

Fundamentos de termodinâmica química

Fundamentos de termodinâmica química

Mario Eusebio Torres Alvarez

© 2017 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Alberto S. Santana
Ana Lucia Jankovic Barduchi
Camila Cardoso Rotella
Cristiane Lisandra Danna
Danielly Nunes Andrade Noé
Emanuel Santana
Grasiele Aparecida Lourenço
Lidiane Cristina Vivaldini Olo
Paulo Heraldo Costa do Valle
Thatiane Cristina do Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Nathalia Medeiros Carneiro Roberta Lopes Drekener

Editorial

Adilson Braga Fontes André Augusto de Andrade Ramos Cristiane Lisandra Danna Diogo Ribeiro Garcia Emanuel Santana Erick Silva Griep Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Alvarez, Mario Eusebio Torres

A473f Fundamentos de termodinâmica química / Mario Eusebio
Torres Alvarez. – Londrina : Editora e Distribuidora
Educacional S.A., 2017.

216 p.

ISBN 978-85-522-0257-8

1. Termodinâmica. 2. Físico-Química. 3. Química. I. Título.

CDD 540

Sumário

5
3
3
5
0
4
11
13
31
48
65
67
84
00
5 3 5 6 4 1 3 4 6 8

Palavras do autor

Entre os inúmeros eventos que acontecem em nossas vidas, muitos estão relacionados à termodinâmica, desde o fato de andar e perder energia até o fato de movimentar um veículo. Os corpos precisam de uma forma de energia para serem movimentados, o que normalmente é efetuado na forma de trabalho. A termodinâmica nos ajuda a entender os fenômenos causados pela natureza e a como solucionar um determinado problema. No campo da engenharia, as diversas operações e os diversos projetos de equipamentos envolvem princípios de termodinâmica, os quais ajudam a modelar e projetar o seu funcionamento. Um exemplo: os trocadores de calor, que envolvem a variação de temperatura no resfriamento/aquecimento de um fluido. Neste livro, o aluno encontrará como a termodinâmica está envolvida com a solução dos problemas e como é necessário aprender os conceitos fundamentais para entender a relação com os problemas abordados. A termodinâmica descreve a transformação das diferentes formas de calor em trabalho, dando origem aos conceitos fundamentais e ao estudo das suas propriedades.

Uma boa leitura deste material ajudará você a entender melhor e dar uso aos conceitos e equações para a solução de um problema. A primeira unidade tratará da aplicação do princípio da primeira lei da termodinâmica, que aborda os conceitos fundamentais de sistema, volume de controle, processos e ciclos e o princípio da temperatura ou lei zero da termodinâmica. Além disso, serão apresentados a primeira lei da termodinâmica, a definição de calor e trabalho, assim como os conceitos de energia interna e entalpia. Finalizando a unidade, será abordada a relação entre as propriedades termodinâmicas, diagramas termodinâmicos, misturas de fases e tabela das propriedades termodinâmicas.

A segunda unidade tratará da análise energética para sistemas de volume de controle, considerando os processos em batelada, os processos a pressão e volume constantes, e também os processos permanentes e transientes. Além disso, será realizada a aplicação da segunda lei da termodinâmica em máquinas térmicas, em processos reversíveis e nos ciclos de potência de Carnot. Neste último, veremos o funcionamento de um ciclo de potência e cálculo da eficiência de

uma máquina de Carnot e sua relação com a entropia.

A terceira unidade tratará da análise da influência da variação de entropia em processos industriais, veremos o conceito da entropia, como é a sua variação e a sua geração. Abordaremos a definição de desigualdade de Clausius e a funcionalidade da regra de fases de Gibbs. Dentro da variação da entropia, estudaremos a variação nos processos reversíveis e irreversíveis nos estados sólido, líquido e gasoso.

Na quarta e última unidade, avaliaremos o funcionamento das máquinas térmicas, o que é um sistema de potências a partir de calor, como é realizado um sistema de refrigeração e como funciona uma bomba de calor e liquefação. Em sistemas de potência veremos o funcionamento de uma máquina de vapor e de um ciclo Rankine, e também de um motor de combustão interna e dos motores de Otto e motores a Diesel. Dentro da refrigeração veremos como funciona o ciclo de compressão de vapor, a escolha de um fluido refrigerante e o funcionamento da refrigeração por absorção. Em bombas de calor será tratado a aplicação de bombas, como funciona um ciclo e um processo de liquefação.

Iniciaremos a nossa caminhada mergulhando neste material com muita dedicação para encontrar novos conhecimentos, que trarão grandes descobertas que ajudarão a descobrir um caminho para a solução dos problemas das diferentes áreas da engenharia. Desejamos a você, leitor, que aproveite este material e enriqueça seus conhecimentos em termodinâmica.

Fundamentos e primeira lei da termodinâmica

Convite ao estudo

Como você viu em Físico-Química I, a termodinâmica surgiu para ajudar a entender os sistemas que envolvem energia. Para começar a entender melhor esses princípios, esta unidade está direcionada a descrever os conceitos fundamentais da termodinâmica. Inicialmente, você precisa definir um sistema e verificar se este é aberto (volume de controle) ou fechado, ou seja, saber se existem trocas com o meio externo. Depois de definido o sistema, necessitamos saber quais são as propriedades termodinâmicas que o caracterizam, como pressão, energia, volume ou massa. Quando, em um sistema, ocorre o ganho de energia, esta energia pode ser convertida na forma de trabalho, que é o princípio da primeira lei da termodinâmica. Outras formas de calor também são conhecidas e mais adiante falaremos delas. Você deve ficar atento que se o trabalho envolve as propriedades de pressão e volume, então, o trabalho realizado dá origem a um processo e este pode ser realizado de diferentes formas

Vamos pensar que você é recém-formado e foi contratado para trabalhar numa usina de álcool que produz etanol a partir da cana-de-açúcar. No processo de produção de etanol, primeiramente é extraído o caldo da cana, o qual é um composto formado por açúcares fermentescíveis. O caldo de cana vai para a fermentação, na qual é inoculado com a levedura, que fará a conversão de açúcar em álcool. Após determinado tempo, começará a formação de álcool etílico (etanol) como produto principal e como produtos secundários o dióxido de carbono, óleo fúsel e outros álcoois conhecidos como álcoois de segunda. Quando terminada a fermentação, o vinho produzido é levado a uma coluna de destilação, onde serão separados

os componentes voláteis, como etanol, dos componentes menos voláteis, usando como fonte de calor o vapor de água superaquecido produzido numa caldeira. Atualmente, nesse setor, existem dois pontos de atenção.

- 1) Analisando alguns lotes de vinho, após a fermentação, verificou-se que a concentração de etanol está bem diferente em relação à concentração usualmente obtida.
- 2) Um outro ponto levantado é a necessidade de aumentar o tamanho da coluna de destilação, substituindo-a por uma de maior capacidade, a fim de aumentar a produção e assim atender uma demanda de mercado. Com a compra de uma nova coluna de destilação, o processo precisa ser validado e implementado. Neste ponto, seu gestor precisa saber quanto calor demandará a nova planta de destilação.

Os processos químicos descritos anteriormente envolvem princípios e fundamentos da termodinâmica. Com o estudo deste material, você conseguirá entender o problema do ponto de vista termodinâmico e encontrar a solução.

Seção 1.1

Conceitos fundamentais da termodinâmica

Diálogo aberto

Quase sempre estamos em situações do cotidiano que têm eventos relacionados com a termodinâmica. Uma delas é fazer um café ou até, simplesmente, colocar para ferver um pouco de água no fogão. As variáveis envolvidas nesses eventos, como a temperatura, pressão e volume, são chamadas também de propriedades termodinâmicas. Além disso, para ferver água, colocamos água fria no fogão e retiramos água fervente, sendo possível verificar que a água sofreu uma mudança de temperatura. Quando existe a mudança no valor de uma propriedade, acontece um processo. Então, dizemos que a água passou por um processo. Para compreender melhor esse assunto vamos pensar em uma situação-problema e a partir dela entender o que acontece.

Vamos pensar que você trabalha como analista numa usina de álcool que produz etanol a partir do caldo de cana-de-açúcar. A primeira etapa do processo é a extração do caldo da cana, que, depois, segue para a fermentação, na qual ocorre a conversão de açúcar em álcool. Analisando alguns lotes de vinho, após a fermentação, verificou-se que a concentração de etanol está bem diferente em relação à concentração normalmente obtida de 10 % em massa. O seu gestor designa você para entender por que isso está acontecendo e propor uma alternativa para resolver o problema.

Para isso, você vai precisar dos conceitos fundamentais da termodinâmica. Resolver esse problema significa seguir alguns passos, como definir o sistema e verificar as propriedades envolvidas no processo, bem como a relação entre elas. Além disso, será necessário ter um conhecimento sobre o estado e equilíbrio.

Não pode faltar

Sistema termodinâmico e volume de controle

Em termodinâmica, um sistema é considerado como aquele objeto a ser estudado, consequentemente, podemos dizer que o sistema é aquela matéria delimitada no espaço, na qual será realizado o estudo. A parte externa ao sistema é chamada de vizinhança, e o que separa o sistema da vizinhança é conhecido como fronteira. A Figura 1.1 mostra o sistema.

Figura 1.1 | Sistema e vizinhança



Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 11).

Um sistema pode ser aberto ou pode ser fechado. Um sistema fechado é aquele que está isolado da vizinhança, na qual a matéria que está no interior não tem nenhum contato com a parte externa do sistema, ou seja, ele não tem transferência de massa com a vizinhança. Um exemplo é um gás contido no interior de um cilindropistão. A Figura 1.2 ilustra um sistema fechado.

Figura 1.2 | Sistema fechado no cilindro-pistão



Fonte: Moran et al. (2013. p. 2).

Em um sistema fechado, tal como no cilindro-pistão, podemos saber o que sucede com o gás quando comprimimos o cilindro. Obviamente, o volume passará de uma etapa 1 a uma etapa 2. Notemos que a energia é a única propriedade que pode atravessar a fronteira

Bem, já vimos como é um sistema fechado, agora precisamos entender como é um sistema aberto. O sistema aberto é também conhecido como volume de controle, é uma região definida no espaço, a qual tem uma passagem de fluxo de matéria.



Exemplificando

Em uma bomba de água acoplada com entrada e saída de fluido, a bomba seria o volume de controle, delimitado por uma fronteira. Para que ocorra a transferência de matéria, é necessário que o fluido atravesse essa fronteira (entrada e saída de água).

Em engenharia, muitos equipamentos são operados com entrada e saída de material e estes são modelados como volume de controle. Um trocador de calor numa indústria, um resfriador ou condensador são unidades estudadas como volume de controle. Consideremos que queremos transportar um fluido de um tanque a outro: o nosso volume de controle poderia ser somente a bomba. Bastará conhecer o fluxo de entrada e de saída, se o nosso objetivo é determinar a potência da bomba. Caso contrário, se queremos determinar o tempo que demorará para transportar um volume conhecido do tanque, teremos que considerar o tanque também como sendo o volume de controle para o caso estudado. Contudo, para diversos problemas de engenharia, precisamos ter muito cuidado para a escolha do volume de controle. Como podemos encontrar de um sistema simples de estudo até um sistema complexo, a escolha do sistema pode ajudar na simplificação da análise.



Para determinar o calor necessário para aquecer uma corrente de um fluido, você precisa definir um volume de controle. Uma opção é selecionar como volume de controle a unidade de aquecimento completo, incluindo o tanque de fluido. Mas esta é a melhor decisão para realizar o cálculo? Ou seria melhor considerar o volume de controle só o aquecedor do fluido?



Exemplificando

O compressor de ar é um exemplo dos conceitos de sistema e volume de controle. No compressor, o ar que entra é comprimido e o ar que sai pode ser utilizado como fonte de energia para substituição de energia elétrica, por exemplo, na indústria em sistemas de agitação pneumática. Neste caso, você considera o compressor como sendo o seu sistema. Porém, como ele tem entrada e saída de ar, ou seja, é um sistema aberto, então, o compressor passará a ser seu volume de controle.

Propriedades de um sistema e estado de equilíbrio

Um sistema apresenta diferentes características próprias determinadas por suas propriedades. Existem diferentes propriedades, como a temperatura, o volume, a pressão, a massa e muitas outras, que podem ser classificadas como propriedades extensivas ou intensivas. As propriedades extensivas são aquelas que consideram o tamanho e a soma das partes do sistema, e são susceptíveis a variar com o tempo e com a interação da vizinhança, como volume, massa, energia etc. A termodinâmica é criteriosa na avaliação das propriedades extensivas de um sistema, uma vez que são dados importantes em sua avaliação. Geralmente, em termodinâmica, as propriedades extensivas, com exceção da massa, são representadas com letras maiúsculas, por exemplo: o volume, representado por V.

As propriedades intensivas, ao contrário das extensivas, não dependem do tamanho do sistema e elas variam em qualquer lugar dentro do sistema. São exemplos a temperatura, pressão, densidade e o volume específico. No caso das propriedades intensivas, elas são representadas com letras minúsculas, com exceção de pressão (P) e temperatura (T) (ÇENGEL; BOLES, 2013).

A densidade, que é uma propriedade intensiva, é a relação de duas propriedades extensivas, tem-se:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

em que ho é a densidade, m é a massa e V o volume.

Por sua vez, o volume específico, $\, {\it v}\,$, está definido como o inverso da densidade, o qual também é uma propriedade intensiva:

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$$

Agora, consideremos uma massa de 2 kg e um volume de 4m³. A densidade será

$$\rho = \frac{2}{4} = 0.5 \, kg \, / \, m^3$$

Já o volume específico será:

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0.5} = 2 \, m^3 / kg$$

Um sistema é caracterizado pelas suas propriedades, que, quando conhecidas, determinam o estado do sistema. Se o sistema sofre alguma variação é porque suas propriedades sofreram variação e, com isso, o estado será diferente.

A termodinâmica estuda principalmente os estados de equilíbrio e mudanças de um estado a outro. Se isolamos um sistema e observamos que não há mudanças nas suas propriedades, podemos dizer que o sistema atingiu o estado de equilíbrio.



Considerando como sistema um copo de água com uma tampa, isolado da sua vizinhança e o sistema em temperatura ambiente, se você esperar por determinado tempo e observar na tampa que não houve condensação de vapor, podemos dizer que a água está em equilíbrio.





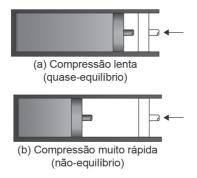
Analisando um cilindro-pistão, o qual tem um gás isolado da sua vizinhança, em determinado momento, é acionado o pistão e o gás começa a ser comprimido até alcançar um volume final, levando a um aumento da temperatura do sistema. Se o sistema começa a perder calor pelas paredes do cilindro, o sistema terá alcancado o equilíbrio? O que será necessário para ele alcançar o estado de equilíbrio?

O estado de um sistema está definido pelas suas propriedades e não é necessária a especificação de todas elas. Muitas vezes, é suficiente especificar algumas para definir o estado, como pressão e temperatura. Especificando essas duas propriedades, outras, como densidade ou volume específico, serão estabelecidas para essas condições.

Processos e ciclos

Quando uma das propriedades de um sistema sofre uma variação, então o sistema sofre uma mudança de estado. Essa mudança de um estado a outro é conhecida como processo. Assim, o processo é a mudança de um estado inicial para outro final, devido à mudança de suas propriedades. Existem os processos guase-estáticos, também chamados de quase-equilíbrio. Esses processos se caracterizam porque o desvio do equilíbrio termodinâmico é muito pequeno e todos os estados pelos quais o sistema passa podem ser considerados como estados de equilíbrio. A Figura 1.3 ilustra um processo de guaseequilíbrio e de não equilíbrio.

Figura 1.3 | Processo de guase-equilíbrio e de não equilíbrio



Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 15).

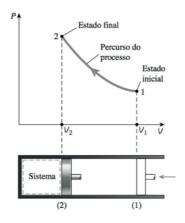
A Figura 1.3a mostra que quando a compressão é lenta, o sistema sofre variações infinitesimais das suas propriedades, fazendo com que elas possam ajustar-se dentro do sistema, a fim de que as propriedades não sofram grandes mudanças, caracterizando o processo como quase-equilíbrio. No caso da Figura 1.3b, a compressão é rápida e suas propriedades sofrem variações com a compressão. Então, esse processo é de não-equilíbrio.

Vale ressaltar que os processos de quase-equilíbrio são meramente imaginados e não representam um processo real. Porém, em muitos casos eles se aproximam de um processo real, permitindo assim serem modelados.

Para a melhor visualização de um processo, são utilizados diagramas gerados a partir das propriedades termodinâmicas. Entre as propriedades utilizadas para a exemplificação de um diagrama estão a temperatura T, pressão P e o volume V ou volume específico v. A Figura 1.4 mostra um processo de compressão.

Para a melhor visualização de um processo, são utilizados diagramas gerados a partir das propriedades termodinâmicas. Entre as propriedades utilizadas para a exemplificação de um diagrama estão a temperatura T, pressão P e o volume V ou volume específico v. A Figura 1.4 mostra um processo de compressão.

Figura 1.4 | Processo de compressão, diagrama P-V



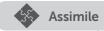
Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 16).

Você pode verificar que o processo passa de um estado inicial para um estado final, e essa série de estados pelos quais passa um processo é conhecida como percurso. Então, durante o percurso, o processo passa por diferentes estados de quase-equilíbrio. Nos processos de não-equilíbrio não é tão fácil definir um estado e, portanto, não é fácil falar de um percurso do processo.

Os processos podem ser realizados com uma de suas propriedades constantes. Se o processo é realizado a pressão constante, então, o processo é isobárico. Se o processo é realizado a temperatura constante, falamos que o processo é isotérmico. E, se o processo é a volume constante, o processo é isocórico ou isométrico.

Agora, se o sistema passa por vários processos, retornando no final ao seu estado inicial, diz-se que o sistema realizou um ciclo, ou seja, para um ciclo, os estados inicial e final são os mesmos.

Quando um processo é realizado de tal forma que suas propriedades não variam com o tempo, dizemos que é um processo permanente. Ao contrário, um processo transiente ou temporário é aquele no qual as suas propriedades podem estar mudando com o tempo até alcançar um processo permanente. Em engenharia é muito habitual usar esses termos devido ao fato de que muitos equipamentos operam continuamente nas mesmas condições de operação, classificados como operação em regime permanente.



Lembre-se: quando uma propriedade termodinâmica de um sistema sofre uma variação, então dizemos que o sistema passou de um estado a outro, dando origem a um processo. Além disso, se o processo é realizado com uma das suas propriedades constantes, seja T, P ou V, ele pode ser um processo isotérmico, isobárico ou isocórico, respectivamente.



Reflita

O gás refrigerante de uma geladeira de casa tem diferentes processos de compressão e expansão até completar um ciclo de processo, em que os estados final e inicial são iguais. Como podemos definir o processo de compressão? Seria um processo de equilíbrio ou não-equilíbrio?

Lei zero da termodinâmica

A propriedade intensiva temperatura é uma forma de medida de calor ou frio. A sensação térmica que o nosso corpo experimenta pode estabelecer padrões de temperatura desde frio a calor; o nosso tato consegue ordenar objetos desde o mais quente até o mais frio. Embora a temperatura nos dê a ideia de frio ou calor, a sua definição é complexa, porém sabemos que quando a temperatura de uma matéria varia, as outras propriedades também variam. Por muitos anos, o termômetro de bulbo de mercúrio foi usado para medir a temperatura, nele o mercúrio sofre uma expansão com o aumento da temperatura.

Se você colocar um cubo de gelo em um copo, ele irá derreter após um determinado tempo. Se você colocar água quente em um copo, a água irá esfriar gradualmente. Você pode verificar que quando um corpo é colocado em contato com outro, a uma temperatura diferente, o corpo quente transferirá energia para o corpo frio até que ambos os corpos atinjam a mesma temperatura.

Quando a variação de temperatura entre os corpos para de oscilar, diz-se que os corpos atingiram o *equilibrio térmico*.

Desse modo, a lei zero da termodinâmica afirma que, quando dois corpos estão em equilíbrio térmico com um terceiro corpo, eles estão em equilíbrio entre si e as temperaturas são iguais. Esse enunciado é admitido para a medição da temperatura, assim, se quisermos saber se dois corpos estão na mesma temperatura não é necessário colocá-los em contato um com outro, basta saber se eles estão individualmente em equilíbrio térmico com um terceiro corpo; esse terceiro corpo pode ser um termômetro (MORAN et al., 2013; ÇENGEL e BOLES, 2013).

As escalas de temperatura foram definidas para expressar uma medição de temperatura. Todas elas estão fundamentadas no ponto de ebulição e congelamento da água. As escalas de temperatura usadas nos sistemas internacional (SI) e inglês são a escala Celsius e a escala Fahrenheit, respectivamente. Na escala Celsius, os valores de 0 °C e 100 °C foram atribuídos aos pontos de congelamento e de ebulição da água. Para esses valores na escala Fahrenheit foram atribuídos os valores de -32°F e 212°F. Além dessas duas escalas, há também a escala Kelvin, K (não °K) e a escala Rankine, R. As relações entre essas escalas são determinadas pelas seguintes equações.

$$T(K) = T(^{\circ}C)$$
 273,15

$$T(R) = T({}^{\circ}F) + 459,67$$

A relação de escalas entre o sistema SI e o sistema inglês são:

$$T(R) = 1,8T(K)$$

$$T({}^{\circ}F) = 1,8T({}^{\circ}C) + 32$$

Exemplo: Um sistema está a 10°C. Qual será a temperatura em K, R e °F?

A solução está usando as equações anteriormente descritas, assim:

$$T K = 10 + 273,15 K$$

$$T(R) = 1,8(283,15) = 509,67 R$$

$$T(^{\circ}F) = 1.8(10) + 32 = 50^{\circ}F$$

Pesquise mais

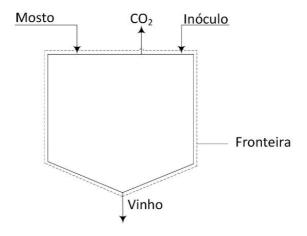
Existem algumas relações conhecidas entre as propriedades. Por exemplo, a variação da pressão influencia a temperatura de ebulição dos líquidos. Para entender mais dessa relação, veja o vídeo disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=3srLbW1IDE4. Acesso em: 12 abr. 2017.

Sem medo de errar

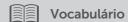
Você foi contratado para trabalhar como analista numa usina de álcool que produz etanol a partir do caldo de cana-de-açúcar. Nessa função, você foi designado para solucionar um problema após o processo de fermentação, a variação da concentração de etanol que deveria estar em 10%.

Para começar a resolvê-lo, você deve conhecer o processo de fermentação. A Figura 1.5 mostra as linhas de entrada e de saída de um fermentador, porém, devemos indicar que tanto o mosto quanto o inóculo são adicionados no começo ao fermentador. No processo de fermentação, o CO2 é um subproduto e ele deverá ser eliminado ao longo do processo. Uma vez terminada a fermentação, o vinho, contendo o etanol, deixa o fermentador e é levado à coluna de destilação para a obtenção de etanol hidratado. As linhas tracejadas indicam a fronteira do sistema.

Figura 1.5 | Fermentação do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: elaborada pelo autor.



Mosto: é uma mistura açucarada do caldo de cana destinada à fermentação, que, no caso da produção de etanol, pode ser caldo de cana com xarope (caldo concentrado) ou caldo de cana com melaço, que é um subproduto da fabricação de açúcar.

Inóculo: também chamado de pé de cuba ou pé de fermentador, em biotecnologia, é a denominação dada à suspensão de microrganismos de concentração adequada, a ser usada na fermentação do mosto.

Agora, você precisa definir primeiramente se o sistema é aberto ou fechado. No processo de fermentação, o dióxido de carbono é retirado constantemente do interior do fermentador para o exterior, atravessando a fronteira havendo transferência de matéria, o que indica que o sistema é um volume de controle. Além do mais, você observa a formação de bolhas, que indicam essa liberação de CO2. O etanol vai sendo produzido, ficando contido no vinho. Essa reação é bastante exotérmica, na qual o calor é liberado, e sabemos que as propriedades do melaço sofrem variação desde o estado inicial até o final, então podemos identificar que a fermentação sofre uma mudança de estado.

Essa mudança de estado indica que as propriedades termodinâmicas sofrem variação, como é o caso da temperatura devido à reação ser exotérmica e, consequentemente, o processo não acontece no equilíbrio. Uma das propriedades que deve ser medida numa fermentação é a temperatura, pois, ao longo do processo, ela aumenta e depois diminui, indicando se o substrato foi ou não totalmente consumido.

Para fins de estudo, um ser vivo pode ser considerado um volume de controle, pois a sua sobrevivência depende de vários fatores, em que um deles é a alimentação. Da mesma maneira, as células de levedura também dependem de um substrato como fonte alimentar para que se reproduzam. Consequentemente, você definiu que seu fermentador é o seu volume de controle e, além do mais, você sabe que a reação é exotérmica, pois libera calor, que é uma consequência da fermentação. A solução do seu problema pode ser estudada a partir do seu volume de controle. Se na usina de álcool, onde você trabalha. alguns lotes de vinho apresentam concentrações diferentes de etanol, isso o faz presumir que, de alguma maneira, o dióxido de carbono saindo do fermentador deve ter diminuído e, consequentemente, o calor total liberado na reação deve ter sido menor. O seu problema está na fermentação, na qual a levedura que devia estar realizando o trabalho da conversão de açúcar a etanol não está trabalhando como o esperado, e isso pode ser notado na variação da temperatura. Pode ser que tenha acontecido uma contaminação do mosto. Então, você deverá recomendar maior cuidado no preparo do mosto antes de ir para a fermentação.

Avançando na prática

Concentrando solução de hidróxido de sódio

Descrição da situação-problema

Você, como analista, tem que solucionar um problema em um setor de uma planta de produção de hidróxido de sódio (NaOH), que utiliza o processo de eletrólise. Esse processo consiste numa célula de diafragma separado por dois compartimentos, o cátodo e o ânodo. Nesse método, o hidróxido de sódio é produzido em solução aquosa, com concentração de 10 a 12% massa/massa no compartimento catódico. Para concentrar o produto desejado, são usados evaporadores com a finalidade de eliminar a água e atingir uma concentração de 50% massa/massa de álcali. Se o evaporador não está conseguindo atingir os 50% massa/massa de hidróxido de sódio desejados, o seu gestor quer saber o que pode estar acontecendo com ele. Já foi determinado que nenhuma falha mecânica estava ocorrendo durante o trabalho.

Resolução da situação-problema

Primeiramente, você deve observar que o sistema de trabalho é aberto, que existe entrada da solução aquosa diluída de hidróxido de 10 a 12% e duas correntes de saída, uma de hidróxido de sódio a 50% e outra corrente de água evaporada. Considere que o evaporador será o seu volume de controle, sendo que o problema está correndo nesse ponto. Você deve pensar que existe mais uma propriedade que sofre variação, que poderia ser a temperatura ou a pressão do evaporador que está fazendo com que seu funcionamento não seja de acordo com o esperado.

Para verificar se o problema está na variação de pressão, você tem que fazer a verificação nos registros e nos seus indicadores. Você observa que não há variação na pressão, confirmando que esse não é o problema. Então, resta pensar que a temperatura do evaporador está com problemas. Se for isso que estiver ocorrendo, temos uma indicação de que o calor fornecido ao evaporador pode não ser suficiente para realizar o processo. Consequentemente, para encontrar seu problema, em primeiro lugar você deve verificar se os registros e indicadores de temperatura estão corretos. Nesse

momento, você verifica que o sensor de temperatura está com problemas. Então, você troca o sensor de temperatura e verifica que os controladores de pressão e temperatura estão funcionando corretamente. Você realiza um teste no evaporador e verifica que a concentração de 50% de hidróxido de sódio foi atingida, e então consegue resolver o problema.

Faça valer a pena

1. Um compressor a ar é um equipamento que tem como princípio um dispositivo cilindro-pistão e serve para aumentar a pressão do ar devido à diminuição do seu volume. Assim, dentro de um compressor existirão movimentos mecânicos que serão responsáveis pela compressão do ar.

A alternativa que classifica corretamente o sistema envolvido e a classificação como processo ou ciclo nesse tipo de compressor é:

- a) Sistema fechado executando um processo.
- b) Sistema aberto executando um ciclo.
- c) Sistema fechado executando um ciclo.
- d) Sistema aberto executando um processo.
- e) Sistema aberto executando processo e ciclo.
- **2.** Um cilindro-pistão é um dispositivo fechado de um lado e aberto do outro. Do lado aberto é provido de um êmbolo. Quando aplicada uma força sobre o êmbolo, o cilindro executará movimento de compressão do ar, conseguindo a sua compressão. O princípio do cilindro-pistão é usado em diferentes aplicações, como em cilindros pneumáticos.

Um gás contido num cilindro-pistão é comprimido de um volume inicial até um volume final. Após determinado tempo, o gás comprimido é descomprimido até voltar a seu estado inicial. Assim, é correto afirmar que:

- a) O gás passou por um processo.
- b) O gás executou um percurso.
- c) O gás executou um ciclo.
- d) O gás passou por uma trajetória.
- e) O gás sofreu processo inverso.

