ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PQI 3104 - TERMODINÂMICA QUÍMICA I

AULA 01 - INTRODUÇÃO AO CONCEITO DE BALANÇO

"*Rien ne se perd, rien ne se creé, tout se transforme*"

(Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743-1794)

Balanço não é apenas uma disciplina do curso de engenharia química, nem é uma ciência *per se*, mas é sobretudo uma linguagem. Portanto, balanço é um sistema complexo de comunicação e constitui a base da comunicação da engenharia. Como linguagem, balanço também possui um léxico e uma sintaxe próprios. O objetivo desta aula é apresentar de modo introdutório os constituintes mais básicos do sistema lexical de balanço e a equação que governa de modo geral a sintaxe, ou as relações, dos diferentes constituintes.

Um balanço, para ser aplicado, deve responder sempre três perguntas básicas: Onde? Do quê? Em que unidade? Para responder a estas questões cabe-nos conhecer quais são as possíveis respostas, e dentra estas quais estão mais comumente presentes no quotidiano do engenheiro químico.

1 Léxico

1.1 Onde? (Base de espaço)

Para começarmos a definir um lugar, é preciso antes fazer uma distinção importante entre **sistema** e **volume de controle**.

Na Física Newtoniana que é aprendida no Ensino Médio, o foco do estudo é o **sistema**. Por exemplo, um clássico exercício de aplicação da segunda lei de Newton é calcular qual a força que age sobre um bloco de uma dada massa e com uma certa aceleração. Como mostrado na Figura 1.

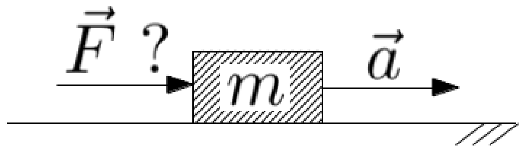

Figura 1: Esquema típico de um bloco de massa m e aceleração $\vec{a}$.

Neste problema, o observador acompanha o objeto (bloco). Agora, considere o seguinte problema: um rio no qual há uma competição de remo. Durante a corrida os olhos de quem a acompanha como espectador podem ser focados de vários modos diferentes. Dentre eles, dois são relevantes para nós: em algum remador específico, ou em um ponto específico do rio, por exemplo, na linha de chegada. Estes dois modos diferentes de se focar o olhar constituem dois tipos de enfoques importantes para a resposta que buscamos a fim de aplicar um balanço. Um enfoque tem como preocupação o **sistema**, como o bloco do exercício de Física ou como um remador específico; o outro enfoque tem como preocupação um ponto (ou um **volume**) do espaço, como aquele que foca seu olhar na linha de chegada. O primeiro tipo de enfoque chama-se Lagrangeano, o segundo Euleriano. Cabe reforçar que esta distinção conceitual será sempre muito importante nos estudos de termodinâmica, de fenômenos de transporte e de cáculo de reatores (que constituem o núcleo distintivo da engenharia química).

Para esta linguagem chamada balanço, o segundo tipo de enfoque, o chamado Euleriano, será o mais importante. Assim, ao tentar responder "Onde?" estar-se-á preocupado em definir um **volume de controle**. **Volume de controle** é, então, uma região do espaço para onde o olhar de quem aplica o balanço está focado.

É importante notar que as fronteiras do **volume de controle** são imaginárias e devem ser definidas do modo mais conveniente para a resolução do problema. Assim, estas fronteiras não são necessariamente rígidas, nem o próprio **volume de controle** precisa ser estático; além de muitas vezes o **volume de controle** mais conveniente poder ser o próprio **sistema**.

1.2 Do quê? (Base material)

Definido o volume de controle onde o balanço será aplicado, deve-se responder do quê far-se-á o balanço. Aqui é necessário fazer uma distinção bastante cara á termodinâmica entre as variáveis. Há duas naturezas de variáveis: uma é a variável **extensiva** e a outra é a **intensiva**.

Por definição, as variáveis **extensivas** são aquelas que dependem da extensão do sistema, e por contraposição, as **intensivas** independem da extensão do sistema.

