

11 – BALANÇOS DE ENERGIA EM PROCESSOS FÍSICOS E QUÍMICOS

Para utilizar adequadamente a energia nos processos é preciso que sejam entendidos os princípios básicos envolvidos na geração, utilização e transformação da energia em suas diversas formas.

O conceito de balanço de energia do ponto de vista macroscópico é muito semelhante ao conceito de balanço material macroscópico.

11.1 EQUAÇÃO GERAL DOS BALANÇOS DE ENERGIA

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} - \text{Consumo}$$

Acúmulo = acúmulo de energia dentro do sistema

Entrada = energia transferida para o sistema

Saída = energia transferida do sistema

Geração = energia gerada no sistema

Consumo = energia consumida no sistema.

A energia transportada através das fronteiras do sistema pode ser transferida de dois modos: Calor (Q) ou trabalho (W).

Observar que (Q) e (W) nas equações dos balanços de energia, representam as transferências líquidas de calor e trabalho, respectivamente, entre o sistema e as vizinhanças. Sendo que se deve considerar (Q) com valor positivo quando o calor é transferido para o sistema (calor transferido da vizinhança para

o sistema), e o (W) usa-se positivo quando é transferido do sistema para a vizinhança.

11.2 SISTEMÁTICA PARA SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DE BALANÇO DE ENERGIA:

- 11.2.1 Esclarecer bem o que desejamos obter do balanço.
- 11.2.2 Esquematizar o processo e definir bem as fronteiras do balanço.
- 11.2.3 Selecionar uma base de cálculo.
- 11.2.4 Contar o número de balanços independentes que podem ser escritos; certifique-se de que uma solução é possível. Caso contrário, procure mais informações via análises químicas, medições de campo, projeto, etc. ou verifique suas hipóteses.

11.3 BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS FECHADOS (BATELADA) SEM REAÇÃO QUÍMICA.

O balanço de energia é aplicado entre dois instantes que caracterizam o início e o fim do processo.

Nesse caso o termo Acúmulo de energia equivale à diferença de energia entre os estados: final e inicial, no intervalo de tempo considerado. Então:

$$\text{Acúmulo de energia} = \text{Energia final} - \text{Energia inicial}$$

dentro do sistema do sistema do sistema

Para as energias transferidas entre o sistema e as vizinhanças vem:

Energia transferida – Energia transferida = $Q - W$

PARA o sistema DO sistema

Lembrando que Q e W são valores líquidos de calor e trabalho e a convenção é:

CALOR transferido da vizinhança para o sistema (CALOR ADICIONADO AO SISTEMA) É POSITIVO e vice-versa.

TRABALHO é considerado POSITIVO quando for transferido do sistema para a vizinhança, como por exemplo: Trabalho FORNECIDO PELO SISTEMA PARA ACIONAR UMA TURBINA. E considerado NEGATIVO NO SENTIDO INVERSO. Trabalho FORNECIDO AO SISTEMA POR UMA BOMBA OU COMPRESSOR.

Nos sistemas fechados é muito freqüente NÃO HAVER VARIAÇÃO DE ENERGIA POTENCIAL e nem de ENERGIA CINÉTICA. Sofrem somente VARIAÇÕES DE ENERGIA INTERNA.

VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA = $Q - W$

Que é a forma básica da Primeira lei da Termodinâmica.

IMPORTANTE:

Se o sistema é perfeitamente isolado ou se o sistema e a vizinhança estão à mesma temperatura, então $Q = 0$, e o sistema é dito ADIABÁTICO.

VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA = $-W$

Na maioria dos sistemas que não tem partes móveis, $W = 0$, logo:

VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA = Q

11.4 BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS ABERTOS SEM REAÇÃO QUÍMICA.

Nos sistemas abertos, a transferência de energia também acompanha a transferência de massa.

A aplicação da equação

VARIAÇÃO DA ENERGIA INTERNA = Q – W

Está restrita aos processos estacionários (onde a massa no interior do sistema é constante) em que SÓ OCORREM MODIFICAÇÕES DE ENERGIA INTERNA DO SISTEMA.

Do ponto de vista industrial, os processos mais importantes são os que envolvem o escoamento permanente de fluido através de um ou mais equipamentos. Os balanços de energia no regime permanente têm grande importância no projeto e avaliações de processo.

Nestes processos, é preciso usar a expressão mais geral da Primeira Lei da Termodinâmica, ou seja, o balanço completo de energia, já apresentado.

