

Algumas aplicações da Termodinâmica Química

Capítulo 10

Thermodynamics is truly a universal science, and its applications to phenomena outside the chemical laboratory or processing plant are many. Sandler SI. Unusual chemical thermodynamics. Pure Appl Chem 1999; 71 (7): 1167-81.¹

São apresentadas algumas aplicações da Termodinâmica Química em fenômenos de transporte, operações unitárias e reações químicas. Nomenclatura e referências bibliográficas. Exercícios propostos e resolvidos referentes a este capítulo estão no Capítulo 11.

¹ A Termodinâmica é, verdadeiramente, uma ciência universal, e são muitas suas aplicações fora dos laboratórios químicos e plantas industriais.

Sumário

10. Algumas aplicações da Termodinâmica Química.	599
10.1. Propriedades de transporte e teorema dos estados correspondentes.	603
10.1.1. Equação de fluxo.	603
10.1.2. Viscosidade.	604
10.1.3. Condutividade térmica.	606
10.1.4. Cálculo da viscosidade e da condutividade térmica de fluidos por métodos baseados no teorema dos estados correspondentes.	609
10.2. Uma aplicação da primeira lei da Termodinâmica: o escoamento de líquidos em tubulações.	611
10.2.1. Regimes de escoamento.	613
10.2.2. Cálculo da perda de carga em tubos.	614
10.2.3. Cálculo da perda de carga em acidentes (ou singularidades) da tubulação.	617
10.2.4. Cálculos com fluidos incompressíveis escoando em tubos retos no estado estacionário.	620
10.3. A um passo da secagem – psicrometria.	623
10.4. Uma operação unitária plenamente dependente do equilíbrio líquido-vapor de misturas: a destilação.	633
10.4.1. Generalidades sobre destilação.	633
10.4.2. Bases da destilação.	634
10.4.3. Componentes das colunas de destilação.	638
10.4.4. Projeto de colunas de destilação.	642
10.4.4.1 Método de McCabe-Thiele.	642
10.4.5. Literatura sobre destilação.	646
10.5. Sistemas em equilíbrio com reação química: reações em fase gasosa.	647
10.5.1. A constante de equilíbrio químico e suas definições.	647
10.5.2. Efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio em reações em fase gasosa.	649
10.5.3. Efeito da pressão sobre as conversões de equilíbrio de reações gasosas.	652
10.6. Nomenclatura.	656
10.7. Referências bibliográficas.	658
10.8. Exercícios.	659

Lista de figuras

Figura 10.1. Esquema de fluxo de uma propriedade X.	604
Figura 10.2. Esquema do perfil de velocidade para escoamento de um fluido entre duas lâminas sólidas: (a) visão lateral; (b) visão em perspectiva.	605
Figura 10.3. Esquema do comportamento de fluidos newtonianos e não newtonianos.	606
Figura 10.4. Esquema da parede do forno no qual ocorre transporte de calor simultaneamente por condução, convecção e radiação.	608
Figura 10.5. Propriedade de transporte reduzida em função de pressão e temperatura reduzidas – (a) viscosidade e (b) condutividade térmica (adaptado de Bird et al., 2002).	609