Por exemplo, a massa é uma variável **extensiva**, pois se se dobrar o sistema, dobrar-se-á por consequência a massa do sistema. Já a temperatura é uma variável **intensiva**, pois se se dividir a água contida em um copo em outros dois igualmente, cada parte dividida possuirá a mesma temperatura da fonte inicial, *id est*, a temperatura não depende da extensão do sistema.

São alguns exemplos de variáveis **extensivas**: massa (m), volume (V), quantidade de matéria (N), quantidade de movimento ($m\vec{v}$), área (A), carga elétrica (ε), energias (E, U, H, A, G) e entropia (S). Já algumas variáveis **intensivas** que poderiam ser listadas são: temperatura (T), pressão (p), potencial químico (μ), tensão superficial (γ), e potencial elétrico, (μ_ε).

Essa discussão faz-se necessária, porque no conjunto lexical do balanço só entram as variáveis **extensivas**. Isto é, *só se pode aplicar balanço a variáveis **extensivas***. Portanto, não existe balanço de temperatura, ou mesmo de pressão.

Aqui poder-se-ia fazer uma pequena digressão filosófica e traçar um paralelo entre estas definições para classificar variáveis e o pensamento dualista de René Descartes (1596-1650). Para o pensamento cartesiano, mente e corpo são feitos de substâncias distintas: *res cogitans* e *res extensa*. Ou seja, as coisas mentais (*res cogitans* não possuem extensão no espaço, já as coisas materiais *res extensa* não podem pensar). Em termos das variáveis supra mencionadas, poder-se-ia pensar que as variáveis **extensivas** estariam ligadas a *res extensas*, enquato as **intensivas** a *res cogitans*.

1.3 Em que unidade? (Base de unidade)

Há dois tipos comuns de bases de unidade: molar e mássica. Também pode, não tão frequente, ocorrer de se utilizar uma base volumétrica, ou mesmo superficial. A decisão sobre qual delas deve ser usada dependerá de cada problema. Por exemplo, se o problema envolve uma reação química, em geral, a base molar é preferida. Por outro lado, se o problema envolve apenas um único componente no estado líquido, como por exemplo, o esgotamento de um tanque de água, a base mássica será, em geral, a mais conveniente.

Há que se fazer menção a uma quarta pergunta que pode ser feita: Quando? Esta pergunta está associada a uma base temporal. Para todos os efeitos, a base temporal que sempre será adotada é a diferencial, isto é, ao invés de Δt, sempre se adotará a base dt.

2 Sintaxe

A equação que rege a sintaxe de quaisquer balanços é dada por:

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Troca} + \text{Produção} \tag{1}$$

Ou de modo matemático:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum_{k=1}^{N_E} \dot{\Phi}_{E,k} - \sum_{k=1}^{N_S} \dot{\Phi}_{S,k} + \sum_{k=1}^{N_T} \dot{\Phi}_{T,k} + \sum_{k=1}^{N_P} \dot{\Phi}_{P,k} \tag{2}$$

em que $\dot{\Phi}$ é a taxa temporal da grandeza extensiva genérica Φ, N_E é o número total de correntes de entrada, N_S é o número total de correntes de saída, N_T é o número total de fenômenos de troca e N_P é o número total de fenômenos de produção.

Como discutido na seção anterior, esta grandeza Φ pode representar diferentes variáveis extensivas. Ao se dividir esta grandeza por unidade de massa (ou de matéria), obtém-se uma grandeza específica que será doravante representada por φ. Ou seja, em termos mássicos:

$$\varphi = \frac{d\Phi}{dm} \approx \frac{\Phi}{m} \tag{3}$$

em que m é a massa total no interior do volume de controle.

Portanto, poder-se-ia reescrever a Equação (2) em termos da propriedade específica, φ, como:

$$\frac{d\left(m\bar{\varphi}\right)}{dt}=\sum_{k=1}^{N_E}\dot{m}_{E,k}\bar{\varphi}_{E,k}-\sum_{k=1}^{N_S}\dot{m}_{S,k}\bar{\varphi}_{S,k}+\sum_{k=1}^{N_T}\dot{\Phi}_{T,k}+\sum_{k=1}^{N_P}\dot{\Phi}_{P,k} \tag{4}$$

Particularmente nesta disciplina de Termodinâmica Química I, alguns casos particulares, frutos da adoção de certas hipóteses, serão importantes e por isso serão pormenorizados. O mais relevante deles é a hipótese de mistura perfeita, isto é, dentro do volume de controle não se considerará gradientes de nenhuma grandeza. Ou seja, o interior do volume de controle compreende uma região cujas fases sempre serão homogêneas.

