos escrever:

$$\Delta\dot{H}_R = \Delta\dot{H}_R^0 + [(\Delta\dot{H}_{C3} + \Delta\dot{H}_{B3}) - (\Delta\dot{H}_{A1} + \Delta\dot{H}_{B2})]$$

Figura 5.5 – Representação para o cálculo do calor da reação



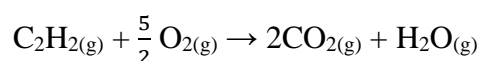
Fonte: Elaborado pelo autor.

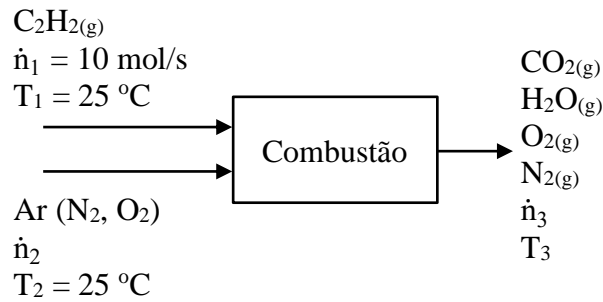
Generalizando a equação anterior para N espécies químicas envolvidas na reação, em um processo no estado estacionário, temos:

$$\Delta\dot{H}_R = \Delta\dot{H}_R^0 + \left[\left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \int_{T_{Ref}}^{T_i} \tilde{C}_{P_i} dT \right)_{Saída} - \left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \int_{T_{Ref}}^{T_i} \tilde{C}_{P_i} dT \right)_{Entrada} \right] \quad (5.20)$$

Assim, para a determinação do calor da reação real, calculamos, inicialmente, o calor padrão da reação, na temperatura de referência adotada, e, adicionalmente, “corrigimos” o efeito da temperatura de cada corrente do processo a partir das capacidades caloríficas de cada espécie química envolvida no processo.

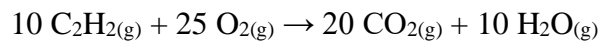
Exemplo 5.10 – A combustão completa do acetileno é realizada com 50% de excesso de oxigênio. Determine a temperatura da corrente de saída da câmara de combustão para uma alimentação de 10 mol/s de acetileno. Considere que a câmara de combustão opera de forma adiabática. Os detalhes do processo estão no fluxograma. A reação de combustão é dada por:





Solução

Primeiramente, vamos realizar o balanço material do processo, calculando a vazão de oxigênio na corrente 2. Pela estequiometria da reação e baseado na alimentação de acetileno de 10 mol/s, temos:



Assim, a vazão (estequiométrica) de oxigênio é de 25 mol/s, contudo como há excesso de 50% de O_2 , a vazão de alimentação será: $1,5 \times 25 = 37,5$ mol/s.

$$\dot{n}_{\text{O}_2(2)} = 37,5 \text{ mol/s}$$

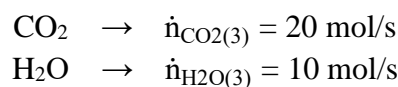
Assumindo que a composição molar do ar é 79% N_2 e 21% O_2 , a vazão de nitrogênio na alimentação será:

$$\dot{n}_{\text{N}_2(2)} = (79/21) 37,5 = 141,1 \text{ mol/s}$$

Assim: $\dot{n}_2 = 37,5 + 141,1 = 178,6$ mol/s

A corrente 3 de saída do processo será composta pelos produtos formados pela reação, além da parcela em excesso de O_2 que não reagiu, e de todo N_2 alimentado, considerando que o nitrogênio é inerte e não participa da reação.

Os produtos formados:



O excesso de O_2 :

$$\text{Alimentado} - \text{Reagido} = 37,5 - 25 = 12,5 \rightarrow \dot{n}_{\text{O}_2(3)} = 12,5 \text{ mol/s}$$

O inerte N_2 : $\dot{n}_{\text{N}_2(3)} = 141,1$ mol/s

Portanto: $\dot{n}_3 = 20 + 10 + 12,5 + 141,1 = 183,6$ mol/s

Agora que já temos o nosso processo balanceado, vamos realizar os cálculos energéticos, determinando, inicialmente, o calor padrão da reação. De acordo com a Equação 5.18 e com o auxílio da Tabela 5.1, teremos:

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{Produtos}} n_i \Delta \tilde{H}_{fi}^0 - \sum_{\text{Reagentes}} n_i \Delta \tilde{H}_{fi}^0$$

$$\Delta \dot{H}_R^0 = 20(-393,5) + 10(-241,8) - [10(226,8) + 25(0)] = -12.556 \text{ kJ/s}$$

