

Isabel M. A. Fonseca  
Ana Paula Egas

# Fundamentos de Balanços de Energia

(Página deixada propositadamente em branco)



E

N

S

I

N

O

EDIÇÃO

Imprensa da Universidade de Coimbra  
Email: [imprensauc@ci.uc.pt](mailto:imprensauc@ci.uc.pt)  
URL: [http://www.uc.pt/imprensa\\_uc](http://www.uc.pt/imprensa_uc)  
Vendas online <http://siglv.uc.pt/imprensa>

CONCEPÇÃO GRÁFICA

António Barros

EXECUÇÃO GRÁFICA

Ediliber, Lda

ISBN

978-989-8074-99-7

ISBN Digital

978-989-26-0169-4

DOI

<http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0169-4>

DEPÓSITO LEGAL

301104/09

Isabel M. A. Fonseca  
Ana Paula Egas

# Fundamentos de Balanços de Energia



• COIMBRA 2009

(Página deixada propositadamente em branco)

## ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS .....	7
PREFÁCIOS .....	9
1. INTRODUÇÃO .....	12
2. DEFINIÇÕES FUNDAMENTAIS.....	14
3. FORMAS DE ENERGIA .....	15
4. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	17
5. BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS FECHADOS .....	19
6. EQUAÇÃO GERAL DUM BALANÇO ENERGÉTICO.....	21
6.1. Balanço de energia a um Sistema Aberto em Estado Estacionário .....	23
6.2. Balanço de Energia a um Sistema Fechado.....	24
6.3. Introdução da Função Entalpia na Equação do Balanço .....	25
6.4. Valores Absolutos e Relativos da Entalpia.....	28
7. DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS.....	30
7.1. Processos a Temperatura Variável (e Pressão Constante).....	30
Calor Sensível.....	30
Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica Média .....	31
7.2. Mudanças de Fase.....	32
Entalpias de Transição .....	32
7.3. Processos de Mistura .....	33
Entalpias de Mistura .....	34
Diagrama de Entalpia-Concentração.....	35
Estados de Referência dos Componentes da Mistura.....	35
8. BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS COM REACÇÃO QUÍMICA .....	39
8.1. Entalpia de Reacção.....	39
Entalpia de Formação Padrão.....	41
Calores de Combustão .....	42
8.2. Variação da Entalpia de Reacção com a Temperatura, Pressão e Fase .....	44
8.3. Balanço de Energia a um Sistema onde ocorre uma Reacção Química .....	48
8.4. Balanço de Energia no Caso Geral.....	51
9. DEFINIÇÃO DO ESTADO DE REFERÊNCIA.....	56

10. PROBLEMAS RESOLVIDOS .....	58
11. BIBLIOGRAFIA .....	110



## LISTA DE SÍMBOLOS

C	caudal mássico
$c_p$	capacidade calorífica a pressão constante
$\langle c_p \rangle$	capacidade calorífica média de uma substância, a pressão constante
$\Delta_{\alpha}^{\beta}H$	entalpia de transição
$\Delta H_C^{\circ}$	entalpia de combustão padrão
$\Delta H_f^{\circ}$	entalpia de formação padrão
$\Delta_G^L H$	entalpia de condensação
$\Delta_G^L H$	entalpia de vaporização
$\Delta H_{mix}$	calor da mistura
$\Delta H_R$	entalpia de reacção
$\Delta H_R^{\circ}$	entalpia de reacção padrão
$E_c$	energia cinética
$E_p$	energia potencial
g	aceleração da gravidade
h	entalpia específica
H	entalpia
m	massa
N	número de moles
P	pressão
$\Pi$	fase de uma substância
Q	calor transferido do sistema
r	velocidade de reacção
$R_i$	velocidade de produção da espécie i
t	tempo

T	temperatura
u	energia interna específica
U	energia interna
v	velocidade relativa ao centro de gravidade do sistema
V	volume específico
W	trabalho
x	fracção molar no líquido
y	fracção molar no vapor
$v_i$	coeficiente estequiométrico da espécie i
z	cota de um sistema ou corrente em relação a um plano de referência

#### **índices inferiores**

$\alpha$	fase inicial
$\beta$	fase final
e	condições de entrada
f	estado final de um sistema
i	componente i numa mistura; composto puro i; estado de referência para cada espécie i; estado inicial de um sistema
J	corrente J
mix	propriedade relativa a uma mistura
P	produto (de uma reacção química)
r	propriedade relativa ao estado de referência
R	reagente (de uma reacção química)
s	condições de saída
0	estado de referência

#### **índices superiores**

e	corrente de entrada
o	estado de referência de uma propriedade
s	corrente de saída

## PREFÁCIO DA 2ª EDIÇÃO

Ao escrevermos um manual desta natureza dirigido aos alunos das disciplinas que leccionamos, não temos à partida a percepção da sua aceitação e, por conseguinte, da utilidade que virá a ter. Por um lado, nem sempre se consegue uma simplificação dos temas abordados nos livros que constituem a bibliografia de referência e, por outro lado, simplificar implica necessariamente optar por determinada abordagem dum assunto, resumindo-o ao que consideramos serem os conhecimentos necessários e suficientes que os alunos devem adquirir. A escolha que ao professor parece ser a mais correcta, pode na verdade não o ser para quem se inicia no estudo de determinado tópico. A aprendizagem é um processo com características que diferem de aluno para aluno, razão pela qual elaborar um manual desta índole é sempre difícil.

Verificámos que a 1ª edição deste manual (Caderno Nº 7 de Engenharia Química) recebeu uma excelente receptividade dos nossos alunos e também de alguns colegas. No actual Mestrado Integrado em Engenharia Química, os balanços energéticos (e os mássicos) constituem o tronco principal da disciplina designada por Análise de Sistemas Químicos e Biológicos, fazendo também parte do programa da disciplina de Termodinâmica do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente.

Neste momento, esgotada a 1ª edição, pensamos que se justifica plenamente esta reedição do manual pela Imprensa da Universidade de Coimbra, que possui um público mais alargado. Esperamos que seja útil a todos aqueles que se “abalançam” na aplicação do princípio da conservação de energia.

Um agradecimento muito especial ao Professor Doutor Lélío Quaresma Lobo, fundador e 1º editor dos Cadernos de Engenharia Química, que sempre incentivou a escrita de manuais de natureza didáctica.

Coimbra, 2009  
Isabel M. A. Fonseca  
Ana Paula Egas

## Prefácio da 1ª edição

Os balanços mássicos e energéticos em estado estacionário são os cálculos que com mais frequência os engenheiros químicos efectuam, pois constituem o primeiro passo a delinear num determinado processo de fabrico. Não se pode projectar nenhum processo ou proceder à sua análise económica sem eles. Por conseguinte, os balanços representam um pilar fundamental da engenharia, em particular da Engenharia Química. No entanto, são frequentemente encarados como cálculos que se podem efectuar a um nível intuitivo, havendo geralmente pouco treino académico sobre o assunto. Por esta razão, não nos surpreende que os balanços continuem a ser uma das artes da profissão.

Escrevemos este Caderno de Engenharia Química, que se debruça fundamentalmente sobre os balanços energéticos, tendo consciência que o tema é essencial em áreas tão importantes como operações unitárias, cinética, dinâmica de sistemas e outras. Procurámos abordar com mais detalhe questões que, pela nossa experiência, nos apercebemos serem as mais problemáticas. Na última secção, apresentamos problemas resolvidos que ilustram estas mesmas questões. Optámos por colocar os problemas na secção final do caderno, apenas por razões de estética. Tivemos, por isso, a preocupação de fazer referência aos problemas ao longo do texto, para que o aluno possa sedimentar a informação que vai adquirindo com exemplos concretos. Os últimos três exemplos referem-se a processos de fabrico reais e foram elaborados tendo por base os diagramas de processo retirados da referência Faith *et al.* Por esta razão, são problemas mais extensos que envolvem simultaneamente balanços mássicos e energéticos e que proporcionam uma revisão dos conceitos mais importantes anteriormente estudados.

Isabel M. A. Fonseca, Ana Paula Egas  
Coimbra, 2002

## 1. INTRODUÇÃO

O principal objectivo deste capítulo é traduzir por equações o princípio geral da conservação da energia aplicado a sistemas do domínio da Engenharia Química. A equação que resulta da aplicação deste princípio a um dado sistema, designa-se por balanço energético, ou balanço de energia.

Iremos então analisar em detalhe as equações dos balanços de energia e aprender a manipulá-las para resolver problemas concretos. Seremos levados a concluir que é mais fácil de lidar com os balanços de energia do que com os balanços mássicos, porque implicam um menor número de equações, mas, por outro lado, são geralmente mais complexos. Numa dada unidade é geralmente suficiente escrever um único balanço de energia que expresse o facto da energia se manter constante. No entanto a formulação desta equação é mais complicada pelo facto de a energia existir, ou poder ser transferida, sob variadas formas. Um balanço de energia terá que incluir vários termos diferentes que traduzam as várias formas em que a energia pode existir e os diferentes mecanismos de transferência de energia. Por outro lado, outra dificuldade inerente a este tipo de balanços reside no facto de ser necessário relacionar o conteúdo de energia do sistema com variáveis fisicamente mensuráveis, como é o caso da temperatura, pressão e composição das correntes, com funções suplementares que quantificam estas relações. No caso dos balanços mássicos as variáveis directamente envolvidas nas equações de balanços, por exemplo, caudais e composições, constituem as variáveis com significado físico e directamente mensuráveis. Por conseguinte o aluno deverá possuir conhecimentos de termodinâmica sólidos que lhe permitam estabelecer as relações entre energia e temperatura, pressão e composição das fases.

Iremos começar por considerar as várias formas de energia e os seus mecanismos de transferência, para depois formular a equação geral dum balanço energético. Examinaremos depois vários casos particulares desta equação, dando especial relevo à situação com mais interesse para o engenheiro químico, o balanço energético em estado estacionário.

Dedicamos uma secção à determinação de entalpias. Por último tratamos os balanços em sistemas onde ocorrem reacções químicas e demonstramos que esta situação é um caso particular da equação geral dum balanço energético determinada anteriormente.

## 2. DEFINIÇÕES FUNDAMENTAIS

Designaremos por sistema uma parte restrita do universo com fronteiras bem definidas. A parte complementar do sistema designaremos por exterior. Um sistema diz-se fechado se não houver troca de matéria entre este e o exterior (nos dois sentidos). Um sistema aberto é aquele em que há troca de matéria e/ou energia com o exterior. Um processo descontínuo tem lugar por definição num sistema fechado e um processo semi-descontínuo ou contínuo num sistema aberto.

Define-se também sistema isolado, como sendo aquele que não troca nem matéria nem energia com o exterior.

Outro conceito particularmente importante no estabelecimento das equações dos balanços, é o conceito de equilíbrio. Diz-se que um sistema está em equilíbrio termodinâmico se as suas propriedades intensivas forem uniformes, ou seja, se o sistema se encontrar em equilíbrio mecânico e em equilíbrio hidrostático.



### 3. FORMAS DE ENERGIA

A energia total de um sistema pode apresentar três componentes distintas:

i. Energia Cinética

É a energia devida ao movimento do sistema como um todo em relação a um sistema de referência (geralmente a superfície terrestre). É traduzida pela expressão:

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

em que  $v$  é a velocidade relativa ao centro de gravidade do sistema.

ii. Energia Potencial

Energia que o sistema tem armazenada, devido à sua posição relativa num campo gravitacional uniforme. Se o sistema de massa  $m$  se encontrar à altura  $z$  em relação a um plano de referência no campo gravitacional da terra cuja aceleração é  $g$  (aceleração da gravidade), a energia potencial do sistema que resulta da sua posição é dada por:

$$E_p = mgz \quad (2)$$

### iii. Energia Interna

É a energia devida ao movimento das moléculas que constituem o sistema relativamente ao seu centro de massa, devida aos movimentos rotacional e vibracional e às interacções electromagnéticas das moléculas, e ao movimento e interacção dos átomos e partículas subatómicas que constituem as moléculas.

#### 4. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

A energia pode ser trocada entre um sistema e o exterior essencialmente de três modos:

1. Por transferência de massa.
2. Por transferência de calor.
3. Por realização de trabalho.

1. O conteúdo energético de um sistema pode ser alterado por transferência de massa uma vez que à massa está associado a uma certa quantidade de energia interna, como já se referiu.

No caso de um sistema fechado, a energia só pode ser transferida para o exterior através dos mecanismos 2 e 3.

2. O calor,  $Q$ , é a energia transferida como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e o exterior. O sentido desse fluxo é sempre da alta temperatura para a baixa. O calor define-se positivo quando é transferido para o sistema e negativo quando sai do sistema para o exterior.

3. O trabalho,  $W$ , é a energia transferida em resposta a qualquer outra “driving-force” sem ser a temperatura, como por exemplo, uma força, um momento ou uma voltagem. Tal como o calor considera-se positivo quando é realizado pelo exterior sobre o sistema e negativo no caso contrário. Por conseguinte, os termos trabalho e calor referem-se unicamente à energia que está a ser transferida, não tendo significado falar de trabalho ou calor contidos dentro do sistema.

O princípio que está na base dos balanços de energia é a lei da conservação da energia, que nos diz que a energia não pode ser criada ou destruída. Esta lei pode também ser designada por 1º Princípio da Termodinâmica, que na sua forma mais geral pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\text{Entrada} - \text{Saída} = \text{Acumulação} , \quad (3)$$

ou seja, a velocidade com que a energia entra no sistema (cinética + potencial + interna), através das correntes de entrada, mais a velocidade de entrada de energia sob as formas de calor e trabalho, menos a velocidade com que é transportada para o exterior através das correntes de saída, deve igualar a energia acumulada dentro do sistema.

## 5. BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS FECHADOS

Vamos aplicar o 1º Princípio da Termodinâmica a um sistema fechado, aquele para o qual não há passagem de matéria através das suas fronteiras, entre dois instantes  $t$ . Vamos então recorrer à Eq.(3),

$$\text{Entrada} - \text{Saída} = \text{Acumulação} ,$$

e considerar que não há entrada nem saída de matéria através das fronteiras do sistema. Contudo, é possível haver transferência de energia através dessas fronteiras na forma de calor e/ou trabalho, razão pela qual os termos do lado esquerdo da equação acima indicada não devem ser eliminados. Tal como nos balanços mássicos, a acumulação de energia no sistema deve ser igual à diferença entre a energia no estado final e a energia no estado inicial. Podemos então reescrever a equação anterior numa forma mais adequada:

$$\begin{array}{l} \text{Energia total transferida} \\ \text{para o sistema} \\ \text{(a que entra - a que sai)} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Energia do} \\ \text{sistema no} \\ \text{estado final} \end{array} - \begin{array}{l} \text{Energia do} \\ \text{Sistema no} \\ \text{estado inicial} \end{array} \quad (4)$$

Sendo:

$$\begin{array}{l} \text{Energia do} \\ \text{sistema no} \\ \text{estado inicial} \end{array} = U_i + E_{ci} + E_{pi}$$

$$\begin{array}{l} \text{Energia do} \\ \text{sistema no} \\ \text{estado final} \end{array} = U_f + E_{cf} + E_{pf}$$

e

$$\begin{array}{l} \text{Energia} \\ \text{transferida} \\ \text{para o sistema} \end{array} = Q + W \quad (5)$$

Onde os subscritos i e f se referem, respectivamente, aos estados inicial e final do sistema. U, E<sub>c</sub>, E<sub>p</sub>, W e Q representam as energias interna, cinética e potencial, o trabalho realizado pelo sistema (ou pelo exterior) e o calor transferido, respectivamente.

A Eq.(4) transforma-se então na seguinte forma,

$$(U_f - U_i) + (E_{cf} - E_{ci}) + (E_{pf} - E_{pi}) = Q + W \quad (6)$$

ou ainda,

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W \quad (7)$$

significando o uso do símbolo  $\Delta$ (final-inicial).

Esta última equação é afinal o enunciado do 1º Princípio da Termodinâmica para um sistema fechado.

Para o caso de um sistema isolado,

$$Q + W = 0 \quad (8)$$

e por conseguinte,

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = 0 \quad (9)$$

Se o sistema isolado sofrer um processo em que todas as suas propriedades permaneçam constantes, à exceção da sua velocidade e elevação, então:

$$\Delta E_p + \Delta E_c = 0 \quad (10)$$

Esta equação exprime a conservação da energia mecânica num sistema isolado, que constitui o primeiro enunciado da lei da conservação de energia.

## 6. EQUAÇÃO GERAL DUM BALANÇO ENERGÉTICO

Nesta secção vamos derivar a forma geral dum balanço de energia que constitui a equação matemática que traduz o princípio da conservação de energia aplicado a um determinado sistema.

Para simplificar vamos considerar um sistema com apenas uma corrente de entrada e uma de saída. A generalização para o caso de sistemas com múltiplas correntes será, depois, óbvia.

Considere-se o sistema representado na Fig.1 no instante de tempo  $t$ . O sistema possui uma corrente de entrada de cota  $z_e$  em relação ao plano de referência (PR) e uma corrente de saída de cota  $z_s$  (relativamente ao mesmo plano). No instante  $t$ , o centro de massa do sistema apresenta uma cota  $z$  e move-se com uma velocidade  $v$ . A matéria está a entrar no sistema pela corrente de entrada com um fluxo  $dm_e/dt$  e está a sair do sistema com um fluxo  $dm_s/dt$ . No instante  $t$  o sistema possui uma massa total  $m$ . A energia interna do fluido de entrada por unidade de massa é  $u_e$  à temperatura  $T_e$ , velocidade  $v_e$ , pressão  $P$  e volume por unidade de massa,  $V_e$ . As variáveis à saída têm um significado semelhante.

No instante  $t$  o sistema apresenta uma energia interna por unidade de massa,  $u$ . O calor está a dar entrada no sistema à taxa  $dQ/dt$  e o trabalho está a ser efectuado pelo sistema sobre o exterior à taxa  $dW/dt$ .

Aplicando o princípio de conservação de energia ao referido sistema, teremos que a velocidade de entrada de energia no sistema menos a velocidade de saída, deve igualar a velocidade de acumulação de energia no sistema:

$$\left( \text{velocidade de entrada de energia} \right) - \left( \text{velocidade de saída de energia} \right) = \left( \text{velocidade de acumulação de energia} \right) \quad (11)$$

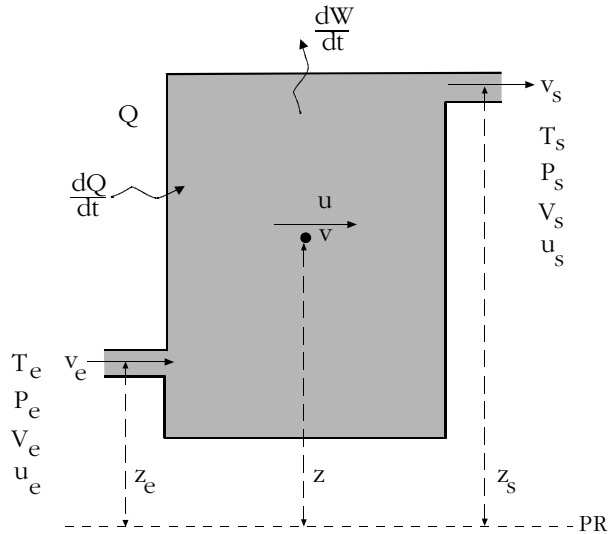


Fig 1. Sistema com uma entrada e uma saída em estado não-estacionário.