3. Um aquecedor é um equipamento que serve para aquecer um fluido, o qual transmitirá o calor para um sistema. Os aquecedores são muito usados para aquecer ambientes fechados e, em países onde o frio é intenso, o uso deles é necessário.

Imaginemos um aquecedor que usa óleo como fluido. Precisamos aquecer uma sala de leitura a 28 °C e o aquecedor é ligado, fazendo com que o óleo seja aquecido a uma temperatura de 20 °C a 50 °C. O óleo é conduzido por meio de uma tubulação na sala de estudo, a qual será mantida a 28°C. Após aquecimento, o fluído retorna no aquecedor a 33 °C. Após uma hora de trabalho, podemos afirmar que:

- I. As propriedades termodinâmicas do óleo variam durante o aquecimento da sala.
- II. O fluido passa por um ciclo.
- III. O fluido passou por um processo.
- IV. O processo ocorreu em regime permanente.
- a) I e II, apenas.
- b) II e III, apenas.
- c) III e IV, apenas.
- d) I e IV, apenas.
- e) I e II, III apenas.

Seção 1.2

Primeira lei da termodinâmica

Diálogo aberto

Entre as atividades que um analista realiza, muitas vezes ele avalia as energias dos fluidos de um processo, calcula o calor necessário para aquecer uma linha de produção ou até mesmo usa uma fonte de calor para aquecimento, como um vapor de água a uma pressão e temperatura determinada. Em sua profissão, você vai precisar de alguns conceitos e relações matemáticas que lhe permitam avaliar um processo em termos de calor. Nesta seção, vai ser apresentada a você a importância da primeira lei da termodinâmica e sua relação com as formas de energia. A partir da definição da energia interna, de calor e trabalho, você poderá ser capaz de determinar o calor necessário para levar um sistema de um estado inicial a um estado final e até mesmo determinar o trabalho que o sistema realiza nessa mudança de estado. Em alguns processos de engenharia tratados como volume de controle, encontra-se uma combinação das propriedades de energia interna, pressão e volume, que é definida como entalpia, sendo considerada uma nova propriedade. A grandeza da entalpia de um sistema permite avaliar outras propriedades, como calor e trabalho, a partir das condições de como acontece o processo.

Vamos lembrar de que você, recém-formado, começou a trabalhar numa usina de álcool. A usina tem como produto principal a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar. Após terminar a fermentação, o vinho contendo etanol vai para a etapa de destilação, na qual são separados os componentes mais voláteis, como o etanol, dos componentes menos voláteis. Existem dois tipos de destilação, a contínua e em batelada. Normalmente, as usinas de álcool operam com destilação contínua. Na destilação contínua, a entrada do vinho e a saída dos produtos fluem continuamente durante o tempo total do processo, enquanto na destilação em batelada, a alimentação é carregada no início do processo e os produtos são retirados depois de um determinado tempo. Devido a um aumento da demanda de mercado, foi necessário um aumento da produção. Para atender a essa nova demanda, uma coluna de destilação nova foi adquirida

pela fábrica. O seu gestor definiu que incialmente a nova coluna precisava ser testada, devido a maior simplicidade do processo em batelada, o teste inicial foi realizado nessas condições e utilizando água como único componente. Com isso, o esperado era verificar o funcionamento da coluna. Foi decidido usar como alimentação de água a 100°C, no estado de líquido saturado. O líquido saturado é a transição do estado líquido a vapor. Para acontecer a destilação, você sabe que o líquido tem que ser evaporado, sendo necessário fornecer energia ao sistema. Antes de iniciar o processo é necessário avaliar se a caldeira utilizada nessa parte da planta atende à demanda de calor necessária. Seu gestor solicitou que você calculasse quanto será a energia necessária (fornecida ao sistema) para levar ao estado de vapor 20 kg de água líquida saturada, designando-o, assim, para a solução desse problema.

Não pode faltar

Primeira lei da termodinâmica

Faz muitos anos que a termodinâmica vem estudando o comportamento de diferentes formas de energia conhecidas, tais como o calor, o trabalho e a energia total. Com experiência nesses estudos, surgiu o enunciado da primeira lei da termodinâmica, também conhecida como o princípio da conservação da energia, que trata do estudo das diferentes relações dos tipos de energia e da interação entre elas e diz: "A energia não pode ser criada nem destruída, apenas pode mudar de forma" (CENGEL e BOLES, 2013, p. 70).

Experiências confirmam que formas de energia são transformadas em outras. Por exemplo, imaginemos um objeto que possui uma energia potencial colocado a determinada altura. Se deixarmos o objeto cair no chão, parte da energia potencial será transformada em energia cinética. Isso confirma o princípio de conservação da energia.

Imagine um sistema fechado, no qual ocorre um processo adiabático (sem troca de calor entre o sistema e a vizinhança) de um estado 1 a um estado 2. Então, o trabalho realizado pelo sistema será sempre o mesmo, independentemente das condições do processo. Dessa forma, podem existir muitas maneiras de realizar trabalho em um processo adiabático, por exemplo, o trabalho realizado por compressão e expansão de um gás num cilindro-pistão. Por outro lado, o trabalho depende unicamente dos estados inicial e final do sistema, correspondendo à variação de uma propriedade do sistema, denominada energia total.

Podemos resumir tudo isso da seguinte maneira: imagine que você vai aquecer água em um recipiente, o calor fornecido resultará em um aumento da energia da água igual ao calor que está sendo transferido. Em outras palavras, se foram transferidos 5 kcal de calor para a água, o aumento da energia da água também será de 5 kcal, isso se não consideramos perda de calor para a vizinhança. Agora, imagine a mesma situação, só que o sistema está isolado termicamente, não podendo haver nenhuma transferência de calor para a vizinhança. Então, se usamos uma resistência elétrica para aquecimento, o calor transferido da resistência para a água é igual ao aumento da energia

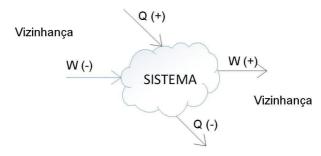
da água. Por outro lado, vemos que o calor fornecido pela resistência elétrica está na forma de trabalho elétrico (ÇENGEL e BOLES, 2013).



Você sabe que o calor para aquecimento de um sistema é igual ao calor fornecido. No entanto, se existem outras formas de energia que contribuem para o aumento da energia do sistema, então, o calor total para aquecimento será igual à soma de todas as energias envolvidas.

A termodinâmica adota uma convenção de sinal para expressar as duas grandezas de calor e trabalho. A Figura 1.6 mostra que o calor, Q, transferido da vizinhança para o sistema é positivo, enquanto o calor cedido do sistema para a vizinhança é negativo. Por outro lado, o trabalho, W, exercido sobre o sistema é negativo e o trabalho realizado pelo sistema é positivo.

Figura 1.6 | Convenção de sinais para o calor e trabalho



Fonte: elaborada pelo autor.

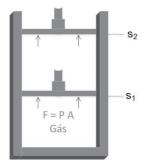
Trabalho (W)

Na concepção mecânica, o trabalho, W, está definido como o produto da força, F, aplicada sobre um sistema pela distância, s.

$$W = F \cdot s$$

Para os ciclos de compressão e expansão de um sistema fechado, tal como um cilindro-pistão mostrado na Figura 1.7, o processo de expansão do gás é devido à força exercida do gás sobre a parte interna do cilindro-pistão

Figura 1.7 | Expansão ou compressão de um gás



Fonte: elaborada pelo autor

Se a pressão, P, está definida como a força, F, por unidade de área, A, pela seguinte equação:

$$P = F / A$$

Então: $F = P \cdot A$

Substituindo na expressão do trabalho, podemos obter a seguinte equação:

$$dW = PAds$$

Considerando que o produto da área, A, pela variação da distância, dS, é igual à variação de volume, dV, então o trabalho realizado pelo gás para o deslocamento do pistão de um ponto \mathbf{s}_1 a um ponto \mathbf{s}_2 será: $W=p\int_V^{V_2}dV$

O trabalho na forma de taxa para um intervalo de tempo está expresso por:

$$\overset{g}{W} = \frac{W}{Dt}$$

Quando temos um gás comprimido dentro de um cilindro-pistão se expandindo a uma pressão constante de 2 bar, de um volume de 0,5 L até um volume de 0,8 L, qual será o trabalho exercido pelo gás?

Para a solução desse exemplo, devemos imaginar que o gás está comprimido num sistema fechado e será expandido de um volume inicial a um volume final. Então, o trabalho será:

$$W = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1).$$

Substituindo e usando conversão de unidades, temos:

$$W = 2 bar(0, 8 - 0, 5) L\left(\frac{m^3}{1000 L}\right) \left(\frac{10^5 N/m^2}{1 bar}\right) \left(\frac{1 kJ}{10^3 N \cdot m}\right) = 0,06 kJ$$

$$W = 0,06 kJ$$

Calor (Q)

Podemos definir o calor como a troca de energia que um corpo quente transmite para outro corpo frio. O calor é transferência de energia cinética, definido como a energia envolvida no movimento dos átomos e moléculas em um corpo. Existem três formas pelas quais o calor pode ser transferido: condução, convecção e radiação. A condução é a transferência de energia de partículas mais energéticas de um sistema para as partículas menos energéticas. A convecção é a transferência de energia de uma superfície sólida que está a uma temperatura (T) para um fluido, podendo ser gás ou líquido, que está em movimento. Na radiação, a transferência de energia acontece por meio da emissão de ondas eletromagnéticas, devido à mudança na distribuição dos elétrons nos subníveis de energia.

Pesquise mais

A formas de transferência de calor são muito importantes. Para ver alguns exemplos, leia a página 41 do capítulo "Energia e a Primeira lei da Termodinâmica". Disponível em: MORAN, Michael J. et al. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. 7. ed. Tradução Gisele Maria ribeiro Vieira, Paulo Pedro Kenedi, Fernando Ribeiro da Silva. Rio de Janeiro: LTC, 2013. p. 27-57.

As unidades de calor também têm a forma das unidades de energia. No sistema internacional (SI), a unidade mais utilizada é o Joule (J), porém pode-se usar a caloria (cal). O calor transferido por unidade de massa (q) de um sistema é expresso pela seguinte equação:

$$q = \frac{Q}{m} \quad (kJ/kg)$$

Muitas vezes, é melhor expressar o calor transferido por unidade de tempo do que simplesmente o calor total em um tempo determinado. Essa variação de calor por unidade de tempo é conhecida como taxa de transferência de calor, $\, \mathcal{Q} \,$. Se num intervalo de tempo, Δt , essa taxa permanece constante enquanto ocorre o processo, a variação de calor, $\, \mathcal{Q} \,$, é expressa por:

$$\overset{\mathsf{g}}{Q} = \frac{Q}{\mathsf{D}t} (\mathsf{J/s}).$$

Energia interna

A energia total de um sistema, **E**, é composta pela soma de todas as formas de energias, macroscópicas e microscópicas. A termodinâmica considera três tipos de variações de energia, sendo as macroscópicas: a variação da energia potencial, ΔEp (referida à posição do sistema); a energia cinética, ΔEc (referida ao movimento do sistema); e a soma de todas formas microscópicas de energia. Por sua vez, as energias microscópicas estão relacionadas à estrutura e ao grau de atividade molecular de um sistema, sendo chamada de energia interna, **U** .

A variação de energia interna (ΔU) pode ocorrer devido a variações da energia sensível associada à energia cinética das moléculas, à energia latente relacionada com a fase do sistema, à energia química relacionada com as ligações atômicas das moléculas, à energia nuclear relacionada às interações existentes no interior do núcleo do átomo.



Se o processo operar em quase-equilíbrio, existirá mudanças na sua energia interna?

Balanço de Energia



Como vimos na aula passada, se o sistema sofre alguma variação é porque suas propriedades sofreram variação e, com isso, o estado será diferente. Considerando que a energia é uma propriedade, se não existe variação de energia num sistema fechado, o estado do sistema não muda durante o processo.

Pelo princípio da conservação da energia, você pode perceber que a variação total da energia para um sistema ser aquecido será igual à diferença entre a energia que entra e a energia que sai. Assim:

$$\Delta E_{\textit{sistema}} = E_{\textit{entra}} - E_{\textit{sai}}$$

Dessa forma, a variação de energia total em um sistema é a soma de todas as formas de energia, expressa por:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E c + \Delta E p$$

Como as energias dependem dos estados final e inicial, a variação de cada energia será:

$$\Delta U = m(u_2 - u_1)$$

$$\Delta Ec = \frac{1}{2} m \left(v_2^2 - v_1^2\right)$$

$$\Delta Ep = mg(z_2 - z_1)$$

em que: \mathbf{m} é a massa, \mathbf{u} a energia interna especifica, \mathbf{v} a velocidade, \mathbf{g} a gravidade e \mathbf{z} a altura ou movimento vertical.

Para os processos que operam em sistemas estacionários, nos quais não existe variação na velocidade ou altura, as variações da energia cinética e potencial são iguais a zero, então:

$$\Delta E = \Delta U$$

A variação de energia na forma de taxa pode ser expressa por:

$$\Delta \vec{E} = \vec{E}_{entra} - \vec{E}_{sai} = \frac{dE}{dt}$$

Para um sistema fechado, tal como um cilindro-pistão com um gás em expansão, a variação da energia total do sistema, ΔE , será igual à diferença entre o calor fornecido (\mathbf{Q}), ao gás para expansão e o trabalho (\mathbf{W}) exercido pelo gás sobre o pistão.

Assim, a diferença **Q-W** entre dois estados, inicial e final, deverá ser sempre a mesma, independentemente da trajetória percorrida. Como visto anteriormente, já que $\Delta E = \Delta U$, pode-se dizer que a energia interna é dada pela seguinte equação:

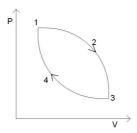
$$\Delta U = Q - W = U_f - U_i$$

Essa equação define que a mudança de energia para um sistema fechado executando um processo será igual à variação da energia interna.



Considere o ciclo do processo da Figura 1.8. O sistema que está no estado 1 sofre uma descompressão, passando ao estado 3 pela trajetória 123. Se a vizinhança fornece um calor de 3 kJ e o sistema realiza um trabalho de 1,2 kJ, determine a quantidade de calor na trajetória 341, se o trabalho sobre o sistema é 2 kJ.

Figura 1.8 | Diagrama de ciclo de um processo



Fonte: elaborada pelo autor.

Solução: As energias potencial e cinética podem ser desprezíveis. Portanto, a variação da energia interna será:

$$\Delta U_{123} = Q_{123} - W_{123} = 3 - 1, 2 = 1,8 \, kJ$$

Como o processo inicia no estado 1 passando ao estado 3 e novamente retornando ao estado 1, a variação da energia para o ciclo é zero. Isso indica que a variação da energia interna na trajetória 123 será igual à variação da energia interna na trajetória 341, porém com sinal oposto:

$$\Delta U_{123} = -\Delta U_{341} = -1.8 \, kJ$$

Como o sistema realiza trabalho de compressão na trajetória 341, então o trabalho, W341, será negativo

$$-1,8 kJ = Q_{341} - (-W_{341}) = Q_{341} + 2 kJ$$
$$Q_{341} = -3,8 kJ$$

O valor negativo indica que o calor é transferido do sistema para a vizinhança.

Entalpia

Existem processos em engenharia que são tratados como volume de controle, em que se encontra uma combinação das propriedades de energia interna, pressão e volume, a qual é definida como entalpia, sendo considerada uma nova propriedade. A grandeza entalpia de um sistema permite avaliar outras propriedades, como calor e trabalho, a partir das condições de como acontece o processo. A entalpia também está envolvida nos balanços de energia de processos com escoamento, em que há variação de temperatura entre a entrada e saída das correntes do processo. Alguns exemplos de processos em que existe a troca de energia são os trocadores de calor, colunas de destilação, evaporadores, bombas, reatores, turbinas etc.

A entalpia pode ser calculada por unidade de massa ou, simplesmente, determinando seu valor em unidades de energia. Então, as expressões podem ser:

$$H = U + PV$$
 (kJ)
 $h = u + Pv$ (kJ/kg).

Em que: as letras minúsculas referem-se às propriedades específicas da termodinâmica expressas por unidade de massa, exemplo, **v**, volume específico, **u**, energia interna específica, **h**, entalpia específica. A entalpia total, **H**, ou a entalpia específica, **h**, é chamada simplesmente de entalpia, uma vez que na resolução de problemas é esclarecido qual deve ser usada.



A entalpia é uma forma de energia que surge com o aparecimento da relação de U + PV para muitos processos. Os valores da entalpia nos permite determinar os calores necessários para um sistema e, para isso, precisamos saber das condições em que o sistema encontra-se.

Quando existe uma mudança no sistema do estado 1 ao estado 2, a variação da entalpia é:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

em que: $\Delta H = H_2 - H_1$



Exemplificando

Você está querendo determinar qual será o calor necessário para vaporizar 2 kg de água a uma temperatura constante de 100 °C e uma pressão de 101,42 kPa. Você conhece que a entalpia de vaporização da água é de 2675,6 kJ/kg e a entalpia do líquido é de 419,17 kJ/kg.

Solução: "Veja que não há variação da temperatura e da pressão da água no processo, são constantes" Se a água passa de um estado 1 a um estado 2, existirá uma variação de energia. Então, aplicando a equação:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$$

Ou na forma diferencial:

$$dH = dU + d(PV) = d(U + PV)$$

se a pressão é constante, então:

$$\Delta H = \Delta U$$

Por outro lado, sabemos que a variação da energia interna é:

$$\Delta U = Q - W$$

Veja que a água está sendo vaporizada, sem realizar trabalho. Portanto, o trabalho é zero. A equação se reduz a:

$$\Delta H = Q = H_{vapor} - H_{líquido}$$
 .

O calor, Q, necessário para vaporizar é a variação da entalpia vezes a massa de água a ser vaporizada. Então, temos:

$$Q = m(H_{vapor} - H_{liquido}) = 2kg(2675, 6 - 419, 17)\frac{kJ}{kg}$$

$$Q = 4512.86 \, kJ$$

Sem medo de errar

Você, como analista, está trabalhando há vários meses numa usina de álcool. Para testar uma nova coluna de destilação, foi proposto um teste em batelada com água. Para avaliar se a caldeira atende ao processo, seu gestor solicitou que você determinasse o calor necessário para aquecer 20 kg de água líquida saturada. Normalmente, as colunas de batelada são usadas a nível de planta piloto, em que o processamento de material é em escala menor e ajuda a resolver problemas que podem ser ou são encontrados na indústria. Você sabe que na destilação em batelada, a alimentação é carregada somente no início da operação e, depois de conseguir a evaporação da alimentação, pode ser iniciada a destilação. Além disso, você sabe que na parte superior da coluna, o vapor passa por um condensador que pode ser total ou parcial. O destilado é controlado por meio de um sistema que permite realizar o refluxo do líquido. O refluxo é um dispositivo que permite controlar o quanto do fluido sai ou retorna para a coluna.

Para resolver seu problema, considere a coluna de destilação em batelada como seu sistema fechado. Para isso, você tem que assumir que não existe saída de matéria ao longo do tempo do aquecimento da água, consequentemente, pode assumir que no topo da coluna não tem condensação e que o sistema de refluxo está aberto, não permitindo a saída do vapor para fora da coluna. A Figura 1.9 mostra uma coluna de destilação em batelada.

Figura 1.9 | Coluna de destilação em batelada



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 1.9 você pode observar que não existe entrada de alimentação na sua coluna, pois a alimentação foi carregada no início da operação, além disso existe só uma saída na parte superior da coluna, por onde é retirado o destilado.

Imagine agora que você carregou no início 20 kg de água líquida saturada a 100 °C e 1 bar. Lembre-se de que você carregou nessa temperatura para facilitar o aquecimento e evaporação da sua alimentação. Agora você precisará aumentar o calor para todo o líquido saturado passar ao estado de vapor. Da equação de balanço de energia você sabe que:

$$\Delta U + \Delta E p + \Delta E c = Q - W$$

Analisando a equação de balanço de energia, se a carga de alimentação foi colocada na coluna no início da operação, então não tem variação de energia cinética devido ao movimento das moléculas nem energia potencial devido à altura de deslocamento do fluido. Consequentemente, esses dois termos podem ser considerados desprezíveis. Além disso, não existe nenhuma energia associada a trabalho sendo realizado sobre o líquido saturado, portanto o termo de trabalho também pode ser desprezível. A equação de energia se reduz a: $\Delta Ec = \Delta Ep = W = 0$

$$\Delta U = O$$

Lembrando que você tem uma massa de 20 kg de líquido saturado, a sua equação pode ser expressa como:

$$Q = m(u_2 - u_1).$$

Em que: m é a massa do líquido, u_2 é a energia interna específica no estado 2, ou seja, no vapor saturado u_1 e a energia interna específica no estado 1, ou seja, no líquido saturado.

A energia interna específica para 100 °C e 1 bar, assumindo-se que a pressão mantém-se constante, para os estados 1 e 2, é dada por u_1 =418,94 kJ/kg e u_2 =2506,5 kJ/kg. Substituindo na equação de calor, tem-se:

$$Q = 20kg(2506, 5 - 418, 94) \frac{kJ}{kg} = 41751, 2kJ$$
$$Q = 41, 7 MJ$$

Portanto, o calor necessário para levar 20 kg de água ao estado de vapor saturado no interior da coluna de destilação será igual a 41,7 MJ.

Após elaborar um relatório para seu gestor, foi verificado que a caldeira atendia as necessidades do processo, sendo realizado o teste e constatando que a nova coluna estava operacional. O próximo teste seria de implementação da destilação em fluxo contínuo, já envolvendo a produção de etanol.

Avançando na prática

Avaliando um compressor de ar na indústria de liquefação do nitrogênio

Descrição da situação-problema

Vamos pensar que você está fazendo um estágio numa planta de obtenção de nitrogênio. A separação do nitrogênio, oxigênio e argônio é feita por meio da destilação do ar atmosférico, na qual a mistura líquida contendo esses componentes é separada pela diferença na temperatura de ebulição de cada componente. A primeira etapa desse processo é a filtração do ar para separar as impurezas contidas nele. Depois, é feita uma primeira compressão e resfriamento, a fim de diminuir a temperatura do ar favorecendo a separação de água líquida. Após várias etapas de compressão e resfriamento é atingido o ar líquido que é levado a uma coluna de destilação e, então, destilado obtendo nitrogênio, oxigênio, argônio e outros gases. Você precisa calcular qual é o calor liberado em cada etapa da compressão, a fim de reutilizar essa energia em outro processo.

Resolução da situação-problema

Você, como estagiário da planta de nitrogênio, precisa avaliar a quantidade de calor que está sendo retirada em cada etapa de compressão do ar. Você sabe que o compressor tem o princípio de funcionamento de um cilindro-pistão, no qual uma determinada energia, na forma de trabalho, é aplicada sobre um pistão a fim de diminuir o volume do ar. Sucessivas etapas de compressão são necessárias para mudar o estado do ar de gasoso para líquido, porém, em cada etapa de compressão, é eliminada uma quantidade de energia na forma de calor. Para você determinar a quantidade de calor retirada em cada etapa de compressão do ar, deverá lembrar do princípio da primeira lei da termodinâmica e como ela está associada

com as formas de energia, como calor e trabalho. Considere que a compressão é realizada num sistema fechado tal como um cilindropistão. Por exemplo, assuma que a etapa de compressão exerce um trabalho de 300 kJ e que a energia interna do gás aumenta em 150 kJ. Se a variação da energia interna é definida como a diferença entre o calor e trabalho,

$$\Delta U = Q - W$$
.

Assim, para determinar o calor retirado, você deve considerar o trabalho sendo realizado sobre o compressor, deve lembrar o sinal adotado para o calor e trabalho, então:

$$Q = \Delta U + W$$

$$Q = 150 + (-300)$$

$$Q = -150 kJ$$

O sinal negativo do trabalho é devido ao fato de o trabalho ser realizado da vizinhança sobre o sistema e o calor com sinal negativo significa que calor foi retirado do sistema. Dessa maneira, o seu problema pode ser resolvido.

Faça valer a pena

1. Na indústria, muitas vezes, a matéria-prima líquida, antes de ir ao processo, requer ser tratada e misturada. Um sistema para realizar isso pode ser um misturador, que é provido de um agitador que tem a função de homogeneizar a mistura. Alguns misturadores trabalham com sistema de aquecimento externo para elevar a temperatura da mistura líquida, antes de ir ao processo.

Considerando um misturador com agitação com uma mistura de três componentes que precisa ser aquecida antes de ir para o processo, se são fornecidos 2,5 kcal de calor para a mistura e são perdidos 0,5 kcal durante aquecimento, o calor transferido para o sistema será:

- a) Igual a 2,5 kcal.
- b) Igual a 3,0 kcal.
- c) Igual ao 2,5 kcal mais o calor transferido pelo agitador.
- d) Igual ao calor transferido unicamente pelo agitador.
- e) Igual a 2,0 kcal.
- **2.** Um trocador de calor tem a finalidade de resfriar um fluido de uma temperatura inicial alta a uma temperatura final baixa. Nesse processo, a transferência de calor é dada pelo contato dos líquidos quente e frio, os quais são separados por uma parede com alta condutividade térmica.

Deseja-se resfriar um tanque contendo um fluido proveniente de um evaporador usando um trocador de calor. Se a variação da energia interna durante o processo é de 450 kJ e o calor retirado é de 120 kJ, determine o trabalho (W) e a energia interna final (\mathbf{U}_2), sabendo que o valor da energia interna inicial é 35% do valor da sua variação.

```
a) W = 0, U_2 = 73.5 \text{ kJ}.
```

b) W = 0;
$$U_2 = 53.7 \text{ kJ}.$$

c) W = 0,
$$U_2 = 37.5 \text{ kJ}.$$

d) W = 37,5;
$$U_2 = 37,5 \text{ kJ}$$
.

e) W = 73,5 kJ;
$$U_2 = 37,5$$
 kJ.

3. Os fluidos gasosos têm como característica sofrer facilmente compressão e expansão, diferentemente dos líquidos. Em um sistema fechado, um gás pode passar por vários processos de variações de pressão de volume até completar um ciclo. Um exemplo são as etapas de expansão e compressão que um fluido refrigerante passa para diminuir a sua temperatura. É o caso do princípio de funcionamento de uma geladeira.

Um gás passa por um processo cíclico, partindo de um estado inicial até voltar ao estado de início. Os processos envolvidos são:

- I. O gás sofre um aumento do seu volume, mantendo a pressão constante.
- II. O gás sofre uma diminuição da pressão, porém o volume se mantém constante.
- III. O gás sofre uma diminuição do volume, mantendo a pressão constante.
- IV. E, finalmente, o gás experimenta uma pequena diminuição do volume, porém a pressão aumenta até voltar no estado inicial.

Nos quatro processos detalhados, em quais estará sendo realizado trabalho?

- a) I e III apenas.
- b) II e IV apenas.
- c) I e IV apenas.
- d) II e III apenas.
- e) I, III e IV apenas

Seção 1.3

Avaliação das propriedades termodinâmicas

Diálogo aberto

As colunas de destilação são usadas frequentemente nas refinarias de petróleo, fabricação de solventes ou destilação de bebidas alcoólicas como as aquardentes. Elas são grandes torres divididas em andares, chamados de pratos e servem para separar componentes de uma mistura. Lembre-se de que você, como analista, está trabalhando numa usina de álcool que produz etanol a partir da canade-açúcar. Na produção de etanol, o vinho é produzido por meio da fermentação e, no final, após a separação da levedura, é alimentado na coluna de destilação. Para isso, a coluna de destilação precisa de energia suficiente para realizar o aquecimento do vinho. Nesse processo, a caldeira é usada como fonte de calor para a geração de vapor de água que, por sua vez, será fonte de energia da coluna de destilação. Como o mercado apresentou um aumento na demanda de etanol, foi requerido um aumento da produção da fábrica e, para que isso ocorra, será necessária uma nova coluna de destilação, de maior capacidade. Na seção anterior, você viu o quanto de calor é necessário para que ocorra a destilação de uma carga de água nessa nova coluna de destilação, num processo em batelada que leva a carga de água do estado de líquido saturado para vapor saturado. Porém, dentro de uma usina de álcool, para a obtenção de etanol hidratado a partir do vinho fermentado, a destilação é realizada de forma contínua. Portanto, para implementar essa coluna em produção você precisa saber alguns dados sobre esse processo. Como parte dessa nova etapa, seu gestor necessita de uma nova avaliação da caldeira e você foi designado para solucionar essa demanda. Agora, você precisa calcular o calor necessário para a nova coluna em destilação contínua. Todos os cálculos deverão estar presentes no relatório a ser entregue ao gestor quando concluir essa tarefa.

Não pode faltar

Processos de mudança de fase de substâncias puras

Neste momento, apresentaremos como uma substância pura pode passar de estado líquido a vapor, sob determinadas condições de temperatura e pressão, passando por um estado em que coexistem as duas fases, líquido e vapor, até a substância passar ao estado vapor unicamente. Uma substância pura pode coexistir em duas fases simultaneamente, como quando a água é aquecida gerando as fases líquida e vapor. A água é um bom exemplo, pois, dependendo das condições, pode estar no estado sólido (gelo, temperatura menor ou igual a 0 °C), líquido (temperatura maior que 0 °C e menor que 100 °C) ou vapor (temperatura maior que 100 °C), a uma pressão de 1 atm, ajudando a compreender o princípio da mudança de fases.