Veja que a reação é exotérmica. Da tabela do Apêndice C, as capacidades caloríficas das espécies envolvidas:

$$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}): \quad \hat{C}_{\text{PC}_2\text{H}_2} = 1,629 + 2,325 \times 10^{-3}T - 1,933 \times 10^{-6}T^2 + 6,989 \times 10^{-10}T^3$$

$$\text{CO}_2(\text{g}): \quad \hat{C}_{\text{PCO}_2} = 0,82 + 0,962 \times 10^{-3}T - 0,656 \times 10^{-6}T^2 + 1,696 \times 10^{-10}T^3$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \quad \hat{C}_{\text{PH}_2\text{O}} = 1,857 + 0,382 \times 10^{-3}T + 0,422 \times 10^{-6}T^2 - 1,994 \times 10^{-10}T^3$$

$$\text{O}_2(\text{g}): \quad \hat{C}_{\text{PO}_2} = 0,909 + 0,362 \times 10^{-3}T - 0,19 \times 10^{-6}T^2 + 0,410 \times 10^{-10}T^3$$

$$\text{N}_2(\text{g}): \quad \hat{C}_{\text{PN}_2} = 1,035 + 0,078 \times 10^{-3}T + 0,204 \times 10^{-6}T^2 - 1,025 \times 10^{-10}T^3$$

As unidades do \hat{C}_p são kJ/kg °C. Multiplicando os coeficientes de cada expressão acima pela massa molar de cada substância, alteramos as unidades das capacidades caloríficas para J/mol °C, assim:

$$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}): \quad (26) \quad \tilde{C}_{\text{PC}_2\text{H}_2} = 42,35 + 6,05 \times 10^{-2}T - 5,03 \times 10^{-5}T^2 + 1,82 \times 10^{-8}T^3$$

$$\text{CO}_2(\text{g}): \quad (44) \quad \tilde{C}_{\text{PCO}_2} = 36,08 + 4,23 \times 10^{-2}T - 2,886 \times 10^{-5}T^2 + 7,46 \times 10^{-9}T^3$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \quad (18) \quad \tilde{C}_{\text{PH}_2\text{O}} = 33,43 + 6,876 \times 10^{-3}T + 7,596 \times 10^{-6}T^2 - 3,59 \times 10^{-9}T^3$$

$$\text{O}_2(\text{g}): \quad (32) \quad \tilde{C}_{\text{PO}_2} = 29,09 + 1,158 \times 10^{-2}T - 6,08 \times 10^{-6}T^2 + 1,31 \times 10^{-9}T^3$$

$$\text{N}_2(\text{g}): \quad (28) \quad \tilde{C}_{\text{PN}_2} = 28,98 + 2,184 \times 10^{-3}T + 5,71 \times 10^{-6}T^2 - 2,87 \times 10^{-9}T^3$$

Assumindo $T_{\text{Ref}} = 25 \text{ °C}$ e da Equação 5.19, temos:

$$\Delta \dot{H}_R = \Delta \dot{H}_R^0 + \left[\left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \int_{T_{\text{Ref}}}^{T_i} \tilde{C}_{P_i} dT \right)_{\text{Saída}} - \left(\sum_{i=1}^N \dot{n}_i \int_{T_{\text{Ref}}}^{T_i} \tilde{C}_{P_i} dT \right)_{\text{Entrada}} \right]$$

$$\Delta \dot{H}_R = \Delta \dot{H}_R^0 + \left[\dot{n}_{\text{CO}_2(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{\text{PCO}_2} dT + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{\text{PH}_2\text{O}} dT + \dot{n}_{\text{O}_2(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{\text{PO}_2} dT + \right. \\ \left. \dot{n}_{\text{N}_2(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{\text{PN}_2} dT \right]$$

Como as temperaturas das correntes de entrada 1 e 2 são iguais à temperatura de referência, os termos da Equação 5.19 relativos às entradas se anulam.

Observe que as capacidades caloríficas, que aparecem na equação acima, devem ser substituídas pelas expressões em função da temperatura. Isso dará um trabalho considerável para a realização dos cálculos. Vamos destacar as integrais para cada espécie:

CO₂:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{\text{PCO}_2} dT = 20 \int_{25}^{T_3} (36,08 + 4,23 \times 10^{-2}T - 2,886 \times 10^{-5}T^2 + 7,46 \times 10^{-9}T^3) dT$$

H₂O:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{\text{PH}_2\text{O}} dT = 10 \int_{25}^{T_3} (33,43 + 6,876 \times 10^{-3}T + 7,596 \times 10^{-6}T^2 - 3,59 \times 10^{-9}T^3) dT$$

O₂:

$$\dot{n}_{O_2(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{PO_2} dT = 12,5 \int_{25}^{T_3} (29,09 + 1,158 \times 10^{-2} T - 6,08 \times 10^{-6} T^2 + 1,31 \times 10^{-9} T^3) dT$$

N₂:

$$\dot{n}_{N_2(3)} \int_{25}^{T_3} \tilde{C}_{PN_2} dT = 141,1 \int_{25}^{T_3} (28,98 + 2,184 \times 10^{-3} T + 5,71 \times 10^{-6} T^2 - 2,87 \times 10^{-9} T^3) dT$$