Figura 10.6.	Grandezas importantes para o estudo de um fluido escoando no interior de uma seção de um tubo reto circular inclinado, cujo diâmetro varia, nessa seção, desde D_1 até D_2	612
Figura 10.7.	Desenho de um dos equipamentos originais de Reynolds (adaptado de Willey et al., 2003).	613
Figura 10.8.	Figuras do trabalho original de Reynolds mostrando os regimes principais de escoamento (adaptado de Willey et al., 2003).	613
Figura 10.9.	Escoamento de líquido no interior de um tubo, obtido em laboratório, vendo-se as correntes de corante para regimes (a) laminar e de (b) transição (adaptado de Willey et al., 2003).	614
Figura 10.10.	Gráfico de Moody (adaptado de Silva Telles, 1994a, b).	616
Figura 10.11.	Rugosidade relativa em função do diâmetro de tubos de vários materiais (adaptado de Silva Telles, 1994a, b).	616
Figura 10.12.	Algumas singularidades de vários tipos de materiais	617
Figura 10.13.	Valores de K e (L_{eq}/D_i) para algumas singularidades	617
Figura 10.14.	Influência da umidade em aspectos de saúde e em interações químicas e físico-químicas.	624
Figura 10.15.	Esquema do diagrama P-T da água mostrando um estado insaturado (ponto 1) e dois estados saturados (pontos 2 e 3).	625
Figura 10.16.	Esquema do caminho hipotético para cálculo da remoção de calor ocorrida durante passagem do sistema do estado 2 para o 3.	627
Figura 10.17.	Esquema de psicrômetro giratório e de seu movimento.	628
Figura 10.18.	Esquema de psicrômetro giratório – outro tipo (adaptado de Pereira et al., 2004).	628
Figura 10.19.	Esquema dos vários gráficos superpostos que formam a carta psicrométrica.	629
Figura 10.20.	Carta-psicrômetro para a cidade de São Paulo (adaptado de Silva, 1980).	631
Figura 10.21.	Exemplo de leitura da carta-psicrômetro da cidade de São Paulo.	632
Figura 10.22.	Esquemas de equipamentos para destilação (a) de laboratório e (b) industrial.	634
Figura 10.23.	Esquemas de equipamentos para destilação: (a) destilador de laboratório com coluna contracorrente; (b) destilador de laboratório de múltiplos estágios com coluna contracorrente.	635
Figura 10.24.	Esquemas de equipamentos para destilação: (a) coluna de destilação com pratos operando continuamente; (b) esquema de estágio.	635
Figura 10.25.	Esquema de uma unidade de destilação típica.	638
Figura 10.26.	Esquema da seção da coluna próxima ao fundo.	638
Figura 10.27.	Esquema da seção da coluna próxima ao topo.	638
Figura 10.28.	Esquema de prato com borbulhadores: (a) o prato completo, (b) borbulhador expandido, (c) borbulhador montado	639
Figura 10.29.	Prato com válvulas e com malhas (ou peneiras): (a) o prato com válvulas completo, (b) esquema de funcionamento da válvula, (c) o prato com malhas completo.	640
Figura 10.30.	Esquemas do escoamento e direção do fluxo dos fluidos: (a) corte mostrando o escoamento em termos gerais, (b) fluxo de líquido em um prato, (c) fluxo de líquido e vapor em um borbulhador.	640

Figura 10.31. Alguns tipos de recheios de colunas de destilação.....	641
Figura 10.32. Alguns tipos de refeedores.	641
Figura 10.33. Esquemas relacionados com o método de MacCabe-Thiele para determinação do número de estágios (pratos) teóricos para realização de uma separação de mistura binária por destilação.....	643
Figura 10.34. Traçado das linhas de operação da coluna: (a) seção de retificação, (b) seção de esgotamento.....	644
Figura 10.35. Método MacCabe-Thiele: (a) relacionamento entre curva de ELV e linhas de operação, (b) número de estágios.	645
Figura 10.36. Esquema da linha de alimentação..	647
Figura 10.37. Constante de equilíbrio de algumas reações químicas em fase gasosa (Hougen et al., 1959b).	651
Figura 10.38. Constante de equilíbrio de reações químicas (fase gasosa) em função do inverso da temperatura (gráfico construído com valores da Figura 10.37).	651
Figura 10.39. Função do coeficiente de fugacidade (K_v) para a reação de síntese da amônia (Hougen et al., 1959b).....	654

Lista de tabelas

Tabela 10.1. Propriedades que fluem, forças termodinâmicas e fenômenos resultantes.	604
Tabela 10.2. Viscosidade de alguns líquidos	606
Tabela 10.3. Conversão de unidades de viscosidade dinâmica	607
Tabela 10.4. Viscosidade crítica e condutividade térmica crítica para várias substâncias (Gambill, 1957; Reid et al., 1977)	610
Tabela 10.5. Propriedades de tubos de aço (excertos de "TABLE 10-18 Properties of Steel Pipe". In: Perry e Green, 1997, 1999 – para mais valores sugere-se consulta da tabela original).....	615
Tabela 10.6. Parâmetros característicos F para diversas singularidades a serem usadas na equação 10.28.	619
Tabela 10.7. Tipos de cálculos de tubulações, dados conhecidos e valores a serem calculados.....	620
Tabela 10.8. Velocidades recomendadas para líquidos (adaptado de Crane, 1976; Ludwig, 1964).	621
Tabela 10.9. Velocidade recomendada para vapores e gases (adaptado de Crane, 1976; Ludwig, 1964).	622
Tabela 10.10. Perdas de carga recomendadas (adaptado de Crane, 1976; Ludwig, 1964).	623
Tabela 10.11. Umidade relativa em função das temperaturas TBS e TBU.	632
Tabela 10.12. Constantes A e B da equação 10.81 para algumas reações de formação (Walas, 1985 – Appendix D, Table D.1)	653