A seguir você verá alguns conceitos importantes para compreender o processo de mudança de fase.

- Líquido comprimido ou líquido sub-resfriado: imagine um cilindro-pistão que contém água no estado líquido a uma determinada pressão. Se ela continuar no estado líquido, isto é, abaixo da temperatura de saturação a uma determinada pressão, ela pode ser chamada de líquido comprimido ou líquido sub-resfriado.
- Líquido saturado: se a água no interior do cilindro-pistão for aquecida, o seu volume específico aumentará e o pistão se moverá ligeiramente devido à expansão da água líquida. Se continuar aumentando a temperatura até a 100 °C (temperatura de ebulição da água no nível do mar), a água ainda é líquida, mas ficará pronta para começar a evaporação, se houver uma adição de calor, fazendo com que a água vaporize, ocorrendo uma mudança de fase. O líquido pronto para passar ao estado vapor é chamado de líquido saturado, ou seja, quando esse líquido está à temperatura e à pressão de saturação.
- Vapor saturado: quando o líquido no cilindro-pistão já está em ebulição mantendo uma pressão constante, a sua temperatura também permanecerá constante até o final de todo o líquido vaporizar. Uma vez que toda água estiver na fase vapor, qualquer perda de calor do sistema fará com que esse vapor perca energia, fazendo com que ele condense. Esse vapor que está pronto para condensar é chamado de vapor saturado.

- Vapor superaquecido: agora, se for fornecido mais calor ao cilindro-pistão contendo somente vapor, a temperatura do vapor e o volume específico aumentarão. Se consideramos uma temperatura de 200 °C e se removermos parte do calor do vapor (mantendo ainda a temperatura superior aos 100 °C para uma pressão igual a 1 atm), não haverá condensação mesmo que haja uma diminuição da temperatura. Esse vapor que não está pronto para passar ao estado líquido, mas está a uma temperatura maior que a temperatura de saturação, é chamado de vapor superaquecido.
- *Temperatura de saturação (T_{sat})*: É a temperatura na qual ocorre mudança de fase de uma substância pura a uma determinada pressão, determinada *Pressão de saturação (P_{sat})*.

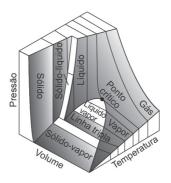
Existem tabelas com valores de propriedades, como volume específico (**v**), energia interna específica (**u**), entalpia específica (**h**) para vapor-líquido saturados, vapor superaquecido e líquido comprimido ou sub-resfriado para água e outras substâncias, com dados de entrada de temperatura ou de pressão (ÇENGEL e BOLES, 2013).

Diagramas de Propriedades para os processos de mudança de fase

Superfície P-v-T

O estado de uma substância, seja sólido, líquido ou vapor, é determinado por pelo menos duas propriedades intensivas escolhidas entre pressão, volume específico ou temperatura. A superfície dos gráficos P-v-T da Figura 1.10 apresenta as regiões de uma substância, tais como sólida, líquida e vapor. Entre essas regiões monofásicas (sólido, líquido e vapor), estão localizadas as regiões bifásicas ou de transição, onde coexistem duas fases em equilíbrio como sólidovapor, líquido-vapor ou sólido-líquido. Nos processos de mudança de fase, duas fases podem coexistir, como é o caso da sublimação, vaporização e condensação.

Figura 1.10 | Superfície P-v -T de uma substância que se contrai ao solidificar



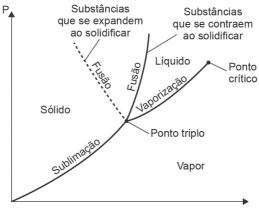
Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 123).

A superfície P-v-T, da Figura 1.10, representa os estados de equilíbrio de uma substância que se contrai ao solidificar. Para um melhor entendimento, essas superfícies podem ser projetadas nos planos P-T, P-v e T-v. A região conformada por uma curva está constituída pelo líquido saturado e vapor saturado, como será visto mais adiante nos diagramas P-v e T-v. Dentro dessa curva coexistem as fases líquido-vapor e o ponto crítico mostrado nela é o lugar onde as linhas de vapor saturado e líquido saturado encontram-se, sendo que os estados são iguais. Assim, para esse ponto crítico, tem-se uma temperatura máxima chamada de temperatura crítica (T_c), na qual as fases líquido e vapor coexistem em equilíbrio, uma pressão chamada de pressão crítica (P_c) e um volume específico denominado volume específico crítico (v_c). Os valores dessas propriedades críticas de diversas substâncias são reportados na literatura (MORAN e SHAPIRO, 2013, p. 709; CENGEL e BOLES, 2013, p. 908).

Diagrama P-T

Quando projetamos um plano *P-T*, a partir da superfície P-**v**-T, obtemos um diagrama conhecido como <u>diagrama de fases</u>, como mostra a Figura 1.11.

Figura 1.11 | Diagrama P-T das substâncias puras



Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 123).).

Na Figura 1.11, as linhas representam as regiões bifásicas, onde em qualquer ponto na linha, a temperatura e pressão determinadas, existirá uma mistura bifásica. As linhas de sublimação separam as fases sólido e vapor. As linhas de fusão separam as fases sólido e líquido e a linha de vaporização separa as fases líquido e vapor. O ponto onde as linhas de sublimação, fusão e vaporização encontram-se é chamado ponto triplo. Nesse ponto, as três fases coexistem em equilíbrio.



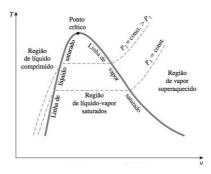
Você coloca água para congelar no freezer da sua geladeira. Após algumas horas, a água ficará congelada. Será que é possível o gelo formado sublimar totalmente? Ou não? Quais condições você precisa mudar para que isso ocorra?

Diagrama T- v

O diagrama T- v pode ser obtido através da superfície P-v-T, projetando as regiões de líquido, vapor e líquido-vapor. Na Figura 1.12 pode ser observado que a linha de líquido saturado e vapor saturado se interceptam em um ponto chamado de ponto crítico. Essa curva é formada para diferentes pressões. No interior da curva formada, existem as fases de líquido-vapor saturados em equilíbrio, chamada de região de mistura líquido-vapor saturada ou região úmida. Você pode pensar em um cilindro-pistão contendo água a 100°C e 2 bar no estado de líquido saturado, à medida que calor for fornecido ao sistema, a água se expandirá ocasionando o ligeiro

deslocamento do pistão e a sua vaporização, porém a temperatura e pressão permanecerão constantes até a água passar ao estado de vapor saturado. Se continuar aquecendo, o vapor passará para a região de vapor superaquecido, aumentando sua temperatura, mas permanecendo a pressão constante.

Figura 1.12 | Diagrama T-v de uma substância pura

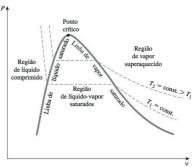


Fonte: Cengel e Boles (2013, p. 120).

Diagrama P-v

O diagrama P-v é parecido com o diagrama T-v e também serve para resolver problemas de engenharia. Na Figura 1.13, pode ser observado que, para qualquer temperatura inferior à temperatura crítica, a pressão permanece constante na região líquido-vapor saturados. No entanto, para as regiões de líquido comprimido e vapor superaquecido, a uma temperatura constante, a pressão diminui, de acordo com o aumento do volume específico. Para as temperaturas acima do ponto crítico, a pressão diminui continuamente, para uma determinada temperatura. No entanto, o volume específico aumenta, não existindo nesse caso a passagem pela região líquido-vapor.

Figura 1.13 | Diagrama P-v de uma substância pura



Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 120).



Imagine que num ponto A, da curva de líquido saturado, você sabe que a temperatura de saturação é de 120 °C e pressão de saturação de 1,985 bar e, nesse ponto, a água começa a ferver. Se for considerado um cilindro-pistão contendo água líquida comprimida a 120 °C e 3 bar, à medida que começa a descompressão, a pressão diminuirá até alcançar a pressão de saturação de 1,985 bar. Nesse instante, a água passará ao estado vapor e a temperatura e pressão ficarão constantes, porém o volume específico aumentará.

Mistura bifásica líquido-vapor

Se observar a Figura 1.13, para uma pressão constante, a região de líquido-vapor saturados está compreendida entre a linha de líquido saturado e a linha de vapor saturado. Para essa região líquido-vapor saturados, a razão entre a massa de vapor, \mathbf{m}_{f} e a massa total, \mathbf{m} da mistura é conhecida como título, \mathbf{x} , dada pela seguinte equação:

$$x = \frac{m_v}{m_l + m_v} = \frac{m_v}{m}$$

Tabelas de propriedades

As propriedades termodinâmicas geralmente são apresentadas em forma de tabelas nos livros didáticos de termodinâmica. Algumas podem ser medidas com facilidade e outras não. Entre as propriedades estão o volume específico (v), energia interna específica (u), entalpia específica (h) e entropia específica (s), para líquido-vapor saturado, vapor superaquecido e líquido comprimido, a uma pressão

ou temperatura determinada. Essas propriedades nos estados de líquido saturado e vapor saturado são representados pelos subíndices **l** e **v** , respectivamente, e representados como $v_l, v_v, u_l, u_v, h_l, h_v, s_l$ e s_v . Exemplo: Para o propano líquido-vapor saturado a 80 °C, tem-se o v_l = 2,683x10⁻³ m³/kg e v_v = 0,01182 m³/kg, a u_l = 327,6 kJ/kg e u_v = 488,2 kJ/kg a h_l = 336,0 kJ/kg e h_v = 525,2 kJ/kg a s_l = 1,122 kJ/(kg·K) e s_v = 1,657 kJ/(kg·K).

Pesquise mais

Para você entender melhor as propriedades da água, líquido-vapor saturados, vapor superaquecido e líquido comprimido, as unidades frequentemente são apresentadas no SI e no sistema inglês, você pode procurar estas tabelas disponíveis em: https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/8554681/00000000/Tabelasdepropriedadestermod inamicas(agua).pdf. Acesso em: 22 maio 2017. Ou em livros didáticos, como as tabelas dos anexos A-4 a A-8. Disponível em: ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. p. 914-922.

Se o volume específico está determinado como a relação do volume (V) pela massa (m), em que o volume (V) é a soma dos volumes do líquido (V_t) e do vapor (V_f), então:

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_l + V_v}{m}$$

Como o volume da fase líquida é composto pelo líquido saturado e o volume da fase vapor pelo vapor saturado, então tem-se:

$$V_l = m_l \cdot v_l$$
$$V_f = m_f \cdot v_f$$

Em que: m_l é a massa do líquido e m_v é a massa do vapor.

Para uma mistura líquido-vapor, o título (x) é igual à razão da massa do vapor sobre a massa total (m), tem-se:

$$x = \frac{m_v}{m} = \frac{m_v}{m_l + m_v}$$

O volume específico para um título será:

$$v = (1-x)v_l + xv_v = v_l + x(v_v - v_l).$$

Da mesma forma, a energia interna específica para uma mistura bifásica líquido-vapor e a entalpia podem ser calculadas conhecendose o título ${\bf x}$:

$$u = (1-x)u_1 + xu_v = u_1 + x(u_v - u_1)$$

$$h = (1-x)h_1 + xh_v = h_1 + x(h_v - h_1)$$

Exemplificando

Determine qual o título de uma mistura líquido-vapor saturados, do refrigerante - 134a a 0 °C e 293,01 kPa, sabendo que a energia interna específica é 213,5 m³/kg. Na Tabela 1.1, estão apresentados alguns dados do refrigerante 134a necessários para a resolução do problema.

Tabela 1.1 | Refrigerante -134a, líquido-vapor saturado

		Volume específico (m³/kg)		Energia (kJ)	interna /kg)
Temp °C	Pressão kPa	Liq sat $ u_l$	Vap sat $ u_{\!\scriptscriptstyle \mathcal{V}}$	Liq sat u_l	Vap sat $u_{_{\scriptscriptstyle V}}$
0	293,01	0,0007723	0,069255	51,630	230,16

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 926).

Solução

Primeiramente, precisamos saber se o valor da energia interna de 213,5 kJ/kg está entre os valores da energia interna do líquido-vapor saturado. Utilizando a Tabela 1.1, vemos que este valor está entre 51,630 kJ/kg e 230,16 kJ/kg.

Então, aplicando a expressão do título para a energia interna:

$$u = u_l + x(u_v - u_l)$$
$$x = \frac{u - u_l}{u_v - u_l}$$

$$x = \frac{213, 5 - 51, 63}{230, 16 - 51, 63} = 0,907$$

O título é de 90,7%.

Balanço de Energia usando as propriedades tabeladas

Para um sistema fechado, o balanço de energia é descrito pela seguinte equação:

$$\Delta U + \Delta E c + \Delta E p = Q - W .$$

Assumindo que a variação da energia cinética, Ec, e a variação da energia potencial, Ep, são desprezíveis, a equação se reduz a:

$$\Delta U = Q - W$$

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

Se consideramos um sistema em seu estado inicial e final para uma única fase, então a equação fica:

$$m(u_2-u_1)=Q-W.$$

Se consideramos que o estado inicial do sistema é vapor de água e seu estado final é uma mistura bifásica líquido-vapor saturados, então, a equação será:

$$\begin{aligned} U_1 &= mu_1 \\ U_2 &= U_I + U_v &= m_I u_I + m_v u_v \end{aligned}$$

Para um sistema aberto, no qual nenhuma das suas propriedades varia com o tempo, isto é, que se encontra em regime permanente, no escoamento de um fluido a vazão mássica (\mathbf{m}) é expressa por unidade de tempo e as taxas de calor (\mathbf{Q}) e trabalho (\mathbf{W}) também são expressas por unidade de tempo. Então, a equação pode ser expressa como:

$$\Delta\,H + \Delta\,Ec + \Delta\,E\ p = Q - W \cdot$$

O ponto em cima de cada termo expressa a taxa.

Para um fluido escoando de um estado inicial para um estado final e considerando que a contribuição das energias cinéticas e potencial é desprezível, a equação anterior será:

$$m(h_2-h_1)=Q\!-\!W\;(\mathrm{J/s}).$$

Portanto, para diferentes processos operando em sistemas abertos, o calor ou trabalho pode ser determinado por essa última equação.



Um tanque fechado não isolado, com um volume de 0,5 m3, contém água na forma de líquido saturado a 80 °C. A água será aquecida até atingir uma temperatura de 100 °C (ver Figura 1.14). Qual será o calor necessário para aquecimento do tanque e qual será a pressão final do sistema? Utilize as tabelas 1.2 e 1.3 para resolver esse problema.

Tabela 1.2 | Água líquido-vapor saturado

		Volume específico (m³/kg)		Energia (kJ)	interna /kg)
Temp °C	Pressão kPa	Liq sat <i>v_i</i>	Vap sat <i>v_v</i>	Liq sat u _i	Vap sat u _v
80	47,416	0,001029	3,4053	334,97	2481,6

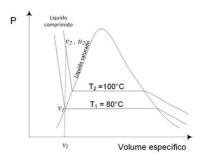
Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 914).

Tabela 1.3 | Água líquido comprimido

30 MPa			
T °C	v (m³ / kg)	u (KJ / KG)	
100	0,001029	410,87	

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 922).

Figura 1.14 | Diagrama P- ${m v}$ para água



Fonte: elaborada pelo autor.

Solução

Como a água está na forma de líquido saturado, precisamos conhecer o volume específico e a energia interna específica do líquido saturado, que são apresentados na Tabela 1.2. Os dados encontrados a 80 °C são: v_t =0,001029 m3/kg, u_t =334,97 kJ/kg.

Como o volume do tanque e a massa dentro dele é constante, então o volume específico permanecerá constante. Portanto:

 $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$, em que: 1 é o estado inicial e 2 o estado final.

Então, se a pressão aumenta até atingir a temperatura de 100 °C, o líquido saturado passará para a região de líquido comprimido. Para o líquido comprimido mantendo constante o volume específico no estado 2, tem-se que ν_2 =0,001029 m³/kg.

A Tabela 1.3 apresenta a energia interna específica e a pressão no estado 2. Assim, com T $_2$ =100 °C, a pressão é de 30 MPa e u_2 =410,87 kJ/kg.

Se:
$$v = \frac{V}{m}$$
 então: $m = \frac{V}{v} = \frac{0.5m^3}{0.001029 \frac{m^3}{kg}} = 485.91 \text{ kg}$

Da equação de balanço de energia

$$\Delta U + \Delta E c + \Delta E p = Q - W$$

Como no sistema não é realizado trabalho e desprezando as energias potencial e cinética, temos então:

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$Q = m(u_2 - u_1) = 485,91 \ kg(410,87 - 334,97)kJ / kg$$

$$Q = 36,88 \ kJ$$

Sem medo de errar

Você está trabalhando como analista numa usina de álcool e, após mudança da coluna sugerida por seu gestor, você está designado para solucionar o problema do aumento da demanda de etanol, que irá requerer o aumento do tamanho da coluna de destilação, substituindo-a por uma de maior capacidade. Assim, você precisará saber quanto calor demandará a nova planta de destilação.

Para começar, você sabe que está com um problema de termodinâmica: seu problema é calcular o calor necessário para fornecer à nova coluna de destilação, a fim de manter a produção contínua, evitando que haja problemas de paradas do processo por causa de falta de energia para a destilação. Um dos problemas numa coluna de destilação é a inundação dos seus pratos, e esse fato pode ocorrer devido a uma variação na pressão da coluna.

Consequentemente, problemas de destilação aparecem, levando a uma possível parada do processo. Você sabe que o vapor de água superaquecido é usado como fonte de calor para fornecer calor à coluna. O vapor superaquecido mostrado nos diagramas de P-v ou T-v está numa região onde somente existe vapor de água superaquecido a uma pressão e temperatura determinadas. Seu uso é necessário para aquecimento de muitos processos, devido ao seu retorno, depois da troca de calor, o vapor poderá continuar como vapor superaquecido. Porém, as suas condições de temperatura e pressão devem ter mudado. Nesse processo, uma importante informação que deve ser levada em conta é a vazão mássica de vapor que deve ser mantida durante o transporte de vapor superaquecido. Como é sabido, o vinho precisa ser aquecido no seu ponto de ebulição para o etanol ser separado do vinho e ser obtido como destilado na coluna. Além disso, você sabe que o vinho é composto por outras substâncias em menor quantidade. No processo atual, você pode saber as condições do vapor superaquecido que troca calor com o vinho para elevar a sua temperatura ao ponto de ebulição. Isso, geralmente, é feito por meio de um trocador de calor, no qual as correntes frias e quentes separadas por uma parede estão em contato direto. Imagine que o vapor superaquecido antes da troca de calor com a coluna está a 400 kPa e 400 °C e, na saída após a troca de calor, o vapor superaquecido sai a 150 °C, mantendo a pressão constante de 400 kPa. Além disso,

você sabe que a vazão mássica de vapor superaquecido é de 2,0 kg/s. Por meio da equação de balanço de energia para um sistema aberto, tem-se:

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E} c + \Delta \dot{E} p = \dot{Q} - \dot{W}$$

Veja que essa equação leva em consideração alguns termos, como energia cinética, potencial e trabalho. Para o seu sistema, o vapor é conduzido através de tubulações, fornecendo calor para sua coluna de destilação. Assumindo que não existe variação na velocidade do fluido na tubulação de vapor superaquecido e não há deslocamento vertical do fluido, então a variação da energia cinética e potencial pode ser igual a zero. Por outro lado, não existe trabalho sendo realizado, então o trabalho também é igual a zero. Portanto, a equação do balanço de energia é reduzida a:

$$\dot{Q} = \Delta \dot{H}$$

$$\dot{Q} = m(h_2 - h_1)$$

Então, o calor que o vapor superaquecido perde, devido à troca de calor com o vinho, é igual a vazão mássica vezes a variação da entalpia na saída e entrada.

A Tabela 1.4 apresenta as entalpias específicas para água superaquecida a 440kPa para 400 °C e 150 °C.

Tabela 1.4 | Água superaquecida a 400 kPa

Temperatura °C	Entalpia específica, h (kJ / kG)
400	3273,9
150	2752,8

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 918).

Sendo que a entalpia de entrada h_1 =3273,9 kJ/kg e a entalpia de saída h_2 =2752,8 kJ/kg, substituindo na equação de balanço de energia, tem-se:

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_2 - h_1)$$

$$\dot{Q} = 1.7 \frac{kg}{s} (2752.8 - 3273.9) \frac{kJ}{kg}$$

$$\dot{Q} = -885.87 \frac{kJ}{s}$$

$$\dot{Q} = -885.87 kW$$

O valor negativo do calor é devido ao fato de que o vapor superaquecido perde calor, o qual é transferido para o vinho. Lembrese de que, no trocador de calor, o fluido quente transfere calor para o fluido frio e que uma parte do calor pode ser perdido com a vizinhança na troca térmica.

Agora você tem uma informação importante da equipe de engenharia: eles informaram que a vazão mássica de vapor superaquecido, \dot{m} , deverá aumentar em 20% com a nova planta de destilação. Então, você tem que considerar 20% a mais da vazão mássica de vapor a ser usada no sistema.

Consequentemente, o calor a ser transferido pelo vapor superaquecido para o vinho será de:

$$\dot{Q} = -885,87 \cdot (1,20)$$

$$\dot{Q} = -1063,0 \ kW$$

Portanto, com esse desenvolvimento de cálculo, você pode determinar o calor necessário para o processo de destilação do etanol. Lembre-se de que esse é apenas um exemplo que ajuda a encontrar a solução de seu problema.

Avançando na prática

Determinação de calor no processo de aquecimento Descrição da situação-problema

Você, como analista, trabalha numa indústria de açúcar obtido a partir da cana. Durante o processo, o caldo de cana é levado a um evaporador para concentrá-lo e, depois, é realizado o cozimento da massa. No processo de evaporação, o vapor de água superaquecido é usado como fonte de energia a fim de concentrar o caldo de cana até formar um xarope. Na indústria existem projetos de integração energética, desse modo, a energia é reaproveitada de um lugar para outro e não precisa ser gerada novamente. A ideia é utilizar o vapor que sai do evaporador, na forma de vapor saturado, na etapa do cozimento. Porém, a corrente de vapor saturado requer um aumento na sua temperatura para fornecer calor suficiente nessa etapa, sendo necessário usar um trocador de calor para fornecer energia e aumentar

sua temperatura. Você foi escolhido para resolver esse problema de reaproveitamento de energia e, para isso, você só precisa informar quanto calor será necessário para aquecer a corrente de vapor saturado, e a partir dessa informação outra equipe fará os cálculos necessários para determinar a vazão mássica de vapor superaquecido necessário no trocador de calor. Considere que a vazão mássica de vapor saturado saindo do evaporador seja de 1,75 kg/s e se encontre a uma temperatura de 120 °C e pressão de saturação de 198,67 kPa e você precise aquecer essa corrente a 150 °C, mantendo a pressão constante. Os dados da entalpia do vapor saturado a 120 °C e vapor superaquecido a 150 °C estão apresentados nas tabelas 1.5 e 1.6, a seguir:energia e aumentar sua temperatura. Você foi escolhido para resolver esse problema de reaproveitamento de energia e, para isso, você só precisa informar quanto calor será necessário para aquecer a corrente de vapor saturado, e a partir dessa informação outra equipe fará os cálculos necessários para determinar a vazão mássica de vapor superaquecido necessário no trocador de calor. Considere que a vazão mássica de vapor saturado saindo do evaporador seja de 1,75 kg/s e se encontre a uma temperatura de 120 °C e pressão de saturação de 198,67 kPa e você precise aquecer essa corrente a 150 °C, mantendo a pressão constante. Os dados da entalpia do vapor saturado a 120 °C e vapor superaquecido a 150 °C estão apresentados "nas Tabelas 1.5 e 1.6", a seguir: energia e aumentar sua temperatura.

Tabela 1.5 Água líquido-vapor saturados

T (°C)	Pressão (kPa)	Entalpia do vapor saturado $h_{entrada} \; (k\!J/k\!g)$
100	198,67	2706,0

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 914).

Tabela 1.6 Água, vapor superaquecido

T (°C)	Pressão (kPa)	Entalpia do vapor saturado $h_{saida} \; (kJ/kg)$
150	100,0 200,0	2776,6 2769,1

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 918).

Resolução da situação-problema

Da equação de balanço de energia para um sistema aberto, temse:

$$\Delta H + \Delta E c + \Delta E p = Q - W$$

Como a velocidade do vapor saturado transportado pela tubulação se mantém constante no processo, a variação de energia cinética pode ser considerada igual a zero. Considerando que a linha de vapor saturado não tem nenhum deslocamento de altura, a energia potencial também pode ser considerada igual a zero. O fluido está em movimento dentro da tubulação e não há nenhuma forma de trabalho que seja aplicada externamente, então o trabalho pode ser desprezível.

Aplicando a equação de balanço de energia, você poderá calcular o calor necessário, conhecendo as entalpias da saída e da entrada. Para obter a entalpia a 150 °C e pressão de 198,67 kPa é preciso realizar uma interpolação para as pressões de 100 kPa e 200 kPa, mostradas na Tabela 1.6, desta forma a entalpia é 2769,2 kJ.

Substituindo na equação de balanço de energia, tem-se:

$$\overset{\circ}{Q} = m(h_{saida} - h_{entrada})$$

$$\overset{\circ}{Q} = 1,75 \frac{kg}{s} (2769, 2 - 2706, 0) \frac{kJ}{kg}$$

$$\overset{\circ}{Q} = 110,6 \frac{kJ}{s}$$

$$\overset{\circ}{Q} = 110,6 kW$$

já que 1 J/s = 1 W.

Dessa forma, o calor necessário para aquecer o vapor saturado para 150 °C será igual a 110,6 kW.

Faça valer a pena

1. As propriedades termodinâmicas são importantes para o projeto de todo tipo de equipamento. Para o cálculo de uma propriedade, como o volume específico, serão necessárias as condições de temperatura e pressão.

Determine o volume específico do vapor saturado a 21,5 °C, sabendo que o volume específico a 21 °C é 54,5140 m 3 /kg e a 22 °C é 51,4470 m 3 /kg.

- a) 52,9701 m³/kg.
- b) 52,9805 m³/kg.
- c) 53, 9810 m³/kg.
- d) 53,9701 m³/kg.
- e) 52,9740 m³/kg.
- **2.** As substâncias puras, quando aquecidas no seu ponto de ebulição, passam do estado líquido ao vapor. Sabe-se que, quando uma substância entrou em ebulição, a sua temperatura permanecerá constante até o líquido ter evaporado totalmente e existirá durante esse processo a formação de duas fases, chamada de líquido-vapor saturados.

Considerando que a 50 °C, o volume específico do líquido-vapor saturados é 5,35 m³/kg (ν). Qual será o título dessa mistura bifásica, sabendo-se que o volume específico do líquido saturado ν_l é 1,0121 x 10-³ m³/kg e do vapor saturado ν_v é 12,032 m³/kg.

- a) Entre 43% e 44,3%.
- b) 44.3%.
- c) Entre 44,7% e 45,4%.
- d) 44.5%.
- e) 45.5%.

3. Sabe-se que o volume específico para uma substância varia em função da temperatura ou pressão. Em processos de troca térmica, nos quais se quer determinar o volume específico da substância na saída ou na entrada, é necessário saber as condições de temperatura na entrada e na saída. A densidade poderá ser calculada a partir do volume específico determinado.

Considerando que o volume específico do vapor saturado da água a uma temperatura constante de 100 °C e uma pressão de saturação de 1,014 bar é 1,672 m³/kg, o que podemos falar sobre a temperatura e o volume específico do vapor saturado da água a 5 bar?

- a) A temperatura será maior e o volume específico do vapor será maior.
- b) A temperatura será maior e o volume específico do vapor será menor.
- c) A temperatura será menor e o volume específico do vapor será maior.
- d) A temperatura será menor e o volume específico do vapor será menor.
- e) A temperatura permanecerá constante e o volume específico do vapor será menor.

Referências

ÇENGEL, Yunus A.; BOLES, Michael A. **Termodinâmica.** Tradução de Paulo Maurício Costa gomes. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. 1018 p.

MORAN, Michael J.; SHAPIRO, Howard N.; BOETTNER, Daisie D.; BAILEY, Margaret B. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia.** Tradução de Gisele Maria Ribeiro Vieira, Paulo Pedro Kenedi, Fernando Ribeiro da Silva. 7. ed.

SMITH, J. A.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**, Tradução de Gisele Maria Ribeiro Vieira, Paulo Pedro Kenedi, Fernando Ribeiro da Silva. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.

Segunda lei da termodinâmica e aplicações

Convite ao estudo

Você viu na unidade anterior, como a primeira lei da termodinâmica e os conceitos fundamentais ajudam a entender melhor os processos de transferência de energia na forma de calor e trabalho, e como os diagramas de vapor e líquido são necessários quando você precisa realizar um balanço de energia em um sistema. Nesta segunda unidade, serão abordados a definição e os enunciados da segunda lei da termodinâmica relativos à transformação das formas de energia de calor em trabalho. Serão abordados o funcionamento de uma máquina térmica e os conceitos de eficiência envolvidos nela para a geração de trabalho. A partir do conceito de máquina térmica, você conhecerá o processo envolvendo um ciclo de potência de Carnot, que envolve ciclos de expansão e compressão de um gás. Os processos em ciclos também são encontrados em sistemas de refrigeração e bomba de calor de Carnot. Assim, esta unidade ajudará você a entender e compreender novas aplicações da termodinâmica, a partir do enunciado da segunda lei.