Após algumas operações, a parcela entre colchetes da equação geral torna-se:

$$\int_{25}^{T_3} (5.508,6 + 1,368T + 2,285 \times 10^{-4} T^2 - 2,753 \times 10^{-7} T^3) dT$$

A integração:

$$5.508,6(T_3 - 25) + 1,368 \left(\frac{T_3^2 - 25^2}{2} \right) + 2,285 \times 10^{-4} \left(\frac{T_3^3 - 25^3}{3} \right) - 2,753 \times 10^{-7} \left(\frac{T_3^4 - 25^4}{4} \right)$$

$$5.508,6 T_3 + 0,684 T_3^2 + 7,617 \times 10^{-5} T_3^3 - 6,883 \times 10^{-8} T_3^4 - 138.143,7$$

Substituindo na equação inicial:

$$\Delta \dot{H}_R = -12.694.144 + 5.508,6 T_3 + 0,684 T_3^2 + 7,617 \times 10^{-5} T_3^3 - 6,883 \times 10^{-8} T_3^4$$

A câmara de combustão opera sem troca de calor com as vizinhanças e, assumindo como desprezíveis as variações de energia cinética e potencial, e o trabalho, toda energia liberada pela reação será utilizada no aumento da temperatura dos constituintes da corrente de saída, assim:

$$-12.694.144 + 5.508,6 T_3 + 0,684 T_3^2 + 7,617 \times 10^{-5} T_3^3 - 6,883 \times 10^{-8} T_3^4 = 0$$

Com auxílio de uma planilha de cálculo eletrônica, obtemos a temperatura da corrente de saída:

$$T_3 = 1.920 \text{ } ^\circ\text{C}$$

No exemplo anterior apresentamos um processo de combustão que ocorre sob condições adiabáticas, isto é, não há troca de calor entre o reator e as vizinhanças. Assumimos também que as variações de energia cinética e potencial eram desprezíveis, assim como o trabalho, e que a combustão era completa. Nesta situação, a temperatura de saída dos produtos é chamada de temperatura de reação (chama) adiabática. A temperatura de reação adiabática nos informa o limite superior da temperatura de um processo de combustão.

Referências do Capítulo

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. *Princípios elementares dos processos químicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HIMMELBLAU, D. M. *Engenharia química princípios e cálculos*. 6. ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1998.

Apêndices

Apêndice A - Tabela de valores das massas atômicas dos elementos

(continua)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica	Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica
Actínio	Ac	89	(227)	Lítio	Li	3	6,9
Alumínio	Al	13	27,0	Livermório	Lv	116	(293)
Americío	Am	95	(243)	Lutécio	Lu	71	175,0
Antimônio	Sb	51	121,8	Magnésio	Mg	12	24,3
Argônio	Ar	18	39,9	Meitnério	Mt	109	(277)
Arsênio	As	33	74,9	Manganês	Mn	25	54,9
Astato	At	85	(210)	Mendelévio	Md	101	(258)
Bário	Ba	56	137,3	Mercúrio	Hg	80	200,6
Berquélío	Bk	97	(247)	Molibdênio	Mo	42	95,9
Berílio	Be	4	9,0	Moscóvio	Mc	115	(290)
Bismuto	Bi	83	209,0	Neodímio	Nd	60	144,2
Bóhrío	Bh	107	(270)	Neônio	Ne	10	20,2
Boro	B	5	10,8	Netúnio	Np	93	(237)
Bromo	Br	35	79,9	Nihônio	Nh	113	(286)
Cádmio	Cd	48	112,4	Nióbio	Nb	41	92,9
Cálcio	Ca	20	40,1	Níquel	Ni	28	58,7
Califórnio	Cf	98	(251)	Nitrogênio	N	7	14,0
Carbono	C	6	12,0	Nobélio	No	102	(259)
Cério	Ce	58	140,1	Oganessônio	Og	118	(294)
Césio	Cs	55	132,9	Ósmio	Os	76	190,2
Chumbo	Pb	82	207,2	Ouro	Au	79	197,0
Cloro	Cl	17	35,5	Oxigênio	O	8	16,0
Cobalto	Co	27	58,9	Paládio	Pd	46	106,4
Cobre	Cu	29	63,6	Platina	Pt	78	195,1
Copernício	Cn	112	285,0	Plutônio	Pu	94	(244)
Criptônio	Kr	36	83,8	Polônio	Po	84	(209)
Cromo	Cr	24	52,0	Potássio	K	19	39,1
Cúrio	Cm	96	(247)	Praseodímio	Pr	59	140,9
Darmstádio	Ds	110	(281)	Prata	Ag	47	107,9
Disprósio	Dy	66	162,5	Promécio	Pm	61	(145)
Dúbnio	Db	105	(268)	Protactínio	Pa	91	(231)
Einstênio	Es	99	(252)	Rádio	Ra	88	(226)
Enxofre	S	16	32,1	Radônio	Rn	86	(222)
Érbio	Er	68	167,3	Rênio	Re	75	186,2
Escândio	Sc	21	45,0	Ródio	Rh	45	102,9
Estanho	Sn	50	118,7	Roentgênio	Rg	111	(272)
Estrôncio	Sr	38	87,6	Rubídio	Rb	37	85,5
Európio	Eu	63	152,0	Rutênio	Ru	44	101,1
Férmio	Fm	100	(257)	Rutherfordio	Rf	104	(267)
Ferro	Fe	26	55,8	Samário	Sm	62	150,4