A frase do início, proferida por Sandler em uma palestra, dá o tom a este capítulo. No texto, o autor discute três assuntos para os quais seria difícil não-especialistas imaginarem contribuições da Termodinâmica: previsão de propriedades (equilíbrio químico e propriedades de transporte) a altas temperaturas, necessárias para o projeto de sondas interplanetárias; distribuição de substâncias químicas com grande tempo de vida no meio ambiente; e uso de química quântica computacional, incluindo cálculos *ab initio*² de orbitais moleculares, para testes de modelos termodinâmicos (equações de estado e modelos para coeficiente de atividade) e como base para previsão de comportamento de fases a grandes intervalos de pressão e temperatura.

Tais aplicações não serão abordadas. As vistas neste capítulo são simples, no âmbito de Engenharia Química, mas importantes. É bom perceber as várias disciplinas que compõem o currículo de seu curso não serem gavetas estanques, mas vasos que se comunicam, uns fornecendo informações a outros. E um dos vasos que mais fornecem informações é a Termodinâmica.

Costumeiramente, como aplicações, os livros básicos de Termodinâmica Química apresentam discussões sobre ciclos térmicos ou algo semelhante. Isto não será feito aqui. No item 1.9.1 do Capítulo 1 há farta literatura sobre o assunto. Neste capítulo, serão abordadas aplicações envolvendo desde a estimativa de propriedades até reações químicas, passando por escoamento de fluidos, separação de misturas líquidas e propriedades de ar úmido; uma antevisão do que se encontrará nos cursos de fenômenos de transporte e operações unitárias.

10.1. Propriedades de transporte e teorema dos estados correspondentes

Dados de viscosidade de fluidos são importantes em estudos, pesquisas ou trabalhos relacionados com escoamento de fluidos. Do mesmo modo, dados de condutividade térmica são necessários para realização de atividades envolvendo transporte de calor. Escoamento de fluidos e transporte de calor são fenômenos básicos da Engenharia Química.

Os mesmos comentários, feitos em outros capítulos, cabem também aqui; nem sempre valores dessas propriedades estão disponíveis. Uma das possibilidades de se resolver o problema é, claro, calculá-los com métodos estimativos. Na literatura especializada em estimativa de propriedades de fluidos, como as várias edições do *The properties of gases and liquids* (Reid e Sherwood, 1958, 1966; Reid et al., 1977, 1987; Poling et al., 2001), e nas fontes citadas no Capítulo 2, podem ser encontradas muitas possibilidades de cálculo.

Uma grande parte desses métodos baseia-se em uma das técnicas características da Termodinâmica: o teorema dos estados correspondentes. Antes de apresentar alguns desses métodos, é necessário ver, mesmo de modo sucinto, o que são viscosidade e condutividade térmica. No entanto, para isso deve-se introduzir a equação de fluxo.

10.1.1. Equação de fluxo

Existem certas leis da natureza básicas e bem conhecidas pelo leitor. Alguns exemplos: a lei da gravidade, a lei da conservação da massa, a lei da conservação da energia. Existe outra lei que rege os fenômenos de transporte: transporte de quantidade de movimento (escoamento de fluidos), transporte de calor e transporte de massa. Representada pela equação de fluxo, é uma lei da natureza e caracteriza o fato de uma determinada propriedade fluir de um ponto em que está em excesso para outro com carência dessa mesma propriedade. Sabe-se, também, que o fluxo da propriedade acontece devido a uma força chamada de força motriz ou força termodinâmica. Na Figura 10.1, há um esquema desse fenômeno e na Tabela 10.1 estão apresentados alguns exemplos de propriedades, forças e fenômenos resultantes.

² Método *ab initio* ou de primeiros princípios: metodologia incluindo todo o formalismo quântico que descreve o comportamento de elétrons e núcleos que interagem entre si em um material. Tais métodos realizam esse objetivo por meio do uso de aproximações controladas (podendo ser sistematicamente melhoradas) e do uso como parâmetros empíricos de apenas os números atômicos dos elementos envolvidos e das constantes fundamentais da natureza.