Você começou a trabalhar dentro de uma usina de geração de energia elétrica a partir da queima do bagaço de cana-deaçúcar. Você sabe que o bagaço de cana é uma biomassa resultante da extração do caldo de cana, destinada à fabricação de açúcar e de etanol. Assim, esse bagaço, após a secagem, é conduzido para as caldeiras, onde é queimado e o calor liberado é usado para a produção de vapor. Esse vapor, por sua vez, passa pelas turbinas e geradores para a produção de energia elétrica. A turbina a vapor é uma máquina térmica, na qual a energia é convertida em trabalho, que é usado para a geração de energia.

Considerando essas informações, existem três pontos a

serem tratados nessa usina de geração de energia elétrica:

Pretende-se estudar o impacto na geração de eletricidade com a diminuição da queima de bagaço em 15%, sendo necessário determinar de quanto é a perda na geração de energia. Parte da energia gerada é usada para o funcionamento da planta de açúcar e álcool, na qual se tem um sistema de refrigeração usado para o resfriamento de correntes de processo. Nele, pretende-se fazer um estudo de fermentação a baixas temperaturas, a fim de controlar a proliferação de microrganismos e bactérias indesejáveis na fermentação, minimizando a formação de subprodutos e maximizando a produção de etanol, o que poderia trazer uma diminuição nos gastos do processo de separação. Neste estudo, seu gestor precisa saber qual será o consumo de energia e a eficiência do refrigerador. A corrente do vinho da fermentação da canade-açúcar, que alimenta a coluna de destilação, precisa ser aquecida até a temperatura de ebulição de etanol, parte desse aquecimento precisa ser feito com outro sistema, tal como uma bomba de calor, a qual funcionará com a energia elétrica produzida na usina. Além da eficiência da bomba de calor, o seu gestor está interessado em saber qual será o calor fornecido para a bomba para consequir aquecer o vinho e qual será a potência necessária para o funcionamento da bomba de calor.

Você já pensou como uma fonte de energia é capaz de gerar energia elétrica por meio de uma máquina térmica? Ou mesmo como diminuir a temperatura em um refrigerador ou como produzir calor por uma bomba de calor? Nesta seção, você encontrará como abordar essas questões.

Bons estudos!

Seção 2.1

Segunda lei da termodinâmica

Diálogo aberto

A indústria, para a fabricação de um produto, envolve uma série de processos, os quais envolvem consumo ou transferência de energia. Assim, o trabalho de uma máquina será possível se é fornecido energia a ela ou um fluido permanecerá quente se transferimos energia a ele. Alguns equipamentos, tais como uma turbina a vapor ou uma bomba, requerem energia para realizarem trabalho. Por exemplo, um determinado número de pás ou hélices ligados a um eixo que constitui uma turbina a vapor é movimentado com a força de um fluido passando sobre as pás, como é o caso de um vapor, e o trabalho realizado pelo eixo da turbina é usado para produzir energia elétrica ou energia mecânica. Para entender melhor, vamos imaginar a seguinte situação-problema:

Você, recém-formado, começou a trabalhar em uma usina que gera energia elétrica a partir da queima do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço é a biomassa que resta após a moagem e a extração do caldo de cana, usado para a fabricação de açúcar e etanol. No processo de geração de energia, esse bagaço é conduzido por meio de esteiras para a secagem e depois utilizado na caldeira, onde é queimado e o calor produzido aproveitado para a produção de vapor. Esse vapor produzido na caldeira passa pelas pás da turbina, ocasionando a movimentação e convertendo o calor em trabalho, o qual é usado nos geradores para a produção de energia elétrica.

Na usina onde você trabalha, está sendo realizado um estudo de impacto na geração da energia produzida caso seja diminuída a queima de bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço, além de ser uma fonte de calor, quando queimado, produz gases como monóxido de carbono e dióxido de carbono, que contribuem para o efeito estufa. Seu gestor propõe uma diminuição de 15-20% da queima de bagaço para minimizar a poluição ambiental e o gasto excessivo de biomassa nas caldeiras. Imagine que o bagaço é queimado para gerar 250 MW de energia para a caldeira. Essa energia, na forma de calor, gerará vapor na caldeira e será usada na turbina para gerar energia elétrica.

Além disso, sabe-se que a turbina tem uma eficiência de 0,75 (75%).

Nesse projeto, seu gestor designa você para saber qual será a perda na geração de energia, isto é, qual será a potência que a turbina estará gerando ao queimar menos bagaço. Esse cálculo é importante, pois a energia elétrica gerada excedentemente à necessidade da usina é vendida, gerando lucro para a empresa, e diminuir sua produção acarreta a diminuição do faturamento. Com os dados que você fornecerá, seu gestor será capaz de avaliar esse impacto e se a diminuição é viável.

Nesta seção, você aprenderá sobre a segunda lei da termodinâmica e seus enunciados, e aprenderá também como uma máquina térmica funciona segundo a aplicação dessa lei. Além disso, você verá o que são processos reversíveis e irreversíveis.

Não pode faltar

Como vimos na primeira lei da termodinâmica, em nenhum momento a direção em que ocorre um processo é considerada, apresentando, assim, uma brecha nesse argumento. Se colocarmos uma xícara de chá quente numa sala fria, ela esfriará depois de um tempo. Isso confirma a primeira lei da termodinâmica. Se pensarmos no processo inverso, e se o chá esquentar nessa mesma sala fria, considerando a transferência de calor do ar da sala? Isso não acontece! Apesar de não contrariar a primeira lei.

Outros fenômenos também podem acontecer só em uma direção, por exemplo, um copo de água sendo derramado na mesa, você nunca viu a água voltar novamente no copo no seu estado inicial. A mistura de água com um corante também não pode ser desfeita; o mesmo acontece com a simples queda de uma pedra do alto no chão, a pedra não volta por si só no seu lugar inicial. Neste momento, estudaremos que os processos têm uma direção a ser seguida, introduzindo, assim, a segunda lei da termodinâmica.

Para que um processo termodinâmico aconteça, a primeira lei da termodinâmica deve ser cumprida. Por exemplo, como vimos, um corpo quente resfriará quando colocado em um ambiente frio, ou seja, o corpo quente perderá energia para o meio. Portanto, esse processo satisfaz a primeira lei da termodinâmica. Agora, imagine um processo inverso, no qual o corpo quente fique ainda mais quente

quando colocado em um ambiente frio. Esse evento é impossível de acontecer, porém, o fato da energia cedida pelo ambiente frio ser igual à energia ganha pelo corpo quente, faz com que a primeira lei da termodinâmica não seja violada. A partir dessa hipótese, você começa a pensar que alguns processos acontecem em uma direção e não na direção contrária. Portanto, a primeira lei não garante que o processo realmente acontecerá. Para contornar essa limitação, surge a segunda lei da termodinâmica, que trata mais sobre o sentido do processo. Então, para que um processo ocorra, ele deve satisfazer tanto a primeira quanto a **segunda lei da termodinâmica**.

Você pode relacionar a segunda lei com diversas situações, como:

- 1) Algumas coisas têm uma ordem para acontecer. O tempo é um exemplo disso. Não conseguimos voltar no tempo!
- 2) Num sistema isolado, as coisas acontecem num único sentido, podendo apresentar mudança lenta ou rápida.
 - 3) Um corpo quente geralmente perde calor para o ambiente.
 - 4) Não há como toda energia ser convertida em trabalho.

A segunda lei não determina apenas o sentido de um processo, mas, diferentemente da primeira lei que se refere à quantidade de energia e às transformações entre diferentes formas de energia, a segunda lei afirma que, além da quantidade, a qualidade da energia é importante. Você deve entender que qualidade de energia se refere aos valores de eficiência térmica, sendo que quanto mais alta a temperatura, maior a qualidade de energia. A segunda lei é também usada para determinar o desempenho teórico de um sistema, tais como máquinas térmicas e refrigeradores.

Para melhor entender a segunda lei da termodinâmica, você precisa definir o que é um reservatório de energia térmica, também chamado de reservatório. Imagine rios, lagos ou até mesmo o ar, eles apresentam grande capacidade de armazenar energia térmica e, dessa forma, podem ser considerados reservatórios de energia térmica. Por definição, os reservatórios de energia térmica são corpos com grande capacidade de energia térmica, isto é, quando uma quantidade de calor é fornecida ou removida, ele não sofre variação na sua temperatura.

Outros sistemas podem ser modelados como reservatórios, a exemplo de uma caldeira. Quando ligada, ela pode fornecer grandes

quantidades de energia na forma de calor, sendo que o controle de sua temperatura e pressão interna faz com que ela possa se manter sempre aquecida sem variar a temperatura. De maneira geral, o prérequisito para que um sistema seja modelado como um reservatório é ter grande quantidade de energia em relação à energia que fornece ou que libera.

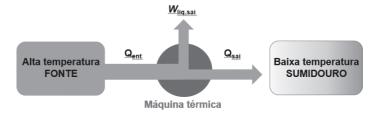
Quando um reservatório fornece energia na forma de calor, é chamado de <u>fonte</u> e, quando um reservatório recebe energia na forma de calor, é chamado sumidouro.



Um reservatório pode não ser grande, porém, a sua capacidade de energia térmica tem de ser muito maior do que a energia que fornece ou recebe.

Como vimos anteriormente, o trabalho pode ser convertido em outras formas de energia, mas o processo contrário fica mais difícil ou quase impossível de acontecer. Por exemplo, em um dia quente você quer esfriar um pouco o ambiente e abre a porta da geladeira, pensando que isso funcionará. No entanto, você esquece que existe aquecimento na parte traseira da geladeira, que gera mais calor, impedindo o ambiente de ficar mais gelado. Nessa situação, deve-se observar que o trabalho pode ser convertido na forma de calor, mas a conversão de calor em trabalho necessita de dispositivos especiais para que isso possa acontecer. Esses dispositivos são as chamadas máquinas térmicas. Veja a Figura 2.1, que ilustra as características de uma máquina térmica.

Figura 2.1 | Calor recebido por uma máquina térmica para ser transformada em trabalho



Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 280).

Na Figura 2.1, você pode observar que uma fonte de calor, a uma temperatura alta, fornece calor suficiente a uma máquina térmica, e parte dele é convertido em trabalho. O excesso de calor fornecido é dissipado para o sumidouro de baixa temperatura. Em uma máquina térmica, a fonte de alta temperatura pode ser a energia de uma caldeira, solar, eólica etc., em que parte desse calor é convertido em trabalho de eixo rotativo e o excesso de calor é transferido para o sumidouro, que pode ser o ar atmosférico.

Como foi visto, as máquinas térmicas precisam de um dispositivo que dará origem ao trabalho. Existem outros tipos de máquina que não operam em ciclo termodinâmico, pois operam em ciclo mecânico, devido ao fato de que os gases de combustão não passam por um ciclo completo, é o caso das máquinas de combustão interna, como o motor de carro ou turbina a gás. Em vez dos gases serem resfriados até a temperatura inicial, são liberados e substituídos por uma mistura de ar e combustível no ciclo.

Uma usina de potência a vapor é o dispositivo que melhor define uma máquina térmica. Nesse tipo de usina, a energia é fornecida ao vapor em forma de calor por meio de uma combustão externa, ou seja, fora da máquina. A Figura 2.2 apresenta uma ilustração desse tipo de usina.

Fonte de energia (tal como uma fornalha)

Qent

Fronteira do sistema

Caldeira

Caldeira

Condensador

Condensador

Sumidouro de energia (tal como a atmosfera)

Figura 2.2 | Ilustração de uma usina de potência a vapor

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 281).

Na Figura 2.2, a energia térmica é fornecida na forma de calor (Q_{ent}) a uma caldeira e o calor liberado é transferido para a geração de vapor. A energia na forma de vapor entra na turbina para o calor ser convertido em trabalho (W_{sai}) . O vapor abandona a turbina liberando calor (Q_{sai}) para a atmosfera, e esse vapor, a uma temperatura menor, é comprimido através do trabalho (W_{ent}) até atingir a pressão da caldeira.



Um sistema recebe energia na forma de calor, e esse calor é convertido na forma de trabalho mecânico ou de eixo, então esse sistema é chamado de máquina térmica, por exemplo: uma turbina a vapor, aerogeradores etc.

Você pode resumir que o trabalho líquido de uma usina de potência é igual à diferença entre o trabalho que sai menos o trabalho que entra.

$$W_{liq} = W_{sai} - W_{ent}$$

Observando a Figura 2.2, o sistema é um ciclo no qual o vapor de água está passando através da tubulação. Se assumimos que não existe vazamento de vapor para fora da fronteira do sistema, então o sistema pode ser considerado fechado. Modelando um sistema fechado, no qual o processo realiza um ciclo, a variação da energia interna é igual a zero. Portanto, da equação de balanço de energia, tem-se:

$$\Delta U = 0 = Q_{ent} - W_{sai}$$

$$Q_{ent} = W_{sai}$$

A partir dessa equação, temos que o trabalho líquido também pode ser expresso por:

$$W_{liq} = Q_{ent} - Q_{sai}$$
 .

Com a definição do trabalho, que é a diferença do calor que entra menos o calor que sai, vemos que a quantidade de energia que entra no sistema é maior que a energia convertida em trabalho. Portanto, a relação entre o trabalho líquido e o calor fornecido ao sistema é conhecida como eficiência térmica (η_t), expressa pela seguinte equação:

$$\eta_{\scriptscriptstyle t} = \frac{W_{\scriptscriptstyle liq}}{Q_{\scriptscriptstyle ent}}$$

Ou, ainda:

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_{sai}}{Q_{ent}}.$$

Lembre-se de que o calor que entra e que sai (Q_{ent} , Q_{sai}), assim como o trabalho líquido (W_{liq}), podem ser expressos na forma de taxa (Q_{ent} , Q_{sai} , W_{liq}).

Exemplificando

Considere que a queima de combustível transfere 45 MW de energia na forma de calor para uma máquina térmica. A energia que não é aproveitada é rejeitada para o ar atmosférico numa taxa de 20 MW. Qual será a taxa do trabalho líquido e qual a eficiência da máquina térmica?

Solução:

Imagine que a máquina térmica está constituída por um sistema de tubulações por onde existe perda de calor. Supondo que as perdas de calor são muito pequenas comparadas ao calor transferido, então elas podem ser consideradas desprezíveis. Portanto, considerando a Figura 2.3, o trabalho líquido será:

Figura 2.3 | Esquema da máquina térmica



Fonte: elaborada pelo autor.

$$W_{liq} = \overset{\circ}{Q}_{ent} - \overset{\circ}{Q}_{sai}$$

$$W_{liq} = 45 MW - 20 MW$$

$$W_{liq} = 25 MW$$

A eficiência térmica é:

$$\eta_t = \frac{\stackrel{\circ}{W}_{liq}}{\stackrel{\circ}{Q}_{ent}} = \frac{25 MW}{45 MW}$$

$$\eta_t = 0.56$$

A eficiência térmica é igual a 0,56, isto é, 56% do calor convertido em trabalho.

Enunciados da segunda lei da termodinâmica

Existem diferentes enunciados da segunda lei da termodinâmica, mas os mais destacados na termodinâmica são o enunciado de Kelvin-Planck e o de Clausius.

Enunciado de Kelvin-Planck

Como foi visto anteriormente, uma parte de energia é transferida na forma de calor para uma máquina térmica que opera num ciclo, enquanto a outra parte de energia é rejeitada para o sumidouro, ou seja, nenhuma máquina é capaz de converter em trabalho todo o calor fornecido. Isso é a base do enunciado de Kelvin-Planck: é impossível, para qualquer sistema que opere em um ciclo termodinâmico e forneça trabalho líquido para sua vizinhança, trocar energia na forma de calor com um único reservatório térmico.

Isso implica que uma máquina térmica, para funcionar, deve trocar calor com a fonte e o sumidouro, e não pode ter uma eficiência de 100%, ou seja, que o trabalho líquido seja igual ao calor fornecido ou de entrada.

O enunciado de Kelvin-Planck não nega a possibilidade de um sistema realizar um trabalho a partir da energia transferida na forma de calor de uma única fonte, mas isso não é possível quando o sistema executa um ciclo termodinâmico

Enunciado de Clausius

O enunciado de Clausius refere-se a refrigeradores e bombas de calor. Esse enunciado expressa que: é impossível um sistema operar de modo que o único resultado seja a transferência de energia na forma de calor, de um corpo frio para um corpo quente. Esse enunciado mostra a impossibilidade de transferir calor de um corpo frio para um corpo quente, mas isso é o que claramente faz um refrigerador. O enunciado de Clausius afirma que um refrigerador não poderia funcionar dessa forma, a não ser que outro equipamento, tal como um compressor, funcione usando outra fonte de energia, tal como um motor elétrico.



Se você coloca gelo numa caixa de isopor para gelar as latas de refrigerante, está transferindo energia do corpo mais frio para o corpo mais quente. Será que essa ação viola a lei de Clausius?

Pesquise mais

Entenda mais sobre a segunda lei da termodinâmica e seus enunciados, realizando uma boa leitura do Capítulo 5, "A segunda lei da Termodinâmica" (p. 118-147), presente na obra a seguir:

SMITH, J. M.; VANNESS H. C.; ABBOTT M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. (Tradução Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa).

Conforme a segunda lei da termodinâmica, uma máquina térmica não pode ter uma eficiência 100%, porém, podemos explicar qual será a máxima eficiência que uma máquina térmica pode ter a partir do conceito de processos reversíveis e irreversíveis.

Um processo é a mudança de um estado inicial a outro final, devido às variações das suas propriedades. Um processo é reversível quando o sistema e a sua vizinhança podem voltar a seus estados iniciais sem que haja nenhum tipo de variação na sua vizinhança. Processos reversíveis são idealizações de processos reais e não acontecem na natureza.

Por outro lado, quando o sistema e sua vizinhança não podem retornar ao seu estado inicial, temos um processo irreversível. Isso acontece porque a vizinhança exerce trabalho sobre o sistema, impedindo sua volta ao seu estado inicial. Na natureza, todos os processos que ocorrem são irreversíveis.

Existem meios/processos pelos quais o sistema apresenta irreversibilidade, alguns deles são:

- Atrito: irreversibilidade referida ao movimento de dois corpos em contato, desenvolvendo atrito na interface deles.
- Transferência de calor: quando um corpo, a alta temperatura, transfere calor a um corpo que está a baixa temperatura.
 - Expansão não resistida: imagine um gás em um recipiente

fechado, separado do vácuo por uma membrana. Se a membrana se romper, o gás é misturado com todo recipiente. Nesse caso, o gás não voltaria ao seu estado inicial.

Se um sistema sofre uma variação de temperatura, de T_1 a T_2 , então sofre uma variação de temperatura finita. Um exemplo da transferência de calor com variação de temperatura finita é o que ocorre com um pequeno cubo de gelo em uma sala guente. Com o passar do tempo, a sala transfere calor para o gelo, causando seu derretimento. Para retornar ao seu estado inicial, teríamos que colocar a água no congelador de uma geladeira, que exige um fornecimento de trabalho para o funcionamento, permitindo que por meio da baixa temperatura da geladeira, a água volte ao seu estado inicial. Por outro lado, o trabalho do motor da geladeira causaria um aumento da energia interna da sala, aumentando a temperatura da sala, devido ao calor transmitido pelo motor. Para a sala voltar a seu estado inicial, teria que se converter o excedente de energia interna da sala, devido ao calor fornecido pelo motor da geladeira, em trabalho, o que, pela segunda lei da termodinâmica, é impossível. Como só a água pode voltar ao seu estado inicial, e não a sua vizinhança, a transferência de calor através de uma diferença de temperatura finita é um processo irreversível

Sem medo de errar

Você, recém-formado, está trabalhando em uma usina que gera energia elétrica a partir da queima do bagaço de cana-de-açúcar. Na usina, pretende-se diminuir a queima de bagaço de açúcar para reduzir a poluição e minimizar danos que causem o efeito estufa. No entanto, essa redução da queima pode ocasionar uma diminuição na produção de energia elétrica. Seu gestor quer diminuir entre 15% e 20% a queima de bagaço e quer que você determine qual o impacto na geração de energia elétrica, isto é, ele quer que você descubra qual será a potência gerada pela turbina.

Antes de iniciar a resolução desse problema, vamos entender o funcionamento de uma usina de geração de energia elétrica. O bagaço de cana é queimado nas caldeiras e o calor gerado é usado para a produção de vapor a alta pressão, o vapor que sai da caldeira ingressa na turbina, movimentando as hélices e produzindo trabalho, que é transferido para o gerador de energia elétrica. O vapor que

abandona a turbina sai com uma temperatura e pressão menores, e o calor é utilizado nas linhas de processo da indústria, logo o vapor condensado é bombeado novamente para a caldeira, onde será convertido em vapor e o ciclo será completado. Esse dispositivo de conversão de calor em trabalho é chamado de máquina térmica.

Agora, vamos imaginar que na caldeira é queimado uma quantidade de bagaço para gerar 250 MW de energia na forma de calor. Essa energia na forma de calor gerará vapor na caldeira e será usada na turbina para gerar energia elétrica. Além disso, sabe-se que a turbina tem uma eficiência de 0,75 (75%) para determinar o trabalho, na forma de potência usamos a equação de eficiência de uma máquina térmica, definida por:

$$\eta_t = \frac{\overset{\circ}{W}_{liq}}{\overset{\circ}{Q}_{ant}}$$

Em que: W_{liq} é a potência da máquina térmica e Q_{ent} é o calor fornecido para a caldeira. Portanto, a potência da máquina térmica será: $\mathring{W}_{liq} = \eta_i \cdot \mathring{Q}_{ent} = (0,75)(250)MW$

$$\stackrel{\circ}{W}_{lia} = 187.5 \, MW$$

A potência atual que a usina gera é de 187,5 MW. Por outro lado, você sabe que parte do calor é convertido em trabalho e a outra vai para o sumidouro. Assim, o calor rejeitado para o sumidouro será:

$$\overset{\circ}{W}_{liq} = \overset{\circ}{Q}_{ent} - \overset{\circ}{Q}_{sai}$$

$$\overset{\circ}{Q}_{sai} = \overset{\circ}{Q}_{ent} - \overset{\circ}{W}_{liq}$$

$$\overset{\circ}{Q}_{sai} = (250 - 187, 5)MW$$

$$\overset{\circ}{Q}_{rai} = 62, 5MW$$

Veja que esse calor é reaproveitado para aquecimento nas linhas de processo, reaproveitando o calor que teria que ser rejeitado para o sumidouro.

Agora, você sabe que o interesse da usina é reduzir em 15% a queima de bagaço de cana, a fim de minimizar a geração de gases que contribuem para o efeito estufa. Portanto, uma redução de 15% implicará uma redução de calor em 15%, então, se o calor fornecido à caldeira era de 250 MW, uma redução de 15 % implica uma redução

de calor de 37,5 MW. Portanto, o calor fornecido para a caldeira passará a ser:

$$Q_{ent} = (250 - 37, 5) MW$$
 $Q_{ent} = 212, 5 MW$

Usando a equação da eficiência térmica e assumindo que a eficiência mantém-se constante, a potência da máquina térmica será:

$$W_{liq} = \eta_t \cdot Q_{ent}$$
 $W_{liq} = (0,75)(212,5)MW$
 $W_{liq} = 159,38 MW$

Você pode concluir que se for considerado que a eficiência da máquina térmica for sempre 75%, então a perda da potência na geração de energia diminuirá em 15%, isto é, de 187,5 MW a 159,38 MW. Ainda pode-se pensar que, no caso de uma diminuição de 20% de queima de bagaço de cana, a potência gerada pela turbina será 20% a menos que da atual situação. Com essa informação e esses valores da quantidade de energia gerada, o seu gestor poderá determinar qual será a diminuição do faturamento da usina, devido à menor produção de energia elétrica a ser vendida.

Avançando na prática

Turbina a vapor

Descrição da situação-problema

Você, iniciou o estágio em uma usina termoelétrica. Seu gestor informa-lhe que existe uma diminuição da eficiência em uma das turbinas a vapor. Essa turbina funciona com vapor a alta pressão, que é fornecido pela caldeira a uma pressão e temperatura específicas, além disso, a turbina é isolada termicamente, de modo que não exista perda de energia no sistema. O vapor, após passar pela turbina, sai a uma pressão e temperatura menores, sendo resfriado e voltando para a caldeira na forma de água líquida. O seu gestor pede para você verificar as causas da diminuição da eficiência que está afetando a produção de energia elétrica. Sabe-

se que a eficiência é de 66% e o calor que está sendo fornecido para a caldeira é de 25 MW. A usina não quer fazer investimentos na compra de outra turbina, então, precisam encontrar uma solução para que a atual turbina volte a funcionar com a eficiência inicial de 70%. Considere que o vapor entra na turbina a 40 bar e 360 °C e sua entalpia é h_1 = 3117,2 kJ/kg e sai da turbina a 10 bar e 200 °C e sua entalpia é h_2 = 2827,9 kJ/kg; além disso, considere que a vazão de vapor mantém-se constante e igual a 3400 kg/min. Agora, a solução desse problema está em suas mãos.

Resolução da situação-problema

Para resolver esse problema, precisamos saber primeiramente qual a potência atual, com a eficiência de 66%, e qual a potência com a eficiência de 70%. Usando a equação da eficiência, tem-se:

$$\overset{\circ}{W} = \eta \cdot \overset{\circ}{Q}_{ent}$$

 $\overset{\circ}{W} = (0,66)(25)MW = 16,5 \; MW$, considerando eficiência de 66%. $\overset{\circ}{W} = (0,70)(25)MW = 17,5 \; MW$, considerando eficiência de 70%.

Pode ser observado que a turbina teve uma diminuição de 1 MW de potência.

Agora, você precisa determinar a partir dos dados de vapor, qual a potência atual que a turbina está realizando. Para isso, você conhece a pressão e a temperatura na entrada e saída da turbina. Usando a equação de energia, vista na unidade anterior, tem-se:

$$\Delta H + \Delta E c + \Delta E p = Q - W$$
.

Você pode considerar que as variações da energia cinética e potencial podem ser desprezíveis, uma vez que uma turbina opera em regime permanente e não existe variação de altura a ser deslocada pelo vapor. Além disso, a turbina é isolada termicamente, então, o termo de calor (\mathcal{Q}) é também desprezível. Logo, a equação é reduzida a:

$$\stackrel{\circ}{m}(h_2-h_1)=-\stackrel{\circ}{W}.$$

Substituindo a vazão de vapor e as entalpias na entrada e saída, tem-se:

$$-W = m(h_2 - h_1) = 3400 \frac{kg}{\min} (2827, 9 - 3117, 2) \frac{kJ}{kg} \left| \frac{1\min}{60 \, s} \right| = -16393 \frac{kJ}{s}$$

$$W = 16,4 \, MW$$

Você pode verificar que realmente a potência da turbina é de 16,4 MW, o que significa que a eficiência está em 66%. Veja que, se você aumentar a vazão de vapor a 3650 kg/s, a potência será de:

$$-W = m(h_2 - h_1) = 3630 \frac{kg}{\min} (2827, 9 - 3117, 2) \frac{kJ}{kg} \left| \frac{1\min}{60 \text{ s}} \right| = -17502, 6 \frac{kJ}{s}$$

$$W = 17.5 \text{ MW}$$

Portanto, para a turbina voltar a funcionar com uma eficiência de 70%, basta aumentar a vazão de vapor.

Faça valer a pena

- 1. As máquinas térmicas são sistemas destinados a gerar energia térmica, a qual deverá ser convertida em trabalho mecânico. Isso é possível devido ao fato de que uma fonte de calor fornece energia a uma substância de baixa temperatura, passando a um estado de maior temperatura. Uma aplicação prática de uma máquina térmica é na produção de energia elétrica. Uma máquina térmica opera com uma eficiência de 25%. É preciso conhecer qual o trabalho realizado pela máquina para melhorar as
- condições de operação. Se o calor fornecido pela fonte for de 35 MW, qual o trabalho mecânico realizado pela máquina térmica?
- a) 9,75 MW.
- b) 8.75 MW.
- c) 10,75 MW.
- d) 7.75 MW.
- e) 8.57 MW.
- **2.** Existem vários enunciados da segunda lei da termodinâmica. No entanto, o enunciado de Kelvin-Planck, relacionado com o calor e o trabalho, formula que: "é impossível para qualquer sistema que opere em um ciclo termodinâmico e forneça trabalho líquido para sua vizinhança trocar energia na forma de calor com um único reservatório térmico". Uma sala está com o aquecedor ligado para aumentar a sua temperatura. Existe um trabalho sendo realizado pelo aquecedor para gerar energia e aumentar a temperatura da sala. Avalie as seguintes asserções:

I. É difícilconverter o calor da sala em trabalho.

PORQUE

- II. É mais fácil converter trabalho em calor.
- III. A energia interna da sala é mínima.