Fonte: Rocha Filho e Silva (2006)

Apêndice A – Tabela de valores das massas atômicas dos elementos

(conclusão)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica	Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica
Fleróvio	Fl	114	(290)	Seabórgio	Sg	106	(263)
Flúor	F	9	19,0	Selênio	Se	34	79,0
Fósforo	P	15	31,0	Silício	Si	14	28,1
Frâncio	Fr	87	(223)	Sódio	Na	11	23,0
Gadolínio	Gd	64	157,3	Tálio	Tl	81	204,4
Gálio	Ga	31	69,7	Tantálio	Ta	73	180,9
Germânio	Ge	32	72,6	Tecnécio	Tc	43	(97)
Háfnio	Hf	72	178,5	Telúrio	Te	52	127,6
Hássio	Hs	108	(269)	Tenessino	Ts	117	(294)
Hélio	He	2	4,0	Térbio	Tb	65	158,9
Hidrogênio	H	1	1,0	Titânio	Ti	22	47,9
Hólmio	Ho	67	164,9	Tório	Th	90	232,0
Índio	In	49	114,8	Túlio	Tm	69	168,9
Iodo	I	53	126,9	Tungstênio	W	74	183,9
Írídio	Ir	77	192,2	Urânio	U	92	238,0
Itérbio	Yb	70	173,0	Vanádio	V	23	50,9
Ítrio	Y	39	88,9	Xenônio	Xe	54	131,4
Lantânio	La	57	138,9	Zinco	Zn	30	65,4
Laurêncio	Lr	103	(262)	Zircônio	Zr	40	91,2

Fonte: Rocha Filho e Silva (2006)

Nota: As massas atômicas entre parênteses correspondem aos isótopos mais estáveis.

Apêndice B - Densidade da água líquida

T (°C)	ρ (kg/m ³)	
0,0	999,84	
0,5	999,87	
1,0	999,90	
1,5	999,92	
2,0	999,94	
2,5	999,95	
3,0	999,96	
3,5	999,97	
4,0	999,97	
4,5	999,97	
5,0	999,96	<p>Equação para cálculo:</p> <p>$0,0\text{ °C} \leq T \leq 10,0\text{ °C}$</p> $\rho = 999,84 + 0,0632 T - 0,0078 T^2 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ <p>T[°C]</p>
5,5	999,95	
6,0	999,94	
6,5	999,92	
7,0	999,90	
7,5	999,88	
8,0	999,85	
8,5	999,82	
9,0	999,78	
9,5	999,74	
10,0	999,70	
20,0	998,20	
30,0	995,65	
40,0	992,22	
50,0	988,04	
60,0	983,20	<p>Equação para cálculo:</p> <p>$10,0\text{ °C} < T \leq 100\text{ °C}$</p> $\rho = 1.001,4 - 0,1043 T - 0,0033 T^2 \text{ [kg/m}^3\text{]}$ <p>T[°C]</p>
70,0	977,77	
80,0	971,80	
90,0	965,32	
100,0	958,37	

Fonte: Perry e Green (1997).

Apêndice C - Calor específico para alguns gases ideais em função da temperatura (faixa de temperatura 0 °C - 1.200 °C)

$\hat{C}_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (kJ/kg °C) e T (°C)							
Substância	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Densidade ²⁵ (kg/m ³)	a	b × 10 ³	c × 10 ⁶	d × 10 ¹⁰
Acetileno	C ₂ H ₂	26,04	1,051	1,629	2,325	-1,933	6,989
Acetona (vapor)	C ₃ H ₆ O	58,08	2,343	1,239	3,461	-2,20	5,985
Água (vapor)	H ₂ O	18,02	0,023	1,857	0,382	0,422	-1,994
Amônia	NH ₃	17,03	0,687	2,064	1,735	0,260	-3,926
Ar	-	28,84	1,162	1,006	0,144	0,112	-0,690
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	2,345	1,588	4,797	-2,662	6,019
Dióxido de carbono	CO ₂	44,01	1,775	0,820	0,962	-0,656	1,696
Dióxido de enxofre	SO ₂	64,07	2,585	0,607	0,609	-0,484	1,343
Etano	C ₂ H ₆	30,07	1,213	1,642	4,629	-1,934	2,421
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	1,859	1,331	3,412	-1,899	4,304
Etileno	C ₂ H ₄	28,05	1,132	1,453	4,089	-2,457	6,296
Hidrogênio	H ₂	2,02	0,082	14,306	0,038	1,631	-4,314
Metano	CH ₄	16,04	0,647	2,139	3,410	0,228	-6,858
Metanol	CH ₃ OH	32,04	1,293	1,340	2,591	-0,584	2,506
Monóxido de carbono	CO	28,01	1,130	1,034	0,147	0,127	-0,793
Nitrogênio	N ₂	28,02	1,131	1,035	0,078	0,204	-1,025
Óxido nítrico	NO	30,01	1,211	0,983	0,273	-0,097	0,122
Óxido nitroso	N ₂ O	44,01	1,776	0,856	0,943	-0,612	2,401
Oxigênio	O ₂	32,0	1,291	0,909	0,362	-0,190	0,410
Propano	C ₃ H ₈	44,09	1,779	1,543	5,124	-2,973	7,192
Trióxido de enxofre	SO ₃	80,07	3,231	0,606	1,147	-1,067	4,046