Por isso, a propriedade específica foi escrita na Equação (4) com uma barra em cima. Para indicar, que dada a hipótese de homogeneidade, está-se considerando na verdade um valor médio da propriedade φ. Em termos matemáticos, isto significa que:

$$\bar{\varphi}=\frac{1}{V}\int\varphi dV \tag{5}$$

Por simplificação de notação, muitas vezes omitir-se-á os termos de somatório sem esquecer-se de seu significado implícito. Assim, muitas vezes, escrever-se-ão as Equações (2) e (4) como:

$$\frac{d\Phi}{dt}=\dot{\Phi}_E-\dot{\Phi}_S+\dot{\Phi}_T+\dot{\Phi}_P \tag{6}$$

$$\frac{d\left(m\bar{\varphi}\right)}{dt}=\dot{m}_E\bar{\varphi}_E-\dot{m}_S\bar{\varphi}_S+\dot{\Phi}_T+\dot{\Phi}_P \tag{7}$$

3 Aplicações

3.1 Misturador

Considere um processo no qual se deseja obter a vazão de uma corrente de um soro fisiológico cuja molalidade de cloreto de sódio deve ser de 0,15 mol por kilograma de água. Há à disposição duas correntes para serem misturadas: uma de salmoura com molalidade de cloreto de sódio de 1 mol por kilograma de água e outra de água pura. A corrente de salmoura tem uma vazão de 10,0 kilogramas por hora. Além da vazão da corrente de soro, qual a vazão da corrente de água pura neste processo?

Resolução:

Aplicar-se-á na resolução deste problema apenas os conceitos de balanço estudados.

Antes de iniciar a resolução, cabe discutir um aspecto característico ao balanço material. Há dois tipos de balanço material o global e o por componente. O global é o balanço que resulta da soma dos balanços de todos

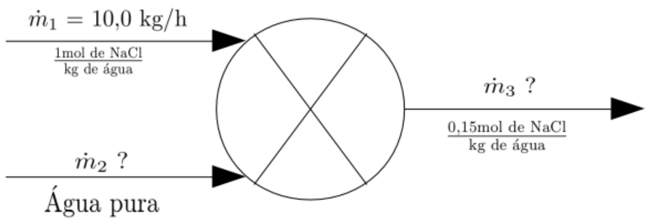

Figura 2: Misturador para produção de soro.

os componentes. Portanto, ele é por definição linearmente dependente dos balanços dos componentes. Para se resolver um sistema de equações há que se considerar apenas equações linearmente independentes.

Assim, para um problema que envolva N componentes, é possível escrever $N+1$ equações de balanço material, contudo, apenas N serão independentes. Portanto, sendo o balanço material global mais conveniente de ser usado em um dado problema, há que se dispensar um dos balanços materiais de um dos componentes a fim de se estabelecer um sistema de equações independentes.

Uma discussão mais aprofundada sobre esse assunto será feita na disciplina de "Conservação de Massa e Energia" quando discutida a análise de graus de liberdade.

Retornando ao problema em tela, tem-se que há dois componentes envolvidos: água e cloreto de sódio. Portanto, podem-se se estabelecer dois tipos de sistema a serem resolvidos: um que contenha os dois balanços por componente, e outro que contenha o balanço global e um balanço de um dos componentes.

Esta escolha de conveniência ficará cada vez mais intuitiva durante o curso, por ora considere-se que o mais conveniente para este problema é o segundo tipo de sistema.

Para resolver este problema de balanço, é necessário primeiro responder às três perguntas: onde? Do quê? E, em que unidade?

A primeira pergunta refere-se à definição do volume de controle. Neste caso, o volume de controle mais conveniente é aquele que compreende o interior do misturador.