A velocidade de acumulação de energia é igual à variação da energia total do sistema com o tempo. Como a energia total dentro do sistema no tempo  $t$  é igual à soma das suas energias interna, cinética e potencial,

$$(u + gz + \frac{1}{2}v^2) m$$

então,

$$\text{velocidade de acumulação de energia} = \frac{d}{dt} \left[ (u + gz + \frac{1}{2}v^2) m \right].$$

As velocidades de entrada e de saída de energia apresentam duas componentes: os fluxos de energia resultantes da travessia de matéria através das fronteiras do sistema e os fluxos associados à transferência de calor e de trabalho. Como admitimos, por hipótese, que o calor entra no sistema e que o trabalho é realizado pelo sistema sobre o exterior, teremos:



$$\text{velocidade de entrada de energia} = \left( u_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) \frac{dm_e}{dt} + \frac{dQ}{dt} ,$$

e

$$\text{velocidade de saída de energia} = \left( u_s + gz_s + \frac{1}{2} v_s^2 \right) \frac{dm_s}{dt} + \frac{dW}{dt} .$$

Substituindo os vários termos da Eq.(11) podemos escrever:

$$\begin{aligned} & \left( u_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) \frac{dm_e}{dt} - \left( u_s + gz_s + \frac{1}{2} v_s^2 \right) \frac{dm_s}{dt} + \\ & + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Naturalmente que para um sistema de M correntes de entrada e N correntes de saída a Eq.(12) apresentará a forma:

$$\begin{aligned} & \sum_e^M \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right)_e \frac{dm_e}{dt} - \sum_s^N \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right)_s \frac{dm_s}{dt} + \\ & + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right] \end{aligned} \quad (13)$$

A equação anterior é a forma mais geral dum balanço de energia, que pode ser simplificada para sistemas operando em condições especiais. Vamos, no entanto, continuar a considerar Eq.(12) que é formalmente mais simples.

### 6.1. Balanço de Energia a um Sistema Aberto em Estado Estacionário

Por definição, diz-se que um sistema opera em estado estacionário quando as suas propriedades em qualquer ponto são invariáveis no tempo. Consequentemente o termo de acumulação é nulo:

$$\frac{d}{dt} \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right] = 0 . \quad (14)$$

Considerando-se novamente a Fig. 1, os fluxos de matéria  $dm_e/dt$  e  $dm_s/dt$  devem ser substituídos por caudais mássicos constantes, que designaremos por  $C_e$  e  $C_s$ . Portanto a Eq.(12) simplifica-se:

$$\left( u_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) C_e - \left( u_s + gz_s + \frac{1}{2} v_s^2 \right) C_s = \frac{dW}{dt} - \frac{dQ}{dt} . \quad (15)$$

## 6.2. Balanço de Energia a um Sistema Fechado

Tendo em atenção que num sistema fechado não há entrada nem saída de matéria, então os fluxos de entrada e de saída de matéria  $dm_e/dt$  e  $dm_s/dt$ , são nulos e o balanço traduzido pela Eq.(12) reduz-se a:

$$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right] . \quad (16)$$

Se integrarmos a equação anterior entre o tempo inicial,  $t_{\text{inicial}}$ , e o tempo final,  $t_{\text{final}}$ , correspondentes aos estados inicial e final do sistema, obtém-se:

$$Q - W = \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right]_{\text{final}} - \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right]_{\text{inicial}} , \quad (17)$$

onde  $Q$  e  $W$  representam as quantidades totais de calor e trabalho transferidas quando o sistema passa do estado inicial para o estado final. Por outro lado, a massa de um sistema fechado permanece constante e, por conseguinte,

$$m_{\text{inicial}} = m_{\text{final}} = m ,$$

e o balanço toma então a seguinte forma,

$$Q - W = \left[ \Delta u + g\Delta z + \frac{1}{2}(v_{\text{final}}^2 - v_{\text{inicial}}^2) \right] m \quad (18)$$

que é semelhante à da Eq.(7).

Para um sistema isolado,  $Q=W=0$ , recuperando-se a Eq.(9).

### 6.3. Introdução da Função Entalpia na Equação do Balanço

Em Engenharia Química são particularmente importantes os sistemas de fluxo (sistemas em que se verifica movimento de matéria). Neste tipo de sistemas o termo  $dW/dt$  que aparece na equação geral da conservação de energia, Eq.(12), apresenta duas contribuições distintas; o trabalho de fluxo realizado pela matéria, e todos os outros trabalhos que ocorrem no sistema (por exemplo, o trabalho efectuado sobre o fluido por uma bomba centrífuga). Assim, considere-se novamente o sistema da Fig.1. No instante  $t$ , o fluxo de matéria que entra no sistema é  $dm_e/dt$ , à pressão  $P_e$ , e tem um volume específico,  $V_e$ . O exterior realiza um trabalho sobre o sistema, ao injectar à pressão  $P_e$  o fluxo volumétrico  $V_e(dm_e/dt)$  dentro deste, que é dado por,

$$P_e V_e \frac{dm_e}{dt} ,$$

e, por conseguinte, o trabalho realizado pelo sistema será,

$$- P_e V_e \frac{dm_e}{dt} .$$

De forma análoga o trabalho realizado pelo sistema na saída é igual ao trabalho de expelir o fluxo volumétrico  $V_s(dm_s/dt)$  contra a pressão  $P_s$ . Por isso, é positivo e dado por

$$P_s V_s \frac{dm_s}{dt} .$$

Conseqüentemente o termo do trabalho apresentará duas contribuições,

$$\frac{dW}{dt} = \left( P_s V_s \frac{dm_s}{dt} - P_e V_e \frac{dm_e}{dt} \right) + \left( \frac{dW'}{dt} \right) , \quad (19)$$

em que  $(dW'/dt)$  representa todos os outros trabalhos, depois de excluirmos o trabalho de fluxo.

Se substituirmos a Eq.(19) na Eq.(12) e agruparmos os termos correspondentes à mesma corrente, obtemos:

$$\begin{aligned} & \left( u_e + P_e V_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) \frac{dm_e}{dt} - \left( u_s + P_s V_s + gz_s + \frac{1}{2} v_s^2 \right) \frac{dm_s}{dt} + \\ & + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW'}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right] . \end{aligned} \quad (20)$$

Se introduzirmos a definição de função de entalpia (por unidade de massa),  $h=u+PV$ , podemos escrever a equação anterior da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \left( h_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) \frac{dm_e}{dt} - \left( h_s + gz_s + \frac{1}{2} v_s^2 \right) \frac{dm_s}{dt} + \\ & + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW'}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left( u + gz + \frac{1}{2} v^2 \right) m \right] . \end{aligned} \quad (21)$$

Em estado estacionário a Eq.(21) transforma-se em:

$$\left( h_e + gz_e + \frac{1}{2} v_e^2 \right) C_e - \left( h_s + gz_s + \frac{1}{2} v_s^2 \right) C_s = \frac{dW'}{dt} - \frac{dQ}{dt} . \quad (22)$$

Por conseguinte, para sistemas em estado estacionário passaremos a usar a função entalpia em vez da função energia interna. A função entalpia é mais

útil pois tem automaticamente em linha de conta o trabalho de fluxo. Para simplificar passaremos a designar o trabalho na Eq.(22) por  $W$ .

A Eq.(22) é ainda passível de ser simplificada se considerarmos:

$$H_e = h_e C_e \quad (\text{entalpia da corrente de entrada})$$

$$E_{ce} = \frac{1}{2} v_e^2 C_e \quad (\text{energia cinética da corrente de entrada})$$

$$E_{pe} = gz C_e \quad (\text{energia potencial da corrente de entrada})$$

e  $H_s$ ,  $E_{cs}$  e  $E_{ps}$  com significado semelhante para a corrente de saída. A Eq.(22) pode então ser escrita do seguinte modo:

$$(H_e + E_{ce} + E_{pe}) - (H_s + E_{cs} + E_{ps}) = W - Q \quad (23)$$

em que  $Q$  e  $W$  são as quantidades de calor e de trabalho transferidas para o sistema num certo intervalo de tempo.

Em problemas de Engenharia Química é frequente surgirem balanços energéticos onde os termos de energia potencial, cinética e de trabalho são desprezáveis face aos restantes. Deste modo a Eq.(23) reduz-se a:

$$H_e + Q = H_s \quad (24)$$

A generalização da Eq.(24) para sistemas com várias correntes é óbvia:

$$\sum_e H_e + Q = \sum_s H_s \quad (25)$$

ou ainda,

$$\sum_s H_s - \sum_e H_e = Q \quad (26)$$

i.e. a soma dos entalpias das correntes de saída menos a soma das entalpias das correntes de entrada é igual ao calor transferido. O sinal do termo  $Q$  obedece à convenção referida na secção 4.

Não nos podemos esquecer que a Eq.(26) traduz um balanço de energia em estado estacionário, num sistema aberto, referido a num certo intervalo de tempo, que por razões óbvias se designa frequentemente por balanço entálpico.

#### 6.4. Valores Absolutos e Relativos da Entalpia

Os valores da entalpia contidos nas equações dos balanços de energia apresentados anteriormente são valores absolutos. No entanto, os valores da entalpia que se encontram tabelados (por exemplo, nas “Steam Tables”) são valores relativos, ou seja, estão referidos a um estado de referência ao qual se atribui entalpia nula. A relação entre a entalpia absoluta e a entalpia relativa é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} H(T,P) &= \left[ H(T,P) - H(T^0, P^0) \right] + H(T^0, P^0) \\ &= H_r(T,P) + H(T^0, P^0) \end{aligned} \quad (27)$$

em que  $H(T,P)$  é a entalpia absoluta e

$$H_r(T,P) = H(T,P) - H(T^0, P^0) \quad (28)$$

é a entalpia relativa ao estado de referência  $(T^0, P^0)$ .

Nos balanços podemos utilizar as entalpias relativas porque as entalpias do estado de referência cancelam-se. Por exemplo, se considerarmos o balanço expresso pela Eq.(24),

$$H_s - H_e = Q \quad (29)$$

e substituirmos as entalpias absolutas pelas relativas obtém-se:

$$(H_{rs} + H^0) - (H_{re} + H^0) = Q \quad (30)$$

ou seja,

$$H_{rs} - H_{re} = Q \quad . \quad (31)$$

Em conclusão, os balanços de energia podem ser escritos em termos das entalpias absolutas ou relativas. Na prática não dispomos de entalpias absolutas e, por isso, usam-se sempre entalpias relativas. Contudo, há que ter particular cuidado para que os valores da entalpia utilizados nos balanços se reportem ao mesmo estado de referência.

## 7. DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS

Para aplicar a equação do balanço de energia é necessário determinar os valores da função entalpia que aparecem nesta expressão a partir do conhecimento das propriedades macroscópicas do sistema. Por exemplo, para determinar  $Q$  na Eq.(24),  $Q = H_s - H_e$ , é necessário determinar as entalpias. Por outro lado, se se conhecer  $H_e$  e  $Q$  podemos usar a equação para determinar algumas propriedades macroscópicas da corrente de saída, como por exemplo a sua temperatura, o que implica inverter a função entalpia. Esta, e outras questões, são abordadas em detalhe nas secções seguintes.

### 7.1. Processos a Temperatura Variável (e pressão constante)

#### ⊕ Calor Sensível

A designação de calor sensível refere-se ao calor que deve ser transferido para elevar ou baixar a temperatura de uma substância (ou mistura de substâncias) a pressão constante. A expressão que o define é:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad (32)$$

em que  $\Delta H$  representa a variação da entalpia da substância em causa, quando a sua temperatura varia de  $T_1$  para  $T_2$  a pressão constante,  $c_p(T)$  representa a sua capacidade calorífica a pressão constante no referido intervalo de temperatura.



#### ⊕ Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica Média

Para utilizar a expressão (32) é necessário conhecer a capacidade calorífica da substância em função da temperatura, a pressão constante. As capacidades caloríficas são função da temperatura e para gases são frequentemente expressas por polinómios do tipo:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (33)$$

Os valores dos parâmetros a, b, c e d encontram-se tabelados para um grande número de substâncias.

No caso de misturas gasosas ideais o cálculo da capacidade calorífica da mistura obtém-se da expressão:

$$c_{pmix} = \sum_i y_i c_{pi} \quad (34)$$

em que  $y_i$  e  $c_{pi}$  representam a fracção molar e a capacidade calorífica do componente i na mistura, respectivamente.

Define-se também uma grandeza particularmente útil no cálculo dos calores sensíveis, que é a capacidade calorífica média de uma substância, a pressão constante:

$$\langle c_p \rangle = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT}{T_2 - T_1}, \quad P = \text{const.} \quad (35)$$

O valor  $\langle c_p \rangle$  refere-se sempre a um determinado intervalo de temperatura,  $[T_1, T_2]$ . Obviamente que, ao contrário da capacidade calorífica, não é uma propriedade da substância, pois depende do intervalo de temperatura onde é definida. Conhecido o valor de  $\langle c_p \rangle$ , é fácil determinar a correspondente variação de entalpia, representada pelo numerador da fracção na Eq.(35).

$$\Delta H = \langle c_p \rangle \Delta T . \quad (36)$$

Os valores da capacidade calorífica de vários gases encontram-se tabelados, ou representados graficamente, no intervalo [298K, T/K] à pressão de 1 atm. Para retirar valores destas tabelas ou gráficos basta especificar o limite superior do intervalo (*vd.* Problema 1- pág. 58).

## 7.2. Mudanças de Fase

As mudanças de fase, como por exemplo a vaporização, são geralmente acompanhadas de variações apreciáveis de entalpia. Por conseguinte há que ter este facto em linha de conta na realização dos balanços energéticos.

⊕ Entalpias de Transição (ou calores latentes)

Entalpia de transição (ou calor latente) é a variação de entalpia associada a uma mudança de fase, por unidade de substância, à temperatura e pressão constantes,

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H = H^{\beta} - H^{\alpha} , \quad (37)$$

em que  $\alpha$  e  $\beta$  representam as fases inicial e final, respectivamente.

Por exemplo, a variação de entalpia sofrida por uma mole de líquido ao passar à fase de vapor designa-se por entalpia de vaporização:

$$\Delta_L^G H = H^G - H^L \quad T \text{ e } P = \text{const.} \quad (38)$$

A entalpia de condensação é igual em valor absoluto e tem sinal contrário,

$$\Delta_G^L H = H^L - H^G .$$

Em processos a pressão constante, a variação da entalpia de transição com a temperatura é dada pela expressão aproximada:

$$\frac{d\Delta_{\alpha}^{\beta}H}{dT} \approx \Delta_{\alpha}^{\beta}c_p \quad P = \text{const.} \quad (39)$$

ou seja,

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}H(T) = \Delta_{\alpha}^{\beta}H(T_o) + \int_{T_o}^T (c_p^{\beta} - c_p^{\alpha})dT \quad (40)$$

em que  $c_p^{\alpha}$  e  $c_p^{\beta}$  representam as capacidades caloríficas a pressão constante das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, no intervalo de temperatura  $[T_o, T]$ .

Novamente para o caso de  $\alpha =$  líquido e  $\beta =$  vapor a expressão (40) transforma-se em:

$$\Delta_L^G H(T) = \Delta_L^G H(T_o) + \int_{T_o}^T (c_p^G - c_p^L)dT . \quad (41)$$

Para substâncias reais a expressão anterior só é válida em regiões de pressão e temperatura moderadas. O valor obtido pela Eq.(40) é geralmente sobrestimado.

Nos problemas de balanços energéticos que envolvam substâncias que mudam de fase é indispensável definir os estados de referência indicando a temperatura, pressão e o estado de agregação da matéria (*vd.* Problema 2-pág. 62).

### 7.3. Processos de Mistura

Quando um sólido ou um gás se dissolvem num líquido, ou quando se misturam dois líquidos, o processo é acompanhado por absorção ou liberação de energia. Por esta razão, a entalpia dos componentes puros é

diferente da sua entalpia na mistura. Algumas vezes, admite-se que a entalpia do componente puro é igual à sua entalpia na mistura, no entanto, este pressuposto só é razoável para mistura de gases e misturas de líquidos estruturalmente semelhantes. Na maioria das situações ocorrem variações apreciáveis de entalpia nestes processos que devem ser tidas em conta nos balanços de energia.

#### ⊕ Entalpias de Misturas

Para determinar a entalpia duma mistura considera-se frequentemente que esta resulta da soma das entalpias dos componentes puros, ou seja, considera-se que a mistura é ideal:

$$H_{\text{mix}} = \sum_i^c x_i H_i \quad , \quad (42)$$

em que  $H_i$  representa a entalpia do composto puro  $i$  e  $x_i$  a sua fracção molar.

Como já se referiu, esta regra só é uma boa aproximação para misturas de gases de baixa densidade e para misturas líquidas diluídas. Para misturas reais temos de considerar um termo correctivo, designado por calor da mistura,  $\Delta H_{\text{mix}}$ :

$$H_{\text{mix}} = \sum_i^c x_i H_i + \Delta H_{\text{mix}} \quad . \quad (43)$$

A designação de calor de mistura advém do facto de num processo de mistura a pressão constante e a temperatura constante, o calor posto em jogo corresponder a  $\Delta H_{\text{mix}}$ .

No caso particular, de um componente ser líquido (solvente) e o outro ser um sólido ou um gás (soluto) a variação de entalpia associada ao processo de mistura, designa-se por calor de solução (*vd.* Problema 3 – pág. 68).

#### ⊕ Diagramas de Entalpia-Concentração

Um diagrama de entalpia-concentração consiste numa representação da entalpia específica da mistura (por mole ou por unidade de massa da mistura) em função da fracção molar ou percentagem ponderal de um componente, a pressão constante. É um modo expedito de representar dados de entalpia, embora a sua utilização esteja limitada às misturas de dois componentes. Para exemplo, apresentamos o diagrama entalpia-concentração para o sistema NaOH-H<sub>2</sub>O, Fig.2 (*vd.* Problema 4 – pág. 72).

#### ⊕ Estados de Referência dos Componentes da Mistura

Como se referiu na secção 6.4 é necessário verificar se os dados de entalpia para uma determinada espécie obtidos de fontes diferentes se referem ao mesmo estado de referência. Esta precaução também deve ser tida em linha de conta quando se combinam dados dos componentes puros para calcular as entalpias das misturas por eles constituídas. Contudo, devido à forma das equações do balanço de energia não é necessário que todas as entalpias dos componentes estejam reportadas ao mesmo estado de referência. Em processos onde não ocorrem reacções químicas, cada espécie pode ter o seu próprio estado de referência, diferente das outras espécies. Para justificar esta afirmação considere-se a equação seguinte referente a um sistema com apenas uma corrente de entrada e uma corrente de saída,

$$H_s - H_e = Q. \quad (44)$$

Considerando que as misturas que constituem as correntes de entrada e de saída são ideais, podemos escrever:

$$H_s = \sum_i^K C_i^s h_i^s(T_i, P_i) \quad (45)$$

em que  $C_i^s$  representa o caudal mássico da espécie  $i$  na corrente de saída e  $h_i^s(T_i, P_i)$  a respectiva entalpia nas condições de referência  $(T_i, P_i)$  por unidade de massa.  $K$  designa o número de espécies nessa mesma corrente. Expressão análoga a (45) se pode escrever para  $H_e$ .