Fonte: Felder e Rosseau (2005).

Apêndice D - Calor específico para alguns líquidos em função da temperatura

$\hat{C}_p = a + bT$ (kJ/kg °C) e T (°C)						
Substância	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Densidade ²⁶ (kg/m ³)	a	b × 10 ³	Faixa de T (°C)
Água	H ₂ O	18,02	997	4,19	-	0-100
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	790	2,118	3,202	0-60
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	879	1,620	2,975	0-67
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	787	2,238	0,0121	0-80
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	86,17	657	2,51	-	0-86
Metanol	CH ₃ OH	32,04	787	2,368	5,253	0-65
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	630	2,154	6,054	0-36
Tetracloroeto de carbono	CCl ₄	153,84	1.589	0,607	0,844	0-76
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	865	1,615	3,517	0-110

Fonte: Felder e Rosseau (2005).

²⁵ Valor para T = 25 °C e P = 100 kPa (ou na pressão de saturação, se esta for menor que 100 kPa).

²⁶ Valor para T = 25 °C.

Apêndice E - Propriedades da água saturada: tabela de pressão

P	T	$\hat{V}_L \times 10^3$	\hat{V}_V	\hat{U}_L	\hat{U}_V	\hat{H}_L	\hat{H}_{LV}	\hat{H}_V
(kPa)	(°C)	(m ³ /kg) ⁽²⁷⁾	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
0,611	0,01	1,0000	206,14	0,00	2.375,3	0,01	2.501,3	2.501,4
0,87	5,0	1,0000	147,12	20,97	2.382,3	20,98	2.489,6	2.510,6
1,23	10,0	1,0000	106,38	42,00	2.389,2	42,01	2.477,7	2.519,8
1,71	15,0	1,0010	77,93	62,99	2.396,1	62,99	2.465,9	2.528,9
2,34	20,0	1,0020	57,79	83,95	2.402,9	83,96	2.454,1	2.538,1
3,17	25,0	1,0030	43,36	104,88	2.409,8	104,89	2.442,3	2.547,2
4	28,96	1,0040	34,800	121,45	2.415,2	121,46	2.432,9	2.554,4
6	36,16	1,0064	23,739	151,53	2.425,0	151,53	2.415,9	2.567,4
8	41,51	1,0084	18,103	173,87	2.432,2	173,88	2.403,1	2.577,0
10	45,81	1,0102	14,674	191,82	2.437,9	191,83	2.392,8	2.584,7
20	60,06	1,0172	7,649	251,38	2.456,7	251,40	2.358,3	2.609,7
30	69,10	1,0223	5,229	289,20	2.468,4	289,23	2.336,1	2.625,3
40	75,87	1,0265	3,993	317,53	2.477,0	317,58	2.319,2	2.636,8
50	81,33	1,0300	3,240	340,44	2.483,9	340,49	2.305,4	2.645,9
60	85,94	1,0331	2,732	359,79	2.489,6	359,86	2.293,6	2.653,5
70	89,95	1,0360	2,365	376,63	2.494,5	376,70	2.283,3	2.660,0
80	93,50	1,0380	2,0870	391,58	2.498,8	391,66	2.274,1	2.665,8
90	96,71	1,0410	1,8690	405,06	2.502,6	405,15	2.265,7	2.670,9
100	99,63	1,0432	1,6940	417,36	2.506,1	417,46	2.258,0	2.675,5
101,325	100,0	1,0435	1,673	418,94	2.506,5	419,04	2.257,0	2.676,1
150	111,4	1,0528	1,1590	466,94	2.519,7	467,11	2.226,5	2.693,6
200	120,2	1,0605	0,8857	504,49	2.529,5	504,70	2.201,9	2.706,7
250	127,4	1,0672	0,7187	535,10	2.537,2	535,37	2.181,5	2.716,9
300	133,6	1,0732	0,6058	561,15	2.543,6	561,47	2.163,8	2.725,3
350	138,9	1,0786	0,5243	583,95	2.546,9	584,33	2.148,1	2.732,4
400	143,6	1,0836	0,4625	604,31	2.553,6	604,74	2.133,8	2.738,6
450	147,9	1,0882	0,4140	622,25	2.557,6	623,25	2.120,7	2.743,9
500	151,9	1,0926	0,3749	639,68	2.561,2	640,23	2.108,5	2.748,7
600	158,9	1,1006	0,3157	669,90	2.567,4	670,56	2.086,3	2.756,8
700	165,0	1,1080	0,2729	696,44	2.572,5	697,22	2.066,3	2.763,5
800	170,4	1,1148	0,2404	720,22	2.576,8	721,11	2.048,0	2.769,1
900	175,4	1,1212	0,2150	741,83	2.580,5	742,83	2.031,1	2.773,9
1.000	179,9	1,1273	0,1944	761,68	2.583,6	762,81	2.015,3	2.778,1
1.500	198,3	1,1539	0,1318	843,16	2.594,5	844,84	1.947,3	2.792,2
2.000	212,4	1,1767	0,0996	906,44	2.600,3	908,79	1.890,7	2.799,5
2.500	224,0	1,1973	0,0800	959,11	2.603,1	962,11	1.841,0	2.803,1
3.000	233,9	1,2165	0,0667	1.004,80	2.604,1	1.008,4	1.795,7	2.804,2
3.500	242,6	1,2347	0,0571	1.045,4	2.603,7	1.049,8	1.753,7	2.803,4
4.000	250,4	1,2522	0,0498	1.082,3	2.602,3	1.087,3	1.714,1	2.801,4
4.500	257,5	1,2692	0,0441	1.116,2	2.600,1	1.121,9	1.676,4	2.798,3
5.000	264,0	1,2859	0,0394	1.147,8	2.597,1	1.154,2	1.640,1	2.794,3