A segunda pergunta de certa forma já foi respondida: trata-se de balanços materiais global e para um dos componentes, neste caso o cloreto de sódio.

A terceira pergunta refere-se à base de unidade na qual se trabalhará. Neste caso, base mássica.

Assim, resta ainda avaliar se alguma hipótese simplificadora pode ser assumida. Para este problema em particular, assumir-se-á a hipótese de estado estacionário, pois nada é dito no enunciado a respeito de fenômenos transitórios. Pela mesma razão, assumir-se-á também que não há troca ou produção de massa. Assim, as equaç oes de balanço podem ser escritas simplesmente como:

Balanço material global em base mássica no misturador:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3 \tag{8}$$

Balanço material para o cloreto de sódio em base mássica no misturador:

$$x_{\mathrm{NaCl}^{(1)}}\dot{m}_1 = x_{\mathrm{NaCl}^{(3)}}\dot{m}_3 \tag{9}$$

em que $x_{\mathrm{NaCl}}^{(i)}$ é a fração mássica de cloreto de sódio na corrente i.

Substituindo a Equação (9) na Equação (8), tem-se que:

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_1 \left[\frac{x_{\mathrm{NaCl}}^{(1)}}{x_{\mathrm{NaCl}}^{(3)}} - 1\right] \tag{10}$$

Sabendo que a massa molar do cloreto de sódio é de 58,44 gramas por mol, tem-se que:

$$\dot{m}_2 = 10,0 \left[\frac{0,369}{0,081} - 1\right] = 35,6\mathrm{kg/h} \tag{11}$$

E, por consequência: $\dot{m}_3$ = 45,6 kg/h.

3.2 Enchimento de um tanque

Considere o enchimento de um tanque de um líquido de densidade ρ a partir de uma corrente de entrada com uma vazão constante $\dot{m}_e$. Sabendo que o tanque pode ser considerado um cilindro cujo diâmetro da base é D, deduzir uma expressão para a variação da altura de líquido no tanque em função do tempo sabendo também que a altura inicial é h_0.

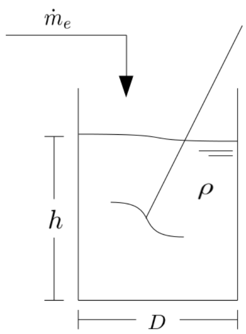

Figura 3: Enchimento de um tanque.

Resolução

Neste problema, está-se diante de um fenômeno transitório. Aqui o volume de controle mais conveniente é aquele que contém o volume de líquido no interior do tanque. Portanto, a fronteira superior deste volume de controle é móvel e acompanha o nível do tanque.

Aplicando o balaço material global em base mássica para o volume de controle supra definido, tem-se que:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e \tag{12}$$

em que m é a massa de líquido dentro do volume de controle, que pode ser reescrita como:

$$m = \rho V = \rho A h = \rho \frac{\pi D^2}{4} h \tag{13}$$

em que V é o volume de líquido no interior do tanque, A é a área da base do tanque e h é a altura (ou nível) de líquido no tanque.

Substituindo a Equação (13) na Equação (12), tem-se que:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{4\dot{m}_e}{\rho \pi D^2} \tag{14}$$

Resolvendo esta equação diferencial ordinária por integração:

$$\int_{h_0}^{h(t)} dh = \frac{4\dot{m}_e}{\rho \pi D^2} \int_0^t dt \tag{15}$$

Assim:

$$h(t) = h_0 + \frac{4\dot{m}_e t}{\rho \pi D^2} \tag{16}$$

Ou seja, a altura de líquido no tanque aumenta linearmente com o tempo de enchimento.

Na Figura 4, pode-se observar este comportamento de modo gráfico.