Para cada espécie  $i$  escolhe-se um estado de referência  $(T_i, P_i)$  e uma entalpia de referência  $h_i(T_i, P_i)$ . Deste modo é possível escrever que a entalpia absoluta de cada espécie na corrente  $s$  é:

$$h_i^s = \left[ h_i^s - h_i(T_i, P_i) \right] + h_i(T_i, P_i) = h_i^s(\text{rel}) + h_i(T_i, P_i) \quad (46)$$

em que  $h_i^s(\text{rel})$  representa a entalpia do componente  $i$  na corrente  $s$  relativa ao estado de referência  $(T_i, P_i)$ . De igual modo se designa  $h_i^e$ . Se substituirmos as equações (45) e (46) em (44), obtemos:

$$\sum_i^K \left\{ C_i^s \left[ h_i^s(\text{rel}) + h_i(T_i, P_i) \right] - C_i^e \left[ h_i^e(\text{rel}) + h_i(T_i, P_i) \right] \right\} = Q \quad (47)$$

ou ainda,

$$\sum_i^K \left\{ \left[ C_i^s h_i^s(\text{rel}) - C_i^e h_i^e(\text{rel}) \right] + h_i(T_i, P_i) (C_i^s - C_i^e) \right\} = Q. \quad (48)$$

Como

$$\sum_i^K (C_i^s - C_i^e) = 0, \quad (49)$$

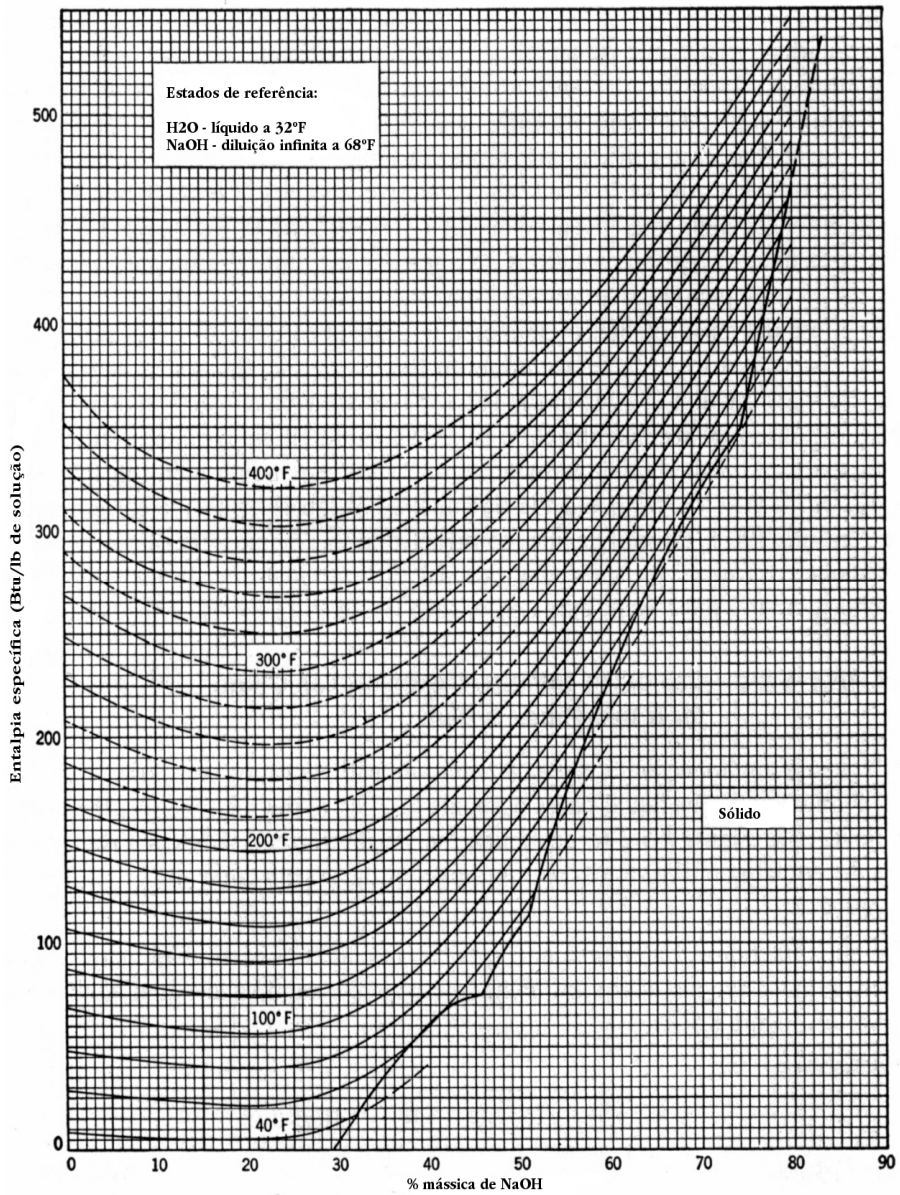


Fig 2. Entalpia de soluções aquosas de NaOH<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gráfico adaptado da ref. 2.

então na Eq.(48) as entalpias de referência das espécies,  $h_i(T_i, P_i)$ , cancelam-se obtendo-se:

$$\sum_i^K [C_i^s h_i^s(\text{rel}) - C_i^e h_i^e(\text{rel})] = Q, \quad (50)$$

que é independente das entalpias de referência de cada espécie. Portanto, na ausência de reações químicas a escolha do estado de referência de cada componente da mistura não afecta o balanço de energia (*vd.* Problema 5 – pág. 75).



## 8. BALANÇOS DE ENERGIA EM SISTEMAS COM REACÇÃO QUÍMICA

Num sistema onde ocorre reacção química há formação de novos compostos e desaparecimento de outros, o que vai implicar uma libertação ou absorção de calor. Em princípio, a equação geral deduzida anteriormente, já tem em linha de conta as variações de entalpia que ocorrem no sistema durante a reacção. De qualquer modo, é conveniente rearranjar a equação do balanço energético de forma a explicitar um termo específico que reflecta as variações de entalpia devidas à reacção química.

Vamos começar por apresentar alguns conceitos que nos permitirão posteriormente deduzir a equação do balanço de energia num sistema onde ocorrem reacções químicas.

### 8.1. Entalpias de Reacção

Entende-se por entalpia de reacção,  $\Delta H_R$ , a diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes nas seguintes circunstâncias:

- i. os reagentes estão na proporção estequiométrica e a reacção prossegue até ao fim.
- ii. os reagentes são alimentados ao reactor à temperatura  $T$  e pressão  $P$ , e os produtos formam-se também à pressão  $P$  e à temperatura  $T$ .

Podemos então escrever para a entalpia de reacção:

$$\Delta H_R(T, P) = \sum_i \nu_{i,P} H_{i,P}(T, P) - \sum_i \nu_{i,R} H_{i,R}(T, P) \quad (51)$$

em que  $v_i$  representa o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  e  $H_i$  a respectiva entalpia à pressão  $P$  e temperatura  $T$ .  $R$  designa os reagentes e  $P$  os produtos.

Em princípio, se a reacção for levada a cabo num sistema fechado a  $P$  e  $T$  constantes, de acordo com a Eq.(24),

$$\begin{aligned} Q &= H_s - H_e \\ &= \Delta H_R \quad , \end{aligned} \quad (52)$$

a entalpia da reacção,  $\Delta H_R$ , representa o calor libertado ou absorvido para que a temperatura do sistema se mantenha constante. Daí a designação, que também é habitual de calor de reacção.

Surgem frequentemente dúvidas acerca das unidades de  $\Delta H_R$ . O exemplo seguinte é esclarecedor.

Exemplo: Considere-se a reacção



O significado das unidades de  $\Delta H_R$  é o seguinte:

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= -50 \text{ kJ/ "mol de reacção"} \\ &= -50 \text{ kJ/ 2 moles de A reagidas} \\ &= -50 \text{ kJ/ 1 mole de B reagida} \\ &= -50 \text{ kJ/ 3 moles de C produzidas} \end{aligned}$$

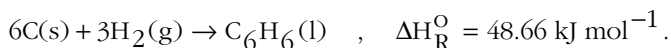
A designação “mol de reacção” tem de ser entendida no sentido lato, como tendo os significados que foram indicados anteriormente.

⊕ Entalpia de Formação Padrão,  $\Delta H_f^\circ$

A reacção de formação de um composto é a reacção em que o composto é formado a partir das espécies elementares que o constituem, na forma em que habitualmente aparecem na natureza (por exemplo,  $O_2$  em vez de  $O$ ). Assim, a entalpia dessa reacção, em condições padrão ( $25^\circ C$ ,  $1\text{ atm}$ ), é a entalpia de formação padrão do composto.

Considera-se que a entalpia de formação das espécies elementares é zero (Ex:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ). Os valores das entalpias de formação padrão encontram-se tabelados para muitos compostos.

Exemplo: A entalpia de formação do benzeno líquido é a entalpia relativa à reacção de formação deste composto a  $25^\circ C$  e a  $1\text{ atm}$ :

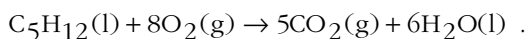


Tendo em linha de conta a lei de Hess é possível demonstrar que a entalpia padrão de uma reacção se pode obter a partir das entalpias de formação dos reagentes e dos produtos pela seguinte expressão,

$$\Delta H_R^\circ(T, P) = \sum_i v_{i,P} \Delta H_{f,i,P}^\circ(T, P) - \sum_i v_{i,R} \Delta H_{f,i,R}^\circ(T, P) \quad , \quad (53)$$

em que  $v_i$  representa o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  e  $\Delta H_{f,i,R}^\circ$  a respectiva entalpia de formação padrão (neste caso, de um reagente). Por conseguinte, a entalpia de reacção padrão relativa a uma certa reacção química, é a diferença entre o somatório das entalpias de formação padrão dos produtos e o somatório das entalpias de formação padrão dos reagentes, pesadas pelos respectivos coeficientes estequiométricos.

Exemplo: Determine o calor de reacção para a combustão do n-pentano a partir das entalpias de formação.



Assim,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}^{\circ} &= 5 \times \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) + 6 \times \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})) \\ &= 5 \times (-393.5) + 6 \times (-285.84) - (-173.0) \\ &= -3509 \text{ kJ mol}^{-1} . \end{aligned}$$

⊕ Calores de Combustão,  $\Delta H_{\text{c}}^{\circ}$

Define-se calor de combustão como sendo a entalpia da reacção de combustão de uma substância com  $\text{O}_2$ , quando todos os reagentes e produtos se encontram a 25 °C e 1 atm. São sempre valores negativos.

As entalpias de combustão encontram-se também tabeladas para muitos compostos. A elaboração destas tabelas obedece aos seguintes pressupostos:

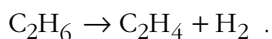
- i. todos os carbonos se transformam em  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,
- ii. todos os átomos de hidrogénio dão origem a  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,
- iii. todos os átomos de enxofre formam  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,
- iv. todos os átomos de nitrogénio formam  $\text{N}_2(\text{g})$ ,
- v. os calores de combustão dos produtos de combustão ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{SO}_2(\text{g})$  e  $\text{N}_2(\text{g})$ ) são nulos.

A entalpia de uma reacção pode ser calculada a partir do conhecimento dos calores de combustão dos reagentes e produtos de acordo com a expressão:

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(\text{T}, \text{P}) = \sum_i \nu_{i,\text{R}} \Delta H_{\text{c},i,\text{R}}^{\circ} - \sum_i \nu_{i,\text{P}} \Delta H_{\text{c},i,\text{P}}^{\circ} . \quad (54)$$

Esta expressão também resulta da aplicação directa da lei de Hess.

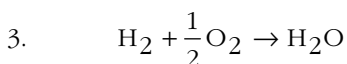
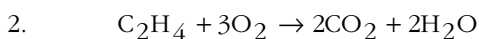
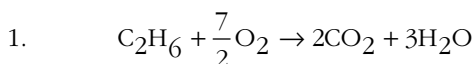
Exemplo: Determine a entalpia de combustão da seguinte reacção a partir dos calores de combustão dos compostos que nela intervêm:



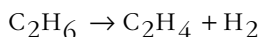
Assim,

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{R}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_{\text{c}}^{\circ}(\text{H}_2) \\ &= -1559.9 - (-1411.0) - (-285.84) \\ &= 136.9 \text{ kJmol}^{-1}\end{aligned}$$

Podemos demonstrar a validade da expressão (54) recorrendo à lei de Hess. As reacções de combustão relativas a todos os compostos que entram na reacção anterior são:

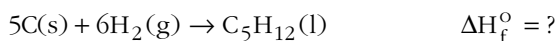


É fácil verificar que a reacção



se obtém a partir da combinação (1)-(2)-(3), o que vem validar a expressão (54).

Uma das principais aplicações dos calores de combustão é permitirem determinar as entalpias de formação de compostos cujas reacções de formação não ocorrem naturalmente. É o caso da reacção de formação do penteno líquido que não pode ser efectuada no laboratório.



No entanto o carbono, o hidrogénio e o pentano podem ser queimados e as suas respectivas entalpias de combustão determinadas experimentalmente. Deste modo é possível obter a entalpia de formação do pentano aplicando a Eq.(54):

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})) = 5 \times \Delta H_c^\circ(\text{C}(\text{s})) + 6 \times \Delta H_c^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H_c^\circ(\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})).$$

## 8.2. Variação da Entalpia de Reacção com a Temperatura, Pressão e Fase

A equação que dá a entalpia da reacção, Eq.(51), pode ser escrita de uma forma mais condensada,

$$\Delta H_R(T, P) = \sum_i \nu_i H_i(T, P) \quad (55)$$

se considerarmos que  $\nu_i$  tem um valor positivo para os produtos e um valor negativo para os reagentes.

Vamos então escrever a entalpia de uma reacção nas condições de temperatura e pressão ( $T_o, P_o$ ) e admitindo que cada espécie química se encontra na fase  $\Pi_{o,i}$ .

Então:

$$\Delta H_R(T_o, P_o, \Pi_o) = \sum_i \nu_i H_i(T_o, P_o, \Pi_{o,i}) \quad (56)$$

Se as condições forem ( $T_1, P_1$ ) e cada espécie se encontrar na fase  $\Pi_{1,i}$ , podemos escrever do mesmo modo:

$$\Delta H_R(T_1, P_1, \Pi_1) = \sum_i \nu_i H_i(T_1, P_1, \Pi_{1,i}) \quad (57)$$

Se efectuarmos a diferença entre as equações (57) e (56) obtemos:

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_1, P_1, \Pi_1) - \Delta H_R(T_0, P_0, \Pi_0) &= \\ &= \sum_i \nu_i [H_i(T_1, P_1, \Pi_{1,i}) - H_i(T_0, P_0, \Pi_{0,i})] \end{aligned} \quad (58)$$

Por conseguinte se conhecermos a entalpia de reacção nas condições  $(T_0, P_0, \Pi_0)$  podemos determinar  $\Delta H_R(T_1, P_1, \Pi_1)$  aplicando a expressão anterior, ou seja efectuando a diferença de entalpia para cada espécie entre os dois estados e fazendo o somatório para todas as espécies.

Vamos agora analisar alguns casos particulares da Eq.(58).

i. Variação de  $\Delta H_R$  com a Temperatura

Considere-se que a pressão é constante,  $P_1=P_0$ , e que todas as espécies não variam de fase,  $\Pi_i = \text{const}$ . A expressão (58) reduz-se então à forma:

$$\Delta H_R(T_1) = \Delta H_R(T_0) + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^{T_1} c_{pi} dT \quad (59)$$

ii. Variação de  $\Delta H_R$  com a Temperatura e com a Fase

Considere-se que a pressão é constante e que as fases  $\Pi_{0,i}$  são todas líquidas, e  $\Pi_{1,i}$  são todas vapores.

Se considerarmos a variação de entalpia sofrida apenas por uma espécie  $i$ , que pode ser visualizada no diagrama (P,T) da Fig.3, tem-se:

$$\begin{aligned} H_i(T_1, \text{vapor}) - H_i(T_0, \text{líquido}) &= \int_{T_0}^{T(P_0)} c_p^L dT + \Delta_L^G H(P_0) + \int_{T(P_0)}^{T_1} c_p^G dT \\ P_0 &= \text{const.} \end{aligned} \quad (60)$$

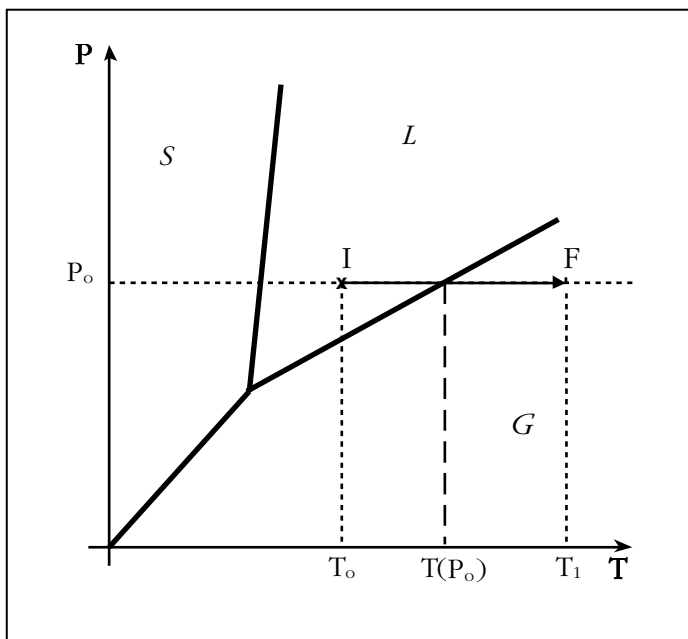


Fig 3. Diagrama (P,T) esquematizado de uma substância pura. O estado inicial, I, é definido por  $(T_o, P_o, \text{líquido})$  e o estado final, F, por  $(T_1, P_o, \text{vapor})$ .

Se generalizarmos o raciocínio para todas as espécies presentes na reação obtém-se para a entalpia da reação:

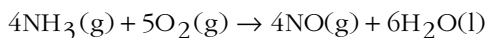
$$\Delta H_R(T_1, \text{vapor}) = \Delta H_R(T_o, \text{líquido}) + \sum_i v_i \left[ \int_{T_o}^{T(P_o)} c_{pi}^L dT + \Delta_L^G H_i(P_o) + \int_{T(P_o)}^{T_1} c_{pi}^G dT \right] \quad (61)$$

### iii. Variação de $\Delta H_R$ com a Pressão

A entalpia de reação também é função da pressão, mas na gama de pressões moderadas, podemos admitir que é independente da pressão.