A respeito das asserções, assinale a resposta correta:

- a) As asserções I e II são falsas.
- b) A asserção I é falsa e a III é verdadeira.
- c) As asserções I e II são verdadeiras.
- d) A asserção I é verdadeira e a III é falsa.
- e) As asserções I e III são falsas.
- **3.** Numa usina termoelétrica, a água é vaporizada numa caldeira e o vapor gerado a alta pressão é levado até as pás de uma turbina. A energia fornecida à turbina é convertida em trabalho que será fornecido ao gerador elétrico. A quantidade de energia elétrica gerada dependerá do trabalho realizado pelas turbinas.

Uma máquina térmica é usada para produzir trabalho na turbina para gerar energia elétrica, com a razão do calor de saída e o calor de entrada de 0,6. Considerando que o calor de entrada é de 20 MW e é preciso aumentar a capacidade da planta em 2,5 vezes, sem alterar a eficiência, a alternativa que contém a eficiência da máquina térmica e o trabalho realizado pela turbina é:

- a) 60% e 8 MW.
- b) 40% e 20 MW.
- c) 40% e 13 MW.
- d) 60% e 32 MW.
- e) 40% e 30 MW.

Seção 2.2

Aplicação da segunda lei da termodinâmica

Diálogo aberto

Você está trabalhando em uma usina de álcool e foi alocado para trabalhar na usina de geração de energia elétrica a partir da queima de bagaço de cana-de-açúcar e a planta está instalada dentro da fábrica de açúcar e etanol. No Brasil, é gerada uma grande quantidade de matéria orgânica renovável na forma de bagaço de cana-de-açúcar, produto da fabricação de acúcar e etanol, essa matéria orgânica é destinada para a queima, podendo gerar energia elétrica. Parte da energia elétrica gerada é utilizada na planta em geral, para o funcionamento de equipamentos e iluminação da planta e a outra parte é vendida para as empresas de fornecimento de energia. Imagine agora que, dentro da planta de produção de etanol, foi instalado um sistema de refrigeração para o resfriamento de correntes de processos de fermentação. A fermentação é um processo exotérmico que acaba produzindo outros componentes não desejáveis e que o controle e a diminuição da temperatura na fermentação poderiam trazer melhoras na produção de etanol.

Nessa planta, está em andamento um estudo do efeito da temperatura no processo de fermentação do caldo de cana. O foco do estudo é diminuir a temperatura para avaliar seu efeito na proliferação de microrganismos e bactérias indesejáveis, assim como a diminuição de álcoois superiores e compostos voláteis formados na fermentação. A equipe da qual você faz parte, está destinado a realizar tal estudo. Vamos lembrar que você ficou responsável pelo sistema de refrigeração que deverá ser usado para retirar o calor gerado na fermentação, você terá o desafio de projetar o refrigerador para essa finalidade, determinando qual será o calor retirado do fermentador para manter a temperatura de fermentação em 15 °C e qual deverá ser o coeficiente de desempenho do refrigerador. Obter esses valores de desempenho servirá para comparar o refrigerador com outros métodos de remoção de calor, definindo qual o mais viável economicamente. É importante considerar que qualquer cálculo errado pode levar a um dimensionamento incorreto do equipamento.

Considere, também, que, em nosso processo, o trabalho líquido realizado pelo refrigerador deverá ser de 500 kJ e o calor dissipado para o reservatório quente, de 2500 kJ.

Nesta seção, você verá a aplicação da segunda lei em ciclos termodinâmicos e em refrigeração e bomba de calor. Além disso, serão desenvolvidas as equações para o cálculo do coeficiente de desempenho do refrigerador e bomba de calor.

Não pode faltar

Aplicação da segunda lei da termodinâmica em ciclos termodinâmicos

O enunciado de Kelvin-Planck nos diz que é impossível um sistema produzir uma quantidade de trabalho a partir do calor fornecido de um único reservatório, quando está operando em um ciclo termodinâmico. Para demonstrar esse enunciado, imaginaremos um sistema completando um ciclo termodinâmico e trocando energia com um único reservatório. Assim, a primeira e a segunda lei estabelecem restrições. A primeira lei estabelece que, se um processo executa um ciclo, a variação da energia interna do sistema é igual a zero. Então, da equação de balanço de energia, tem-se:

$$Q_{ciclo} = W_{ciclo}$$
.

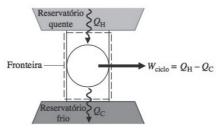
Isso mostra que o trabalho para um ciclo realizado pelo sistema é igual ao calor recebido. De acordo com o sinal obtido para o trabalho na equação de energia, você pode saber se o trabalho é realizado pelo sistema (+) ou sobre o sistema (-).

A restrição da segunda lei estabelece que, se um sistema executa um ciclo trocando calor com um único reservatório, ele não pode realizar trabalho para a sua vizinhança e o trabalho não pode ser positivo (+W). O enunciado de Kelvin-Plank considera que possa existir uma transferência de energia para o sistema na forma de trabalho durante o ciclo ou que o trabalho seja zero. Dessa forma, para um reservatório único, o trabalho para um ciclo resume-se a:

$$W_{ciclo}$$
 " 0.

Até agora vimos a aplicação da segunda lei para sistemas operando em ciclo termodinâmico, interagindo com apenas um reservatório, porém, sem a realização de trabalho. A segunda lei estabelece que, para realizar trabalho, um sistema que realiza um ciclo interage com dois reservatórios térmicos, um quente e outro frio (Figura 2.4). Do ponto de vista da termodinâmica, esse sistema pode ser utilizado na prática.

Figura 2.4 | Sistema executando um ciclo trocando energia com dois reservatórios



Fonte: Moran et al. (2013, p. 194).

A Figura 2.4 mostra a energia que é transferida do reservatório quente (Q_H) para o sistema, delimitado pela linha tracejada. Com o calor fornecido, uma parte dessa energia é convertida em trabalho no ciclo e a outra parte é a energia transferida para o reservatório frio (Q_C). Essa forma de transferência de energia cumpre o enunciado de Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica, no qual um sistema operando um ciclo não pode converter toda a energia cedida ao sistema em trabalho, sendo parte dela cedida para o reservatório frio.

Um ciclo termodinâmico somente é possível quando existe a troca de energia entre dois reservatórios, isto é, o calor é fornecido de uma fonte quente a uma temperatura alta para o ciclo, realizando trabalho, e o excesso de energia é transferido para o reservatório frio a uma temperatura baixa.

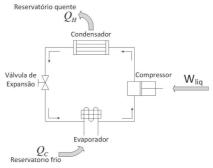
Assimile

O trabalho para o ciclo é igual ao calor fornecido do reservatório quente (Q_H) ao sistema, menos o calor excedente retirado para o reservatório frio (Q_C). Não é possível afirmar que a eficiência térmica seja 100%, isto é, que todo o calor fornecido pelo reservatório quente (Q_H) possa ser convertido em trabalho sem fornecer calor (Q_C) para o reservatório frio, pois isso violaria o enunciado de Kelvin-Planck, e um processo desse tipo não pode existir. Assim, um sistema percorrerá um ciclo sempre que existir a interação com dois

reservatórios, um quente e um frio.

O enunciado de Clausius trata da transferência de calor que deve ocorrer do corpo mais quente para o corpo mais frio. A forma inversa dessa transferência não é possível de ser realizada naturalmente, mas pode se tornar possível caso seja usado um dispositivo que faça o contrário, tal como um refrigerador. A refrigeração é um processo que opera em um ciclo termodinâmico, assim como as máquinas térmicas. O ciclo de refrigeração consiste em quatro etapas, que são: a compressão, a condensação, a expansão e a evaporação, como ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 | Ciclo para um sistema de refrigeração



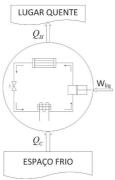
Fonte: elaborada pelo autor.

Nesse ciclo é utilizado um fluido de refrigeração. Ele está na forma de vapor procedente da saída do evaporador e entra no compressor, onde é comprimido, aumentando a sua temperatura e pressão. O refrigerante aquecido sai do compressor e, então, seque para o condensador, onde é resfriado, diminuindo a sua temperatura e formando líquido condensado. Após esse processo, o fluido pressurizado é conduzido a uma válvula de expansão, que tem a finalidade de expandir o refrigerante, diminuindo a sua pressão e, simultaneamente, a sua temperatura. Uma vez atingida uma temperatura baixa, o refrigerante entra no evaporador, no qual haverá a transferência de calor com o meio quente a ser resfriado. Nesse processo de troca térmica, o refrigerante é aquecido e evaporado, enquanto o meio é resfriado. Na sequência, o refrigerante evaporado sai do evaporador, seguindo para o compressor e completa o ciclo da refrigeração. Para um sistema de refrigeração, tal como o apresentado na Figura 2.5, o evaporador é o lugar de onde é retirado o calor do meio a ser resfriado e o condensador

extrai o calor do refrigerante que é dissipado para a parte externa do sistema de refrigeração. Como exemplos de refrigerantes, temos o refrigerante R404a (mistura dos compostos pentafluoretano, R-125, em 44%, tetrafluoretano; R-134a, em 4% e trifluoretano; R143a, em 52%) e o refrigerante 134a (1,1,1,2-tetrafluoretano).

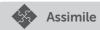
A bomba de calor é uma máquina térmica que tem por finalidade transferir energia na forma de calor de um ambiente com temperatura baixa para outro com temperatura alta. Como a refrigeração, a bomba de calor funciona num ciclo, no entanto, a sua função é inversa a um refrigerador. As bombas de calor têm a finalidade de extrair calor de um ambiente frio, a baixa temperatura, e transferir o calor para um ambiente quente, a alta temperatura. Com isso, a bomba de calor mantém um ambiente aquecido, enquanto um refrigerador serve para manter um ambiente resfriado. Para manter aquecido um ambiente, a bomba de calor remove o calor de um ambiente frio e fornece calor a um meio com maior temperatura, como representado na Figura 2.6.

Figura 2.6 | Sistema de bomba de calor



Fonte: elaborada pelo autor.

Imagine uma casa sendo aquecida através de uma bomba de calor na estação de inverno. Nesse caso, o calor do espaço frio é extraído e cedido ao lugar quente, isto é, a casa a ser aquecida. Esse processo é um ciclo de uma bomba de calor. Esse tipo de bomba tem o mesmo princípio de funcionamento de um refrigerador, porém com propósitos contrários. Se imaginamos que a câmara fria de um refrigerador fica aberta e em contato com o ar frio, ela extrairá o calor do ar frio, que será direcionado para um espaço quente, ou seja, na parte traseira de um refrigerador doméstico, transferindo calor para o ambiente.



Um refrigerador deve ser utilizado quando a intenção é retirar calor (Q_c) de um corpo, com temperatura alta, no compartimento frio de um refrigerador. Uma bomba de calor deve ser utilizada para fornecer calor (Q_H) para o lugar a alta temperatura, ou lugar a ser aquecido.

Medidas de desempenho para ciclos

A eficiência tanto de um refrigerador quanto de uma bomba de calor pode ser medida por meio do coeficiente de desempenho.

Coeficiente de desempenho de um refrigerador

Para um refrigerador, a eficiência pode ser medida por meio do coeficiente de desempenho de refrigeração (COP_R – abreviação no inglês para Coefficient of Performance). Para o refrigerador, o COP é o calor trocado no ambiente frio (Q_C) e a energia transferida na forma de trabalho líquido (W), isto é, quanto de calor será trocado no ambiente frio por unidade de trabalho realizado. Portanto, o coeficiente de desempenho será:

$$COP_{R} = \frac{energia\ desejada}{energia\ necessária} = \frac{Q_{C}}{W_{lia}}$$

Em que: W_{liq} é o trabalho líquido na entrada do sistema, sendo igual à diferença entre o calor que está à alta temperatura (Q_H) e o calor à baixa temperatura (Q_C).

$$W_{liq} = Q_H - Q_{C}$$

Portanto, a expressão para o coeficiente de desempenho para o refrigerador será:

$$COP_{R} = \frac{Q_{C}}{Q_{H} - Q_{C}} = \frac{1}{Q_{H}/Q_{C} - 1}$$

As unidades de Q_{C} , Q_{H} e W_{liq} são em kJ e também podem ser expressas na forma de taxas: Q_{C} , Q_{H} e W_{liq} (kJ/s).

Se o valor do COP_{R} é menor que 1, isso implica que o calor a ser removido em um refrigerador é menor do que o trabalho realizado, ou seja, o refrigerador estaria realizando mais trabalho para um mínimo de calor gerado e isso não seria o ideal. O esperado é ter

um COP_R sempre maior que a unidade.

Coeficiente de desempenho de uma bomba de calor

A eficiência para uma bomba de calor pode ser expressa pelo coeficiente de desempenho de uma bomba de calor (COP_{BC}), que é dado pelo calor a ser fornecido para o ambiente a temperatura alta (Q_H) e o trabalho líquido, pela seguinte equação:

$$COP_{BC} = \frac{energia\ desejada}{energia\ necessária} = \frac{Q_{H}}{W_{lia}}$$

Da mesma forma que para o cálculo de desempenho de um refrigerador, a expressão do trabalho líquido pode ser substituída, obtendo-se:

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{1}{1 - Q_C/Q_H}$$
.

O valor esperado de um COP_{BC} deve ser maior que 1, significando que todo o calor gerado por uma bomba de calor é transferido para o ambiente quente, não ocorrendo perdas de calor, como perdas pelas paredes da tubulação quando o ar estiver frio.

Existem 2 tipos de bombas:

- bombas de calor de fonte no ar, as quais utilizam o ar frio externo como fonte de calor;
- bombas de calor geotérmicas, denominadas também bombas de calor de fonte no solo, que utilizam a temperatura estável do solo. Para isso, são instaladas tubulações embaixo do solo.

As bombas de fonte no ar são projetadas para um coeficiente de desempenho de 3 e não são tão eficientes quando a temperatura do ar externo é muito baixa (inferior da temperatura de congelamento da água), ocasionando a redução da eficiência da bomba devido a perdas de energia para o ar externo.

Já as bombas de *fonte no solo* são mais eficientes, pois as tubulações são enterradas no solo e usam a seu favor a sua temperatura estável. Podendo ser 45% mais eficiente que uma bomba de fonte no ar, o desempenho desse tipo de bombas pode

chegar até um valor de 6 (ÇENGEL; BOLES, 2013, p. 288).



Reflita

Quando é usada uma bomba de calor para o aquecimento de uma casa, é necessário minimizar as perdas de calor pelas tubulações para não afetar a eficiência da bomba. Um sistema de tubulação por debaixo do solo seria mais apropriado para minimizar o calor perdido que um sistema instalado pelo ar?

Pesquise mais

Pesquise mais sobre refrigeração e bomba de calor no Capítulo 6, *A Segunda lei da Termodinâmica*, da seguinte obra:

ÇENGEL Y. A.; BOLES M. A. **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013, p. 277-330.

Relações de coeficiente de desempenho para ciclos

Para um ciclo, a expressão do coeficiente de desempenho para o refrigerador e para a bomba de calor reduz-se a:

$$COP_{BC} - COP_{R} = 1$$
.

Essa relação confirma que o coeficiente de desempenho para uma bomba de calor será maior que o coeficiente de desempenho de um refrigerador. Além disso, essa última relação mostra que o valor do COP_{BC} é maior de 1. Isso significa que todo o calor gerado por uma bomba de calor é transferido para o ambiente quente. Quando o calor é perdido pelas paredes da tubulação em que é transportado, numa situação real, a bomba de calor teria que ser substituída por um aquecimento à resistência elétrica. Devemos indicar que as bombas de calor têm um coeficiente de desempenho médio de 2 a 3.

Exemplificando

Uma sala é aquecida utilizando uma bomba de calor que fornece 150 kJ/min. Se o trabalho realizado pela bomba é de 50 kJ/min, qual é o desempenho da bomba de calor?

Solução:

Como o trabalho da bomba e o calor fornecido para a sala são conhecidos, então o desempenho da bomba de calor será:

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W_{liq}}$$

$$COP_{BC} = \frac{150 \, kJ \, / \min}{50 \, kJ \, / \min} = 3$$

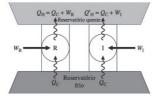
O desempenho da bomba é igual a 3, isso significa que para cada 3 kJ de calor fornecidos à sala, 1 kJ na forma de trabalho é requerido.

Existem limites quanto à eficiência no desempenho de uma refrigeração e bomba de calor que a segunda lei da termodinâmica mostra. Você pode observar que há dois corolários da segunda lei relacionados com a refrigeração:

- 1. Para um ciclo de refrigeração irreversível, o coeficiente de desempenho é sempre menor do que para um ciclo de refrigeração reversível, quando cada um deles funciona operando entre dois reservatórios térmicos.
- 2. Os ciclos de refrigeração que operam reversivelmente entre dois reservatórios térmicos têm o mesmo coeficiente de desempenho.

No caso de um refrigerador, considere a Figura 2.7, a qual apresenta um ciclo de refrigeração reversível e outro irreversível, trabalhando com os mesmos dois reservatórios. Ambos ciclos de refrigeradores extraem a mesma quantidade de calor (Q_c) do reservatório frio utilizando um trabalho líquido (W_R) para o ciclo reversível e outro trabalho líquido (W_I) para o ciclo irreversível. Ambos transferem energia para o mesmo reservatório quente (Q_H) , tal como indica a Figura 2.7. Consequentemente, se os dois refrigeradores, um executando um ciclo reversível e o outro, um ciclo irreversível, operando entre os mesmos reservatórios, extraíssem a mesma quantidade de energia do reservatório frio (Q_C) , o refrigerador de ciclo irreversível teria que realizar um trabalho maior, fazendo com que o coeficiente de desempenho seja menor. Portanto, isso demonstra que qualquer ciclo de refrigeração <u>reversível</u> operando entre dois reservatórios têm o mesmo coeficiente de desempenho.

Figura 2.7 | Ciclo de refrigeração reversível (R) e ciclo de refrigeração irreversível (I) operando no mesmo reservatório térmico



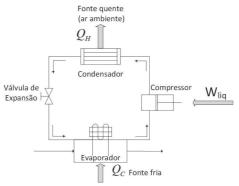
Fonte: Moran et al. (2013, p. 196).

Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma indústria de açúcar e álcool que desenvolverá um novo processo de fermentação e foi designado a trabalhar com o sistema de refrigeração destinado a remover o calor do fermentador, a fim de manter a sua temperatura em 15 °C. Para isso, você terá que detalhar primeiramente como funciona o ciclo de refrigeração e depois você terá que determinar qual será o calor retirado e o coeficiente de desempenho do fermentador.

Você viu nesta seção que a refrigeração opera em ciclo termodinâmico. Veja a Figura 2.8, a qual mostra o ciclo de refrigeração e a adaptação das correntes a serem resfriadas.

Figura 2.8 | Ciclo de refrigeração



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 2.8 são mostradas as etapas do ciclo de refrigeração. Lembrando que a refrigeração trabalha com um fluido de resfriamento chamado de refrigerante. Primeiramente, o refrigerante é comprimido até uma pressão igual à pressão do condensador, devido à compressão do gás, a temperatura do refrigerante aumenta.

Então, ele será resfriado por meio de um condensador, onde acontece a condensação do refrigerante e o calor é retirado para o ar ambiente. Para atingir temperaturas mais baixas, o refrigerante é expandido por meio da válvula de expansão, diminuindo a sua pressão e atingindo temperatura baixas. Então, ele passa para a o evaporador, onde retirará a energia do fermentador. A Figura 2.6 mostra o evaporador com duas correntes atravessando a câmara de fonte fria, sendo uma de entrada e outra de saída. Essas correntes servem para ilustrar o fluido, por exemplo, água, intermediando a retirada do calor do fermentador. No evaporador, a temperatura do refrigerante aumentará, devido à troca térmica com o fermentador e, então, seguirá para o compressor. Desse modo, é completado o ciclo de refrigeração. Agora você precisa determinar o calor que será retirado do evaporador e o coeficiente de desempenho do refrigerador. Você precisará saber qual a potência do motor do refrigerador e qual o calor dissipado para a fonte quente. Como você tem a informação que no nosso processo o trabalho líquido realizado é de 500 kJ e o calor dissipado para a fonte quente é 2500 kJ, então o calor na fonte fria será:

$$W_{liq} = Q_H - Q_C$$

$$Q_C = Q_H - W_{liq}$$

$$Q_C = (2500 - 500)kJ$$

$$Q_C = 2000 kJ$$

Conhecendo o calor retirado na fonte fria, agora você pode calcular o coeficiente de desempenho do refrigerador, usando a seguinte equação:

$$COP_R = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} = \frac{1}{Q_H/Q_C - 1} = \frac{1}{2500/2000 - 1}$$
 $COP_R = 4.0$

Esse resultado mostra que para cada 4 kJ retirados do evaporador do refrigerador, será necessário 1 kJ de trabalho. Observe que, quanto maior for o valor do COP, maior será a energia no evaporador do refrigerador por um mínimo de trabalho realizado, porém, todos os refrigeradores têm um COP máximo e não podemos esperar que esse valor seja maior que o indicado para o refrigerador.

Com esse valor determinado será possível comparar o refrigerador com outros dispositivos que realizem o mesmo propósito e escolher o melhor para essa finalidade. Já com a quantidade de calor, seu gestor poderá saber quanto de calor poderá ser retirado na câmara fria de um refrigerador, permitindo calcular a carga máxima de massa de vinho a ser resfriada. Dessa forma, ele poderá decidir se o refrigerador projetado atende a necessidade de operação.

Avançando na prática

Secagem de malte

Descrição da situação-problema

A unidade de fabricação de malte de uma indústria de cerveja contratou você, recém-formado, para trabalhar na produção e secagem do malte. No processo de obtenção do malte de cevada, o grão é colocado em cubas e umedecido com água para promover a germinação do grão. Após o quarto dia, o grão começa a germinar até alcançar um mínimo de 95% da germinação. Uma vez alcançada a germinação desejada, o processo é interrompido e o malte verde é levado à torre de secagem, sendo colocado em cima de uma placa furada por onde ingressará ar quente, responsável por levar a umidade do malte até o valor desejado. O seu gestor deseja melhorar o funcionamento da bomba de calor utilizada na secagem do grão, sua tarefa no processo é determinar qual o coeficiente de desempenho da bomba de calor, sabendo que a potência da bomba é 50 kW e o calor fornecido para a torre de secagem é 9000 kJ/min. O cálculo do coeficiente de desempenho é importante, pois determina quanto de calor é transferido por uma bomba de calor com referência ao trabalho realizado por ela e servirá para comparar o desempenho com outros dispositivos que têm a mesma finalidade. Note que, quanto maior o coeficiente de desempenho, melhor será o dispositivo. O malte seco deverá estar dentro das especificações de umidade, por isso, os mínimos cuidados para o processo de secagem devem ser tomados.

Resolução da situação-problema

O objetivo da bomba de calor operando em ciclo termodinâmico

é remover calor de uma fonte fria e transferir calor para uma fonte quente à alta temperatura. Portanto, para a secagem do malte a bomba usada precisará remover calor de uma fonte fria e ser transferido para a fonte quente. Para realizar essa transferência de energia, a operação requer um trabalho líquido, o qual pode ser determinado pela diferença entre o calor fornecido para a fonte quente menos o calor removido da fonte fria. Para você calcular o desempenho da bomba (COP_{BC}), primeiramente você deve conhecer a potência da bomba e o calor fornecido para a fonte quente para manter a temperatura de secagem constante. Você já sabe que a potência da bomba é 50 kW e o calor fornecido para a torre de secagem seja de 9000 kJ/min. Veja que o calor fornecido tem unidades em kJ/min, então antes precisamos converter nas mesmas unidades (kJ/s).

$$\hat{Q}_H = 9000 \frac{kJ}{\min} \left| \frac{\min}{60 \, s} \right| = 150, 0 \, \frac{kJ}{s} = 150, 0 \, kW.$$

Considerando esses dados, você pode determinar o coeficiente de desempenho da bomba, como apresentado a seguir:

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W} = \frac{150 \, kW}{50 \, kW} = 3,0.$$

Portanto, o coeficiente de desempenho da bomba é igual a 3,0, isso significa que para cada 3 kW de energia fornecido para a secagem, 1 kW de potência é usada para a bomba de calor.

Faça valer a pena

1. Um refrigerador é um dispositivo que opera em ciclo termodinâmico, utilizando um fluido como líquido de resfriamento. A invenção dos refrigeradores trouxe ao mundo diversas aplicações, uma delas é a utilização de refrigeradores nas residências para a conservação dos alimentos, seja na câmara de refrigeração ou de congelamento.

Se um refrigerador de uma residência dissipa calor para o ar ambiente através da serpentina localizada na sua parte traseira, numa taxa de 8 kJ/s, e realiza um trabalho líquido de 1,5 kJ/s para o funcionamento do refrigerador, determine qual será a taxa de calor extraído na câmara fria e qual o coeficiente de desempenho do refrigerador, isto é, quanto de calor será extraído da câmara fria por trabalho líquido realizado.

```
a) Q_C = 6.5 \text{ kJ/s}; COP = 4.0.
```

b)
$$Q_C$$
= 6,5 kJ/s; COP = 4,5.

c)
$$Q_c$$
= 9,5 kJ/s; COP = 4,5.

d)
$$Q_c = 9.5 \text{ kJ/s}$$
; COP = 4.3.

e)
$$Q_C = 6.5 \text{ kJ/s}$$
; COP = 4.3.

2. Uma bomba de calor é um dispositivo contrário a um refrigerador. A finalidade de uma bomba é transferir calor a um ambiente que se encontra a uma temperatura mais alta. Esse dispositivo tem diversas aplicações, e uma delas é no aquecimento de residências.

Uma bomba de calor é utilizada para o aquecimento de uma casa. Para manter o interior da casa em uma temperatura de 25 °C é fornecido calor numa taxa de 1100 kJ/min. Qual será a potência da bomba se o coeficiente de desempenho dado pelo fabricante é de 2,5 e qual a taxa de calor transferido para parte externa da casa?

```
a) W_{lig} = 8.33 \text{ kJ/s}; \ Q_C = 11.0 \text{ kJ/s}.
```

b)
$$W_{dia} = 11.0 \text{ kJ/s}; Q_{C} = 7.33 \text{ kJ/s}.$$

c)
$$W_{tiq} = 12.0 \text{ kJ/s}; \ Q_{C} = 7.33 \text{ kJ/s}.$$

d)
$$W_{dig} = 7.33 \text{ kJ/s}$$
; $Q_C = 11.0 \text{ kJ/s}$.

e)
$$W_{liq} = 7.33 \text{ kJ/s}; \ Q_C = 12.0 \text{ kJ/s}.$$

3. Lugares onde a temperatura marca valores negativos na escala Celsius, as bombas recomendadas são do tipo "fonte no solo", devido ao fato de que a temperatura embaixo do solo é constante, além disso, esse tipo de bomba de calor apresenta melhor eficiência do que as bombas de calor do tipo "fonte no ar".

Num dia frio, uma casa é aquecida através de uma bomba de calor. Sabe-se que o calor transferido para a casa é de 2300 kJ/min e o calor transferido do lado externo da casa é de 30,0 kJ/s. Qual será o coeficiente de desempenho da bomba e qual o tipo de bomba está instalado na casa?

- a) COP = 4,6; "fonte de ar".
- b) COP = 4,6; "fonte de solo".
- c) COP = 1.0; "fonte de ar".
- d) COP = 1,0; "fonte de solo".
- e) COP = 4,0, "fonte de solo".

Seção 2.3

Ciclo de Carnot

Diálogo aberto

Você já se interessou em saber como funciona um refrigerador? Em todas as casas temos uma geladeira que serve para conservar os alimentos, mantendo-os a uma baixa temperatura. E quem já não colocou atrás de uma geladeira uma roupa úmida para secar mais rapidamente? Você conhece aquele tipo de ar-condicionado chamado quente e frio, que no verão atua como ar-condicionado e no inverno como aquecedor? A partir do funcionamento de uma máquina térmica, você conhecerá o funcionamento de um ciclo de potência de Carnot, que envolve ciclos de expansão e compressão de um gás. Os ciclos de um processo também são encontrados em sistemas de refrigeração e bomba de calor de Carnot, você ainda compreenderá novas aplicações de termodinâmica a partir do enunciado da segunda lei.

Você está trabalhando em uma usina de açúcar e álcool, sendo parte do seu aprendizado sobre a indústria conhecer os vários setores para a produção desses produtos. Nesse processo, o seu gestor designou que você fosse para a área de utilidades da usina, onde se encontram as caldeiras, o fluido térmico, as torres de resfriamento. os compressores etc. Ele tem interesse em utilizar uma bomba de calor para o preaquecimento do vinho antes de entrar na coluna de destilação. Bombas de calor industriais podem ser utilizadas para aquecimentos de processos que não requeiram aquecimento à alta temperatura. Hoje em dia, existem poucas bombas de calor instaladas nas indústrias, porém, esse número tende a aumentar, uma vez que as regulamentações ambientais estão ficando mais rígidas e a utilização de bombas de calor reduz a emissão de gases poluentes que afetam a camada de ozônio em comparação com outros processos. Outro fator importante que levou seu gestor a pensar em uma bomba de calor é a possibilidade de minimização dos custos de energia, pois a planta está tendo um gasto considerável nessa linha de processo.