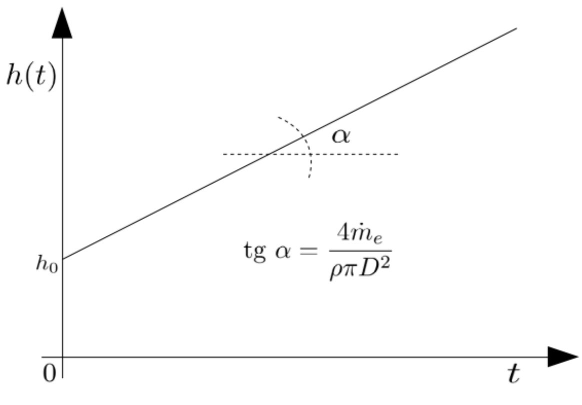

Figura 4: Perfil do nível de líquido no tanque em função do tempo.

4 Bibliografia complementar

FELDER, R. M.; RUSSEAU, R. W. **Elementary principles of chemical processes.** 3rd ed. New York: Wiley, 2000

HIMMELBLAU, D. M.; RIGGS, J. B. **Engenharia Química: Princípios e Cálculos.** 7 ed. Trad. Ofélia de Queiroz Fernandez Araújo e Verônica Calado. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

5 Exercícios propostos

1) Considere o esgotamento de um tanque cilíndrico cujo diâmetro da base é D, que contém um líquido de densidade ρ. Por questões de controle de processos, a válvula na saída do tanque que controla o fluxo de líquido funciona segundo uma variação exponencial com o tempo de esgotamento. Sendo assim, para um tempo muito grande ($t \to \infty$), qual será o nível de líquido no tanque, sabendo que inicialmente este nível é h_0? Esboce o gráfico da variação do nível de líquido no tanque em função do tempo. Considere a Figura 5 para a resolução.

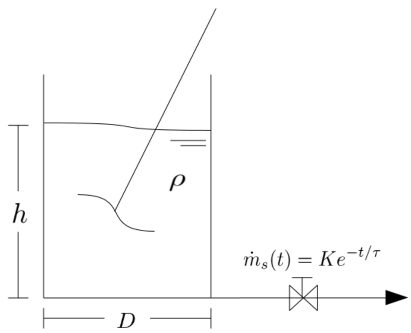

Figura 5: Esgotamento de um tanque.

Resposta: $h(t \to \infty) = h_0 - 4K\tau/\rho\pi D^2$

2) Considere um sistema de reservatórios composto por dois tanques cilídricos em sequência tal que a vazão mássica na corrente entre os dois tanques é controlada por uma válvula de tal modo que esta vazão seja proporcional ao nível do segundo tanque (vide Figura 6). Assumindo que o fluido armazenado seja incompressível com densidade ρ, os tanques são perfeitamente agitados, os diâmetros dos tanques sejam D_1 para o primeiro tanque e D_2 para o segundo e os níveis iniciais sejam h_{10} para o primeiro tanque e h_{20} para o segundo, encontre uma expressão para a variação do nível do primeiro tanque em relação ao tempo de operação.

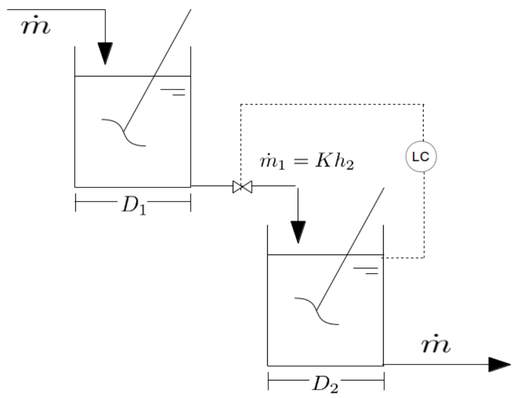

Figura 6: Sistema de dois tanques.

Resposta: $h_1(t) = h_{10} + \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^2 K\,(Kh_{20} - \dot{m})\,e^{4Kt/\rho\pi D_2^2}$

3) Deduza uma expressão para a variação temporal do nível de um funil cônico durante o seu enchimento com um fluido de densidade ρ.

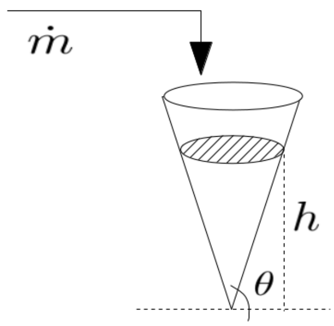

Figura 7: Funil cônico.