Exemplo: Para a reacção



o valor de  $\Delta H_{\text{R}}(1\text{atm}, 298\text{K}) = -279.33 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Determine a entalpia da reacção a 1 atm e a  $920^\circ\text{C}$ , na qual se forma  $\text{H}_2\text{O}$  no estado vapor. Trata-se da variação da entalpia de reacção com a temperatura e com a fase de apenas uma das espécies,  $\text{H}_2\text{O}$ , que passa da fase líquida à fase de vapor. Aplicando a expressão (61) tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}(920^\circ\text{C}) &= \Delta H_{\text{R}}(25^\circ\text{C}) + (-4)[H_{\text{NH}_3}(920^\circ\text{C}, \text{g}) - H_{\text{NH}_3}(25^\circ\text{C}, \text{g})] + \\ &\quad + (-5)[H_{\text{O}_2}(920^\circ\text{C}, \text{g}) - H_{\text{O}_2}(25^\circ\text{C}, \text{g})] + \\ &\quad + (+4)[H_{\text{NO}}(920^\circ\text{C}, \text{g}) - H_{\text{NO}}(25^\circ\text{C}, \text{g})] + \\ &\quad + (+6)[H_{\text{H}_2\text{O}}(920^\circ\text{C}, \text{g}) - H_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C}, \text{l})], \quad P = 1 \text{ atm} \\ &= -279.33 - \underbrace{4 \int_{25}^{920} c_{\text{PNH}_3}^{\text{G}} dT - 5 \int_{25}^{920} c_{\text{PO}_2}^{\text{G}} dT + 4 \int_{25}^{920} c_{\text{PNO}}^{\text{G}} dT + 6 \int_{25}^{100} c_{\text{PH}_2\text{O}}^{\text{L}} dT}_{\text{A}} + \\ &\quad + 6 \left[ \underbrace{\Delta_{\text{L}}^{\text{G}} H_{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{B}} + \underbrace{\int_{100}^{920} c_{\text{PH}_2\text{O}}^{\text{G}} dT}_{\text{C}} \right] \\ &= -279.33 + \text{A} + \text{B} + \text{C} \\ &= -279.33 - 3.369 + 58.18 + 8.100 \\ &= -216.42 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

O termo B, devido à mudança de fase, é o responsável pela maior variação da entalpia da reacção.

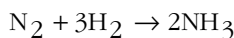
### 8.3. Balanço de Energia a um Sistema onde ocorre uma Reacção Química

Antes de efectuarmos a dedução da equação do balanço energético vamos introduzir o conceito de velocidade de reacção,  $r$ , que se define por:

$$r = \frac{R_i}{\nu_i} = \frac{N_i^s - N_i^e}{\nu_i} \quad (62)$$

em que  $R_i$  é a velocidade de produção da espécie  $i$ ,  $N_i^s$  e  $N_i^e$  representam o número de moles da espécie  $i$ , respectivamente, à saída e à entrada do reactor.  $\nu_i$  é o respectivo coeficiente estequiométrico que obedece à convenção de sinais anteriormente definida.

Exemplo: Considere um reactor onde tem lugar a reacção química,



e determine a velocidade da reacção sabendo que à entrada existem 40 mol de  $\text{H}_2$  e 12 mol de  $\text{N}_2$ ; à saída temos 28 mol de  $\text{H}_2$ , 8 mol de  $\text{N}_2$  e 8 mol de  $\text{NH}_3$ .

Então, determinemos  $R_i$  para cada composto:

$$R_{\text{N}_2} = 8 - 12 = -4$$

$$R_{\text{H}_2} = 28 - 40 = -12$$

$$R_{\text{NH}_3} = 8 - 0 = 8$$

$$r_{\text{N}_2} = \frac{-4}{-1} = 4$$

$$r_{\text{H}_2} = \frac{-12}{-3} = 4$$

$$r_{\text{NH}_3} = \frac{8}{2} = 4$$

A velocidade de reacção é de 4 mol e é independente da espécie considerada.

Vamos então considerar a figura que se segue, que consiste num reactor com apenas uma corrente de entrada e uma corrente de saída, onde ocorre uma única reacção química.

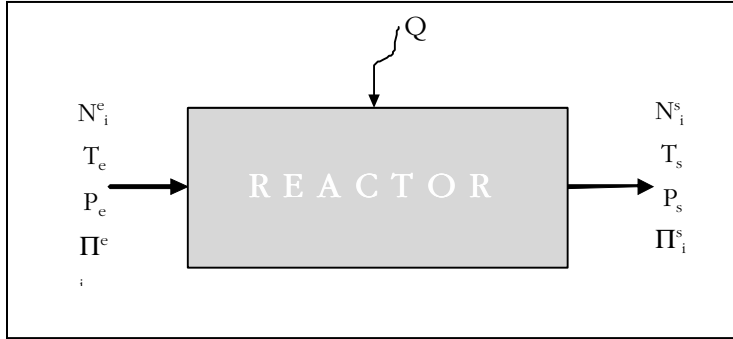


Fig 4. Reactor químico com uma corrente de entrada e uma corrente de saída.  $N_i$  representa o número de moles da espécie  $i$ ,  $h_i$  a sua entalpia (energia mol<sup>-1</sup>) e  $\Pi_i$  a respectiva fase

Admitindo que as correntes são misturas ideais e considerando desprezáveis todas as outras energias, podemos escrever:

$$\sum_i N_i^s h_i^s(T_s, P_s, \Pi_i^s) - \sum_i N_i^e h_i^e(T_e, P_e, \Pi_i^e) = Q. \quad (63)$$

Vamos considerar que o estado de referência é o estado definido por  $(T_r, P_r, \Pi_r)$  e vamos adicionar os seguintes termos ao membro esquerdo da Eq. (63):

$$\begin{aligned} & \sum_i N_i^s h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) - \sum_i N_i^s h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) \\ & e \\ & \sum_i N_i^e h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) - \sum_i N_i^e h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r). \end{aligned}$$

Depois de efectuada a adição, se agruparmos os termos associados à corrente de entrada e à corrente de saída, o balanço adquire a seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \sum_i N_i^s \left[ h_i^s(T_s, P_s, \Pi_i^s) - h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) \right] - \sum_i N_i^e \left[ h_i^e(T_e, P_e, \Pi_i^e) - h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) \right] + \\ & + \sum_i h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) (N_i^s - N_i^e) = Q \end{aligned} \quad (64)$$

A Eq.(64) simplifica-se no caso de não ocorrer reacção química:

$$N_i^s - N_i^e = 0 .$$

No caso que estamos a considerar, em que tem lugar uma reacção química:

$$N_i^s - N_i^e = v_i r , \quad (65)$$

sendo  $r$  a velocidade da reacção. Vamos substituir a Eq.(65) no último termo do 1º membro da Eq. (64):

$$\begin{aligned} \sum_i h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) (N_i^s - N_i^e) &= r \sum_i v_i h_i(T_r, P_r, \Pi_i^r) \\ &= r \Delta H_R(T_r, P_r, \Pi_i^r), \end{aligned} \quad (66)$$

em que  $\Delta H_R(T_r, P_r, \Pi_i^r)$  representa a entalpia da reacção nas condições de referência, para a reacção com coeficientes estequiométricos  $v_i$ .

Substituindo agora a Eq.(66) em (64) e simplificando a nomenclatura, obtém-se:

$$\sum_i N_i^s (h_i^s - h_i^r) - \sum_i N_i^e (h_i^e - h_i^r) + r \Delta H_R(T_r) = Q . \quad (67)$$

Esta última equação representa o balanço energético a um sistema com uma reacção química e uma corrente de entrada e uma de saída. A variação de entalpia devida à reacção química é obviamente proporcional à velocidade da reacção. Os dois primeiros termos da Eq.(67) representam os calores sensíveis

da corrente de saída e de entrada, respectivamente, relativos ao estado de referência definido por  $(T_r, P_r, \Pi_i^r)$ .

De salientar que a escolha do estado de referência é completamente arbitrária e, por conseguinte a sua escolha deve ser feita de acordo com as conveniências da resolução.

A expressão (67) pode ainda ser apresentada numa forma mais sintética que é a seguinte:

$$H_e + Q + r(-\Delta H_R) = H_s \quad , \quad (68)$$

onde:

- $H_e$  e  $H_s$  representam as entalpias das correntes de entrada e de saída, respectivamente. Cada uma é um somatório das entalpias de cada espécie presente na corrente, à qual se atribuiu o estado de referência  $(T_r, P_r, \Pi_i^r)$ .
- $Q$  é a quantidade de calor transferida num certo intervalo de tempo. Obedece à convenção de sinais.
- $\Delta H_R$  representa a entalpia da reacção nas condições  $(T_r, P_r, \Pi_i^r)$ . Obedece à convenção de sinais.
- $r$  é a velocidade da reacção.

(*vd.* Problemas 6 e 7 – págs. 79 e 84)

#### 8.4. Balanço de Energia no Caso Geral

A equação geral do balanço energético para um sistema de  $M$  correntes de entrada e  $N$  correntes de saída, e, onde ocorrem  $R$  reacções químicas, terá então a forma:

$$\sum_e^M H_e + Q + \left( - \sum_k^R r_k \Delta H_{R,k} \right) = \sum_s^N H_s \quad (69)$$

onde o significado dos termos é análogo ao da Eq.(68).

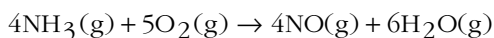
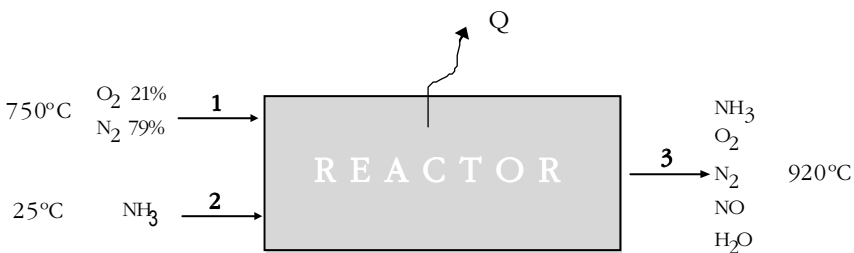
No exemplo seguinte procede-se à resolução de um problema com um reactor, por aplicação da Eq.(69), que contém explicitamente o termo de entalpia de reacção, e também por aplicação da equação geral dum balanço energético, Eq. (25).

Exemplo: O óxido nítrico pode ser obtido a partir da oxidação parcial do  $\text{NH}_3$  com ar. No reactor dá entrada uma corrente de  $\text{NH}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$ , e uma corrente de ar a  $750^\circ\text{C}$ , ambas a 1 atm. A conversão de  $\text{NH}_3$  é 90%. Sabendo que a temperatura da corrente que sai do reactor é de  $920^\circ\text{C}$ , calcule a quantidade de calor que é necessário retirar do reactor por mole de  $\text{NH}_3$  alimentado. Considere que por cada mole de  $\text{NH}_3$  que entra no reactor entram 2.4 de  $\text{O}_2$ .

Dados:  $\Delta H_R(920^\circ\text{C}) = -216.42 \text{ kcal mol}^{-1}$  ;  $\Delta H_{f,\text{NH}_3}^\circ = -10.92 \text{ kcal mol}^{-1}$

$$\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ = -57.8 \text{ kcal mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta H_{f,\text{NO}}^\circ = 21.6 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Considere a figura abaixo que representa as várias correntes do reactor.



Base: 1 mol de  $\text{NH}_3$  na corrente 2

A velocidade da reacção será então,

$$r = \frac{0.9}{4} = 0.225 \text{ mol} \cdot$$

Se escolhermos para temperatura de referência,  $T_r = 920^\circ\text{C}$ , então a entalpia da corrente de saída é nula,  $H_3 = 0$ , e a equação do balanço energético, Eq.(69), reduz-se a:

$$H_1 + H_2 + Q + r (-\Delta H_R) = 0$$

ou

$$H_1 + H_2 + r (-\Delta H_R) = -Q \cdot$$

Os caudais de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  à entrada, são:

$$N_{\text{O}_2}^1 = 2.4 \text{ mol}$$

$$N_{\text{N}_2}^1 = 2.4 \times \frac{0.79}{0.21} = 9.0 \text{ mol}$$

Substituindo na equação anterior do balanço, tem-se:

$$\begin{aligned} & 2.4 \int_{920}^{750} c_{p\text{O}_2} dT + 9.0 \int_{920}^{750} c_{p\text{N}_2} dT + 0.225(-216420) + \\ & + \int_{920}^{25} c_{p\text{NH}_3} dT = -Q \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q &= -22730 \text{ cal} \\ &= -22.73 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Vamos agora resolver o problema por aplicação da equação geral do balanço de energia, Eq.(25):

$$H_1 + H_2 + Q = H_3 \cdot$$

Para determinar a entalpia de cada corrente podemos aplicar a seguinte expressão,

$$H_j = \sum_s N_s^j \left( \Delta H_{j,s}^0 + \int_{T_o}^{T_j} c_{p_s} dT \right)$$

onde  $H_j$  representa a entalpia da corrente  $j$ ,  $N_s^j$  o caudal molar da espécie  $s$  na corrente  $j$ ,  $\Delta H_{j,s}^0$  a entalpia de formação da espécie  $s$  e  $c_{p_s}$  a capacidade calorífica da espécie  $s$  no intervalo de temperatura  $[T_o, T_j]$ .

Assim, a entalpia da corrente 1 será dada por:

$$\begin{aligned} H_1 &= 2.4 \left( 0 + \int_{25}^{750} c_{p_{O_2}} dT \right) + 9.03 \left( 0 + \int_{25}^{750} c_{p_{N_2}} dT \right) \\ &= 61716 \text{ cal} \end{aligned}$$

Para a corrente 2 tem-se:

$$\begin{aligned} H_2 &= 1 \left( -10920 + \int_{25}^{25} c_{p_{NH_3}} dT \right) \\ &= -10920 \text{ cal} \end{aligned}$$

Efectuando os balanços mássicos, tendo em atenção a conversão do  $NH_3$  podemos determinar a composição da corrente de saída, 3. Assim:

$$\begin{cases} N_{NH_3}^3 = 0.1 \\ N_{NO}^3 = 0.9 \\ N_{O_2}^3 = 1.275 \\ N_{N_2}^3 = 9.03 \\ N_{H_2O}^3 = 1.35 \end{cases}$$

A entalpia da corrente 3 será então dada pela expressão:



$$\begin{aligned}
H_3 &= 0.1 \left( -10920 + \int_{25}^{920} c_{\text{PNH}_3} dT \right) + 0.9 \left( 21600 + \int_{25}^{920} c_{\text{PNO}} dT \right) + \\
&+ 1.275 \left( 0 + \int_{25}^{920} c_{\text{PO}_2} dT \right) + 9.03 \left( 0 + \int_{25}^{920} c_{\text{PN}_2} dT \right) \\
&+ 1.35 \left( -57800 + \int_{25}^{920} c_{\text{PH}_2\text{O}} dT \right) \\
&= -41.6 + 25728 + 9085 + 60280 - 66980 \\
&= 28070 \text{ cal}
\end{aligned}$$

Substituindo na equação do balanço vem:

$$\begin{aligned}
61716 - 10920 + Q &= 28070 \\
Q &= -22726 \text{ cal} \\
&= -22.73 \text{ kcal}
\end{aligned}$$

A equação do balanço de energia geral é mais complicada quando os cálculos são efectuados manualmente, devido ao facto de se escolher geralmente para estado de referência o estado padrão (25°C, 1atm). Esta escolha implica que se retenham todos os termos do balanço. No entanto, esta forma é muito útil nas situações em que a estequiometria da reacção é mais complexa, ou quando os caudais das espécies têm que ser determinados por balanços aos elementos.

## 9. DEFINIÇÃO DO ESTADO DE REFERÊNCIA

Como já se referiu na secção 6.4 os valores de entalpia utilizados nos balanços são referidos a um determinado estado de referência que se admite ter entalpia nula. Embora a escolha do estado de referência seja arbitrária, existem estados mais adequados do que outros, o que se traduzirá por uma simplificação da equação do balanço. Convém por isso ter em atenção na definição do estado de referência os aspectos que vamos referir a seguir.

A definição do estado de referência implica a especificação dos seguintes parâmetros:

- temperatura
- pressão
- fase (estado de agregação da matéria).

Por simplificação, algumas vezes omite-se o último, no caso de todas as espécies se encontrarem no mesmo estado.

### 1. Sistemas onde não ocorre reacção química

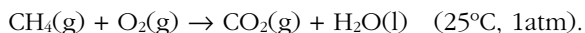
- Se as capacidades caloríficas médias são conhecidas para uma determinada substância presente numa corrente, convém escolher para temperatura de referência dessa substância a temperatura de referência daquelas grandezas.
- Caso não haja a restrição anterior, deve escolher-se para temperatura de referência, a temperatura duma corrente qualquer do processo, de modo a que a entalpia, de pelo menos essa corrente, possa ser considerada nula.

- Em problemas em que ocorre mudança de fase de substâncias, a definição do estado de agregação de cada uma delas está condicionada pela escolha da T e P de referência. Por exemplo, se no sistema, sujeito ao balanço energético existir uma corrente de água a 25°C e a 1 atm, e se se escolher para estado de referência dessa substância, (25°C, 1atm), então o estado de agregação será, obviamente, o líquido.

## 2. Sistemas onde ocorre reacção química

Deve escolher-se para estado de referência dos reagentes e produtos, o estado definido pela temperatura  $T^0$  e o estado de agregação para o qual  $\Delta H_R^0$  é conhecido; para as espécies que não reagem pode escolher-se outra temperatura conveniente (como por exemplo a temperatura de entrada, ou saída do reactor, ou ainda a temperatura de referência da capacidade calorífica média dessa espécie).

Exemplo: Num reactor onde tem lugar a queima de  $\text{CH}_4$  com ar, para dar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , os estados de referência de cada espécie devem ser  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  e  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a 25°C e 1atm, uma vez que está tabelado o valor de  $\Delta H_R^0$  para a reacção,



## 10. PROBLEMAS RESOLVIDOS

Neste exemplo efectua-se um balanço energético a um reactor. Permite aplicar os conceitos de entalpia de reacção e de capacidade calorífica média num determinado intervalo de temperatura.

### PROBLEMA 1

O metanol a 675°C e a 1 atm é fornecido a um reactor adiabático onde 25% é desidrogenado de forma a dar formaldeído de acordo com a reacção:



Determine a temperatura de saída dos gases do reactor.

Dados:

Composto	$\Delta H_f^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> OH	-48.08
HCHO	-27.70
H <sub>2</sub>	---

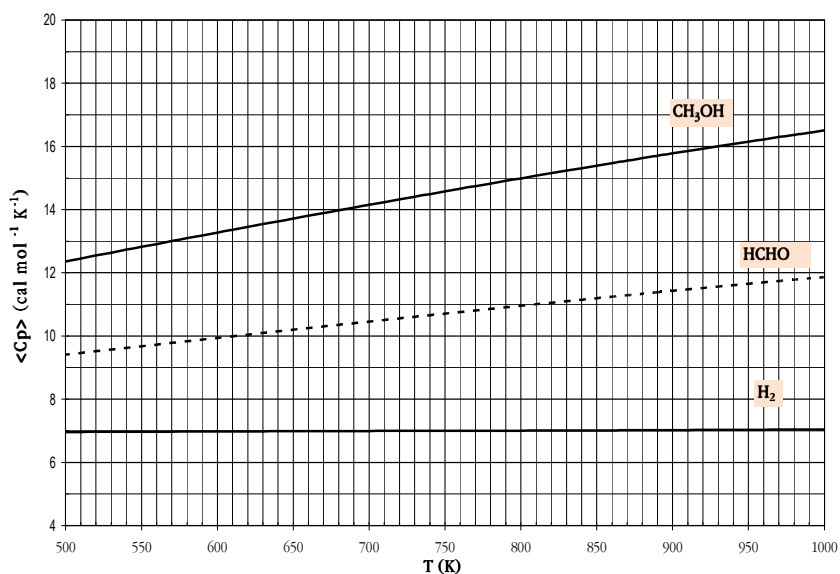
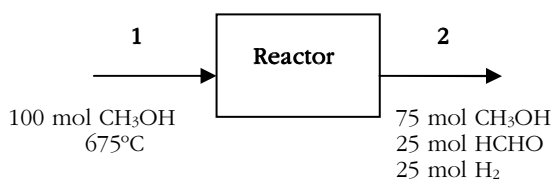


Fig. 5 – Capacidades caloríficas médias no intervalo [298,T] K

Resolução:

Vamos considerar para base de cálculo 100 moles de CH<sub>3</sub>OH à entrada do reactor, o que permite obter facilmente a composição da corrente de saída desta unidade.