²⁷ Os valores tabelados de \hat{V}_L são multiplicados por 1000. Por exemplo, em 10 kPa: $\hat{V}_L \times 10^3 = 1,0102$; portanto, $\hat{V}_L = 0,0010102$ m³/kg. (Fique atento!!!)

Apêndice E - Propriedades da água saturada: tabela de pressão
(conclusão)

P	T	$\hat{V}_L \times 10^3$	\hat{V}_V	\hat{U}_L	\hat{U}_V	\hat{H}_L	\hat{H}_{LV}	\hat{H}_V
(kPa)	(°C)	(m ³ /kg)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
6.000	275,6	1,3187	0,0324	1.205,4	2.589,7	1.213,4	1.571,0	2.784,3
7.000	285,9	1,3513	0,0274	1.257,6	2.580,5	1.267,0	1.505,1	2.772,1
8.000	295,1	1,3842	0,0235	1.305,6	2.569,8	1.316,6	1.441,3	2.758,0
9.000	303,4	1,4178	0,0205	1.350,5	2.557,8	1.363,3	1.378,9	2.742,1
10.000	311,1	14,5240	0,0180	1.393,0	2.544,4	1.407,6	1.317,1	2.724,7
11.000	318,2	14,8860	0,0160	1.433,7	2.529,8	1.450,1	1.255,5	2.705,6

Fonte: Borgnakke & Sonntag (2013).

\hat{V}_L = volume específico do líquido (m³/kg);

\hat{V}_V = volume específico do vapor (m³/kg);

\hat{U}_L = energia interna específica do líquido (kJ/kg);

\hat{U}_V = energia interna específica do vapor (kJ/kg);

\hat{H}_L = entalpia específica do líquido (kJ/kg);

\hat{H}_{LV} = entalpia específica mudança de fase líquido/vapor ou calor latente (kJ/kg);

\hat{H}_V = entalpia específica do vapor (kJ/kg);