11.5 CASOS ESPECIAIS DOS BALANÇOS DE ENERGIA EM REGIME PERMANENTE

11.5.1 – Quando as variações da ENERGIA POTENCIAL e a variação da ENERGIA CINÉTICA são desprezíveis em relação aos demais termos do balanço, a equação do balanço de energia se resume a:

$$\text{VARIAÇÃO DA ENTALPIA} = Q - W$$

11.5.2 – Quando além do que foi mencionado acima o sistema não tem entrada ou saída de TRABALHO, o balanço se resume a:

$$\text{VARIAÇÃO DA ENTALPIA} = Q$$

Esta é a equação que normalmente é empregada na Engenharia Química na maioria dos processos de produção em que se podem considerar DESPREZÍVEIS tanto as ENERGIAS POTENCIAL, CINÉTICA e o TRABALHO MECÂNICO, quando comparados com os valores dos termos de ENTALPIAS das correntes envolvidas e da taxa de CALOR trocado entre o sistema e a vizinhança.

É o caso típico de:

TORRES DE DESTILAÇÃO

FORNOS

CALDEIRAS EM GERAL (geradores de vapor d'água).

11.5.3 – Quando podem ser considerados DESPREZÍVEIS em relação aos valores das ENTALPIAS, os valores da ENERGIA POTENCIAL, ENERGIA CINÉTICA, TRABALHO E CALOR, a equação se resume ao que se chama de BALANÇO DAS ENTALPIAS:

$$\text{VARIAÇÃO DA ENTALPIA} = \text{ZERO}$$

Um caso típico na Indústria, de aplicação de balanço de entalpias, (processo ISOENTÁLPICO) é o balanço de energia em torno de uma válvula de expansão (válvula redutora de pressão).

11.6 FLASH DE MISTURA DE LÍQUIDOS

Quando uma mistura de líquidos é aquecida, dependendo da quantidade de calor fornecida, a mistura poderá se vaporizar totalmente ou parcialmente.

11.7 VAPORIZAÇÃO TOTAL

A composição da mistura no estado líquido é IGUAL à composição da mistura no estado vapor.

11.8 VAPORIZAÇÃO PARCIAL

A mistura é formada de vapores terá composição DIFERENTE da mistura líquida original, que TAMBÉM TEM COMPOSIÇÃO DIFERENTE do líquido remanescente.

Isto acontece porque os componentes da mistura têm pressões de vapor diferentes e aqueles com maior pressão de vapor passarão ao estado vapor em maior quantidade que as de menor pressão de vapor.

Como consequência, o vapor formado será mais rico nos componentes de maior pressão de vapor (DITOS TAMBÉM MAIS VOLÁTEIS OU MAIS LEVES) e o líquido remanescente ficará mais concentrado nos componentes de menor pressão de vapor (DITOS MENOS VOLÁTEIS OU MAIS PESADOS).

11.9 REDUÇÃO DA PRESSÃO

De modo semelhante, quando em lugar de aquecer a mistura líquida, se promove uma redução de pressão total do sistema, como por exemplo, fazendo passar o fluxo da mistura líquida, por uma válvula de expansão.

Assim temos dois tipos de FLASH:

FLASH ADIABÁTICO: conseguido só por redução de pressão do sistema.

FLASH NÃO ADIABÁTICO: conseguido por aquecimento da mistura.

Em ambos os casos há um vaso para separação da fase líquida da fase vapor (TAMBOR DE FLASH).

O balanço de energia do FLASH será:

ENTALPIA TOTAL SOMATÓRIO DAS ENTALPIAS DOS
DA MISTURA = COMPONENTES TANTO DA FASE
ORIGINAL LÍQUIDA COMO DA FASE VAPOR

As entalpias de cada componente por unidade de massa devem ser obtidas para cada fase e temperatura em que está cada componente respectivamente.

11.10 OBTENÇÃO DAS ENTALPIAS

Os valores das entalpias podem ser conseguidos através de :

1 – Tabelas apropriadas

2 – Cálculo por fórmulas em função da temperatura e condição de referência.

3 – Ábacos para cada substância

4 – Softwares

Se a fase de referência de um componente é a fase líquida e desejamos a entalpia por unidade de massa desse componente em uma corrente de vapor, devemos levar o líquido da condição de referência até o ponto em que conhecemos a entalpia de vaporização, vaporizar o líquido e levar o vapor para a temperatura da corrente. Somar as variações de entalpia individuais de cada uma das três etapas.

EM RESUMO: VARIAÇÕES DE ENTALPIA NOS BALANÇOS DE ENERGIA EM PROCESSOS SEM REAÇÃO QUÍMICA

Nesses casos, faz-se a escolha de estados de referência para todas as espécies moleculares que chegam ou deixam o sistema, para então se obter as entalpias de todas as correntes, em relação aos estados de referência, e a partir daí calcula-se as diferenças de entalpia para montar o balanço de energia.