Admitindo para estado de referência o estado gasoso para todas as espécies, a 675°C e 1 atm,  $H_1=0$ , obtém-se para o balanço entálpico ao reactor:

$$Q + r (-\Delta H_R) = H_2 .$$

Considera-se que o reactor é adiabático e portanto,

$$r (-\Delta H_R) = H_2. \quad (70)$$

A entalpia da reacção para o estado de referência considerado,  $\Delta H_R(1 \text{ atm}, 675^\circ\text{C}, \text{gasoso})$ , determina-se a partir de:

$$\Delta H_R(675^\circ\text{C}) = \Delta H_R^\circ(25^\circ\text{C}) + \sum_i v_i \int_{25^\circ\text{C}}^{675^\circ\text{C}} c_{p,i} dT. \quad (71)$$

A entalpia da reacção padrão será então:

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= \Delta H_{f,\text{HCHO(g)}}^\circ - \Delta H_{f,\text{CH}_3\text{OH(g)}}^\circ \\ &= -27.70 - (-48.08) \\ &= 20.38 \text{ kcal mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Os valores das capacidades caloríficas médias do metanol, formaldeído e hidrogénio no intervalo (298,948 K) retiram-se da Fig. 5:

$$\langle C_p \rangle_{\text{CH}_3\text{OH}} = 16.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{HCHO}} = 11.7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e substituindo valores na Eq.(71) obtém-se

$$\begin{aligned} \Delta H_R(675^\circ\text{C}) &= 20.38 + (675 - 25)(11.7 + 7 - 16.2) \\ &= 22.01 \text{ kcal mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por seu lado, a velocidade da reacção, calcula-se a partir de

$$r = \frac{n_i^s - n_i^e}{v_i} = \frac{75 - 100}{-1} = 25 \text{ mol.}$$

Substituindo os valores conhecidos na expressão (70),

$$25 (-22.01 \times 10^3) = (75 \times 16.2 + 25 \times 11.7 + 25 \times 7) (t-675)$$

obtém-se

$$t = 348^\circ\text{C}.$$

Como era de esperar, tratando-se de uma reacção química endotérmica que tem lugar num reactor adiabático, a temperatura de saída diminui.

O problema seguinte ilustra a aplicação dos balanços energéticos a um sistema onde ocorre mudança de fase, evidenciando o facto de a escolha do estado de referência ser arbitrária.

## PROBLEMA 2

Uma mistura líquida equimolecular de benzeno e tolueno a 15°C constitui a alimentação contínua de uma caldeira na qual a mistura é aquecida até 50°C, à pressão atmosférica. O produto líquido contém 30% de benzeno e o vapor resultante 78% de benzeno (% molares).

Determine a quantidade de calor que é necessário fornecer à mistura por mole de alimentação, considerando para estado de referência:

- Benzeno (líquido, 15°C) ; Tolueno (líquido, 15°C)
- Benzeno (vapor, 50°C) ; Tolueno (vapor, 50°C).

Dados:

Benzeno

$$T_b = 80.15^\circ\text{C} ; \quad \Delta_L^G H(T_b) = 30.77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_p^L = 62.55 + 23.4 \times 10^{-2} T \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad [279 - 350 \text{ K}]$$

$$C_p^G = 74.06 + 32.95 \times 10^{-2} T - 25.20 \times 10^{-5} T^2 + 77.57 \times 10^{-9} T^3 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ [0 - 1200 \text{ K}]$$

Tolueno

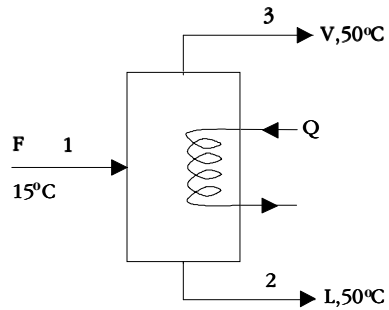
$$T_b = 110.62^\circ\text{C}; \quad \Delta_L^G H(T_b) = 33.47 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_p^L = 148.8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad [0 - 323 \text{ K}]$$

$$C_p^G = 94.18 + 38.00 \times 10^{-2} T - 27.86 \times 10^{-5} T^2 + 80.33 \times 10^{-9} T^3 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ [0 - 1200 \text{ K}]$$



Resolução:



a) Base: 1 mole de alimentação em (1)

Vamos começar por efectuar balanços mássicos para obter os caudais V e L.

Balanço mássico global

$$1 = V + L$$

Balanço mássico ao benzeno

$$x_B^1 \times 1 = x_B^3 V + x_B^2 L$$

ou

$$0.5 = 0.78V + 0.30L.$$

Da resolução do sistema de equações anterior resulta:

$$V = 0.417 \text{ mol e } L = 0.583 \text{ mol.}$$

Vamos agora efectuar um balanço energético à caldeira, aplicando a Eq.(25):

$$H_1 + Q = H_2 + H_3 .$$

Considerando para estado de referência o benzeno (líquido, 15°C) e o tolueno (líquido,15°C) (omite-se, para simplificar, que P=1 atm) a equação anterior reduz-se a:

$$Q = H_2 + H_3 .$$

Vamos seguidamente determinar H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>.

Assim, considerando n<sub>B</sub><sup>2</sup> e n<sub>T</sub><sup>2</sup> o número de moles de benzeno e tolueno na corrente (2),

$$\begin{aligned} H_2 &= n_B^2 \int_{15}^{50} C_p^L(B) dT + n_T^2 \int_{15}^{50} C_p^L(T) dT \\ &= 0.175 \left[ 62.55 T + \frac{23.4 \times 10^{-2}}{2} T^2 \right]_{288}^{323} + 0.408 [148.8 T]_{288}^{323} \\ &= 2946 \text{ J.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_3 &= n_B^2 \left[ \int_{15}^{80.15} C_p^L(B) dT + \Delta_L^G H(80.15^\circ\text{C}) + \int_{80.15}^{50} C_p^G(B) dT \right] + \\ &\quad + n_T^2 \left[ \int_{15}^{110.62} C_p^L(T) dT + \Delta_L^G H(110.62^\circ\text{C}) + \int_{110.62}^{50} C_p^G(T) dT \right] \\ &= 0.325 \left\{ \left[ 62.55 T + 23.4 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} \right]_{288}^{353} + 30.77 \times 10^3 + \right. \\ &\quad \left. + \left[ 74.06 T + 32.95 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 25.20 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 77.57 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{353}^{323} \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 0.092 \left\{ [148.8T]_{288}^{384} + 33.47 \times 10^3 + \right. \\
& \left. + \left[ 94.18T + 38.00 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 27.86 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 80.33 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{384}^{323} \right\} \\
& = 14638 \text{ J.}
\end{aligned}$$

Por conseguinte a quantidade de calor a fornecer à mistura por mole de alimentação é:

$$Q = 2946 + 14638 = 17584 \text{ J.}$$

b) Considerando como referência o benzeno (vapor, 50°C) e o tolueno (vapor, 50°C) tem-se para a equação do balanço energético à caldeira:

$$Q = H_2 - H_1$$

pois  $H_3 = 0$ .

A expressão que permite calcular  $H_1$  é:

$$\begin{aligned}
H_1 = n_B^1 & \left[ \int_{50}^{80.15} C_p^G(B) dT + \Delta_G^L H (80.15^\circ\text{C}) + \int_{80.15}^{15} C_p^L(B) dT \right] + \\
& + n_T^1 \left[ \int_{50}^{110.62} C_p^G(T) dT + \Delta_G^L H (110.62^\circ\text{C}) + \int_{110.62}^{15} C_p^L(T) dT \right],
\end{aligned}$$

onde, por substituição das variáveis se obtém depois da integrar

$$\begin{aligned}
H_1 = 0.50 & \left\{ \left[ 74.06T + 32.95 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 25.20 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 77.57 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{323}^{353} \right. \\
& \left. + (-30.77 \times 10^3) + \left[ 62.55T + 23.4 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} \right]_{353}^{288} \right\} + 0.50 \{ [94.18T +
\end{aligned}$$

$$+ 38.00 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 27.86 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 80.33 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \Big]_{323}^{388} + (-33.47 \times 10^3) \\ + [148.8T]_{384}^{288} \Big\}$$

$$H_1 = -35333 \text{ J} .$$

Para  $H_2$  tem-se:

$$H_2 = n_B^2 \left[ \int_{50}^{80.15} C_p^G(B) dT + \Delta_G^L H(80.15^\circ\text{C}) + \int_{80.15}^{50} C_p^L(B) dT \right] + \\ + n_T^2 \left[ \int_{50}^{110.62} C_p^G(T) dT + \Delta_G^L H(110.62^\circ\text{C}) + \int_{110.62}^{50} C_p^L(T) dT \right] \quad (72)$$

ou seja

$$H_2 = n_B^2 \Delta_G^L H(50^\circ\text{C}) + n_T^2 \Delta_G^L H(50^\circ\text{C}),$$

tendo em linha de conta que as expressões entre parêntesis na Eq.(72) representam as entalpias de condensação de cada componente a  $50^\circ\text{C}$ . Para chegar a esta conclusão basta lembrar que a variação da entalpia de condensação com a temperatura se pode obter a partir da expressão aproximada, Eq.(41),

$$\frac{d(\Delta_G^L H)}{dT} \cong \Delta_G^L C_p \quad P = \text{const.} \\ \cong C_p^L - C_p^G .$$

Recorrendo a esta última expressão podemos determinar  $\Delta_G^L H(50^\circ\text{C})$ , conhecido o valor desta grandeza a  $110.62^\circ\text{C}$ . Assim,

$$\begin{aligned}\Delta_G^L H(50^\circ\text{C}) &= \Delta_G^L H(110.62^\circ\text{C}) + \int_{110.62}^{50} (C_p^L - C_p^G) dT \\ &= \Delta_G^L H(110.62^\circ\text{C}) + \int_{110.62}^{50} C_p^L(T) dT + \int_{50}^{110.62} C_p^G(T) dT .\end{aligned}$$

Substituindo valores na expressão (72) e integrando

$$\begin{aligned}H_2 &= 0.175 \left\{ \left[ 74.06T + 32.95 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 25.20 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 77.57 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{323}^{353} \right. \\ &\quad \left. + \left( -30.77 \times 10^3 \right) + \left[ 62.55T + 23.4 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} \right]_{353}^{323} \right\} + 0.408 \{ [94.18T + \\ &\quad + 38.00 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 27.86 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 80.33 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} ]_{323}^{384} + \\ &\quad + \left( -33.47 \times 10^3 \right) + [148.8T]_{384}^{323} \} \end{aligned}$$

$$H_2 = -17749 \text{ J} .$$

Por conseguinte,

$$\begin{aligned}Q &= H_2 - H_1 \\ &= -17749 - (-35333) \\ &= 17584 \text{ J} .\end{aligned}$$

Este problema aplica o conceito de calor de solução e exemplifica a utilização de valores tabelados desta grandeza para o caso da produção de ácido clorídrico.

### PROBLEMA 3

O ácido clorídrico, HCl(aq), é produzido por absorção de cloreto de hidrogénio (HCl) gasoso em água. Calcule o calor que tem de ser transferido para a unidade de absorção, de forma a produzir 1000 kg h<sup>-1</sup> de uma solução aquosa a 60°C, com 16.5% em peso de cloreto de hidrogénio, se a alimentação for constituída por HCl(g) a 100°C e H<sub>2</sub>O(l) a 25°C.

Dados:

$$C_{p_{\text{HCl}}}^{\circ} = 29.13 - 0.1341 \times 10^{-2} T + 0.9715 \times 10^{-5} T^2 - 4.335 \times 10^{-9} T^3 \quad \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Tabela 1 -Calor de solução,  $\Delta H_S$ , do HCl em H<sub>2</sub>O a 25°C<sup>2</sup>

n (mol H <sub>2</sub> O/ mol soluto)	( $\Delta H_S$ ) HCl(g) kJ (mol HCl) <sup>-1</sup>	n (mol H <sub>2</sub> O/ mol soluto)	( $\Delta H_S$ ) HCl(g) kJ (mol HCl) <sup>-1</sup>
0.5	-----	50	-73.26
1	-26.22	100	-73.85
1.5	-----	200	-74.20
2	-48.82	500	-74.52
3	-56.85	1 000	-74.68
4	-61.20	2 000	-74.82
5	-64.05	5 000	-74.93
10	-69.49	10 000	-74.99
20	-71.78	50 000	-75.08
25	-----	100 000	-75.10
30	-72.59	500 000	----
40	-73.00	∞	-75.14

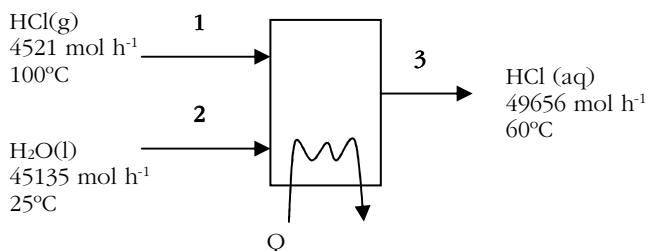
<sup>2</sup> Tabela retirada da ref. 2.

Tabela 2- Capacidade calorífica de soluções aquosas de HCl<sup>3</sup>

% molar HCl	Capacidade calorífica (cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> )				
	0°C	10°C	20°C	40°C	60°C
0.0	1.00				
9.09	0.72	0.72	0.74	0.75	0.78
16.7	0.61	0.605	0.631	0.645	0.67
20.0	0.8	0.575	0.591	0.615	0.638
25.9	0.55	.....	.....	.....	0.61

Resolução:

Vamos considerar para base de cálculo 1 hora de operação, o que permite obter facilmente a composição das correntes de entrada e saída da unidade de absorção:



Admitindo para estados de referência HCl(g) e H<sub>2</sub>O(l), ambos a 25°C, o balanço energético à unidade de absorção vem:

$$Q = H_3 - H_1.$$

<sup>3</sup> Tabela retirada da ref. 9.

Vamos determinar em primeiro lugar  $H_1$ :

$$\begin{aligned}
 H_1 &= n_{\text{HCl}}^1 \int_{298}^{373} C_{\text{P}_{\text{HCl}}}^0 dT \\
 &= 4521 \left[ 29.13T - 0.1341 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} + 0.975 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} - 4.335 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{298}^{373} \\
 &= 4521 \times 2.187 \\
 &= 9.89 \times 10^3 \text{ kJ h}^{-1} .
 \end{aligned}$$

Para a determinação de  $H_3$  vamos considerar a dissolução de HCl em água a 25°C e depois o seu aquecimento posterior até 60°C:

$$H_3 = n_{\text{HCl}}^3 \Delta H_S(25^\circ\text{C}, n) + n_3 \int_{298}^{333} C_{\text{P}_{\text{HCl}(\text{aq})}} dT .$$

$\Delta H_S(25^\circ\text{C}, n)$  retira-se da tabela 1 para soluções aquosas de HCl é função de

um quociente de diluição,  $n$ . Para a corrente (3),  $n = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^3}{n_{\text{HCl}}^3} = 10$ , obtendo-se

$$\Delta H_S(25^\circ\text{C}, n=10) = -69.49 \text{ kJ (mol HCl)}^{-1}$$

Por sua vez a capacidade calorífica da solução retira-se da tabela 2 por interpolação e depende da fracção molar de HCl na corrente (3),

$$x_{\text{HCl}}^3 = \frac{n_{\text{HCl}}^3}{n_3} = 0.091 ,$$

$$C_{\text{P}_{\text{HCl}(\text{aq})}}(x_{\text{HCl}}^3 = 0.091, 60^\circ\text{C}) = 0.78 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 H_3 &= 4521 (-69.49) + 1000 \times 0.78 \times 4.184 (333-298) \\
 &= - 2.00 \times 10^5 \text{ kJ h}^{-1}
 \end{aligned}$$



e

$$\begin{aligned} Q &= H_3 - H_1 \\ &= -2.00 \times 10^5 - 9.89 \times 10^3 \\ &= -2.10 \times 10^5 \text{ kJ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Pretende-se com este problema exemplificar a utilização dos diagramas de entalpia-concentração, para o caso particular de soluções aquosas de hidróxido de sódio.

PROBLEMA 4

Um evaporador simples é utilizado para concentrar uma solução aquosa de NaOH de 10% para 40% em peso de NaOH. A alimentação encontra-se a 80°F e o evaporador encontra-se à temperatura de 260°F. Calcule o calor a fornecer ao evaporador para tratar 1000 lb h<sup>-1</sup> de solução.

Dados:

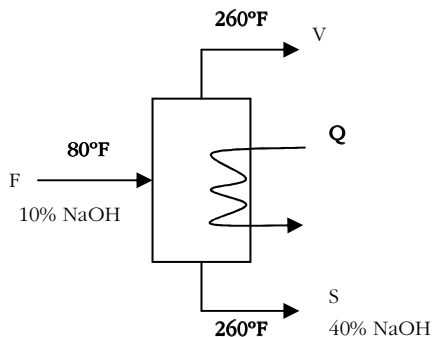
Tabela 3 - Propriedades do vapor de água saturado<sup>4</sup>

Temp. (°F)	Pressão (lb in <sup>-2</sup> abs)	Entalpia (Btu lb <sup>-1</sup> )		Entropia (Btu lb <sup>-1</sup> °F <sup>-1</sup> )	
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
210	14.123	178.15	1149.7	0.3091	1.7600
212	14.696	180.17	1150.5	0.3121	1.7568
220	17.186	188.23	1153.4	0.3241	1.7442
230	20.779	198.33	1157.1	0.3388	1.7290
240	24.968	208.45	1160.6	0.3533	1.7142
250	29.825	218.59	1164.0	0.3677	1.7000
260	35.427	228.76	1167.4	0.3819	1.8862
270	41.856	238.95	1170.6	0.3960	1.6729
280	49.200	249.17	1173.8	0.4098	1.6599
290	57.550	259.4	1167.8	0.4236	1.6473
300	67.005	269.7	1179.7	0.4372	1.6351
320	89.643	290.4	1185.2	0.4640	1.6116
340	117.992	311.3	1190.1	0.4902	1.5892
360	153.01	332.3	1194.4	0.5161	1.5678
380	195.73	353.6	1198.0	0.5416	1.5473

e entalpias de soluções aquosas de NaOH (Fig.2).