$$100 \text{ kPa} = 1 \text{ bar} = 750,06 \text{ mmHg} = 0,9869 \text{ atm}$$

Apêndice F - Propriedades da água saturada: tabela de temperatura

T	P	$\hat{V}_L \times 10^3$	\hat{V}_V	\hat{U}_L	\hat{U}_V	\hat{H}_L	\hat{H}_{LV}	\hat{H}_V
(°C)	(kPa)	(m ³ /kg)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
0,01	0,611	1,0000	206,14	0,00	2.375,3	0,01	2.501,3	2.501,4
5	0,872	1,0000	147,12	20,97	2.382,3	20,98	2.489,6	2.510,6
10	1,228	1,0004	106,38	42,00	2.389,2	42,01	2.477,7	2.519,8
15	1,705	1,0009	77,93	62,99	2.396,1	62,99	2.465,9	2.528,9
20	2,339	1,0018	57,79	83,95	2.402,9	83,96	2.454,1	2.538,1
25	3,169	1,0029	43,36	104,88	2.409,8	104,89	2.442,3	2.547,2
30	4,246	1,0043	32,894	125,78	2.416,6	125,79	2.430,5	2.556,3
35	5,628	1,0060	25,216	146,67	2.423,4	146,68	2.418,6	2.565,3
40	7,384	1,0078	19,523	167,56	2.430,1	167,57	2.406,7	2.574,3
45	9,593	1,0099	15,258	188,44	2.436,8	188,45	2.394,8	2.583,2
50	12,35	1,0121	12,032	209,32	2.443,5	209,33	2.382,7	2.592,1
55	15,76	1,0146	9,568	230,21	2.450,1	230,23	2.370,7	2.600,9
60	19,94	1,0172	7,671	251,11	2.456,6	251,13	2.358,5	2.609,6
65	25,03	1,0199	6,197	272,02	2.463,1	272,06	2.346,2	2.618,3
70	31,19	1,0228	5,042	292,95	2.469,6	292,98	2.333,8	2.626,8
75	38,58	1,0259	4,131	313,9	2.475,9	313,93	2.321,4	2.635,3
80	47,39	1,0291	3,407	334,86	2.482,2	334,91	2.308,8	2.643,7
85	57,83	1,0325	2,828	355,84	2.488,4	355,90	2.296,0	2.651,9
90	70,14	1,0360	2,361	376,85	2.494,5	376,92	2.283,2	2.660,1
95	84,55	1,0397	1,982	397,88	2.500,6	397,96	2.270,2	2.668,1
100	101,325	1,0435	1,673	418,94	2.506,5	419,04	2.257,0	2.676,1
110	143,3	1,0516	1,210	461,14	2.518,1	461,30	2.230,2	2.691,5
120	198,5	1,0603	0,8919	503,5	2.529,3	503,71	2.202,6	2.706,3
130	270,1	1,0697	0,6685	546,02	2.539,9	546,31	2.174,2	2.720,5
140	361,3	1,0797	0,5089	588,74	2.550,0	589,13	2.144,7	2.733,9
150	475,8	1,0905	0,3928	631,68	2.559,5	632,20	2.114,3	2.746,5
160	617,8	1,1020	0,3071	674,86	2.568,4	675,55	2.082,6	2.758,1
170	791,7	1,1143	0,2428	718,33	2.576,5	719,21	2.049,5	2.768,7
180	1.002	1,1274	0,1941	762,09	2.583,7	763,22	2.015,0	2.778,2
190	1.254	1,1414	0,1565	806,19	2.590,0	807,62	1.978,8	2.786,4
200	1.554	1,1565	0,1274	850,65	2.595,3	852,45	1.940,7	2.793,2
220	2.318	1,1900	0,08619	940,87	2.602,4	943,62	1.858,5	2.802,1
240	3.344	1,2291	0,05976	1.033,2	2.604,0	1.037,3	1.766,5	2.803,8
260	4.688	1,2755	0,04221	1.128,4	2.599,0	1.134,4	1.662,5	2.796,6
280	6.412	1,3321	0,03017	1.227,5	2.586,1	1.236,0	1.543,6	2.779,6
300	8.581	1,4036	0,02167	1.332,0	2.563,0	1.344,0	1.404,9	2.749,0
320	11.270	1,4988	0,01549	1.444,6	2.525,5	1.461,5	1.238,6	2.700,1
340	14.590	1,6379	0,01080	1.570,3	2.464,6	1.594,2	1.027,9	2.622,0
360	18.650	1,8925	0,00695	1.725,2	2.351,5	1.760,5	720,5	2.481,0
374,14	22.090	3,1550	0,00316	2.029,6	2.029,6	2.099,3	0,0	2.099,3

Fonte: Borgnakke & Sonntag (2013).

Apêndice G - Propriedades do vapor de água superaquecido

(continua)