Resposta: $h(t) = \sqrt[3]{\frac{3\dot{m}tg\theta t}{\rho\pi}}$

4) Em um dado processo, há dois tanques cilíndricos em sequência. Por questões de segurança operacional, são colocadas duas bombas em paralelo para transportar o fluido do primeiro tanque para o segundo. Assim, caso uma das bombas pare por algum motivo, a operação continua. No caso de uma situação normal, cada uma das duas bombas opera com uma vazão que corresponde à metade da vazão de entrada no primeiro tanque. Tadavia, na eventualidade de uma das bombas parar, a outra deve operar com uma vazão correpondente a 80% da vazão de entrada no primeiro tanque. Nesta circunstância, haverá uma perturbação do regime permanente com o primeiro tanque aumentando de nível e o segundo esvaziando. Também por questões de segurança, os tanques possuem um nível máximo, h_{MAX}, e um mínimo, h_{MIN}. Considerando que inicialmente os dois tanques estão com a metade do nível máximo, qual deve ser a relação entre os diâmetros dos tanques para que se tenha o maior tempo possível para reativar a bomba que parou?

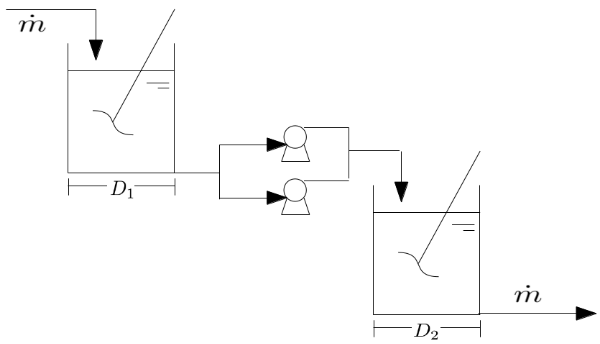

Figura 8: Sistema de dois tanques com bombas em paralelo.

Resposta: $\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{1 - \frac{2h_{MIN}}{h_{MAX}}}$

5) Considere um processo de separação dado por um coluna tal como dado na Figura 9. Sendo $\dot{m}_1 = 10$, $\dot{m}_2 = 5$, $\dot{m}_3 = 8 + 2t$ e $\dot{m}_4 = 2 + e^{-t/5}$, deduza uma expressão para a variação do nível de líquido na coluna em questão em função do tempo, sabendo que o nível inicial é h_0 e que $\rho\pi D^2/4 = 2$.

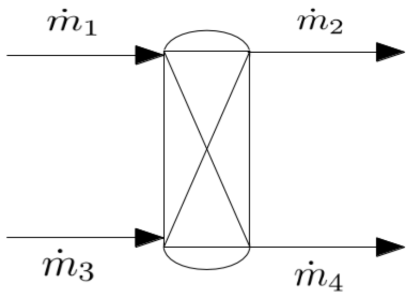

Figura 9: Coluna de separação.

Resposta: $h(t) = h_0 + 5t + \frac{t^2}{2} + \frac{5}{2}e^{-t/5}$

6) Uma lagoa de uma ETA (Estação de Tratamento de Água) recebe uma corrente de entrada cuja vazão é $\dot{m}_1 = 5$ e opera com uma corrente de saída cuja vazão é de $\dot{m}_2 = 3$. Contudo, por ser uma lagoa aberta há que se considerar uma taxa de evaporação que varia durante o dia de acordo com a irradiação solar recebida. Para esta ETA, esta taxa de evaporação pode ser aproximada por $\dot{m}_{ev} = 1 + \sin\left(\frac{\pi t}{12} + \frac{3}{2}\right)$. Sabendo que a base desta lagoa é quadrada de lado L, deduza uma expressão para a variação temporal do nível da lagoa, considerando que o nível inicial seja h_0. Considere também que a densidade da água em tratamento é constante e igual a ρ. Esboce um gráfico par o nível em função do tempo em um dia de operação.

Resposta: $h(t) = h_0 + \frac{1}{\rho L^2}\left[t + \frac{12}{\pi}\cos\left(\frac{\pi t}{12} + \frac{3}{2}\right)\right]$