<sup>4</sup> Tabela retirada da ref. 9.

Resolução:



Vamos considerar para base de cálculo 1000 lb de solução aquosa de NaOH a tratar no evaporador. Efectuando balanços mássicos ao NaOH e à H<sub>2</sub>O obtém-se os valores indicados na tabela seguinte:

	F	S	V
Massa total (lb)	1000	250	750
NaOH (soluto)	100	100	-
H <sub>2</sub> O (solvente)	900	150	750

Considerando para estados de referência a água líquida a 32°F e o soluto (NaOH) a diluição infinita, a 68°F, o balanço energético vem:

$$H_F + Q = H_V + H_S$$

ou

$$Q = H_V + H_S - H_F.$$

Vamos calcular em primeiro lugar  $H_F$ , retirando da Fig.2, a entalpia específica da alimentação a 80°F e com 10% em peso de NaOH,

$$h_F (10\% \text{ NaOH}, 80^\circ\text{F}) = 42.5 \text{ Btu lb}^{-1}$$

obtendo-se

$$\begin{aligned}
 H_F &= n_F h_F \\
 &= 1000 \times 42.5 \\
 &= 4.25 \times 10^4 \text{ Btu h}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Do mesmo modo para a solução concentrada que sai do evaporador, corrente S:

$$h_S (40.0\% \text{ NaOH}, 260^\circ\text{F}) = 227 \text{ Btu lb}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 H_S &= n_S h_S \\
 &= 250 \times 227 \\
 &= 5.7 \times 10^4 \text{ Btu h}^{-1}.
 \end{aligned}$$

A entalpia da corrente de vapor de água produzida no evaporador, corrente V, retira-se das “Steam Tables” (tabela 3) para 1 atm e 260°F:

$$h_V (1\text{atm}, 260^\circ\text{F}) = 1167.4 \text{ Btu lb}^{-1},$$

obtendo-se

$$\begin{aligned}
 H_V &= n_V h_V \\
 &= 783.5 \times 1167.4 \\
 &= 8.8 \times 10^5 \text{ Btu h}^{-1}.
 \end{aligned}$$

A quantidade de calor a fornecer ao evaporador será então:

$$\begin{aligned}
 Q &= H_V + H_S - H_F \\
 &= 8.8 \times 10^5 + 5.7 \times 10^4 - 4.25 \times 10^4 \\
 &= 8.9 \times 10^5 \text{ Btu h}^{-1}.
 \end{aligned}$$

O seguinte problema ilustra o facto de em balanços entálpicos relativos a processos onde não ocorre reacção química ser possível escolher diferentes estados de referência para os componentes da mistura.

PROBLEMA 5

Uma corrente de vapor de água a 300°C e 5 bar, passa através de uma válvula redutora de pressão de forma a reduzir a sua pressão até 48 psia, antes de ser misturada adiabaticamente com amoníaco a 100°F e 48 psia. Pretende-se produzir uma corrente de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O a 300°F e 48 psia. Considerando que se utiliza 1000 kg h<sup>-1</sup> de amoníaco, calcule o caudal de vapor de água a utilizar.

Dados:

Tabela 4 -Propriedades do vapor de água sobreaquecido<sup>5</sup>

P (bars) (T <sub>Sat</sub> °C)	Liq. Sat.	Vap. Sat.	Temperatura (°C)					
			100	150	200	250	300	
0.0 (---)	H U V	--- --- ---	2689 2517 ---	2784 2589 ---	2880 2662 ---	2978 2736 ---	3077 2812 ---	
0.1 (45.8)	H U V	191.8 191.8 0.00101	2584.8 2438.0 14.7	2688 2516 17.2	2783 2588 19.5	2880 2661 21.8	2977 2736 24.2	3077 2812 26.5
0.5 (81.3)	H U V	340.6 340.6 0.00103	2446.0 2484.0 3.24	2683 2512 3.41	2780 2586 3.89	2878 2660 4.35	2976 2735 4.83	3076 2811 5.29
1.0 (99.6)	H U V	417.5 417.5 0.00104	2675.4 2506.1 1.69	2676 2507 1.69	2776 2583 1.94	2875 2658 2.17	2975 2734 2.40	3074 2811 2.64
5.0 (151.8)	H U V	640.1 639.6 0.00109	2747.5 2560.2 0.375	419.4 418.8 0.00104	632.2 631.6 0.00109	2855 2643 0.425	2961 2724 0.474	3065 2803 0.522
10 (179.9)	H U V	762.6 761.5 0.00113	2776.2 2582 0.194	419.7 418.7 0.00104	632.5 631.4 0.00109	2827 2621 0.206	2943 2710 0.233	3052 2794 0.258

As unidades na tabela 4 são H(kJ kg<sup>-1</sup>), U(kJ kg<sup>-1</sup>) e V(m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>).

<sup>5</sup> Tabela retirada da ref. 1.

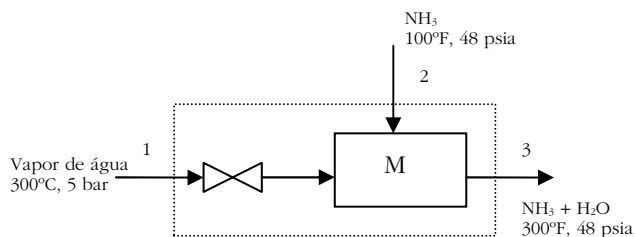
Tabela 5 - Tabela de entalpias de amoníaco sobreaquecido<sup>6</sup>

Temp. (°F)	30 psia		38 psia		48 psia	
	v	h	v	h	v	h
Sat.	9.236	611.6	7.396	614.7	5.934	617.7
0	9.250	611.9				
10	9.492	617.8	7.407	615.0		
20	9.731	623.5	7.603	621.0	5.937	617.8
30	9.966	629.1	7.795	626.9	6.096	624.0
40	10.20	634.6	7.983	632.6	6.251	630.0
50	10.43	640.1	8.170	638.3	6.404	635.9
60	10.65	645.5	8.353	643.8	6.554	641.6
70	10.88	650.9	8.535	649.3	6.702	647.3
80	11.10	656.2	8.716	654.8	6.848	652.9
90	11.33	661.6	8.895	660.2	6.993	658.5
100	11.55	666.9	9.073	665.6	7.137	664.0
110	11.77	672.2	9.250	671.0	7.280	669.5
120	11.99	677.5	9.426	676.4	7.421	675.0
130	12.21	682.9	9.602	681.8	7.562	680.5
140	12.43	688.2	9.776	687.2	7.702	685.9
150	12.65	693.5	9.950	692.6	7.842	691.4
160	12.87	698.8	10.12	698.0	7.981	696.8
170	13.08	704.2	10.30	703.3	8.119	702.3
180	13.30	709.6	10.47	708.7	8.257	707.7
190	13.52	714.9	10.64	714.2	8.395	713.2
200	13.73	720.3	10.81	719.6	8.532	718.7
220	14.16	731.1	11.16	730.5	8.805	729.6
240	14.59	742.0	11.50	741.4	9.077	740.6
260	15.02	753.0	11.84	752.4	9.348	751.7
280			12.18	763.5	9.619	762.9
300					9.888	774.1

As unidades na tabela 5 são h(Btu lb<sup>-1</sup>) e v(ft<sup>3</sup> lb<sup>-1</sup>).

<sup>6</sup> Tabela retirada da ref. 1.

Resolução:



O caudal de vapor de água a utilizar neste processo calcula-se através do estabelecimento do balanço energético ao conjunto válvula e misturador. Considera-se que o processo ocorre adiabaticamente, sem produção de trabalho e que a mistura resultante de amoníaco e água é perfeita. O balanço energético simplifica-se para:

$$H_3 - (H_1 + H_2) = 0. \quad (73)$$

A entalpia de cada corrente é determinada a partir das entalpias específicas de cada componente, podendo-se escrever o balanço energético da seguinte forma:

$$\left( m_{\text{NH}_3}^3 h_{\text{NH}_3}^3 + m_{\text{H}_2\text{O}}^3 h_{\text{H}_2\text{O}}^3 \right) - \left( m_{\text{H}_2\text{O}}^1 h_{\text{H}_2\text{O}}^1 + m_{\text{NH}_3}^2 h_{\text{NH}_3}^2 \right) = 0$$

Para o vapor de água utilizam-se as tabelas com dados termodinâmicos para a água sobreaquecida, tabela 4, em que o estado de referência utilizado é a água no estado físico correspondente ao ponto triplo. No caso do amoníaco a tabela de entalpias específicas, tabela 5, foi elaborada considerando para estado de referência o NH<sub>3</sub> líquido saturado a -40°F e 10.41 psia. De notar que, ao se utilizarem estados de referência diferentes para cada componente não se altera o balanço energético, uma vez que apenas se contabiliza a variação de entalpia para cada componente entre as respectivas correntes de entrada e saída, Eq. (73). Assim, para cada um dos componentes, retiram-se das tabelas acima referidas os seguintes valores:

$$\text{H}_2\text{O:} \quad h(300^\circ\text{C}, 5 \text{ bar}) = 3065 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$h(148.9^\circ\text{C}, 3.31\text{bar}) = 2756.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\text{NH}_3: \quad h(100^\circ\text{F}, 48 \text{ psia}) = 664.0 \text{ Btu lb}^{-1} = 1542.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$h(300^\circ\text{F}, 48 \text{ psia}) = 774.1 \text{ Btu lb}^{-1} = 1798.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

O balanço energético fica:

$$m_{\text{NH}_3}^3 h(300^\circ\text{F}, 48\text{psia}) + m_{\text{H}_2\text{O}}^3 h(300^\circ\text{F}, 48\text{psia}) - \\ - \left( m_{\text{H}_2\text{O}}^1 h(300^\circ\text{C}, 5\text{bar}) + m_{\text{NH}_3}^2 h(100^\circ\text{F}, 48\text{psia}) \right) = 0.$$

Substituindo os valores conhecidos vem

$$1000 \times 1798.8 + m_{\text{H}_2\text{O}}^1 \times 2756.5 - \left( m_{\text{H}_2\text{O}}^1 \times 3065 + 1000 \times 1542.9 \right) = 0,$$

de onde se obtém,

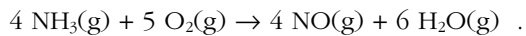
$$m_{\text{H}_2\text{O}}^1 = 829.5 \text{ kg h}^{-1}.$$



Trata-se de um problema de balanços energéticos que evidencia o facto de a escolha do estado de referência ser arbitrária mas, no entanto, demonstra que há escolhas que são mais vantajosas do ponto de vista do cálculo.

#### PROBLEMA 6

Num reaktor tem lugar a reacção de oxidação do amoníaco gasoso:



A alimentação é constituída por 100 mol h<sup>-1</sup> de amoníaco e 200 mol h<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> a 25°C, sendo o amoníaco completamente convertido. A corrente gasosa à saída está a uma temperatura de 150°C.

Determine o calor posto em jogo no processo, considerando que a pressão de operação é 1 atm, e :

a) admitindo que T<sub>ref</sub> = 25°C.

b) admitindo que T<sub>ref</sub> = 150°C.

Na definição dos estados de referência omitem-se para simplificar (P=1 atm e estado gasoso).

Dados:

$$\Delta H_R^0 = -904.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

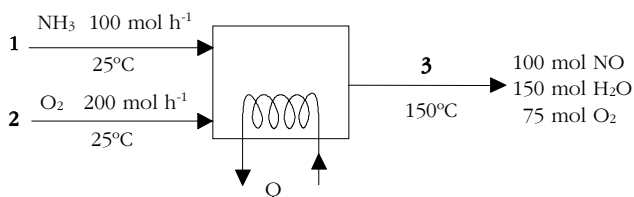
A capacidade calorífica dos gases é representada pela expressão:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3, \text{ sendo } C_p^0 \text{ expresso em J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ e T em K.}$$

Gás	a	b×10 <sup>2</sup>	c×10 <sup>5</sup>	d×10 <sup>9</sup>
NH <sub>3</sub>	35.15	2.9540	0.4421	-6.686
O <sub>2</sub>	29.10	1.1580	-0.6076	1.311
H <sub>2</sub> O	33.46	0.6880	0.7604	-3.593
NO	29.50	0.8188	-0.2925	0.3652

Resolução:

a) Tendo em consideração a estequiometria da reacção e que a conversão do NH<sub>3</sub> é completa, facilmente se determina a composição da corrente de saída do reactor. Assim:



Admitindo para base de cálculo 1 hora de operação e  $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$ , vem para o balanço energético ao reactor:

$$Q = H_3 + r(\Delta H_R^0) \quad (74)$$

Vamos determinar em primeiro lugar  $H_3$ :

$$H_3 = \int_{298}^{423} [n_{\text{NO}} C_{\text{p,NO}}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{p,H}_2\text{O}}^0 + n_{\text{O}_2} C_{\text{p,O}_2}^0] dT$$

$$\begin{aligned}
H_3 &= 100 \times \left[ 29.50T + 0.8188 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 0.2925 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 0.3652 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{298}^{423} \\
&+ 150 \times \left[ 33.46T + 0.6880 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} + 0.7604 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} - 3.593 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{298}^{423} \\
&+ 75 \times \left[ 29.10T + 1.158 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 0.6076 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 1.311 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{298}^{423} \\
&= 100 \times 4010.68 + 150 \times 4595.62 + 75 \times 4067.54 \\
&= 1.39 \times 10^6 \text{ J.}
\end{aligned}$$

A velocidade de reacção química,  $r$ , terá o valor:

$$r = \frac{n_{\text{NH}_3}^3 - n_{\text{NH}_3}^1}{\nu_{\text{NH}_3}} = \frac{0 - 100}{-4} = 25 \text{ mol h}^{-1}.$$

Substituindo valores na Eq. (74) vem:

$$\begin{aligned}
Q &= 1.39 \times 10^6 + 25(-904.6) \\
&= -2.12 \times 10^4 \text{ kJ.}
\end{aligned}$$

O calor libertado no processo é  $2.12 \times 10^4$  kJ.

b) Considerando para  $T_{\text{ref}} = 150^\circ\text{C}$ , o balanço energético ao reactor vem:

$$H_1 + H_2 + Q + r(-\Delta H_R) = 0$$

ou

$$Q = -H_1 - H_2 + r(\Delta H_R). \tag{75}$$

Vamos determinar  $H_1$  e  $H_2$ . Assim,

$$\begin{aligned}
H_1 &= \int_{423}^{298} n_{\text{NH}_3} C_{\text{p,NH}_3}^{\circ} dT \\
&= 100 \times \left[ 35.15T + 2.954 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} + 0.4421 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} - 6.686 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{423}^{298} \\
&= 100 \times (-5757.103) \\
&= -5.76 \times 10^5 \text{ J} .
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_2 &= \int_{423}^{298} n_{\text{O}_2} C_{\text{p,O}_2}^{\circ} dT \\
&= 200 \times \left[ 29.10T + 1.158 \times 10^{-2} \frac{T^2}{2} - 0.6076 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 1.311 \times 10^{-9} \frac{T^4}{4} \right]_{423}^{298} \\
&= 200 \times (-4067.538) \\
&= -8.13 \times 10^5 \text{ J} .
\end{aligned}$$

Temos que determinar  $\Delta H_R$  a 423 K conhecido o valor de  $\Delta H_R^{\circ}$  a 298 K e os  $C_{\text{p}_i}^{\circ}$  dos gases.  $\nu_i$  representam os coeficientes estequiométricos

$$\Delta H_R(423 \text{ K}) = \Delta H_R^{\circ} + \int_{298}^{423} \nu_i C_{\text{p}_i}^{\circ} dT \quad (76)$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_R &= -904600 + \int_{298}^{423} \left[ 4 \times C_{\text{p,NO}}^{\circ} + 6 \times C_{\text{p,H}_2\text{O}}^{\circ} - 4 \times C_{\text{p,NH}_3}^{\circ} - 5 \times C_{\text{p,O}_2}^{\circ} \right] dT \\
&= -904600 + \\
&+ \int_{298}^{423} \left[ 4 \times \left( 29.50 + 0.8188 \times 10^{-2} T - 0.2925 \times 10^{-5} T^2 + 0.3652 \times 10^{-9} T^3 \right) + \right. \\
&+ 6 \times \left( 33.46 + 0.6880 \times 10^{-2} T - 0.7604 \times 10^{-5} T^2 - 3.593 \times 10^{-9} T^3 \right) - \\
&- 4 \times \left( 35.15 + 2.9540 \times 10^{-2} T + 0.4421 \times 10^{-5} T^2 - 6.686 \times 10^{-9} T^3 \right) - \\
&\left. - 5 \times \left( 29.10 + 1.1580 \times 10^{-2} T - 0.6076 \times 10^{-5} T^2 + 1.311 \times 10^{-9} T^3 \right) \right] dT \\
&= -904600 + \left[ 32.66T - 0.102028 \frac{T^2}{2} - 4.4628 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} + 9.18 \times 10^{-11} \frac{T^4}{4} \right]_{298}^{423} \\
\Delta H_R &= -904600 - 1246.8 \\
&= -9.06 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} .
\end{aligned}$$

Substituindo valores na Eq.(75) obtém-se:

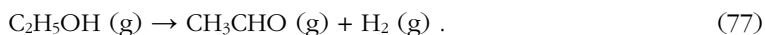
$$\begin{aligned} Q &= -(-5.76 \times 10^5) - (-8.13 \times 10^5) + 25(-9.06 \times 10^5) \\ &= -2.12 \times 10^4 \text{ kJ} . \end{aligned}$$

O calor libertado no processo é  $2.12 \times 10^4$  kJ.

Neste exemplo efectua-se um balanço energético a um reactor, no qual uma das substâncias, o reagente, entra no reactor num estado físico diferente daquele em que se dá a reacção química.

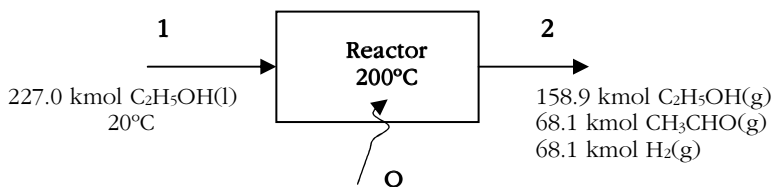
#### PROBLEMA 7

O acetaldeído pode ser produzido por desidrogenação do etanol segundo a reacção



A reacção é endotérmica. A conversão é de 30% de modo que, para produzir  $5000 \text{ kg h}^{-1}$  de acetaldeído, as quantidades envolvidas são as indicadas no diagrama. O reactor, que se encontra à pressão atmosférica, é aquecido a fuel (com um poder calorífico de  $33.5 \text{ MJ m}^{-3}$ ).

Calcule a quantidade de fuel necessária.