VARIAÇÃO TOTAL	SOMATÓRIO DAS	SOMATÓRIO DAS
DE ENTALPIA	= ENTALPIAS QUE	- ENTALPIAS QUE
NO SISTEMA	SAEM DO SISTEMA	ENTRAM NO SISTEMA

11.11 BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS EM QUE OCORRE REAÇÃO QUÍMICA

Havendo reação química as variações de entalpias terão de incluir a variação de entalpia devido à reação química.

11.12 MÉTODO DE CÁLCULO DAS VARIAÇÕES DE ENTALPIA DECORRENTES DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Conhecendo-se a entalpia das reações a uma condição de referência padrão, usualmente 25°C, PODE-SE IMAGINAR UM PROCESSO HIPOTÉTICO em que os reagentes (contidos no afluente do reator), disponíveis em temperaturas diferentes de 25°C, são transformados nos produtos a outra temperatura, passando pela reação química que ocorreria a 25°C.

A título de melhor esclarecimento, suponhamos que dois reagentes o n°1 e o n°2 que estejam às temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente, reagem num reator, gerando produtos efluentes a uma temperatura T_3 .

Podemos imaginar esse processo hipotético em que os reagentes são todos primeiramente resfriados a 25°C. A reação ocorre nesta temperatura e depois os produtos efluentes do reator são aquecidos até a temperatura final T_3 .

Tomando como referência, 25°C e 101,325 kPa, a variação de entalpia para o processo, considerando apenas as espécies reativas, será dada por:

$\Delta H = \Delta H(\text{produtos}) + \Delta H^\circ(\text{reação}) - \Delta H(\text{reagentes})$, onde:

$$\Delta H = H(\text{produtos a } T_3) - H(\text{reagentes a } T_1 \text{ e } T_2)$$

$$\Delta H(\text{produtos}) = H(\text{produtos a } T_3) - H(\text{produtos a } 25^\circ\text{C})$$

$$\Delta H^\circ(\text{reação}) = H(\text{produtos a } 25^\circ\text{C}) - H(\text{reagentes a } 25^\circ\text{C})$$

$$\Delta H(\text{reagentes}) = H(\text{reagentes a } T_1 \text{ e } T_2) - H(\text{reagentes a } 25^\circ)$$

11.13 CASOS EM QUE A REAÇÃO NÃO OCORRE COMPLETAMENTE

Se a reação não ocorre completamente, ou seja, SE ALGUM REAGENTE NÃO É TODO CONSUMIDO, A ENTALPIA DA REAÇÃO SÓ LEVA EM CONTA A PARCELA DO REAGENTE CONSUMIDO.

NO ENTANTO, AS SUAS ENTALPIAS NAS CONDIÇÕES DE ENTRADA E SAIDA NO PROCESSO SÃO CONSIDERADAS.

Por outro lado, se nos afluentes do processo existem espécies moleculares QUE NÃO PARTICIPAM DA REAÇÃO – SÃO INERTES, deve-se incluir na variação de entalpia do processo, as SUAS RESPECTIVAS ENTALPIAS NAS CONDIÇÕES DE ENTRADA E SAIDA DO PROCESSO.

Assim a equação para ser geral deve ser escrita:

$$\Delta H = \Sigma(\text{efluentes})n_s(H_m)_s + n_A \Delta H^\circ_m - \Sigma(\text{afluentes})n_i(H_m)_i$$

Onde:

ΔH = variação de entalpia do processo

$(H_m)_s$ = entalpia molar de cada espécie efluente (produtos, reagentes não consumidos e inertes) em (kJ/mol)

n_s = vazão molar de cada espécie efluente (mols/s)

$(H_m)_i$ = entalpia molar de cada espécie afluente (reagentes consumidos, reagentes não consumidos e inertes) em (kJ/mol)

n_i = vazão molar de cada espécie afluente (mols/s)

A = qualquer reagente ou produto (normalmente reagente limitante)

n_A = vazão molar de A consumida (ou produzida) no processo (não necessariamente a vazão molar de A presente no efluente ou afluente) em (mols/s).

ΔH°_m = entalpia no estado padrão, de reação de A (kJ/mol).

IMPORTANTE: NAS REAÇÕES COM INERTES:

Para os inertes da reação, a entalpia de cada espécie molecular pode ser tomada em qualquer condição de referência conveniente, como visto nos casos em que não há reação química.

A temperatura de referência para estas espécies pode ser a temperatura de entrada no reator ou a temperatura de referência em que se conhece a entalpia tabelada.