Até agora, nessa usina, você já teve alguns desafios propostos, como determinar o impacto na produção de energia elétrica pela diminuição de queima de bagaço e projetar um refrigerador para realizar a fermentação a baixas temperaturas. Você conseguiu atender tudo isso partindo de conceitos importantes da termodinâmica e equações envolvidas para modelar esses equipamentos. Seu novo desafio é participar do projeto de instalação de uma bomba de calor de Carnot na etapa anterior à destilação.

Na produção de etanol, o vinho, antes de ser enviado à coluna de destilação, é aquecido até uma temperatura de aproximadamente 93 °C. Logo, o vinho é enviado para a coluna onde acontece a separação dos componentes mais voláteis dos menos voláteis. Para esse fim, o vinho está sendo aquecido por uma fonte de energia, o que está encarecendo o processo. Na tentativa de minimizar esses gastos energéticos, foi proposto o uso de uma bomba de calor, que forneça energia para o preaquecimento do vinho, isto é, que deverá aquecer o vinho procedente da fermentação de aproximadamente 30 °C até 60 °C. O aquecimento de 60 °C até 93 °C seguirá sendo feito com uma fonte de calor, porém com consumo energético menor, uma vez que o vinho já foi preaquecido. Sua tarefa é participar do projeto de instalação da bomba de calor, sendo que seu gestor solicitou que você calcule qual será o coeficiente de desempenho máximo e qual será a potência da bomba de calor para esse aquecimento. Além das temperaturas do vinho, seu gestor lhe informou que sua fonte fria deverá ser água (a 20 °C), de onde deverá ser retirado calor, e que a taxa de calor a ser transferida para o vinho será 15 kW.

Nesta seção, você verá a aplicação da segunda lei de ciclos termodinâmicos. Serão abordados o ciclo de Carnot, os ciclos de refrigeração e as bombas de calor de Carnot. Além disso, serão desenvolvidas as equações para o cálculo da eficiência e coeficiente de desempenho.

Não pode faltar

Ciclo de Carnot

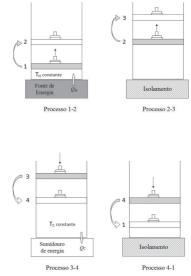
Agora você vai aprender sobre um ciclo termodinâmico, que é uma sequência de processos em que não há mudança de estado, isto é, os valores das propriedades do final do processo são os mesmos valores do início. Refrigeração, geração de energia, propulsão de veículos, máquinas térmicas são apenas alguns exemplos práticos envolvendo ciclos.

Já foi visto anteriormente que os processos podem ser reversíveis ou irreversíveis. Para maximizar tanto o trabalho líquido quanto a eficiência de um ciclo, devemos usar processos que consomem um mínimo de trabalho para fornecer um trabalho máximo, sendo chamados de processos reversíveis. Então, ciclos reversíveis, compostos por processos reversíveis, são os mais eficientes, pois não acarretam mudanças no sistema ou vizinhança, já que podem ser revertidos. No entanto, na prática, eles não podem ser realizados por sempre existirem perdas, seja por fricção, transferência de calor ou reação química, tornando o processo irreversível. Utilizamos os ciclos reversíveis como modelo para comparação com ciclos reais.

O ciclo de Carnot é o ciclo reversível mais conhecido e é composto por quatro processos reversíveis, sendo dois isotérmicos e dois adiabáticos. Esse ciclo pode ser realizado por um sistema fechado ou aberto com escoamento em regime permanente.

Para entendermos melhor esses quatro processos que formam o ciclo de Carnot, consideraremos a Figura 2.9 para um sistema fechado, no qual um gás encontra-se dentro de um cilindro-pistão adiabático. Os processos que fazem parte do ciclo são: expansão isotérmica reversível (1-2), expansão adiabática reversível (2-3), compressão isotérmica reversível (3-4) e compressão adiabática reversível (4-1).

Figura 2.9 | Ciclo de potência de Carnot em um sistema fechado



Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 298).

No estudo do ciclo de Carnot, definimos que T_H é a maior temperatura, ou seja, a temperatura do reservatório quente, e T_C , a temperatura do reservatório frio. Já Q_H é quantidade de calor do reservatório que está a uma temperatura mais alta e Q_C é a quantidade de calor do reservatório que está a uma temperatura baixa.

Detalhando o ciclo de Carnot, temos:

Processo 1-2: expansão isotérmica reversível (T_H constante):

No estado 1, imagine que o gás está a uma temperatura T_H e a fonte de calor, que também está em uma temperatura T_H , está em contato com o cabeçote do cilindro. Se houver uma expansão lenta do gás, realizando trabalho com a vizinhança, a temperatura do gás começará a diminuir. Logo em seguida, após essa diminuição infinitesimal de temperatura dT, o calor é transferido do reservatório para o gás, aumentando a temperatura do gás para a temperatura T_H . Já que essa diferença de temperatura é tão pequena, podemos falar que T_H é constante e trata-se de um processo de transferência de calor reversível. Até que o pistão atinja a posição 2, o processo continua e esse calor total que foi transferido para o gás é denominado quantidade de calor do reservatório que está a uma temperatura mais alta (Q_H) .

Processo 2-3: expansão adiabática reversível (de T_H para T_c):

Agora, no estado 2, vamos pensar que o sistema se torna adiabático, isolado termicamente da fonte de calor pela remoção do reservatório que estava em contato com o cabeçote do cilindro. Nesse caso, o gás continua realizando trabalho através da expansão lenta, só que a temperatura cairá de T_H para T_C (estado 3). Considerando que não há atrito no pistão e o processo é de quase-equilíbrio, podemos falar que o processo é reversível e adiabático.

Processo 3-4: compressão isotérmica reversível (T_c constante):

Vamos pensar que no estado 3 o cilindro será colocado em contato com um sumidouro com temperatura $T_{\rm C}$, com a retirada do isolamento do cabeçote. Considere que há uma força externa realizando trabalho sobre o gás, empurrando o pistão. Quando o gás é comprimido, a temperatura aumenta. Logo que isso começa a acontecer, calor é transferido do gás para o sumidouro e, assim,

a temperatura volta à T_c . Como essa diferença de temperatura é infinitesimal dT, podemos dizer que T_c é constante e que o processo é reversível. O processo continua até que o pistão atinja o estado 4, sendo Q_c transferido para o sumidouro.

Processo 4-1: compressão adiabática reversível (a temperatura aumenta de T_C para T_μ):

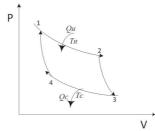
No estado 4, o isolamento é recolocado e o reservatório que está na temperatura T_{C} é retirado. Nesse caso, o gás retornará ao estado 1 através da compressão de maneira reversível. A temperatura T_{C} aumenta para a temperatura T_{H} nessa compressão adiabática reversível e o ciclo completa-se.



Uma usina de potência a vapor opera em um ciclo, usando como fluido, vapor de água. A usina nuclear tem o mesmo princípio de uma usina termelétrica, os reatores nucleares são encarregados de produzir calor através de reações de cisão (desintegração de um átomo, por exemplo, de urânio) dos átomos de combustível. Do ponto de vista termodinâmico, podemos considerar uma usina nuclear como sendo uma usina de potência a vapor?

Com relação ao trabalho envolvido no ciclo de Carnot, o trabalho líquido realizado nos quatro processos reversíveis do Ciclo de Carnot pode ser representado pela área em um diagrama P-V (Figura 2.10), sendo a área compreendida pela curva 1,2,3,4,1.

Figura 2.10 | Diagrama P-V do ciclo de Carnot



Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 299).

Na Figura 2.10, a área sob a curva 1,2,3 representa o trabalho realizado pelo gás quando ele se expande e a área sob a curva 3,4,1 representa o trabalho realizado pelo gás quando ele se comprime. A diferença dessas duas áreas é o trabalho líquido que foi realizado

durante o ciclo. Agora, vamos imaginar que o gás no estado 3 seja comprimido de forma adiabática, em vez de forma isotérmica, a fim de economizar $\mathcal{Q}_{\mathcal{C}}$, voltando para o estado 2, refazendo o caminho 3-2 do processo. Poderíamos até economizar $\mathcal{Q}_{\mathcal{C}}$, mas não obteríamos nenhum resultado líquido de trabalho dessa máquina. Isso demonstra novamente que uma máquina térmica tem que trocar calor com no mínimo dois reservatórios que estão em temperaturas diferentes para conseguir operar em um ciclo e, assim, gerar uma quantidade líquida de trabalho.

Eficiência de uma máquina de Carnot

Há limites na operação de dispositivos cíclicos, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, dados os enunciados de Kelvin-Planck e de Clausius. Desses enunciados, duas conclusões podem ser retiradas, considerando a eficiência térmica das máquinas térmicas, sejam elas reversíveis (ideais) ou irreversíveis (reais), que são:

- a) Se você tem uma máquina térmica irreversível operando entre dois reservatórios, a eficiência será menor do que quando uma máquina térmica reversível opera nesses mesmos reservatórios.
- b) Se você tem várias máquinas térmicas reversíveis operando entre os dois mesmos reservatórios, a eficiência será a mesma para todas elas.

Esses são os princípios de Carnot.



Assimile

Uma máquina térmica de Carnot sempre opera entre dois reservatórios de temperatura. Uma com temperatura maior e outra com temperatura menor.

Para cálculos termodinâmicos, a escala termodinâmica de temperatura é usada para medir temperatura das substâncias, sendo independente das suas propriedades e as temperaturas nessa escala são temperaturas absolutas, variando de zero a infinito. Os reservatórios de energia são caracterizados pelas temperaturas nos reservatórios quente e frio, T_H e T_C , respectivamente, sempre em Kelvin ou Rankine. A eficiência térmica das máquinas térmicas reversíveis (η_t) é função dessas duas temperaturas, considerando o segundo princípio de Carnot:

$$\left(\frac{Q_H}{Q_C}\right)_{rev} = \frac{T_H}{T_C}$$

Em que: $\mathcal{Q}_{\!\scriptscriptstyle H}$ é a quantidade de calor do reservatório que está a uma temperatura alta e $\mathcal{Q}_{\!\scriptscriptstyle C}$ é a quantidade de calor do reservatório que está a uma temperatura baixa.

Na escala termodinâmica de temperatura, as razões entre as temperaturas dependem das razões das quantidades de calor que são trocadas entre os dois reservatórios e a máquina térmica reversível, e não dependem de qualquer propriedade física das substâncias.

A eficiência térmica (η_t) pode ser calculada para máquinas térmicas reversíveis ou irreversíveis utilizando as quantidades de calor dos dois reservatórios (Q_H e Q_C) e o trabalho líquido (W_{liq}):

$$\eta_{\scriptscriptstyle t} = 1 - \frac{Q_{\scriptscriptstyle C}}{Q_{\scriptscriptstyle H}}$$
 ou $\eta_{\scriptscriptstyle t} = \frac{W_{\scriptscriptstyle liq}}{Q_{\scriptscriptstyle H}}$.

Consideraremos, agora, a máquina térmica de Carnot, a qual opera no ciclo reversível de Carnot.

Então, o termo $Q_{\rm C}/Q_{\rm H}$ pode ser substituído pela razão das temperaturas absolutas, $T_{\rm C}/T_{\rm H}$. Dessa forma, a eficiência para a máquina térmica de Carnot ou outra máquina térmica que seja reversível é dada por:

$$\eta_{t,rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \cdot$$

Vale lembrar que as máquinas térmicas reversíveis apresentam a máxima eficiência possível, quando operam entre dois reservatórios de energia térmica de temperaturas T_H e T_C . Já aquelas máquinas térmicas que são reais sempre operarão com uma eficiência menor.



 T_H e T_C são temperaturas absolutas, em Kelvin ou Rankine. Não se pode utilizar °C ou °F nessa relação, pois leva a resultados errôneos. Na escala termodinâmica de temperatura, as razões entre as temperaturas dependem das razões das quantidades de calor que são trocadas entre os dois reservatórios e a máquina térmica reversível, e não dependem de qualquer propriedade física das substâncias.

Você pode fazer uma comparação da eficiência para uma máquina térmica irreversível e uma máquina térmica reversível, que operam entre os mesmos limites de temperatura:

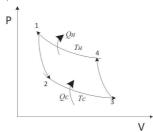
- Se η_t < $\eta_{t.rev}$, trata-se de uma máquina térmica irreversível.
- Se $\eta_t = \eta_{t,rev}$, trata-se de uma máquina térmica reversível.
- Se $\eta_t > \eta_{t,rev}$, trata-se de uma máquina térmica impossível.

Refrigeração e bomba de calor de Carnot

Neste momento, vamos estudar o ciclo de Carnot operando em sentido oposto, sendo considerado um ciclo de refrigeração ou uma bomba de calor de Carnot.

Lembremo-nos, aqui, do diagrama P-V apresentado anteriormente. Agora, levando em consideração o ciclo de refrigeração de Carnot, as direções das interações de calor e trabalho dos processos estão no sentido contrário, como mostra a Figura 2.11.

Figura 2.11 | Diagrama P-V para o ciclo de Carnot reverso



Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 299).

Nesse caso, você terá a remoção de uma quantidade de calor $\mathcal{Q}_{\mathcal{C}}$ do reservatório que está a uma temperatura baixa e uma quantidade de calor \mathcal{Q}_{H} é rejeitada para o reservatório que se encontra em alta temperatura. A área do gráfico se refere ao trabalho líquido necessário para completar o ciclo.

Para qualquer refrigerador ou bomba de calor, seja reversível ou irreversível, o coeficiente de desempenho é dado pela equação:

$$COP_{\scriptscriptstyle R} = rac{1}{Q_{\scriptscriptstyle H}/Q_{\scriptscriptstyle C}-1}$$
 (para refrigerador)
$$COP_{\scriptscriptstyle R} = rac{Q_{\scriptscriptstyle C}}{W_{\scriptscriptstyle out}}$$

$$COP_{BC} = \frac{1}{1 - Q_C/Q_H}$$
 (para bomba de calor)

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W_{liq}}$$

Em que: COP_R é o coeficiente de desempenho para um refrigerador, COP_{BC} é o coeficiente de desempenho para uma bomba de calor, Q_C se refere ao calor removido do meio a uma temperatura T_C , Q_H se refere ao calor rejeitado para o meio a uma temperatura T_H e W_{liq} é o trabalho líquido. Se considerarmos que o refrigerador e a bomba de calor operam em ciclos reversíveis, sendo chamados de refrigerador e bomba de calor de Carnot, podemos usar a relação das temperaturas absolutas. Dessa maneira, as equações para os coeficientes de desempenho podem ser escritas como:

$$COP_{R, rev} = \frac{1}{T_H/T_C - 1}$$
 (para refrigerador de Carnot).

$$COP_{BC, rev} = \frac{1}{1 - T_C/T_H}$$
 (para bomba de calor de Carnot).

Novamente, lembramos que esses coeficientes de desempenho são os mais altos que um refrigerador ou uma bomba de calor podem alcançar, operando entre as temperaturas $T_{\rm c}$ e $T_{\rm H}$.

Da mesma forma que foi feita para a eficiência, podemos fazer uma comparação dos coeficientes de desempenho para um refrigerador irreversível e um refrigerador reversível, que operam entre os mesmos limites de temperatura:

- Se $COP_R < COP_{R rev}$, trata-se de um refrigerador irreversível.
- Se $COP_R = COP_{R,rev'}$ trata-se de um refrigerador reversível.
- Se $COP_R > COP_{R,rev}$, trata-se de um refrigerador impossível.

Se considerarmos agora o coeficiente de desempenho para bombas de calor, as mesmas relações apresentadas anteriormente valem para bombas de calor. Assim,

- Se COP_{BC} < $COP_{BC,rev}$, trata-se de uma bomba de calor irreversível.
- Se $\mathit{COP}_{\mathit{BC}} = \mathit{COP}_{\mathit{BC},\mathit{rev}}$ trata-se de uma bomba de calor reversível.
- Se $cop_{BC} > cop_{BC,rev}$, trata-se de uma bomba de calor impossível.

Quando há diminuição de $T_{C'}$ o COP_R do refrigerador e COP_{BC} da bomba de calor também diminuem. Se temos temperaturas mais

baixas nos meios, necessitamos de mais trabalho para a retirada de calor desses meios. Quanto mais a temperatura se aproxima de zero, mais a quantidade de trabalho se aproxima do infinito e o coeficiente de desempenho se aproxima de zero.

Vale ressaltar que o calor trocado no evaporador de um refrigerador pode ser calculado a partir das entalpias específicas da entrada (\emph{h}_1) e da saída (\emph{h}_2). Como a entalpia específica é uma propriedade específica para cada substância pura, para o refrigerante teremos:

$$Q_C = m \cdot (h_2 - h_1)$$

Em que: m é a massa.

Quando é conhecida a temperatura de resfriamento, a equação pode ser expressa por:

$$Q_C = m \cdot h_v$$

Pesquise mais

Para mais informações sobre o ciclo de Carnot, você pode consultar o Capítulo 9, *Refrigeração e Liquefação*, do livro sugerido a seguir:

SMITH, J. A.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007, p. 236-251.

Exemplificando

Em uma usina de potência a vapor de Carnot é fornecido calor a uma temperatura de 500 °C para gerar vapor. Após trocado calor com a fonte fria a 150 °C, qual será a eficiência de Carnot?

Solução:

Em uma usina de potência, o calor é fornecido para gerar vapor, o qual movimentará as pás da turbina, esse calor está na temperatura (T_H) de 500+273,16=773,16 K. O calor transferido para a fonte fria (T_C) está a 150+273,15=423,16 K. Aplicando a equação de eficiência para uma máquina de Carnot, tem-se:

$$\eta_{t,rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

$$\eta_{t,rev} = 1 - \frac{(423,16)}{(773,16)}$$

$$\eta_{t,rev} = 0,45$$

Também pode ser interpretado que a eficiência da máquina térmica é de 45%

Interpretação da desigualdade de Clausius

A segunda lei da termodinâmica lida com desigualdades, a de Clausius é uma delas. Apresentando consequências importantes para a termodinâmica, ela é expressa pela equação a seguir, válida para todos os ciclos termodinâmicos, sejam eles reversíveis ou irreversíveis:

$$\oint \left(\frac{dQ}{T}\right)_b \le 0.$$

Em que: dQ é a quantidade de calor transferido na fronteira do sistema durante uma parte do ciclo e T é a temperatura absoluta. O subscrito b indica que toda a avaliação que está sendo feita leva em consideração a fronteira.

A igualdade da equação apresentada vale quando não existe irreversibilidades no interior do sistema enquanto o ciclo está sendo executado e a desigualdade vale quando existe irreversibilidades internas.

A desigualdade de Clausius fornece a base para a introdução da entropia, a geração de entropia e o balanço de entropia, que serão melhor abordados mais adiante.

A desigualdade de Clausius também pode ser expressa como:

$$\oint \left(\frac{dQ}{T}\right)_b = -\sigma_{ciclo}$$

Em que: $\sigma_{\it ciclo}$ está associado com a intensidade da desigualdade.

O valor que $\sigma_{\it ciclo}$ representa a presença ou a ausência de irreversibilidades, conforme o apresentado a seguir:

- Se $\sigma_{ciclo} = 0$, ausência de irreversibilidades no sistema.
- Se $\sigma_{ciclo} > 0$, presença de irreversibilidades no sistema.
- Se σ_{ciclo} < 0 , impossível.

Sem medo de errar

Vamos lembrar que você está trabalhando em uma usina de açúcar e etanol, mais precisamente na elaboração de um projeto de bomba de calor que será responsável pelo preaquecimento do vinho antes da etapa de destilação. Nesse processo, seu gestor solicitou que você calculasse o coeficiente de desempenho máximo e a potência de entrada da bomba de calor para esse aquecimento. Ele informoulhe que o vinho deverá ser aquecido até 60 °C, o que significa que a sua bomba de calor deverá fornecer calor de 60 °C e que sua fonte fria é água (a 20 °C), de onde deverá ser retirado calor. Além disso, você sabe que o vinho procedente da fermentação está a 30 °C e que a taxa de calor a ser fornecida ao vinho é de 15 kW.

Considere que uma bomba de calor que apresenta um coeficiente de desempenho máximo, operando entre as temperaturas dos reservatórios quente e frio, é uma bomba de calor de Carnot reversível, em que você conhece as temperaturas das fontes quente e fria.

Assim, o vinho deverá ser aquecido até 60 °C, o que significa que a sua fonte quente deverá ser o vinho, e sua fonte fria é água a 20 °C, de onde deverá ser retirado calor. Nesse ponto, você estará identificando as duas fontes com as quais a sua bomba de calor estará trocando energia.

Você tem de lembrar que, para usar os valores da temperatura nas equações da eficiência, elas têm que estar em Kelvin, e não em Celsius, que a levaria a cálculos errados. Portanto, considerando as temperaturas definidas nas fontes, o coeficiente máximo de uma bomba de calor de Carnot será:

$$COP_{BC,rev} = \frac{1}{1 - T_L/T_H}.$$

Se a temperatura da fonte fria é $T_L=20+273,15=293,15~K$ e a temperatura da fonte quente $T_H=60+273,15=333,15~K$, então:

$$COP_{BC,rev} = \frac{1}{1 - 293,15/333,15} = 8,33.$$

O coeficiente de desempenho máximo da bomba de calor será de 8,33, considerando essas temperaturas.

Você sabe que será necessário aquecer o vinho a 60 °C, uma vez que o vinho está a 30 °C. Assim, utilizando a taxa de calor de 15 kW, a potência da bomba poderá ser calculada pela seguinte equação:

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W_{liq}}$$

$$W_{liq} = \frac{Q_H}{COP_{BC}}$$

$$W_{liq} = \frac{15 \text{ kW}}{8,33}$$

$$W_{liq} = 1,8 \text{ kW}$$

Veja que, para você fornecer 15 kW de energia ao vinho, você precisará de uma bomba de calor com potência de 1,8 kW.

Os cálculos realizados até esse ponto não mostram o tamanho de uma bomba de calor, mas dão uma ideia dos calores a serem transferidos dos reservatórios quente e frio, com isso, uma equipe de projeto poderá dimensionar o tamanho da bomba de calor necessária. Dessa forma, você poderá encontrar uma solução para o seu problema.

Avançando na prática

Determinação da eficiência máxima de uma máquina térmica de Carnot

Descrição da situação-problema

Você está trabalhando em uma usina de geração de energia elétrica através da queima de bagaço de cana. Para gerar energia elétrica, o calor fornecido pela queima do bagaço é utilizado para a produção de vapor numa caldeira que será destinado para mover as pás da turbina, a qual gerará energia elétrica. O calor do vapor que sai da turbina é rejeitado para uma fonte fria que consiste em água fria, ocasionando a sua condensação parcial. Após isso, o vapor é comprimido, condensado e enviado novamente para a caldeira, completando o ciclo.

Nesse processo, você foi designado para determinar a eficiência máxima, o calor transferido para a fonte quente e o calor rejeitado na água. O seu gestor gostaria de saber qual a quantidade de calor rejeitada para escolher em qual linha de processos da fábrica ele pode ser reaproveitado, economizando energia e realizando uma integração energética da planta, sendo importante a sua quantificação.

Para resolver esse problema, foi-lhe informado que a temperatura fornecida da queima de bagaço é de 350 °C e a temperatura na qual o calor é dissipado para a água é 80 °C, gerando uma potência na turbina de 1500 kW.

Resolução da situação-problema

A <u>máxima eficiência</u> da uma máquina térmica é dada pela máquina térmica de Carnot reversível, então, para a determinação da eficiência máxima desta, é necessário saber as temperaturas absolutas dos reservatórios quente e frio. Considerando isso, você poderá determinar não somente o calor trocado com a fonte fria, mas também a eficiência da máquina de Carnot. Sendo que precisa saber qual a temperatura da fonte quente e a temperatura da fonte fria que lhe foram informadas.

Então, aplicando o conceito de máxima eficiência de uma máquina térmica de Carnot, na qual as temperaturas devem ser em Kelvin, tem-se:

$$\eta_{t,rev} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{(80 + 273,15)}{(350 + 273,15)} = 0,433 = 43,3\%.$$

Para essas condições de operação, a máxima eficiência da máquina será de 43,3%. Com essa informação, você pode determinar o calor que está sendo rejeitado para a fonte fria. No entanto, antes deverá determinar o calor fornecido para a caldeira, usando a seguinte equação:

$$\eta_t = \frac{W_{liq,sai}}{Q_H} \implies Q_H = \frac{W_{liq,sai}}{\eta_t} = \frac{1500 \text{ kW}}{0,433} = 3654, 2 \text{ kW}.$$

Se o calor fornecido para a caldeira (Q_H) é de 3654,2 kW, então o calor rejeitado para a fonte fria será:

$$\begin{split} W_{liq,sai} &= Q_H - Q_L & \Longrightarrow & Q_L = Q_H - W_{liq,sai} \, . \\ Q_L &= 2154, 2 \ kW \end{split}$$

Portanto, o calor rejeitado para a fonte fria é 2154,2 kW. Agora, seu gestor pode analisar as outras linhas do processo e determinar onde esse calor pode ser reaproveitado!

Faça valer a pena

1. Uma máquina térmica é considerada de Carnot quando trabalha com a máxima eficiência e funciona em sistemas fechados. Uma máquina térmica tem muitas aplicações, uma das mais importantes é na geração de energia elétrica.

Um processo de geração de energia baseada em uma máquina térmica absorve energia da fonte quente que está a 250 °C para produzir vapor em uma caldeira. Após isso, o vapor produzido movimenta as hélices da turbina gerando trabalho de 1250 kJ. Logo, o calor é removido para a fonte fria que está a 18 °C e consiste em água. Determine qual será a máxima eficiência e o calor retirado na fonte quente:

- a) $\eta_{trev} = 44,3 \%$, $Q_H = 2821,7 \ kJ$.
- b) $\eta_{t,rev} = 54.3 \%$, $Q_H = 2821.7 kJ$.
- c) $\eta_{t,rev} = 44,3 \%$, $Q_H = 2845,3 \ kJ$.
- d) $\eta_{t,rev} = 40,4 \%$, $Q_H = 2845,3 \ kJ$.
- e) $\eta_{t,rev} = 54,3 \%$, $Q_H = 2725,3 kJ$.
- **2.** As bombas de calor são equipamentos destinados a fornecer calor e por essa razão são muito utilizadas para o aquecimento de ambientes, como o interior de uma casa no inverno. Essa tecnologia usa o método de extração de calor de uma fonte fria e logo ela é transferida para o interior de uma fonte quente.

Uma bomba de calor de Carnot é utilizada para o aquecimento de um ambiente interno de uma casa. Se a potência da bomba é de 2,5 kW para manter o ambiente aquecido a 23 °C, qual será a temperatura do reservatório frio, de onde a energia é extraída e qual o calor que é removido da fonte fria, se o coeficiente de desempenho da bomba de calor é de 9,3?

- a) $T_H = 276,09 \ K$, $Q_L = 20,75 \ kW$.
- b) $T_H = 276,09 \ K$, $Q_L = 30,75 \ kW$.
- c) $T_H = 264,3 K, Q_L = 20,75 kW.$
- d) $T_H = 264, 3 K, Q_L = 25,75 kW.$
- e) $T_H = 264,3 K, Q_L = 23,75 kW$.

3. Existem equipamentos de ar-condicionado destinados a diminuir a temperatura de ambientes quentes, para isso, ele precisa extrair o calor do ambiente a ser resfriado, e esse calor é transferido para o lado oposto do equipamento, normalmente, o ar do meio ambiente. Dependendo do tamanho do ambiente a ser resfriado, o tamanho e a capacidade de resfriamento do ar-condicionado precisam ser avaliados.

Um ar-condicionado é usado para manter a temperatura de uma sala em 20 °C. Se o consumo é de 25 kW de potência e o coeficiente de desempenho é de 6,7, determine qual será a temperatura da fonte quente, onde o calor extraído é dissipado e qual será o calor extraído:

a)
$$T_H = 326,9 K, Q_L = 157,5 kW.$$

b)
$$T_H = 326,9 K, Q_L = 177,5 kW$$

c)
$$T_H = 326,9 K, Q_L = 167,5 kW.$$

d)
$$T_H = 336,9 K, Q_L = 177,5 kW$$
.

e)
$$T_H = 336,9 K, Q_L = 167,5 kW.$$

Referências

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. Tradução Paulo Maurício Costa Gomes. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

MORAN, M. J. et al. **Princípios de termodinâmica para Engenharia**. Tradução de Gisele Maria Ribeiro Vieira, Paulo Pedro Kenedi e Fernando Ribeiro da Silva. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

SMITH, J. A.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. Tradução de Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Princípios da entropia

Convite ao estudo

Na unidade anterior, você viu como a segunda lei da termodinâmica está envolvida na transformação de calor em trabalho em dispositivos de máquinas térmicas, refrigeração e bombas de calor. Você estudou os processos reversíveis e irreversíveis e como os enunciados da segunda lei da termodinâmica determinam que não existe calor sendo transformado na sua totalidade em trabalho, ou seja, que uma máguina térmica não pode ter uma eficiência de 100%. Além disso, você viu que a eficiência para uma máquina térmica operando irreversivelmente será sempre menor que uma operando em forma reversível. Nesta terceira unidade, será abordada a desigualdade de Clausius e com ela a introdução de uma nova propriedade chamada entropia. Essa propriedade é muito importante para a análise da segunda lei da termodinâmica, na qual são considerados processos reversíveis e irreversíveis. Você também verá como a entropia pode ser gerada em um processo e como ela é uma medida de irreversibilidade, isto é, quanto maior for a medida da geração de entropia, maiores serão as irreversibilidades presentes. Você verá a entropia para uma substância pura e como determinar a variação da entropia quando existe mudança de estado. Esta terceira unidade ajudará a entender a importância da entropia em muitas áreas da ciência.