Dados:  $\Delta H_R^{\circ}(25^{\circ}\text{C}) = 68.95 \text{ kJ mol}^{-1}$  [ para a reacção (77) ]

$$\Delta_L^G H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 38.58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}^L = 111.2 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad C_{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}^{\circ} = 110.0 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}^{\circ} = 80.0 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad C_{P_{\text{H}_2}}^{\circ} = 29.0 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Resolução:

Vamos considerar para base de cálculo 1 hora de operação. Convém escolher para  $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$  pois conhecemos o valor de  $\Delta H_R^{\circ}$ . Esta entalpia de reacção é relativa à reacção (77) com os reagentes e produtos no estado gasoso, por isso devemos escolher para estado de referência o estado gasoso, para todas as substâncias.

$$Q = H_2 - H_1 + r(\Delta H_R^{\circ}). \quad (78)$$

Vamos determinar em primeiro lugar  $H_1$  :

$$H_1 = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1 \left( \Delta_G^L H(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \int_{25^{\circ}\text{C}}^{20^{\circ}\text{C}} C_{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}^L dT \right).$$

Obtém-se assim

$$\begin{aligned} H_1 &= 227.0 [ - 38.58 \times 10^3 + 111.2 (20-25)] \\ &= - 8631.4 \text{ MJ}. \end{aligned}$$

Para a corrente de saída virá,

$$\begin{aligned} H_2 &= n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 \int_{25^{\circ}\text{C}}^{200^{\circ}\text{C}} C_{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}^0 dT + n_{\text{CH}_3\text{CHO}}^2 \int_{25^{\circ}\text{C}}^{200^{\circ}\text{C}} C_{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}}^0 dT + n_{\text{H}_2}^2 \int_{25^{\circ}\text{C}}^{200^{\circ}\text{C}} C_{P_{\text{H}_2}}^0 dT \\ &= (158.9 \times 110.0 + 68.1 \times 80.0 + 68.1 \times 29.0) \times (200-25) \\ &= 4357.8 \text{ MJ} \end{aligned}$$

A velocidade da reacção química,  $r$ , terá o valor:

$$r = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 - n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1}{\nu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{158.9 - 227.0}{-1} = 68.1 \text{ kmol.}$$

Substituindo valores na Eq. (78) vem:

$$\begin{aligned} Q &= 4357.8 - (-8631.4) + 68.1(68.95) \\ &= 17684.7 \text{ MJ.} \end{aligned}$$

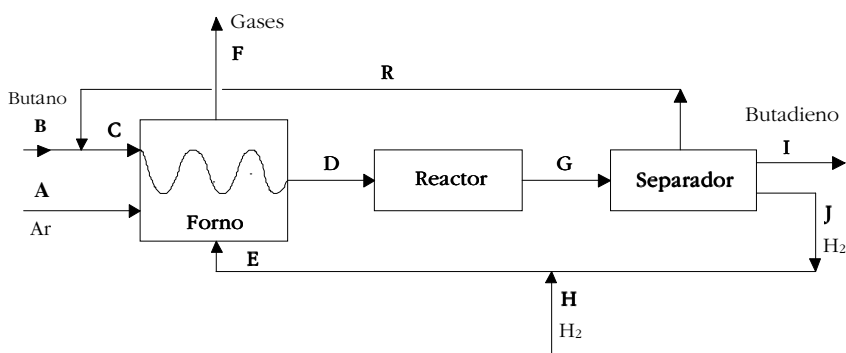
Por conseguinte a quantidade de fuel necessária será

$$Q_{\text{fuel}} = \frac{17684.7}{33.5} = 527.9 \text{ m}^3\text{h}^{-1}.$$



Estes últimos problemas referem-se a processos de fabrico concretos e foram elaborados tendo por base os diagramas de processo retirados de Faith *et al.*. Por esta razão, são problemas mais extensos envolvendo simultaneamente balanços mássicos e energéticos e que proporcionam ao aluno efectuar uma revisão dos conceitos mais importantes anteriormente abordados.

### PROBLEMA 8



O esquema acima indicado refere-se à produção de butadieno ( $C_4H_6$ ) a partir da desidrogenação do butano ( $C_4H_{10}$ ) e buteno ( $C_4H_8$ ) segundo as reacções:



A alimentação fresca (B) é constituída por butano puro. Esta é misturada com o buteno reciclado (R) dando entrada no forno de pré-aquecimento a  $25^\circ C$  (C) e saindo desta a  $1094^\circ C$  (D). O gás combustível utilizado no forno é o hidrogénio que entra a  $90^\circ C$  (E). O ar (A) dá entrada também a  $25^\circ C$ , estando

100% em excesso. Os gases resultantes da combustão (F) abandonam esta unidade a 1316°C. Sabe-se que no reactor a reacção (1) é completa e que a reacção (2) apresenta uma conversão de 50%.

Admite-se que o separador faz a divisão completa do butadieno, hidrogénio e buteno. A combustão do hidrogénio no forno é completa e não há perdas de calor. A razão dos caudais molares de butano e buteno à entrada do forno (em C) é 1:1.

Determine por cada 100 kmol h<sup>-1</sup> de butano que entra no forno (C):

- a produção de butadieno;
- a temperatura dos gases à saída do reactor (G);
- o caudal de H<sub>2</sub> (H).

Dados:

Substância	$\langle C_p \rangle$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	M (g mol <sup>-1</sup> )
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(gráfico)	-30.15	58.12
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"	-0.03	56.11
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	"	39.48	54.09
H <sub>2</sub> O	9.6	-54.64	18.02
H <sub>2</sub>	7.0	-----	2.02
O <sub>2</sub>	8.1	-----	31.99
N <sub>2</sub>	7.6	-----	28.01

$\langle C_p \rangle$  - capacidades caloríficas médias no intervalo [25°C, 1400°C]

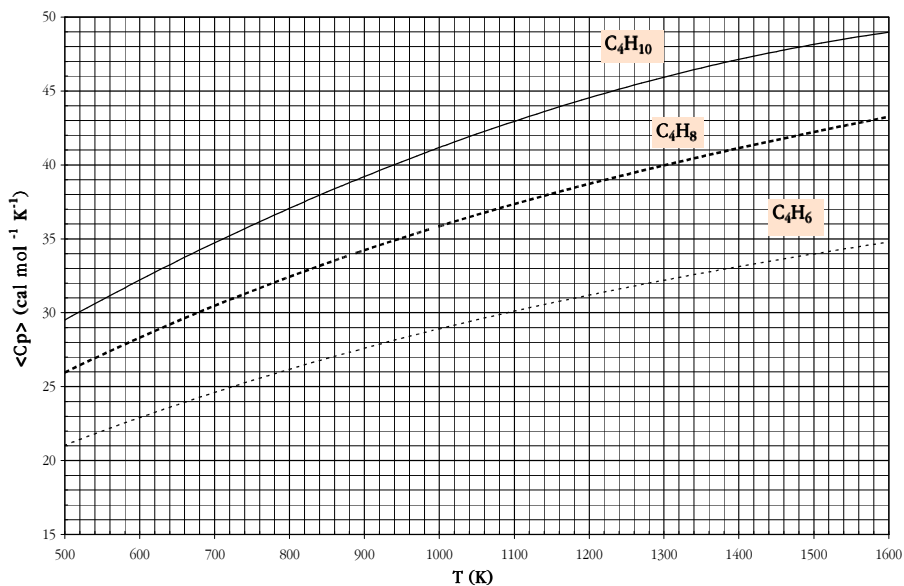


Fig. 6 – Capacidades caloríficas médias no intervalo [298,T] K.

Resolução:

a) Base: 100 kmol de butano em (C)

A razão dos caudais molares de butano e buteno em (C) é de 1:1; por conseguinte a corrente (C) é constituída por 100 kmol de butano e 100 kmol de buteno.

Pela reacção (1) (que é completa) formam-se 100 kmol de buteno. Pela reacção (2) (conversão de 50%) reagem apenas 50% das 200 kmol de buteno presentes no reactor, por isso

a produção de butadieno = 100 kmol.

b) As composições das correntes D e G são as seguintes:

$$D \equiv \begin{cases} 100 \text{ kmol butano} \\ 100 \text{ kmol buteno} \end{cases}$$

$$G \equiv \begin{cases} 100 \text{ kmol buteno} \\ 100 \text{ kmol butadieno} \\ 200 \text{ kmol hidrogénio} . \end{cases}$$

Para determinar a temperatura dos gases na corrente G faz-se um balanço energético ao reactor, considerando a temperatura de referência,  $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$ ,

$$H_D + r_1(-\Delta H_{R,1}^\circ) + r_2(-\Delta H_{R,2}^\circ) = H_G . \quad (79)$$

Assim,

$$H_D = (n_{\text{butano}} \langle C_p \rangle_{\text{butano}} + n_{\text{buteno}} \langle C_p \rangle_{\text{buteno}})(1094 - 25) . \quad (80)$$

Os valores das capacidades caloríficas médias do butano e do buteno no intervalo (298,1367 K) retiram-se da Fig. 6 :

$$\langle C_p \rangle_{\text{butano}} = 47.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{buteno}} = 41.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Substituindo valores na Eq. (82) obtém-se:

$$\begin{aligned} H_D &= [100 \times 47.0 + 100 \times 41.0] \times (1367 - 298) \\ &= 9.41 \times 10^6 \text{ kcal} . \end{aligned}$$

Temos que determinar as entalpias das duas reacções à temperatura de 298 K.

$$\Delta H_{R,1}^{\circ} :$$

Tendo em atenção que

$$\Delta H_R^{\circ} = \sum n_{i,p} \Delta H_p^{\circ} - \sum n_{i,R} \Delta H_R^{\circ} ,$$

vem, para a entalpia da reacção por mole de butano reagido,

$$\Delta H_{R,1}^{\circ} = -0.03 - (-30.15) = 30.12 \text{ kcal mol}^{-1} .$$

A velocidade da reacção química fica

$$r_1 = \frac{n_{\text{butano}}^G - n_{\text{butano}}^D}{V_{\text{butano}}} = \frac{0 - 100}{-1} = 100 \text{ kmol}.$$

De igual modo se efectua a determinação de  $\Delta H_{R,2}^{\circ}$  :

$$\Delta H_{R,2}^{\circ} = 39.48 - (-0.03) = 39.51 \text{ kcal mol}^{-1}$$

e

$$r_2 = \frac{n_{\text{buteno}}^G - n_{\text{buteno}}^{\text{reactor}}}{V_{\text{buteno}}} = \frac{100 - 200}{-1} = 100 \text{ kmol}.$$

Substituindo valores na Eq.(79) e designando por T a temperatura da corrente G, obtém-se:

$$9.41 \times 10^6 + 100 \times 10^3 \left( -30.12 \times 10^3 \right) + 100 \times 10^3 \left( -39.51 \times 10^3 \right) = 100 \times \left( \langle C_p \rangle_{\text{buteno}} + \langle C_p \rangle_{\text{butadieno}} + 2 \times \langle C_p \rangle_{\text{H}_2} \right) \times (T - 298).$$

(81)

Nesta última equação as capacidades caloríficas médias dos componentes (na corrente G) são incógnitas, uma vez que se desconhece a temperatura da corrente. Temos, por conseguinte, de resolver a Eq.(81), por tentativas, começando por arbitrar um valor de T. Como ambas as reacções que têm lugar no reactor são endotérmicas, a temperatura arbitrada deve ser inferior à temperatura de entrada no reactor.

Vamos arbitrar  $T=740$  K, e retirar da Fig.6 os valores da capacidade calorífica média dos três componentes:

$$\langle C_p \rangle_{\text{buteno}} = 31.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{butadieno}} = 27.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Substituindo-se valores na Eq. (81) chega-se a:

$$2.4 \times 10^4 = (31.0 + 27.5 + 2 \times 7.0) \times (T - 298)$$

$$T = 629 \text{ K.}$$

Considerando agora para temperatura arbitrada  $T=629$  K, retiram-se novamente os valores de  $\langle C_p \rangle$  do Fig.6:

$$\langle C_p \rangle_{\text{buteno}} = 29.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{butadieno}} = 25.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e a temperatura calculada a partir da Eq.(81) vem

$$T = 647 \text{ K.}$$

Repete-se o procedimento com esta temperatura:

$$\langle C_p \rangle_{\text{buteno}} = 29.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{butadieno}} = 26.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 642 \text{ K,}$$

e novamente

$$\langle C_p \rangle_{\text{buteno}} = 29.2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{butadieno}} = 26.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 644 \text{ K.}$$

Finalmente

$$\langle C_p \rangle_{\text{buteno}} = 29.4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

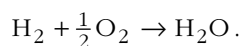
$$\langle C_p \rangle_{\text{butadieno}} = 26.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\langle C_p \rangle_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T = 643 \text{ K.}$$

Uma vez que a resolução do Fig.6 não permite retirar valores com um número de algarismos significativos maior, tomamos como valor para a temperatura da corrente G, o valor de 643 K.

c) A reacção que tem lugar no forno é:



Considerando a temperatura de referência  $t=25^\circ\text{C}$  vamos efectuar um balanço energético ao forno:

$$H_E + H_A + H_C + r(-\Delta H_R^0) = H_F + H_D.$$

$H_A = H_C = 0$ , visto que a temperatura destas correntes é  $25^\circ\text{C}$ . Assim o balanço reduz-se a:

$$H_E + r(-\Delta H_R) = H_F + H_D \quad (82)$$

$$H_E = n_{\text{H}_2}^E \langle \text{Cp} \rangle_{\text{H}_2} (90 - 25),$$

em que  $n_{\text{H}_2}$  representa o caudal (kmol) de  $\text{H}_2$  na corrente E. Substituindo  $\langle \text{Cp} \rangle_{\text{H}_2}$ , que é um valor dado,

$$\begin{aligned} H_E &= n_{\text{H}_2}^E \times 7.0 \times (90 - 25) \\ &= 455 n_{\text{H}_2}^E \text{ kcal}. \end{aligned}$$

Para determinar  $H_F$  temos que determinar em primeiro lugar a composição desta corrente. Assim, a composição da corrente F é:

$$F \left\{ \begin{array}{l} n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2}^E \text{ (a reacção de combustão é completa)} \\ \text{O}_2 = \text{O}_2^A - \text{O}_2 \text{ (que reagiu)} \\ \quad = n_{\text{H}_2}^E - \frac{1}{2} n_{\text{H}_2}^E = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2}^E \text{ (O}_2 \text{ esta 100\% em excesso)} \\ \text{N}_2 = 3.76 \text{ O}_2 \text{ (corrente A)} = 3.76 n_{\text{H}_2}^E. \end{array} \right.$$



Logo,

$$\begin{aligned} H_F &= \left[ n_{O_2} \langle Cp \rangle_{O_2} + n_{N_2} \langle Cp \rangle_{N_2} + n_{H_2O} \langle Cp \rangle_{H_2O} \right] [1316 - 25] \\ &= \left[ \frac{1}{2} n_{H_2} \langle Cp \rangle_{O_2} + 3.76 n_{H_2}^E \langle Cp \rangle_{N_2} + n_{H_2}^E \langle Cp \rangle_{H_2O} \right] \times 1291, \end{aligned}$$

e substituindo valores de  $\langle Cp \rangle$  chega-se a :

$$\begin{aligned} H_F &= \left[ \frac{1}{2} n_{H_2}^E 8.1 + 3.76 n_{H_2}^E 7.6 + n_{H_2}^E 9.6 \right] \times 1291 \\ &= 54514 n_{H_2}^E \text{ kcal.} \end{aligned}$$

A entalpia da corrente D foi determinada na alínea b)

$$H_D = 9.41 \times 10^6 \text{ kcal.}$$

$\Delta H_R^0$  e a velocidade da reacção química têm os respectivos valores:

$$\Delta H_R^0 = -54.64 \text{ kcal mol}^{-1}$$

e

$$r = \frac{n_{H_2}^F - n_{H_2}^E}{v_{H_2}} = \frac{0 - n_{H_2}^E}{-1} = n_{H_2}^E \text{ mol.}$$

Substituindo valores na Eq. (82), vem:

$$455 n_{H_2}^E + 54640 n_{H_2}^E = 54514 n_{H_2}^E + 9.41 \times 10^6$$

e

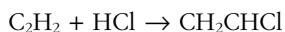
$$n_{H_2}^E = 1.62 \times 10^4 \text{ kmol.}$$

Podemos agora determinar o caudal de  $H_2$  na corrente H.

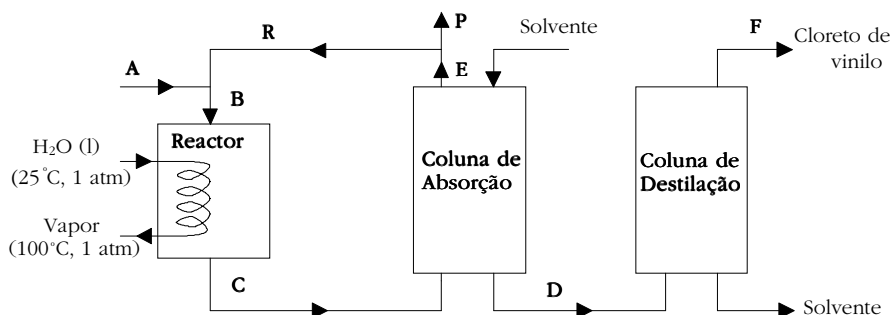
$$\begin{aligned}H_{\text{H}_2}^{\text{H}} &= H_{\text{H}_2}^{\text{E}} - H_{\text{H}_2}^{\text{J}} \\ &= 1.62 \times 10^4 - 200 \\ &= 1.60 \times 10^4 \text{ kmol} \\ &= 3.2 \times 10^4 \text{ kg} .\end{aligned}$$

PROBLEMA 9

O cloreto de vinilo pode ser obtido fazendo reagir acetileno com cloreto de hidrogénio,



segundo o esquema abaixo indicado:



A corrente gasosa (A) é constituída por  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  e inertes, sendo de 3.5% molar a percentagem destes últimos. A corrente (B) dá entrada no reactor à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e tem uma composição em inertes de 4.5% (molar). A corrente (C) sai do reactor a  $180^\circ\text{C}$  e entra na coluna de absorção onde o cloreto de vinilo é separado dos outros produtos através de um solvente apropriado. Seguidamente, na coluna de destilação, é feita a separação do solvente.

Sabe-se que apenas 80% do acetileno presente na corrente (B) é convertido e que o  $\text{HCl}$  (presente nesta mesma corrente) está 15% em excesso relativamente à quantidade que reage. No reactor existe uma serpentina de arrefecimento utilizada para produzir vapor de água saturado.

Determine, por cada tonelada de cloreto de vinilo produzido:

- a) a composição dos gases à saída do reactor (C) ;
- b) a massa do reciclado (R) ;
- c) as massas de reagentes,  $\text{HCl}$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ , desperdiçadas na purga (P) ;
- d) a massa de vapor de água produzida.