IMPORTANTE: CALCULANDO AS ENTALPIAS

Quando não estão disponíveis entalpias das espécies envolvidas na reação química pode-se calcular a entalpia por meio das CAPACIDADES CALORÍFICAS.

IMPORTANTE: HAVENDO MUDANÇA DE FASE

Nas equações até então mostradas, está implícito que não há mudança de fase tanto dos reagentes como dos produtos entre a temperatura padrão de 25°C e a temperatura em que eles se encontram.

Nos casos em que ocorra mudança de fase, a entalpia de mudança de fase de cada espécie molecular deverá ser incluída na equação.

11.14 CALOR DE FORMAÇÃO PADRÃO

Por definição o CALOR DE FORMAÇÃO NO ESTADO PADRÃO PARA CADA ELEMENTO QUÍMICO É ZERO.

Com isso é possível designar um sistema para expressar os calores de formação para todos os COMPOSTOS a 25°C e 1 atm.

Os valores para calores de formação padrão são NEGATIVOS PARA REAÇÕES EXOTÉRMICAS.

IMPORTANTE:

Normalmente fazemos todos os cálculos a baixa pressão, porque o EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O CALOR DE REAÇÃO É PRATICAMENTE DESPREZÍVEL.

Somente se a pressão for excessivamente alta, deverá ser feita correção necessária.

Qualquer número de equações químicas pode ser tratado por métodos algébricos, e os calores de reação padrão correspondentes podem ser ADICIONADOS ou SUBTRAÍDOS DA MESMA FORMA QUE AS EQUAÇÕES.

Para efeitos práticos, o valor de $\Sigma\Delta H$ de vaporização a 25°C e a pressão de vapor da água, 43,911 kJ/gmol, a 1 atm, serão adequados para os cálculos de Engenharia.

11.15 CALORES DE COMBUSTÃO PADRÃO

Outro método para calcular as variações de entalpia quando ocorrem reações químicas é por meio dos CALORES DE COMBUSTÃO PADRÃO ($\Sigma\Delta H^\circ_c$), que tem um conjunto de condições de referência diferente daquelas usadas para os calores de formação padrão.

As convenções usadas para os calores de combustão padrão são:

- a) O composto é oxidado com Oxigênio ou outra substância para produzir $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{HCl}(\text{aq})$ e assim por diante.
- b) As condições de referência são ainda 25°C e 1 atm.
- c) Os valores de (ΔH°_c) iguais a ZERO são atribuídos para certos produtos da oxidação, como por exemplo:

$\text{CO}_2(\text{g})$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

HCl(aq)

E para o próprio O₂(g)

- d) Se outras substâncias oxidantes estiverem presentes, tais como Enxofre, Nitrogênio ou Cloro é necessário CERTIFICAR-SE DE QUE OS ESTADOS DOS PRODUTOS FORAM ESPECIFICADOS CUIDADOSAMENTE E QUE SEJAM IDÊNTICOS (OU POSSAM SER TRANSFORMADOS) AOS DAS CONDIÇÕES FINAIS QUE DETERMINAM O ESTADO PADRÃO, CONFORME MOSTRADO NAS TABELAS. (por exemplo no Apêndice F do livro “Engenharia Química Princípios e Cálculos – David Himmelblau – sexta edição).

11.16 CALORES DE REAÇÃO PADRÃO A PARTIR DOS CALORES DE COMBUSTÃO PADRÃO

Podem ser calculados pela equação a seguir:

$$\Delta H^{\circ}\text{reação} = - (\sum \Delta H^{\circ}\text{c dos produtos} - \sum \Delta H^{\circ}\text{c dos reagentes}) \quad \text{ou}$$

$$\Delta H^{\circ}\text{reação} = - (\sum n \text{ produtos } \Delta H^{\circ}\text{c produtos}) - \sum n \text{ reagentes } \Delta H^{\circ}\text{c reagentes})$$

IMPORTANTE:

O sinal (-) negativo na frente da expressão de soma é consequência da escolha dos estados de referência, sendo igual a ZERO para os produtos do lado direito da reação padrão.

11.17 SINTETIZANDO OS TIPOS DE BALANÇOS DE ENERGIA

- a) No estado estacionário (“steady state”) onde temos condições mais ou menos constantes por longos períodos de tempo.

- b) Simples não estacionário (“simple unsteady state”), por exemplo uma batelada é aquecida para atingir uma temperatura desejada e então é resfriada.

- c) Estado não estacionário seguido por um bom período de estado estacionário e volta ao estado não estacionário para as condições de partida.