Você está trabalhando em uma usina termoelétrica que está com planos de elevar a produção de energia elétrica, otimizando o uso de sua matéria-prima, o metano. Nessa usina, o gás que sai do poço é tratado, sendo o metano separado dos outros componentes. O metano, à alta pressão, é direcionado para uma primeira turbina para a geração de energia elétrica. Depois disso, o gás sai a uma pressão reduzida e é queimado em uma

caldeira para a geração de vapor de água. Esse vapor será usado em uma segunda turbina para gerar novamente energia elétrica. Você está trabalhando especificamente na operação da primeira turbina que trabalha com metano à alta pressão.

Em vista dos planos de expansão de negócio da empresa, essa turbina é um ponto-chave. Para auxiliar na tomada de decisões, seu gestor quer saber se a eficiência da turbina poderia ser afetada caso a temperatura de saída do gás metano diminua devido a uma redução da pressão. Há um interesse em aproveitar ao máximo a pressão do gás, pois atualmente a usina opera usando a pressão do gás metano para produzir trabalho na turbina, então aproveitar a pressão do gás significaria reduzir a pressão de saída do gás na turbina. Portanto, seria interessante saber qual a potência que a turbina pode produzir para maximizar a geração de energia elétrica. Finalmente, após realizar propostas de alteração, no terceiro ponto será necessário determinar qual será a eficiência da turbina e tomar uma decisão sobre o processo.

Você já parou para pensar como a entropia de um sistema pode ajudar a entender como a eficiência para um determinado processo pode ser menor ou maior que o esperado? Ou como pode maximizar a potência de uma máquina térmica a partir da variação da entropia? Nesta unidade, você entenderá a entropia e como ela pode ser útil em diversos processos.

Bons estudos!

Seção 3.1

Entropia

Diálogo aberto

No nosso dia a dia, deparamo-nos com determinados eventos que envolvem transferência de calor, como colocar água na geladeira de casa. Na indústria, esses processos de transferência de calor também ocorrem com frequência, por exemplo, no condensador de uma coluna de destilação, ou no resfriamento de uma corrente quente através de um trocador de calor. Quando a troca de calor está envolvida na mudança da fase de substâncias, surge uma propriedade importante, a entropia, que ajuda a avaliar os processos reversíveis e irreversíveis. Em equipamentos que operam em ciclos, como uma máquina térmica, a segunda lei da termodinâmica e a desigualdade de Clausius demonstram como a entropia está associada a esses processos, mostrando, ainda, que nos processos reais, que acontecem irreversivelmente, existe geração de entropia. Essa produção de entropia está associada à desordem das moléculas e ao grau de irreversibilidade de um processo, isto é, quanto maior for o valor da entropia gerada, maior será a irreversibilidade de um processo. Para entender melhor, formularemos a seguinte situaçãoproblema.

Você está trabalhando em uma usina termoelétrica que gera energia elétrica a partir do metano. Para isso, o gás natural é previamente tratado, ocorrendo a separação do metano de outros componentes. Assim, o metano à alta pressão é levado para a usina, onde, ao passar por uma turbina, resulta na geração de energia elétrica. Nas condições atuais, essa turbina tem eficiência de 75%. O seu gestor quer saber se a eficiência da turbina será afetada caso ocorra uma diminuição de pressão de descarga do gás na primeira turbina, visando gerar mais energia com menor consumo de gás. Essa variação de pressão resultará em uma diminuição da temperatura de saída do gás. Note que qualquer diminuição da eficiência diminuirá a quantidade de energia elétrica gerada, afetando financeiramente a empresa.

O metano entra na turbina a uma temperatura de 300 K e uma pressão de 8 MPa, saindo com uma energia de 3,7 MW e temperatura

de 225 K e 2 MPa. Você precisa avaliar como será afetada a eficiência da turbina caso a pressão de saída seja reduzida. Após algumas simulações, seu gestor propôs que a temperatura do metano saída fosse de 200 K, com energia de saída de 5,2 MW, ou 150 K, com energia de 8,2 MW.

Esta seção contém informações sobre a entropia, uma propriedade termodinâmica muito importante que ajuda a entender a irreversibilidade de um processo. Além disso, você aprenderá como por meio de um processo real, pode ser gerado entropia para um sistema.

Você, sabendo que uma turbina está isolada e opera adiabaticamente, consegue determinar a eficiência isentrópica da turbina.

Não pode faltar

Desigualdade de Clausius e definição da entropia

Como foi visto na unidade anterior, a eficiência de uma máquina térmica irreversível é menor que a eficiência de uma máquina reversível, ou também, o COP de uma bomba de calor ou refrigerador que opera irreversivelmente é menor que o COP de um que opera reversivelmente. Essas duas formas de operação de uma máquina são algumas desigualdades que a segunda lei da termodinâmica trata.

Outra desigualdade que também já foi mencionada é a *de Clausius*, que expressa que a integral cíclica de δ Q / T é sempre menor ou igual a zero:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

Essa desigualdade é aplicada para todos os ciclos termodinâmicos que operam reversível e irreversivelmente. Se no ciclo e no interior de um sistema não existem irreversibilidades, então o ciclo, pelo qual o sistema passou, é internamente reversível. No entanto, o processo pode ser invertido, mantendo os valores da integral, mas com sinais opostos. Dessa forma, para um ciclo internamente reversível, temos uma integral cíclica nula:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int rev}} = 0$$

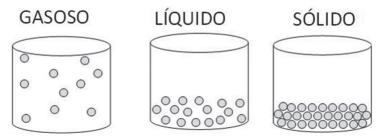
Para o trabalho, você deve notar que a integral cíclica não é nula, ou seja, que o trabalho líquido em uma bomba de calor ou em um refrigerador não é zero. A mesma coisa acontece com a integral cíclica do calor. Uma grandeza que possua uma integral nula, que depende apenas do estado, e não do caminho, é considerada uma propriedade. Dessa forma, a grandeza $\left(\delta Q/T\right)_{\text{int rev}}$ deverá ser uma propriedade na forma diferencial. Assim, Clausius definiu uma nova propriedade termodinâmica, que chamou de entropia (S) relacionada a um processo internamente reversível como:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{int reg}}.$$

Em que a integral de dS resulta na variação de entropia e tem unidades de kJ/K no S.I. O subscrito "int rev" indica que é uma integração para qualquer processo internamente reversível que relaciona os dois estados.

Definir entropia não é tão fácil, mas ela é uma ferramenta importante para análise da segunda lei da termodinâmica. Do ponto de vista microscópico da matéria, ela pode ser tratada como uma medida da desordem molecular. Assim, quando um sistema fica mais desordenado, as moléculas mudam de posições e a entropia aumenta. Dessa forma, a entropia de um sólido é menor que a entropia de um gás. Isso se deve ao fato de que no sólido as moléculas estão compactadas e se movimentam em torno de suas posições, impedindo o deslocamento entre si. Na fase gasosa, as moléculas estão dispersas e movimentam-se continuamente, mudando de posição a todo instante e colidindo umas com as outras, tornando difícil determinar a suas posições. O valor alto da entropia para os gases é devido a essa desordem molecular, como visto na Figura 3.1.

Figura 3.1 | Estados da matéria do ponto de vista molecular



Fonte: elaborada pelo autor

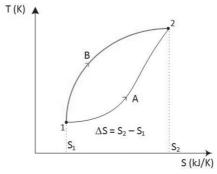
A entropia total para um sistema (S) é uma propriedade extensiva e a entropia por unidade de massa (s) é uma propriedade intensiva. A entropia (s) é chamada de entropia específica, da mesma forma que a energia interna específica (u) e entalpia específica (h), porém tem unidades de $kJ / kj \cdot K$. A entropia poderá ser referida à entropia total ou à entropia específica do sistema, dependendo unicamente do contexto a ser abordado.

Para encontrar a variação da entropia em um sistema, faz-se a integração da equação da diferencial da entropia entre os estados inicial e final do processo:

$$S_2 - S_1 = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}}$$

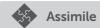
A expressão apresentada indica a variação da entropia entre dois estados, e não a entropia simplesmente. Em algumas áreas, é mais interessante saber a variação da entropia que a entropia em si, pois a variação de entropia leva em consideração um processo e a entropia se refere a apenas um ponto. Uma substância pode ter uma entropia zero para um estado escolhido, e as entropias para outros estados podem ser determinados com a última equação apresentada. Assim, se designasse o estado 1 como referência, em que S=0; no estado 2, a entropia poderá ser calculada. Tal como a entalpia e a energia interna, a entropia também é uma propriedade que tem um valor determinado para um estado particular, ou seja, para uma temperatura (T) e pressão (P), a entropia tem um valor (S). A Figura 3.2 apresenta a variação da entropia entre dois estados.

Figura 3.2 | Variação da entropia entre os estados 1 e 2



Fonte: elaborada pelo autor.

Considere o processo A reversível entre os estados 1 e 2 e o processo B irreversível entre os mesmos estados, mostrados na Figura 3.2. A variação da entropia no processo reversível (A) será a mesma que a variação da entropia no processo irreversível (B). Em ambos os processos a variação da entropia será: $\Delta S = S_2 - S_1$.



Quando um processo acontece entre dois estados especificados, sejam reversíveis ou irreversíveis, a variação da entropia é a mesma, pois é independente da trajetória percorrida.

A solução da integral de $\delta Q / T$ está relacionada com a variação da entropia para uma trajetória internamente reversível entre dois estados. No entanto, a integral de $\delta Q / T$ em uma trajetória irreversível terá valores diferentes quando a integração for realizada em trajetórias irreversíveis também diferentes, portanto, ela não é uma propriedade. Dessa forma, nos processos irreversíveis, a variação da entropia deve ser determinada pela integração dentro de uma trajetória, assumida internamente reversível entre dois estados definidos.

Você deve lembrar que quando o processo de transferência de calor ocorre com temperatura constante (isotérmico), ele é internamente reversível. Então, a variação da entropia para esse sistema é determinada pela seguinte equação:

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T_{o}} \right)_{\text{int rev}} = \frac{1}{T_{0}} \int_{1}^{2} \left(\delta Q \right)_{\text{int rev}}.$$

Ou também:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} .$$

A variação da entropia para um processo internamente reversível está em função da temperatura constante (T_0) e do calor transferido (Q). Essa equação é usada para calcular a variação de entropia em reservatórios térmicos que forneçam ou ganhem calor à temperatura constante

Como foi visto na Figura 3.1, para um ciclo formado por dois processos, reversível (A) e irreversível (B), da desigualdade de Clausius, pode-se chegar à seguinte equação:

$$dS \ge \frac{\delta Q}{T}$$

Em que a igualdade é válida para um processo internamente reversível e a desigualdade, para um processo irreversível. A variação da entropia para um sistema fechado operando irreversivelmente é maior que a integral $\delta Q/T$. No entanto, para um processo reversível, esses valores serão iguais. A variação da entropia será $\Delta S = S_2 - S_1$, e para um processo reversível ela adota a forma $\int_1^2 \delta Q/T$, que é chamada de transferência de entropia por meio de calor. Assim, para um sistema fechado, a variação da entropia de um processo irreversível é maior que a transferência de entropia, isto é, durante um processo irreversível, a entropia estará sendo gerada devido unicamente à presença de irreversibilidades. A entropia gerada no processo é chamada de *geração de entropia* e é representada por S_{ger} , a qual pode ser determinada a partir da variação de entropia de um sistema, dada pela seguinte equação:

$$\Delta S_{\textit{sistema}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\textit{ger}} \, .$$



Assimile

A entropia gerada será uma quantidade positiva ou nula, dependerá do processo e não será uma propriedade do sistema. Se num processo não existe transferência de entropia, então a variação da entropia será igual à geração de entropia

Considerando um sistema e sua vizinhança, a variação da entropia durante um processo será a soma da variação de entropia do sistema e da sua vizinhança, que é igual à geração de entropia, ou seja: $S_{ger} = \Delta S_{\textit{vizinhança}} \geq 0 \, .$

Em que a igualdade é válida para os processos reversíveis e a desigualdade, para os processos irreversíveis. Se um processo real é irreversível, é possível pensar que alguma forma de entropia está sendo gerada durante ele, então a entropia do universo pode estar aumentando. Desse modo, quanto mais irreversível for um processo, maior será a entropia gerada. Nos processos reversíveis, não existe geração de entropia.

A equação apresentada anteriormente sugere que a variação de entropia de um sistema ($\Delta S_{sistema}$) pode ser negativa durante um processo, porém a geração de entropia (S_{ger}) não pode ser negativa. O princípio da geração de entropia pode ser resumido da seguinte forma:

 $S_{\it ger} > 0$ — Processo irreversível.

 $S_{\it ger} = 0$ – Processo reversível.

 $S_{\it ger} < 0$ – Processo impossível.

A entropia de um sistema isolado aumenta até alcançar um valor máximo; nesse ponto, o sistema alcançou o estado de equilíbrio. O princípio do aumento da entropia não permite que o sistema passe por uma mudança de estado que ocasione a diminuição de entropia.

Em engenharia, a geração de entropia é uma medida da irreversibilidade de um processo, isto é, quanto maior for a medida da geração de entropia, maior serão as irreversibilidades presentes no

processo. Portanto, a geração de entropia pode ser usada como uma medida das irreversibilidades envolvidas em um processo.



Reflita

Quando um sistema opera irreversivelmente, maior será a entropia gerada e maior será o aumento da entropia no universo. Diante dessa situação, o que você imagina que pode acontecer com tanta entropia sendo gerada ao longo dos anos?

Entropia para uma substância pura

A entropia específica (entropia por unidade de massa) está presente em tabelas de propriedades termodinâmicas. Duas propriedades intensivas independentes, tal como pressão e temperatura, determinam a entropia específica para um estado e os valores são determinados em relação a um estado de referência arbitrário. No caso das tabelas de vapor de água, para uma temperatura de 0,01 °C, à entropia do líquido saturado é atribuído o valor de zero. Da mesma forma, para fluidos refrigerantes, na temperatura de -40 °C, o valor de entropia de líquido saturado é zero.

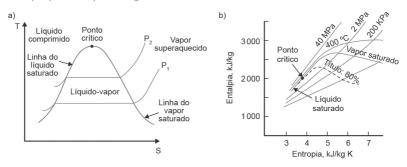


Pesquise mais

Para você entender melhor os valores tabelados da entropia para água, líquido-vapor saturados, vapor superaquecido e líquido comprimido, veja as Tabelas A-4 a A-8,em Çengel e Boles (2013, p. 914-923).

As propriedades termodinâmicas para uma substância pura são mostradas em diagramas de temperatura versus entropia (Figura 3.3a) e diagrama de entalpia versus entropia (Figura 3.3b); esse último diagrama é também conhecido como o diagrama de Mollier.

Figura 3.3 | (a) Diagrama de temperatura entropia (T-s); e (b) Diagrama de entalpia entropia para o vapor de água



Fonte: (a) elaborada pelo autor; (b) Sonntag e Borgnakke (2003, p. 136).

Os valores de entropia específica (s) para os estados de saturação são tabelados e variam segundo a pressão de saturação e temperatura de saturação. Como você já viu na Unidade 1, para uma mistura bifásica, o volume específico e a entalpia e energia interna específicas podem ser determinados a partir do título da mistura, ou seja, a fração de vapor presente na mistura. Assim, para uma mistura bifásica, a entropia específica pode ser determinada, a partir do título da mistura, por meio da seguinte equação:

$$s = (1 - x)s_l + xs_v$$

$$s = s_l + x(s_v - s_l)$$

A variação da entropia de uma massa m (para um sistema fechado) durante um processo é dada por:

$$\Delta S = m\Delta s = m(s_2 - s_1)$$
 (kJ/K).

Quando um processo é internamente reversível e adiabático, a entropia de uma determinada massa fixa não deve sofrer alteração. O processo no qual a entropia permanece constante é chamado de processo isentrópico e denotado pela seguinte equação:

$$\Delta s = 0 \quad (kJ/kg \cdot K)$$

$$s_2 - s_1 = 0$$

$$s_2 = s_1$$

Isso implica que, quando um processo é realizado em forma isentrópica, a entropia inicial e a entropia final serão iguais. Para um melhor desempenho de equipamentos, como turbinas e bombas, as irreversibilidades no processo, causadas devido a atrito, devem ser minimizadas. Desse modo, um processo isentrópico serve como um modelo para os processos reais e ajudam a interpretar e a comparar a eficiência de um processo real com processos ideais. Deve-se ressaltar que, quando se fala de um processo adiabático reversível, ele está associado a um processo isentrópico ($s_2 = s_1$). Em termodinâmica, o processo isentrópico é usado para indicar um processo adiabático internamente reversível



No ciclo de potência a vapor de água, o vapor sai da turbina a 19,947 kPa e entra no condensador onde a temperatura é de 60 °C; se o título na saída do condensador é 15%, qual será a entropia específica?

Para encontrar a entropia específica na saída do condensador, precisamos conhecer o valor da entropia específica na fase líquida e na fase vapor. De acordo com a Tabela 3.1, as entropias específicas são:

Tabela 3.1 | Propriedades da água no equilíbrio líquido-vapor saturados

Temp. °C	Pressão (kPa)	Entropia específica	(kJ / kg · K)
		Líq sat, S _l	Vap sat, S_v
60	19,947	0,8313	7,9082

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 914).

A entropia para o título de 15% pode ser calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$s = s_t + x(s_v - s_t)$$

$$s = 0,8313 + 0,15(7,9082 - 0,8313) \quad kJ / kg \cdot K = 1,8928 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

A regra das fases de Gibbs

Com base em argumentos teóricos, Gibbs desenvolveu uma relação que permite determinar o número de propriedades intensivas que podem ser especificadas para definir o estado intensivo de um sistema. Esse número de propriedades intensivas independentes é chamado de *grau de liberdade*. Por exemplo, a água líquida existe a uma determinada temperatura e pressão, se diminuímos a pressão, não teremos somente água líquida, pois começará a formação de vapor, então, o estado puro é determinado quando a temperatura e a pressão são especificadas. O equilíbrio de vapor de água com água líquida só existe a 100 °C e 101,33 kPa, sendo que não é possível obter o equilíbrio entre o vapor e o líquido, se for alterado unicamente a temperatura.

Para estabelecer o estado intensivo de um sistema multifásico em equilíbrio, as variáveis independentes a serem especificadas são determinadas pela regra das fases de Gibbs, dada pela seguinte equação:

$$F=2+N-\pi$$
.

Em que: F é o número de propriedades intensivas que podem ser especificadas, também conhecido como *grau de liberdade*, N é ó número de espécies químicas e π é o número de fases.

Uma aplicação importante da regra das fases de Gibbs é para determinar o número de variáveis que precisam ser especificadas para definir o estado de um sistema. Por exemplo, se você tem água como único componente com duas fases (N=1, π =2), o número de variáveis a serem especificadas (F) deverá ser igual a 1. Isso significa que na saturação você pode especificar a pressão ou a temperatura. Veja que especificando a temperatura, você pode determinar a pressão, ou vice-versa.

Por exemplo, você quer saber o número de fases que um componente pode ter, então basta atribuir o valor de zero ao número de graus de liberdade (F) e, pela equação apresentada anteriormente, o número de fases (π) será igual a 3. Para o caso de dois componentes, o número de fases (π) será 4.

ПG

Pesquise mais

Para obter mais informações sobre a regra das fases de Gibbs, você pode consultar o *Capítulo 2, A Primeira lei e outros Conceitos Básicos* do livro apresentado a seguir.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M.M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p.16-42.

Lembre-se de que você tem acesso a esse livro na área do aluno, em "Minha Biblioteca".

Você, está trabalhando em uma usina termoelétrica a partir de gás metano. A produção de energia elétrica é feita através de gás metano que entra na turbina a 300 K e 8 MPa, saindo a uma temperatura de 225 K e pressão de 2 MPa. Você tem a informação de que a turbina tem uma eficiência de 75%. Seu gestor tem a informação de que, trabalhando com essa eficiência, a usina atende bem à demanda de energia elétrica. Caso a eficiência sofra uma diminuição, a produção de energia elétrica se verá afetada e a demanda não será atendida, levando a baixos rendimentos da usina e perdas econômicas para a empresa. O seu gestor quer avaliar como será alterada a eficiência da turbina caso a temperatura de saída do gás metano, devido a uma redução na pressão de saída, seja reduzida de 200 K ou 150 K. É importante lembrar que a produção de energia não pode ser reduzida, pois acarreta prejuízo para a empresa. Por outro lado, você tem a informação de que a energia do metano na saída a 225 K é de 3.7 MW, a 200 K é de 5.2 MW e a 150 K, de 8.2 MW. Essas energias são considerando a temperatura de saída da turbina.

Para resolver esse problema, você precisa analisar o processo em termo de reversibilidade e irreversibilidade. Como foi visto na unidade anterior, a eficiência de turbina operando num processo irreversível será menor que uma turbina operando em processo reversível. Por outro lado, segundo o conceito da entropia, quanto maior for a entropia de um determinado processo, maior será a irreversibilidade. Essas irreversibilidades são devidas a diferentes fatores, como o atrito gerado pelo contato do gás com as paredes das aletas da turbina.

A entropia gerada num processo pode ser igual a zero quando o

processo é reversível ou maior que zero quando é irreversível, mas nunca a entropia gerada pode ter um valor negativo. Para avaliar qual é a entropia gerada atualmente na usina, a seguinte equação é aplicada:

$$S_{ger} = \Delta S_{fonte} + \Delta S_{sumidouro}$$

Em que a variação da entropia na fonte quente (ΔS_{fonts}) é referida ao metano antes de entrar na turbina e é calculada a partir de:

$$\Delta S_{fonte} = \frac{Q_{fonte}}{T_{fonte}} = \frac{-3.7 \text{ MW}}{300 \text{ K}} = -0.012 \frac{\text{MJ}}{\text{K}}$$

A variação da entropia no sumidouro será:

$$\Delta S_{sumidouro} = \frac{Q_{sumidouro}}{T_{sumidouro}} = \frac{3.7 \text{ MJ}}{225 \text{ K}} = 0.016 \frac{\text{MJ}}{\text{K}}$$

Portanto, a entropia gerada na usina termoelétrica será:

$$S_{ger} = \Delta S_{fonte} + \Delta S_{sumidouro} = (-0,012+0,016) \frac{MW}{K} = 0,004 \frac{MW}{K}$$

Veja que atualmente a entropia gerada é de 0,004 MW/K (4 kW/K), esse é um valor positivo, o que indica que o processo é irreversível. Agora, avaliando a situação em que a temperatura do sumidouro seja 200 K e a energia de 5,2 MW e outra em que a temperatura seja 150 K e a energia de 8,2 MW. Então, calculando a variação da entropia na fonte e no sumidouro, temos:

Para 200 K⁻

$$\begin{split} &\Delta S_{fonte,\,300K} = \frac{Q_{fonte}}{T_{fonte}} = \frac{-5,2}{300} = -0,017 \ \frac{MW}{K} \\ &\Delta S_{sumidouro,\,200K} = \frac{Q_{sumidouro}}{T_{sumidouro}} = \frac{5,2}{200} = 0,026 \ \frac{MW}{K} \\ &S_{ger,\,200K} = \left(-0,017+0,026\right) \ \frac{MW}{K} = 0,009 \ \frac{MW}{K} \end{split}$$

Para 150 K⁻

$$\begin{split} &\Delta S_{fonte,\,300K} = \frac{Q_{fonte}}{T_{fonte}} = \frac{-8,2}{300} = -0,027 \ \frac{MW}{K} \\ &\Delta S_{sumidouro,\,150K} = \frac{Q_{sumidouro}}{T_{sumidouro}} = \frac{8,2}{150} = 0,055 \ \frac{MW}{K} \\ &S_{ger,\,150K} = \left(-0,027 + 0,055\right) \ \frac{MW}{K} = 0,028 \ \frac{MW}{K} \end{split}$$

Segundo os cálculos da entropia gerada, é observado que quando a temperatura na saída é 225 K, 200 K e 150 K, a entropia gerada aumenta de 0,004 MW/K, 0,009 MW/K e 0,028 MW/K. Isso indica que quanto menor for a temperatura, maior será a irreversibilidade do processo. Portanto, conforme visto anteriormente, à medida que a irreversibilidade do processo aumenta, menor será a eficiência do processo. Esse resultado indica que trabalhando a uma temperatura menor, a eficiência deverá ser menor e, consequentemente, poderá existir menor geração da energia elétrica. Até esse ponto, só estamos avaliando a eficiência da turbina sem calcular quanto realmente poderá ser a eficiência da máquina. Esse resultado já é um indicativo do efeito que pode ter a temperatura do sumidouro na eficiência do processo.

Avançando na prática

Variação da entropia em uma bomba de calor Descrição da situação-problema

Você está fazendo estágio em uma indústria de alimentos que comumente utiliza um refrigerador a 0 °C para conservar alimentos. No entanto, algumas novas exigências requerem que a temperatura

do refrigerador seja diminuída a -10 °C. Você é designado pelo seu gestor para determinar se o coeficiente de desempenho (COP) do refrigerador diminuirá ou não com essa alteração, já que uma diminuição no COP acarretará em um maior consumo de energia. O refrigerador opera entre duas fontes térmicas, uma de maior temperatura (50 °C, 323,15 K) e outra de menor temperatura (0 °C, 273,15K). O calor sendo transferido entre a fonte quente e fria é de 1500 kJ e o COP de 3,4. Com essas informações você poderá avaliar se o desempenho do refrigerador terá alguma mudança.

Resolução da situação-problema

Primeiramente, você deve determinar qual é a entropia que está sendo gerada pelo refrigerador na condição atual. A geração de entropia pode ser determinada pela seguinte equação:

$$S_{ger} = \Delta S_{fq} + \Delta S_{ff}$$

Como calor está sendo fornecido na fonte quente, a variação da entropia na fonte quente (ΔS_{fq}) será: $\Delta S_{fq} = \frac{Q_{ff}}{T_{fq}} = \frac{-1500~kJ}{(50+273,15)K} = -4,64~\frac{kJ}{K}$.

Como o calor está sendo retirado na fonte fria para o refrigerador, então a variação da entropia da fonte fria será:

$$\Delta S_{ff} = \frac{Q_{ff}}{T_{ff}} = \frac{1500 \ kJ}{(0 + 273, 15)K} = 5,491 \ \frac{kJ}{K}$$

A geração de entropia no refrigerador será:

$$S_{ger} = \Delta S_{fq} + \Delta S_{ff} = (-4,642 + 5,491) \frac{kJ}{K} = 0,849 \frac{kJ}{K}$$

A entropia gerada tem um valor positivo, indicando que o processo é irreversível (isso confirma que os processos são irreversíveis na vida real).

Para saber se o coeficiente de desempenho diminuirá, você deve calcular qual será a entropia gerada para a nova condição de trabalho a -10 °C, então, calculando a variação de entropia do sistema na fonte fria, temos:

$$\Delta S_{ff} = \frac{Q_{ff}}{T_{ff}} = \frac{1500 \ kJ}{(-10 + 273, 15) \ K} = 5,70 \ \frac{kJ}{K} \cdot$$

Assim, a entropia que será gerada trabalhando a -10 °C será:

$$S_{ger} = \Delta S_{ff} + \Delta S_{ff} = (-4,642 + 5,70) \frac{kJ}{K} = 1,058 \frac{kJ}{K}$$

Portanto, o refrigerador operando a -10 °C terá uma maior entropia sendo gerada, e isso significa que irreversibilidades aumentarão no processo, o que nos leva a pensar que o coeficiente de desempenho do refrigerador deverá ter uma diminuição. Nesse ponto, não calculamos quanto será o novo valor do COP, porém a entropia gerada permite ter uma ideia da irreversibilidade do processo.

Faça valer a pena

1. Muitas vezes estamos na frente de um recipiente com água sendo aquecido no fogão e observamos que quando água é aquecida existe uma mudança de estado do líquido para vapor. Nesse processo, existe uma mudança de entropia.

Considere uma panela de pressão hermeticamente fechada que não tem saída de vapor pela tampa. Inicialmente, está presente uma quantidade de água líquida à pressão e temperatura constante de 101,3 kPa e 290 K, respectivamente. Logo, a panela é submetida a aquecimento fornecendo calor de 300 KJ. Qual será a variação da entropia nesse processo?

- a) -0.97 kJ/K.
- b) 0,97 kJ/K.
- c) 1,03 kJ/K.
- d) -1.03 kJ/K.
- e) 1,00 kJ/K.
- **2.** Se no interior de um cilindro-pistão é colocado um líquido ao qual é fornecido calor, o pistão sofrerá um movimento para a parte externa devido à vaporização e à expansão do vapor. Essa desordem, causada pelas moléculas no interior do pistão, ocorre devido a uma variação da entropia do sistema.