T	P = 10 kPa (45,81 °C) ²⁸			P = 100 kPa (99,62 °C)		
	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}
(°C)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
Sat.	14,6736	2.437,89	2.584,63	1,69400	2.506,06	2.675,46
50	14,8692	2.443,87	2.592,56	-	-	-
100	17,1956	2.515,54	2.687,50	-	-	-
150	19,5125	2.587,87	2.782,99	1,93636	2.582,74	2.776,38
200	21,8251	2.661,27	2.879,52	2,17226	2.658,04	2.875,27
250	24,1356	2.735,95	2.977,31	2,40604	2.733,73	2.974,33
300	26,4451	2.812,06	3.076,51	2,63876	2.810,40	3.074,28
400	31,0625	2.968,89	3.279,51	3,10263	2.967,85	3.278,11
500	35,6790	3.132,26	3.489,05	3,56547	3.131,54	3.488,09
600	40,2949	3.302,45	3.705,40	4,02781	3.301,94	3.704,72
700	44,9105	3.479,63	3.928,73	4,48986	3.479,24	3.928,23
800	49,5260	3.663,84	4.159,10	4,95174	3.663,54	4.158,71
900	54,1414	3.855,03	4.396,44	5,41353	3.854,77	4.396,12
1.000	58,7567	4.053,01	4.640,58	5,87526	4.052,78	4.640,31
1.100	63,3720	4.257,47	4.891,19	6,33696	4.257,25	4.890,95
1.200	67,9872	4.467,91	5.147,78	6,79863	4.467,70	5.147,56
T	P = 500 kPa (151,86 °C)			P = 1000 kPa (179,91 °C)		
	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}
(°C)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
Sat.	0,37489	2.561,23	2.748,67	0,19444	2.583,64	2.778,08
200	0,42492	2.642,91	2.855,37	0,20596	2.621,90	2.827,86
250	0,47436	2.723,50	2.960,68	0,23268	2.709,91	2.942,59
300	0,52256	2.802,92	3.064,20	0,25794	2.793,21	3.051,15
350	0,57012	2.882,59	3.167,65	0,28247	2.875,18	3.157,65
400	0,61728	2.963,19	3.271,83	0,30659	2.957,29	3.263,88
500	0,71093	3.128,36	3.483,82	0,35411	3.124,33	3.478,44
600	0,80406	3.299,64	3.701,67	0,40109	3.296,76	3.697,85
700	0,89691	3.477,52	3.925,97	0,44779	3.475,35	3.923,14
800	0,98959	3.662,17	4.156,96	0,49432	3.660,46	4.154,78
900	1,08217	3.853,63	4.394,71	0,54075	3.852,19	4.392,94
1.000	1,17469	4.051,77	4.639,11	0,58712	4.050,48	4.637,60
1.100	1,26718	4.256,29	4.889,88	0,63345	4.255,10	4.888,55
1.200	1,35964	4.466,76	5.146,58	0,67977	4.465,59	5.145,36

²⁸ A temperatura entre parênteses é a temperatura de saturação na pressão indicada.

Apêndice G – Propriedades do vapor de água superaquecido

(conclusão)

T	P = 2.000 kPa (212,42 °C)			P = 4.000 kPa (250,40 °C)		
	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}
(°C)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
Sat.	0,09963	2.600,25	2799,51	0,04978	2.602,24	2.801,36
250	0,11144	2.679,58	2.902,46	-	-	-
300	0,12547	2.772,56	3.023,50	0,05884	2.725,32	2.960,68
350	0,13857	2.859,81	3.136,96	0,06645	2.826,65	3.092,43
400	0,15120	2.945,20	3.247,60	0,07341	2.919,87	3.213,51
450	0,16353	3.030,41	3.357,48	0,08003	3.010,13	3.330,23
500	0,17568	3.116,19	3.467,55	0,08643	3.099,49	3.445,21
600	0,19960	3.290,94	3.690,14	0,09885	3.279,04	3.674,44
700	0,22323	3.470,99	3.917,45	0,11095	3.462,14	3.905,94
800	0,24668	3.657,04	4.150,40	0,12287	3.650,11	4.141,59
900	0,27004	3.849,32	4.389,40	0,13469	3.843,58	4.382,34
1.000	0,29333	4.047,95	4.634,61	0,14645	4.042,85	4.628,65
1.100	0,31659	4.252,71	4.885,89	0,15817	4.247,95	4.880,63
1.200	0,33984	4.463,24	5.142,92	0,16987	4.458,59	5.138,07
T	P = 6.000 kPa (275,64 °C)			P = 8.000 kPa (295,06 °C)		
	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}	\hat{V}	\hat{U}	\hat{H}
(°C)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(m ³ /kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
Sat.	0,03244	2.589,69	2784,33	0,02352	2.569,78	2.757,94
300	0,03616	2.667,22	2884,19	0,02426	2.590,90	2.784,98
350	0,04223	2.789,61	3042,97	0,02995	2.747,70	2.987,30
400	0,04739	2.892,81	3177,17	0,03432	2.863,72	3.138,28
450	0,05214	2.988,90	3301,76	0,03817	2.966,63	3.271,99
500	0,05665	3.082,20	3422,12	0,04175	3.064,27	3.398,27
600	0,06525	3.266,89	3.658,40	0,04845	3.254,43	3.642,03
700	0,07352	3.453,15	3.894,28	0,05481	3.443,99	3.882,47
800	0,08160	3.643,12	4.132,74	0,06097	3.636,08	4.123,84
900	0,08958	3.837,84	4.375,29	0,06702	3.832,10	4.368,26
1.000	0,09749	4.037,83	4.622,74	0,07301	4.032,79	4.616,87
1.100	0,10536	4.243,26	4.875,42	0,07896	4.238,57	4.870,25
1.200	0,11321	4.454,00	5.133,28	0,08489	4.449,45	5.128,54

Fonte: Borgnakke e Sonntag (2013).

REFERÊNCIAS

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. *Fundamentos da termodinâmica*. Tradução da 8ª edição americana. São Paulo: Blucher, 2013. (Série Van Wylen).

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. *Princípios elementares dos processos químicos*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

ROCHA FILHO, R. C.; SILVA, R. R. *Cálculos básicos da química*. São Carlos: EdUFSCar, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook* 7. ed. New York, McGraw-Hill Book Co., 1997.