Dados:

Composto	M (g mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_f$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\langle C_p \rangle$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> CHCl	62.5	8.40	26.1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.0	54.19	34.3
HCl	36.5	-22.06	29.0
Inertes	28.0	-----	52.0

$\langle C_p \rangle$  são as capacidades caloríficas médias no intervalo [25°C-200°C]

$$\Delta_L^G H(\text{H}_2\text{O}) = 9717 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$C_{P_{\text{H}_2\text{O}}}^L = 18.02 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

### Resolução:

a) Base de cálculo: 1000 kg de cloreto de vinilo produzido

O número de moles de cloreto de vinilo na corrente F é o mesmo da corrente C, logo

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_2\text{CHCl}}^C &= \frac{m_{\text{CH}_2\text{CHCl}}^F}{M(\text{CH}_2\text{CHCl})} \\ &= \frac{1000}{62.5 \times 10^{-3}} \\ &= 16.0 \text{ kmol} . \end{aligned}$$

O número de moles de acetileno e de cloreto de hidrogénio que reagem são as mesmas que se formam de cloreto de vinilo. A conversão da reacção em relação ao acetileno é de 80%, sendo o número de moles na corrente C a diferença entre o número de moles à entrada do reactor e o número de moles que reage:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{C}} &= n_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{B}} - n_{\text{C}_2\text{H}_2} \text{ reagido} \\
 &= \frac{16 \times 10^3}{0.80} - 16 \times 10^3 \\
 &= 20.0 \times 10^3 - 16 \times 10^3 \\
 &= 4.0 \text{ kmol.}
 \end{aligned}$$

O cloreto de hidrogénio está 15 % em excesso em relação à quantidade que reage, portanto

$$\begin{aligned}
 n_{\text{HCl}}^{\text{C}} &= 0.15 n_{\text{HCl}} \text{ reagido} \\
 &= 0.15 \times 16.0 \times 10^3 \\
 &= 2.4 \text{ kmol.}
 \end{aligned}$$

Os inertes representam 4.5 % da corrente B e o número de moles não se altera na corrente C, vindo

$$\begin{aligned}
 n_{\text{inertes}}^{\text{C}} &= n_{\text{inertes}}^{\text{B}} \\
 &= \frac{4.5}{(100 - 4.5)} (n_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{B}} + n_{\text{HCl}}^{\text{B}}) \\
 &= \frac{4.5}{(100 - 4.5)} (20 \times 10^3 + 18.4 \times 10^3) \\
 &= 1.81 \text{ kmol.}
 \end{aligned}$$

b) Para determinarmos a massa de reciclado temos de efectuar um balanço ao ponto de junção da corrente A com R. Do balanço molar resulta

$$n_{\text{R}} + n_{\text{A}} = n_{\text{B}}, \quad (83)$$

e como a fracção em inertes é conhecida em A e B, vem para o balanço aos inertes:

$$x_{\text{inertes}}^R n_R + x_{\text{inertes}}^A n_A = x_{\text{inertes}}^B n_B. \quad (84)$$

A composição de inertes, assim como de  $C_2H_2$  e  $HCl$ , em R é a mesma da corrente E e as quantidades destes componentes em E são as mesmas que em C.

$$\begin{aligned} x_{\text{inertes}}^R &= x_{\text{inertes}}^E \\ &= \frac{n_{\text{inertes}}^E}{n_{C_2H_2}^E + n_{HCl}^E + n_{\text{inertes}}^E} \\ &= \frac{1.81}{4.0 + 2.4 + 1.81} \\ &= 0.22, \end{aligned}$$

e

$$x_{C_2H_2}^R = 0.488$$

$$x_{HCl}^R = 0.292 .$$

Substituindo os valores na equações (83) e (84) e resolvendo o sistema obtém-se

$$n_R = 2.17 \text{ kmol},$$

e a massa de reciclado vem

$$\begin{aligned} m_R &= x_{C_2H_2}^R n_R \times M(C_2H_2) + x_{HCl}^R n_R \times M(HCl) + x_{\text{inertes}}^R n_R \times M(\text{inertes}) \\ &= \left( 0.488 \times 26.0 \times 10^{-3} + 0.292 \times 36.5 \times 10^{-3} + 0.22 \times 28.0 \times 10^{-3} \right) \times 2.17 \times 10^3 \\ &= 64.4 \text{ kg}. \end{aligned}$$

c) A massa de  $HCl$  e  $C_2H_2$  desperdiçados na purga pode ser obtida a partir de,

$$\begin{cases} m_{C_2H_2}^P = m_{C_2H_2}^E - m_{C_2H_2}^R \\ m_{HCl}^P = m_{HCl}^E - m_{HCl}^R \end{cases} .$$

Portanto

$$\begin{aligned} m_{C_2H_2}^P &= n_{C_2H_2}^E M(C_2H_2) - m_{C_2H_2}^R \\ &= 4000 \times 26.0 \times 10^{-3} - 27.6 \\ &= 76.4 \text{ kg}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{HCl}^P &= n_{HCl}^E M(HCl) - m_{HCl}^R \\ &= 2400 \times 36.5 \times 10^{-3} - 23.2 \\ &= 64.4 \text{ kg}. \end{aligned}$$

d) Efectua-se um balanço entálpico ao reactor, considerando para temperatura de referência 25°C e estado gasoso para todas as substâncias.

$$H_B + Q + r(-\Delta H_R^0) = H_C$$

$$T_{ref} = 25^\circ C \Rightarrow H_B = 0.$$

Deste modo o balanço reduz-se a

$$Q = H_C + r(\Delta H_R^0)$$

A entalpia da reacção determina-se por:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(CH_2CHCl) - [\Delta H_f^0(C_2H_2) + \Delta H_f^0(HCl)] ,$$

e substituindo valores obtém-se

$$\begin{aligned}\Delta H_R^0 &= [8.40 - (54.19 - 22.06)] \\ &= -23.73 \text{ kcal mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Calculando a velocidade da reacção química com base no consumo de acetileno, obtém-se

$$r = \frac{n_{C_2H_2}^C - n_{C_2H_2}^B}{V_{C_2H_2}} = \frac{4.0 \times 10^3 - 20.0 \times 10^3}{-1} = 16000 \text{ mol.}$$

A entalpia da corrente C vem

$$\begin{aligned}H_C &= (n_{CH_2CHCl} \langle Cp \rangle_{CH_2CHCl} + n_{C_2H_2} \langle Cp \rangle_{C_2H_2} + n_{HCl} \langle Cp \rangle_{HCl} \\ &\quad + n_{\text{inertes}} \langle Cp \rangle_{\text{inertes}}) \times (180 - 25) \\ &= (16000 \times 26.1 + 4000 \times 34.3 + 2400 \times 29.0 + 1810 \times 52.0) \times (180 - 25) \\ &= 718.5 \text{ kcal}.\end{aligned}$$

Podemos então determinar Q,

$$\begin{aligned}Q &= 718.5 + 16000(-23.73) \\ &= -3.790 \times 10^5 \text{ kcal}.\end{aligned}$$

A massa de vapor de água produzida obtém-se de:

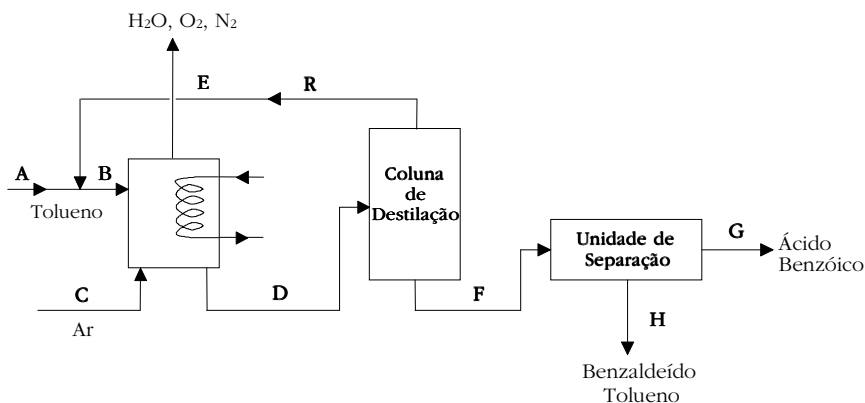
$$|Q| = \frac{W}{M(H_2O)} C_p^L (100 - 25) + \frac{W}{M(H_2O)} \Delta_L^G H$$

onde substituindo valores vem,

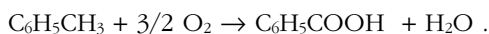
$$\begin{aligned}W &= \frac{3.790 \times 10^8 \times 18 \times 10^{-3}}{18.02(100 - 25) + 9717} \\ &= 616 \text{ kg}.\end{aligned}$$



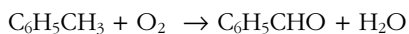
PROBLEMA 10



O esquema acima indicado refere-se à produção de ácido benzóico a partir da oxidação do tolueno



No reactor tem também lugar a reacção secundária



que dá origem ao benzaldeído.

A conversão do tolueno (relativa às duas reacções) é 0.80. Pelo topo do reactor sai uma corrente gasosa (E) constituída por 8.74% de H<sub>2</sub>O, 9.03% de O<sub>2</sub> e 82.23% de N<sub>2</sub> (% molares). A corrente que sai pelo fundo do reactor (D) dá entrada numa coluna de destilação onde o tolueno é separado quase na totalidade dos restantes componentes e reciclado (R), para dar novamente entrada no reactor. A corrente (F) é depois sujeita a um conjunto de processos de separação obtendo-se ácido benzóico puro (G) e a corrente (H) constituída por benzaldeído e tolueno, com 46.5% deste último (ponderal).

As correntes de tolueno (B) e de ar (C) dão entrada no reactor à temperatura de 25°C. A temperatura dentro do reactor é mantida a 150°C por meio de uma serpentina de arrefecimento onde circula um refrigerante líquido (à temperatura de entrada de 10°C e 130°C à saída).

Para um caudal de 100 kmol h<sup>-1</sup> de tolueno que entra no reactor (B), calcule:

- o caudal de ar (C) ;
- a produção de ácido benzóico (G) ;
- o caudal de tolueno reciclado (R) ;
- o caudal de refrigerante.

Dados:

Composto	M (g mol <sup>-1</sup> )	$\langle C_p^G \rangle$ (cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f^\circ$ (g) (kcal mol <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	28.00	6.97	----
O <sub>2</sub>	31.98	7.08	----
H <sub>2</sub> O	18.01	8.02	-54.64
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	92.14	33.15	29.16
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122.12	33.14	-50.29
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	106.12	34.28	5.35

$\langle C_p^G \rangle$  - capacidades caloríficas médias no intervalo [25°C, 200°C]

$$C_{p,\text{refrigerante}}^L = 35 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Resolução:

- Base de cálculo: 1 h de operação.

Como é conhecida a composição da corrente E (que é constituída pela água formada na reacções, pelo oxigénio que não reagiu e pelo azoto (inerte)), convém determinar a quantidade de água nesta corrente:

$$\begin{aligned} \text{tolueno que reage} &= \text{água formada nas duas reacções} \\ &= 100 \times 0.8 \\ &= 80 \text{ kmol} . \end{aligned}$$

Como a percentagem de água em E é 8.74% e a de N<sub>2</sub> 82.23%, podemos agora determinar a quantidade de N<sub>2</sub> presente nesta corrente:

$$\begin{aligned}n_{N_2}^E &= 80 \times \frac{82.23}{8.74} \\ &= 752.7 \text{ kmol} .\end{aligned}$$

Fazendo um balanço ao N<sub>2</sub> (inerte), no reactor, resulta:

$$n_{N_2}^C = n_{N_2}^E ,$$

pelo que o caudal de ar (C) será:

$$\begin{aligned}n_{\text{ar}} &= \frac{752.7}{0.79} \\ &= 952.8 \text{ kmol} .\end{aligned}$$

b) Podemos efectuar um balanço mássico global a todo o processo:

$$m_A + m_C = m_E + m_G + m_H . \quad (85)$$

A massa das correntes C e E pode calcular-se de imediato:

$$C \begin{cases} m_{N_2} = 752.7 \times 28 = 21075.6 \text{ kg} \\ m_{O_2} = (952.8 - 752.7) \times 2 \times 15.99 = 6399.2 \text{ kg} \end{cases}$$

$$m_C = 27474.8 \text{ kg} ,$$

$$E \begin{cases} m_{H_2O} = 80 \times 18.01 = 1440.8 \text{ kg} \\ m_{O_2} = 80 \times \frac{9.03}{8.74} \times 2 \times 15.99 = 2643.2 \text{ kg} \\ m_{N_2} = 21075.6 \text{ kg} \end{cases}$$

$$m_E = 25159.6 \text{ kg} .$$

Por conseguinte substituindo valores na Eq. (85) tem-se:

$$m_A + 27474.8 = 25159.6 + m_G + m_H ,$$

equação com três incógnitas sendo por isso necessário mais duas equações para resolver a questão. Podemos começar por efectuar um balanço global ao elemento carbono:

$$m_A \times 7 \times \frac{M(C)}{M(C_6H_5CH_3)} = m_H \left( w_{C_6H_5CHO}^H \times 7 \times \frac{M(C)}{M(C_6H_5CHO)} + w_{C_6H_5CH_3}^H \times 7 \times \frac{M(C)}{M(C_6H_5CH_3)} + m_G \times 7 \times \frac{M(C)}{M(C_6H_5COOH)} \right),$$

donde resulta, substituindo valores,

$$m_A \times 7 \times \frac{12.01}{92.14} = m_H \left( 0.535 \times 7 \times \frac{12.01}{106.12} + 0.465 \times 7 \times \frac{12.01}{92.14} \right) + m_G \times 7 \times \frac{12.01}{122.12}$$

ou seja,

$$0.9124 m_A = 0.8481 m_H + 0.6884 m_G . \quad (86)$$

A terceira equação pode ser obtida tendo em linha de conta que as correntes G e H são constituídas por 80 kmol de benzaldeído e tolueno. Assim,

$$\frac{m_G}{M(C_6H_5COOH)} + \frac{m_H \times 0.535}{M(C_6H_5CHO)} = 80 ,$$

que depois de substituir valores se transforma em,

$$0.0082 m_G + 0.005 m_H = 80 . \quad (87)$$

A resolução do sistema de equações

$$\begin{cases} m_A + 27474.8 = 25159.6 + m_G + m_H \\ 0.9124 m_A = 0.8481 m_H + 0.6884 m_G \\ 0.0082 m_G + 0.0050 m_H = 80 \end{cases}$$

conduz a  $\begin{cases} m_A = 7779.0 \text{ kg} \\ m_G = 9163.0 \text{ kg} \\ m_H = 931.2 \text{ kg} \end{cases}$ .

A produção de ácido benzóico é, por conseguinte, 9163.0 kg h<sup>-1</sup>.

c) O caudal de tolueno reciclado pode ser obtido fazendo um balanço ao ponto de mistura das correntes A, B e R.

Assim,

$$m_A + m_R = m_B$$

$$7790.0 + m_R = 100 \times 92.14$$

$$m_R = 1435 \text{ kg}$$

ou

$$\begin{aligned} n_R &= \frac{1435}{92.14} \\ &= 15.57 \text{ kmol} . \end{aligned}$$

O caudal de tolueno reciclado é 15.57 kmol h<sup>-1</sup>.

d) Vamos efectuar um balanço entálpico ao reactor, considerando para temperatura de referência 25°C e estado gasoso para todas as substâncias,

$$H_B + H_C + Q + r_1(-\Delta H_{R,1}^{\circ}) + r_2(-\Delta H_{R,2}^{\circ}) = H_E + H_D$$

$$T_{\text{ref}} = 25^{\circ}\text{C} \Rightarrow H_B = H_C = 0.$$

Deste modo o balanço reduz-se a

$$Q = H_E + H_D + r_1(\Delta H_{R,1}^{\circ}) + r_2(\Delta H_{R,2}^{\circ}).$$

Determina-se em primeiro lugar as entalpias de cada reacção. Assim

$$\begin{aligned}\Delta H_{R,1}^{\circ} &= [-54.64 - 50.29 - (29.16)] \\ &= -134.09 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\Delta H_{R,2}^{\circ} &= [-54.64 + 5.35 - (29.16)] \\ &= -78.45 \text{ kcal mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Temos agora que determinar as velocidades de cada reacção:

$$r_1 = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{D}} - n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{B}}}{V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} = \frac{n_{\text{G}} - 0}{1} = \frac{9163.0}{122.12} = 75.03 \text{ kmol}$$

$$r_2 = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}}^{\text{D}} - n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}}^{\text{B}}}{V_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}}} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}}^{\text{H}} - 0}{1} = \frac{0.535 \times 931.2}{106.12} = 4.69 \text{ kmol}.$$

Vamos determinar a seguir as entalpias  $H_E$  e  $H_D$ . Deste modo,

$$\begin{aligned}H_E &= (n_{\text{O}_2} \langle \text{Cp} \rangle_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} \langle \text{Cp} \rangle_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} \langle \text{Cp} \rangle_{\text{H}_2\text{O}})(150 - 25) \\ &= (82.7 \times 7.08 + 752.7 \times 6.97 + 80 \times 8.02) \times (150 - 25) \\ &= 8.01 \times 10^5 \text{ kcal}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} H_D &= (n_{C_6H_5CH_3} \langle Cp \rangle_{C_6H_5CH_3} + n_{C_6H_5COOH} \langle Cp \rangle_{C_6H_5COOH} + \\ &\quad + n_{C_6H_5CHO} \langle Cp \rangle_{C_6H_5CHO}) \times (150 - 25) \\ &= [(15.57 + 4.69) \times 33.15 + 75.03 \times 33.14 + 4.69 \times 34.28] (150 - 25) \\ &= 4.45 \times 10^5 \text{ kcal} . \end{aligned}$$

Podemos agora determinar Q,

$$\begin{aligned} Q &= 8.01 \times 10^5 + 4.45 \times 10^5 + 75.03 \times 10^3 (-34.09) + 4.69 \times 10^3 (-78.45) \\ &= -9.28 \times 10^6 \text{ kcal} . \end{aligned}$$

O caudal de refrigerante obtém-se da equação

$$|Q| = n_{\text{refrig.}} \cdot C_{p\text{refrig.}}^L \cdot \Delta T$$

onde substituindo os respectivos valores vem,

$$\begin{aligned} n_{\text{refrig.}} &= \frac{9.28 \times 10^6}{35 \times (130 - 10)} \\ &= 2.21 \times 10^3 \text{ kmol} . \end{aligned}$$

O caudal de refrigerante necessário é de  $2.21 \times 10^3 \text{ kmol h}^{-1}$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. Reklaitis, G.V., *Introduction to Material and Energy Balances*, 1st edition, John Wiley Sons, USA, 1983.
2. Felder, R.M., Rousseau, R.W., *Elementary Principles of Chemical Processes*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Canada, 1986.
3. Schmidt, A.X., List, H.L., *Material and Energy Balances*, Prentice-Hall, N.Y., 1962.
4. Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, R.A., *Princípios dos Processos Químicos*, Vol. 1, Lopes da Silva, 1984.
5. Henley, E.J., Rosen, E.M., *Material and Energy Balance Computations*, John Wiley & Sons, USA, 1983.
6. Whitwell, J.C., Toner, R.K., *Conservation of Mass and Energy*, McGraw-Hill, USA, 1969.
7. Lewis, W.K., Radash, A.H., Lewis, H.C., *Industrial Stoichiometry*, 2nd edition, McGraw-Hill, N.Y., 1954.
8. Faith, W.L., Keyes, D.B., Clark, R.L., *Industrial Chemicals*, 3rd edition, John Wiley & Sons, USA, 1965.



9. Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 6th edition, McGraw-Hill, N.Y., 1984.
10. Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, 2001.
11. Murphy, R.M., *Introduction to Chemical Processes: Principles, Analysis, Synthesis*, McGraw-Hill, 2007.

Série

Ensino

•

Imprensa da Universidade de Coimbra

Coimbra University Press

2009