Um cilindro-pistão contém 500 gramas de água saturada a 25 °C e

84,6 kPa. A água será aquecida à pressão constante até alcançar uma temperatura de 95 °C e toda a água se tornar vapor saturado. Qual será a variação da entropia da água durante o processo?

Dados da entropia estão listados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 | Propriedades termodinâmicas da água, líquido comprimido

Т	P _{sat}	S _l
(°C)	(kPa)	$(kJ / kg \cdot K)$
25	84,6	0,3672

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 914).

Tabela 3.3 | Propriedades termodinâmicas da água, líquido-vapor saturado

T	Pressão	S
(°C)	(kPa)	$(kJ / kg \cdot K)$
95	84,6	7,4151

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 914).

- a) -3,52 kJ/K.
- b) 3.52 kJ/K.
- c) 4.36 kJ/K.
- d) -4,36 kJ/K.
- e) 2,52 kJ/K.
- **3.** Um líquido, quando submetido a uma mudança de temperatura, devido a um aquecimento ou resfriamento, apresentará uma mudança na entropia ocasionada pela transferência de calor desde o estado inicial até o estado final.

Um recipiente fechado contendo 5 litros de vapor de água a 200 °C e 1 MPa é resfriado até 25 °C. Determine qual será a variação da entropia do vapor da água durante o processo. Dados do volume específico e entropia estão nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4 | Propriedades termodinâmicas da água, líquido-vapor saturado

Т	P _{sat}	ν	S
(°C)	(kPa)	(m^3 / kg)	$(kJ / kg \cdot K)$
200	1000	0,20602	6,6956

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 914).

Tabela 3.5 | Propriedades termodinâmicas da água, líquido-vapor saturado

Т	Pressão	$\nu_{_{ll}}$	$v_{_{v}}$	S _l	S _v
(°C)	(kPa)	(m^3 / kg)	(m^3 / kg)	$(kJ/kg \cdot K)$	$(kJ/kg \cdot K)$
200	7,3851	0,001008	19,515	0,5724	8,2556

Fonte: adaptada de Sonntag e Borgnakke (2013, p. 706-707).

- a) 0,19 kJ/K.
- b) -0,15 kJ/K.
- c) -0,19 kJ/K.
- d) 0,15 kJ/K.
- e) 0,25 kJ/K.

Seção 3.2

Variação da entropia

Diálogo aberto

Você já viu como os processos sofrem mudança de estado e que neles está envolvida a entropia. Essa propriedade termodinâmica também pode ser determinada nos sólidos e líquidos, considerando que esses sistemas são incompressíveis. No caso de gases, a variação da entropia pode ser determinada assumindo o comportamento de um gás ideal. Em processos reversíveis ou irreversíveis, a variação da entropia é importante. Em muitos dispositivos, como compressores, turbinas, bombas etc., essa propriedade pode servir para determinar a potência desses dispositivos. Nesta seção, serão abordadas a variação da entropia e a sua importância.

Vamos lembrar que você está trabalhando em uma usina termoelétrica na unidade de produção de energia elétrica, a partir de metano, para ser vendida. Nessa usina, primeiramente o gás natural é tratado para separar o metano dos outros componentes. O metano entra na turbina para gerar trabalho, produzindo energia elétrica. Os dados de entrada na turbina são: pressão de 8 MPa, vazão de 5,0 m³/s e 300 K de temperatura. O metano sai a uma pressão de 2 Mpa dessa turbina. Em uma segunda etapa, o metano é queimado na caldeira para produção de vapor de água à alta pressão e temperatura. Esse vapor será alimentado na segunda turbina para gerar trabalho, novamente convertido em energia elétrica. A diretoria da usina termoelétrica quer ver a possibilidade de aumentar a produção de energia elétrica a partir da mesma quantidade de metano, por simulações foi proposto diminuir a pressão de saída do gás de 2 MPa para 1 MPa. Para isso, a primeira turbina teria que produzir maior potência para gerar mais energia elétrica. O seu gestor designa você para fazer um estudo e verificar se existe a possibilidade de aumentar a geração de energia elétrica diminuindo a pressão de saída de metano da turbina para 1 MPa operando isentropicamente. Para resolver esse problema, você utilizará alguns dados termodinâmicos, que estão na Tabela 3.6. Você precisará usar o conceito de processo isentrópico (entropia na entrada igual à entropia na saída) para poder calcular a entalpia de saída do gás, para então calcular a potência gerada na turbina.

Tabela 3.6 | Dados termodinâmicos de pressão para o metano superaquecido

Pressão	1 Mpa		2 MPa		8 MPa
T (K)	150	175	200	225	300
h(kJ/kg)	270,62	334,87	370,17	432,43	548,15
$s (kJ/kg \cdot K)$	8,7902	9,1871	9,0596	9,3532	9,1598
$v(m^3/kg)$					0,01705

Fonte: adaptada de Sonntag e Borgnakke (2013, p. 706-707).

Não pode faltar

Variação em entropia em processos reversíveis

Para entender melhor a variação da entropia em um processo reversível, consideraremos uma máquina térmica operando no ciclo de Carnot. Relembrando o conteúdo das seções anteriores, você viu que o ciclo de Carnot é formado por quatro processos: dois isotérmicos e dois adiabáticos. O primeiro processo do ciclo de Carnot é isotérmico, no qual o calor é transferido da fonte de calor à alta temperatura (T_{μ}) para o fluido térmico. A variação da entropia para o processo é dada pela seguinte equação:

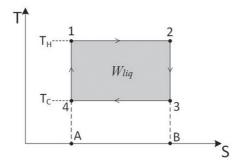
$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}.$$

Como a temperatura da fonte de calor $(T_{_{\! H}})$ é constante, então temos:

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T_H} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_2}{T_H}$$

Um diagrama temperatura-entropia para o ciclo de Carnot, é mostrado na Figura 3.4. O primeiro processo, isotérmico, está representado pelos pontos 1-2 e o calor transferido da fonte à alta temperatura (T_{L}) para o fluido está representado pela área 1-2-A-B.

Figura 3.4 | Diagrama temperatura-entropia para um ciclo de Carnot



Fonte: elaborada pelo autor.

O próximo processo do ciclo é adiabático e reversível, dado pela seguinte equação:

$$\delta S = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}.$$

Como essa etapa trata-se de um processo adiabático (no qual não existe transferência de calor), a entropia permanece constante. Na Figura 3.4, a linha 2-3 representa esse processo, no qual a temperatura diminui até o valor da temperatura da fonte à baixa temperatura (T_c).

O terceiro processo (2-3) é um isotérmico reversível, ocorrendo com a transferência de calor do fluido de trabalho para a fonte de baixa temperatura. Podendo ser expresso pela equação:

$$S_4 - S_3 = \frac{1}{T_C} \int_3^4 \delta Q = \frac{Q_4}{T_C}$$

Nesse processo, o fluido de trabalho transfere calor para fora do sistema, então o calor é negativo e, consequentemente, a entropia do fluido diminui.

O último processo (4-1) é adiabático reversível, no qual a entropia permanece constante.

Observe que a entropia no processo 1-2 deve ser igual à entropia no

3-4. Com isso, a área delimitada pelos pontos 1-2-B-A-1 corresponde ao calor transferido da fonte à alta temperatura para o fluido de trabalho. Já a área 3-4-A-B-3 corresponde ao calor transferido do fluido de trabalho para a fonte de baixa temperatura. A diferença entre as duas áreas corresponde ao trabalho realizado pela máquina térmica.

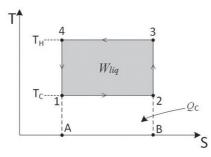
A partir dessas relações, podemos obter a eficiência térmica do ciclo de Carnot, expressa pelas áreas do ciclo:

$$\eta_{t\acute{e}rmica} = rac{W_{liq}}{Q_H} = rac{A_{1-2-3-4-1}}{A_{1-2-B-A-1}} \cdot$$

Observando o gráfico da Figura 3.4 e usando essa última equação, você pode deduzir que, se a temperatura $T_{\!\scriptscriptstyle H}$ aumenta e $T_{\!\scriptscriptstyle C}$ permanece constante, a eficiência do processo deverá aumentar.

A Figura 3.5 mostra o diagrama temperatura-entropia para um ciclo de Carnot de um refrigerador. Nessa figura, você pode observar que a entropia do fluido de trabalho aumenta do ponto 1 ao ponto 2, mantendo constante a temperatura da fonte (T_c), devido à transferência de calor ao fluido de trabalho. Do ponto 3 ao 4 a entropia diminui, mantendo constante a temperatura da fonte (T_H), em razão da transferência de calor do fluido.

Figura 3.5 | Ciclo de Carnot para um refrigerador

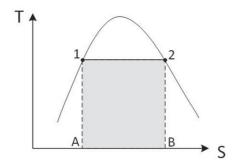


Fonte: elaborada pelo autor.

Considerando um processo internamente reversível, o calor transferido para ou pelo sistema pode ser representado pela área do diagrama temperatura-entropia. Por exemplo, considere a mudança

de estado do fluido de trabalho de líquido saturado para vapor saturado, a pressão constante como mostra a Figura 3.6. Neste caso, o calor transferido ao fluido de trabalho corresponderá à área 1-2-B-A-1 do diagrama temperatura-entropia da Figura 3.6.

Figura 3.6 | Área de transferência de calor em processos reversíveis



Fonte: elaborada pelo autor.

Considerando a Figura 3.6, o calor transferido por unidade de massa, representado pela variação da entalpia entre as fases de vapor saturado e líquido saturado ($h_{i,j}$) à pressão constante, é dado por:

$$s_2 - s_1 = s_{lv} = \frac{1}{m} \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}.$$

$$s_{lv} = \frac{1}{mT} \int_{1}^{2} \delta Q = \frac{q_{2}}{T} = \frac{h_{lv}}{T}$$

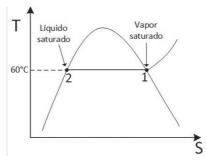
Em que q é o calor por unidade de massa (Q/m). Essa equação permite calcular a entropia no estado de líquido saturado e vapor saturado (S_{ν}).



O fluido refrigerante 134a de uma geladeira será resfriado no condensador desde o estado de vapor saturado até líquido saturado. Se o condensador está a 60 °C. Determine qual será a variação da entropia para o refrigerante.

A Figura 3.7 mostra a variação da temperatura com a entropia e a Tabela 3.7 fornece as entalpias a 60 °C.

Figura 3.7 | Diagrama temperatura-entropia a 60° C



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 3.7 | Dados líquido-vapor para o refrigerante 134a a 60 °C

Temperatura	Pressão	h _l	h _{lv}	h_{v}
(°C)	sat. (kPa)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
60	1682,8	139,36	139,10	278,46

Fonte: Çengel e Boles (2013, p. 927).

A entalpia para o estado líquido-vapor pode ser expressa como a diferença da fase vapor e a fase líquida como: $h_{l_v} = h_{v} - h_{l} \cdot A$ entropia para a mudança de fase é determinada pela sequinte equação:

$$s_2 - s_1 = s_{lv} = \frac{h_v - h_l}{T} = \frac{h_{lv}}{T}$$

$$s_{lv} = \frac{139,10}{(273,15+60)} = 0,41753 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

Variação de entropia em um sólido ou líquido

O calor específico é definido como o calor necessário para elevar em um grau a temperatura de uma unidade de massa de uma determinada substância, apresentando relação com algumas propriedades termodinâmicas.

O calor específico para uma substância compressível à pressão constante (C_{p}) é definida como:

$$C_{P} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{P} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{P}$$

O calor específico a volume constante (C,) é definido por:

$$C_{v} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{v} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v}$$

No caso de uma fase sólida ou líquida incompressível, a entalpia é dada por:

$$dh = du + d(Pv) = du + vdP$$
.

Considerando que o volume específico (v) para ambas as fases é muito pequeno (v = 0), então temos:

$$dh \cong du \cong C_v dT$$
.

Por outro lado, a relação da entropia com a energia interna é expressa por Tds = du + Pdv, se "v" for muito pequeno, teremos Tds = du e $ds = \frac{du}{T} = \frac{CdT}{T} = \frac{C}{T}dT$.

Em que C é o calor específico. A integração dessa última equação fornecerá a variação da entropia, se o calor específico se mantém constante para um processo em fase sólida ou líquida, a variação da entropia será:

$$s_2 - s_1 = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \cdot$$

Essa equação mostra que a variação da entropia é uma função da temperatura.

Um fluido incompressível operando num processo adiabático reversível (isentrópico) é um processo isotérmico. Vem daí o interesse em modelar bombas de líquidos trabalhando isotermicamente.



Reflita

Considerando um processo isentrópico e usando a segunda lei da termodinâmica, que trata da entropia, pode-se determinar o caminho para o cálculo do trabalho de uma máquina térmica?

Variação de entropia em um gás ideal

Para determinar a variação da entropia em um gás ideal, vamos considerar a seguinte relação termodinâmica para a energia interna:

$$Tds = du + vdP$$
.

Para um gás ideal, podemos utilizar: $du = C_{vo}dT$ e $\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$. Combinando as três últimas equações, temos:

Combinando as três últimas equações, temos:

$$ds = C_{v0} \frac{dT}{T} + \frac{Rdv}{v}$$

A integração fornece a variação da entropia como uma função do calor específico (C_{so}), assim:

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_{v0} \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$$

De forma similar, usando a relação termodinâmica para a entalpia, temos:

$$Tds = dh + vdP$$
.

Para o gás ideal:
$$dh = C_{p0}dT e \frac{P}{T} = \frac{R}{v}$$
.

Resolvendo essas equações, temos a variação da entropia em função do calor específico (Cp_0): $s_2-s_1=\int_1^2 C_{p0} \frac{dT}{T}-R \ln \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$.

Os valores C_{v0} e C_{p0} geralmente são uma função da temperatura para diversas substâncias e a variação da entropia pode ser encontrada integrando o calor específico como uma função da temperatura. No entanto, assumindo um calor específico médio estimado a uma temperatura média, então teremos as seguintes equações:

$$s_2-s_1=C_{v0}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)+R\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad \ \ \, \in \quad \ \ s_2-s_1=C_{p0}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)-R\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Em que é a constante dos gases. Existem tabelas que reportam valores de entropia para diferentes substâncias gasosas. Quando uma substância está entre dois estados, a variação da entropia pode ser calculada pela seguinte equação:

$$s_2 - s_1 = (s_{T2}^o - s_{T1}^o) - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Em que s_{71}^0 e s_{72}^0 são as entropias no estado 1 e estado 2 respectivamente, as quais podem ser obtidas das tabelas termodinâmicas, R é a constante dos gases igual a 8,314 J/mol · K. Lembrando que a constante dos gases (R) para um determinado gás deverá ser dividida pela massa molar para que se possa obter o valor em J/kg · K. Por exemplo, para o oxigênio (O_2) será: R=8,314/32=0,2598 $J/kg \cdot K$.

Se consideramos um processo isentrópico, no qual a variação da entropia é igual a zero, então tem-se a seguinte equação:

$$\begin{split} s_2 - s_1 &= 0 = C_{p0} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \cdot \\ &\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{R}{C_{p0}} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \cdot \\ &\frac{T_2}{T} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{C_{p0}}} \cdot \end{split}$$

Fazendo com que $\frac{R}{C_{p0}}=\frac{C_{p0}-C_{v0}}{C_{p0}}=\frac{k-1}{k}$, em que $k=\frac{C_{p0}}{C_{v0}}$. Expressando em função de k:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{ou} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}.$$

Portanto, relacionando essas duas últimas equações, temos:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k$$

A presente equação também pode ser escrita da seguinte forma:

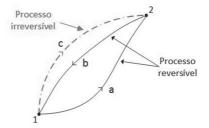
$$P_2v_2^k = P_1v_1^k = Pv^k = \text{constante}$$
.

Essa relação é chamada também de um processo politrópico, em que k é o expoente politrópico.

Variação de entropia em um processo irreversível

Seja um sistema percorrendo os ciclos reversível e irreversível, tal como mostrado na Figura 3.8.

Figura 3.8 | Ciclo de um processo reversível e irreversível



Fonte: elaborada pelo autor

O ciclo mostrado pelos processos a e *b* é reversível, então, escrevendo a equação para esse ciclo reversível, temos:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{a} + \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{b} = 0$$

Considerando a Figura 3.8 e aplicando a desigualdade de Clausius para um ciclo constituído de um processo reversível (b) e irreversível (c), teremos:

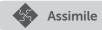
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{b} + \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{c} < 0.$$

Igualando e resolvendo as duas equações para os ciclos reversível e irreversível, temos:

$$\int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{a} > \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{c}.$$

Considerando o processo irreversível (\emph{C}), podemos chegar à seguinte equação:

$$\int_{1}^{2} dS_{C} > \int_{1}^{2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{C}, \text{ então } dS \ge \frac{\delta Q}{T}.$$



Lembre-se de que quando avaliamos a entropia, a igualdade é válida para o processo reversível e a desigualdade, para o processo irreversível.

Portanto, se uma quantidade de calor (δQ) é fornecida para um processo reversível à temperatura T, a variação da entropia será:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}.$$

Se na transferência de calor a um sistema acontecem irreversibilidades, a entropia será maior que do processo reversível, então, a variação da entropia será:

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irreversivel}$$
.

Se δQ for negativo, a entropia diminuirá devido à transferência de calor. No entanto, os efeitos das irreversibilidades tendem a aumentar a entropia do sistema.

Pesquise mais

Mais informações sobre variação da entropia em um sistema podem ser encontradas no Capitulo 6, "Entropia", do livro sugerido a seguir:

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. Introdução à termodinâmica para Engenharia. Rio de Janeiro: LTC, 2003. p. 131-157.

Lembre-se de que você tem acesso a esse livro na área do aluno, em "Minha Biblioteca".

Sem medo de errar

Você trabalha em uma usina termoelétrica que produz energia elétrica através da potência gerada por duas turbinas. A primeira opera

com o metano que entra à alta pressão e, na segunda, o metano que sai da primeira turbina é queimado e o calor é aproveitado na caldeira para produzir vapor de água à alta pressão. Na primeira turbina, você foi designado para estudar a possibilidade de aumentar a potência gerada com a turbina operando isentropicamente. Ela atualmente está operando com uma pressão de metano de 8 MPa a 300 K e uma vazão de 5,0 m3/s e, na saída da turbina, o metano está a 2 MPa. Para começar a fazer seus cálculos, você dispõe dos dados termodinâmicos da Tabela 3.8.

Tabela 3.8 | Dados termodinâmicos do metano superaquecido

	8 MPa	2 Mpa		1 MPa	
T (K)	300	200	225	150	175
h (kJ/kg)	548,15	370,17	432,43	270,62	334,87
S (kJ / kg . K)	9,1598	9,0596	9,3532	8,7902	9,1871
ν (m³ / kg))	0,01705				

Fonte: adaptada de Sonntag e Borgnakke (2013, p. 706-707).

Para resolver esse problema, precisamos lembrar que a turbina opera adiabaticamente, de modo que não há perdas de calor, e para um processo adiabático a variação da entropia é nula. Como a variação da entropia é nula ($\Delta s=0$), a entropia tem que ser igual na entrada e na saída da turbina ($s_1=s_2$). Por outro lado, o sistema é um volume de controle, no qual você tem matéria entrando e saindo através da turbina. Como é um processo com escoamento em regime permanente, então a variação da energia cinética e potencial pode ser considerada desprezível. Portanto, analisando na entrada da turbina, temos:

$$P_1 = 8 \text{ MPa}$$
, T=300 K, $h_1 = 548,15 \text{ kJ/kg}$ e $s_1 = 9,1598 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$.

Se $s_1=s_2$, então, para um valor de entropia de 9,1598 $kJ/kg \cdot K$, calcula-se o valor da entalpia a 2 MPa. Considerando os dados da tabela, o valor da entalpia está entre 370,17 kJ/kg e 432,43 kJ/kg. Interpolando para um valor de entropia de 9,1598 $kJ/kg \cdot K$, temos:

$$h_2 = \frac{432,43 - 370,17}{9,3532 - 9,0596} (9,1598 - 9,0596) + 370,17 = 391,42 \, kJ \, / \, kg \, .$$

Para determinar a potência da turbina que a usina termoelétrica gera energia, usamos o balanço de energia na turbina. Na turbina, a energia que entra é igual a energia que sai:

$$E_{\text{ent}} = E_{\text{sai}}$$

$$m h_1 = m h_2 + W$$

$$W = m h_1 - m h_2 = m(h_1 - h_2)$$

A vazão mássica pode ser determinada a partir do volume específico e da vazão volumétrica na entrada: $\stackrel{\circ}{m} = \frac{5,0\,m^3/s}{0,01705\,m^3/kg} = 293,26\,kg/s$.

$$\overset{\circ}{W} = \overset{\circ}{m}(h_1 - h_2) = 293, 26 \frac{kg}{s} (548, 15 - 391, 418) \frac{kJ}{kg} = 45963, 2 \frac{kJ}{s} = 46, 0 MW.$$

Portanto, a potência da turbina para a produção de energia elétrica com a qual atualmente a usina trabalha é de 46,0 MW.

Agora, consideraremos mudança na pressão de saída da turbina, isto é, reduziremos a pressão do metano na saída a 1 MPa. Considerando que a turbina opere adiabaticamente, para a entropia de 9,1598 kJ/kg · K, a entalpia será determinada por interpolação da seguinte forma:

$$h_2 = \frac{334,87 - 270,62}{9,1871 - 8,7902}(9,1598 - 8,7902) + 270,62 = 330,45 \text{ kJ/kg}.$$

Desse modo, o trabalho realizado pela turbina será:

$$\overset{\circ}{W} = \overset{\circ}{m}(h_1 - h_2) = 293, 26 \frac{kg}{s} (548, 15 - 330, 45) \frac{kJ}{kg} = 63842, 7 \frac{kJ}{s} = 63, 8 MW.$$

Com esse resultado, você pode concluir que a potência da turbina aumentará de 46,0 MW a 63,8 MW quando a pressão na saída da turbina diminuir a 1 MPa. Então, você deve elaborar um relatório técnico mostrando que os resultados obtidos ajudarão a empresa a ter lucros majores

Na solução do problema, ficou evidente a importância da entropia.

Avançando na prática

Entropia e refrigeração

Descrição da situação-problema

Você está trabalhando em uma indústria de alimentos. Essa empresa fabrica alimentos que requerem refrigeração para a sua conservação. O seu gestor foi informado que a demanda de produção aumentou e será necessário aumentar a capacidade de refrigeração. Para isso, pretende-se trocar o compressor do sistema de refrigeração por um maior. Para saber se o novo compressor atende à nova demanda, é preciso calcular qual será o seu trabalho. Será utilizado o fluido refrigerante 134a, com vazão no compressor de 0,1 kg/min. A entrada do fluido refrigerante no compressor deverá estar na forma de vapor saturado na pressão de saturação de 180 kPa e a pressão de saída do compressor será de 800 kPa. Os dados termodinâmicos para esse fluido refrigerante estão descritos na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 | Dados termodinâmicos do fluido refrigerante 134a

180 kPa		800 kPa		
h (kJ/kg)	s(kJ / kg · K)	h (kJ/kg)	s (kJ / kg · K)	
242,86	0,93965	267,29	0,9183	
		276,45	0,9480	

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 928 e 930).

Resolução da situação-problema

Para resolver o problema, primeiramente, consideraremos que o refrigerante 134a deverá ser comprimido de uma pressão de 120 kPa a 800 kPa, de forma isentrópica. Assumindo esse processo como

isentrópico ($s_1=s_2$), as variações de energia potencial e cinética são desprezíveis. A entropia na entrada é 0,93965 $kJ/kg \cdot K$ e a entalpia, 242,86 kJ/kg. Para 800 kPa, mantendo o mesmo valor de entropia, o valor de entalpia precisa ser calculado a partir dos dados fornecidos. Interpolando a entalpia entre 267,29 kJ/kg e 276,45 kJ/kg, para o valor de entropia de 0,93965 $kJ/kg \cdot K$, teremos:

$$h_2 = \frac{276, 45 - 267, 29}{0,9480 - 0,9183}(0,93965 - 0,9183) + 267, 29 = 273,87$$
$$h_2 = 273,87 \, kJ / kg$$

Com isso, o trabalho do compressor pode ser calculado a partir do balanço de energia:

$$W = h_2 - h_1 = 273,87 - 242,86 = 31,01 \frac{kJ}{kg} .$$

Portanto, o trabalho a ser realizado pelo compressor deverá ser de 31,01 kJ/kg.

Faça valer a pena

1. Os líquidos e os sólidos sofrem mudança nas suas propriedades termodinâmicas quando aquecidos. A entropia, para os líquidos e os sólidos, depende da mudança da temperatura e do calor específico da substância.

O refrigerante 134a líquido é aquecido de 0 a 26 °C. Determine qual é a variação da entropia, considerando que o calor específico do refrigerante é constante e igual a 1,43 kJ / kg · K, e qual a variação da entropia obtida a partir de dados da Tabela 3.10.

Tabela 3.10 | Dados de entropia para refrigerante 134a

Temperatura (°C)	S _ı (kJ / kg . K)	S _{lv} (kJ / kg . K)	S _v (kJ / kg . K)
0	0,20439	0,72701	0,93139
26	0,32903	0,59115	0,92018

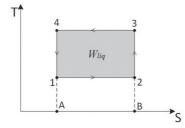
Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 926-927).

```
a) 0,1128 \ kJ \ / \ kg \cdot K \ e \ 1220 \ kJ \ / \ kg \cdot K.
```

- b) $0,1421 \, kJ / kg \cdot K = 0,1321 \, kJ / kg \cdot K$.
- c) $0,1321 \, kJ / kg \cdot K = 0,1218 \, kJ / kg \cdot K$.
- d) $0,1218 \ kJ / kg \cdot K = 0,1246 \ kJ / kg \cdot K$.
- e) 0,1328 kJ / kg · K e 0,1421 kJ / kg · K.
- **2.** O diagrama de temperatura-entropia determina a variação da entropia em um determinado processo. No ciclo de Carnot, no qual os processos estão definidos, a variação da entropia pode ser determinada a partir do estado inicial e final do fluido de trabalho.

O ciclo de Carnot apresenta dois processos isotérmicos e dois processos adiabáticos. Segundo o diagrama temperatura-entropia, representado na Figura 3.9, qual a alternativa que define corretamente os processos adiabáticos e isotérmicos?

Figura 3.9 | Ciclo de Carnot para uma refrigeração



Fonte: elaborada pelo autor.

- a) Processos 1-2 e 2-3: adiabáticos. Processos 3-4 e 4-1: isotérmicos.
- b) Processos 1-2 e 3-4: adiabáticos. Processos 2-3 e 4-1: isotérmicos.
- c) Processos 3-4 e 4-1: adiabáticos. Processos 1-2 e 2-3: isotérmicos.
- d) Processos 4-1 e 1-2: adiabáticos. Processos 2-3 e 3-4: isotérmicos.
- e) Processos 4-1 e 2-3: adiabáticos. Processos 1-2 e 3-4: isotérmicos.
- **3.** A entropia de uma determinada massa pode mudar devido à transferência de calor. O fornecimento de energia a um sistema ocasiona o aumento da energia cinética das moléculas e, consequentemente, o aumento de entropia do sistema.

Um processo é chamado isentrópico quando a variação da entropia de uma massa ou de um sistema é:

- a) Menor ou iqual a zero.
- b) Maior que zero.
- c) Menor que zero.
- d) Igual a zero.
- e) Maior ou igual a zero.

Seção 3.3

Geração de entropia

Diálogo aberto

Para um dispositivo gerar trabalho, necessita-se de uma fonte de energia. Nas usinas termoelétricas, um fluido à alta pressão fornece energia necessária para movimentar uma turbina e gerar trabalho. Nesse processo, existe uma geração de entropia ocorrendo entre a entrada e a saída de gás da turbina. Além disso, uma turbina pode ser considerada um processo adiabático, quando isolada. Nesta seção, abordaremos esse tema e o princípio da geração de entropia, o qual pode ser considerado um enunciado da segunda lei. A partir desses conceitos, você poderá encontrar como é possível determinar a eficiência de uma turbina, compressor ou bocal, dispositivos fundamentais para algumas áreas.

Você, está trabalhando em uma usina termoelétrica que produz energia elétrica a partir do metano. O metano, praticamente isento de outros elementos e compostos, com pressão de 8 MPa e temperatura de 300 K, é direcionado a uma primeira turbina para a geração de energia elétrica. Na saída, o metano abandona a turbina a 2 MPa e 225 K, sendo encaminhado para uma caldeira onde será queimado, gerando vapor para acionamento de uma turbina de potência para gerar mais energia elétrica.

O seu gestor tinha designado você para avaliar a possibilidade de aumentar a potência da turbina, a fim de aumentar a geração de energia elétrica, caso o metano abandonasse a turbina a 1 MPa e 200 K. Dessa vez, o seu gestor quer saber qual será a eficiência isentrópica da turbina quando opera na situação atual (saída de metano a 2 Mpa e 225 K) e na condição proposta (saída de metano a 1 Mpa e 200 K), sabendo que a operação de turbina é adiabática. A eficiência isentrópica da turbina fornecerá informações relevantes para avaliar qual será a melhor decisão de operação, a atual ou a proposta. Lembre-se de que, na seção anterior, você calculou que a potência da turbina operando isentropicamente na situação atual é 46,0 MW e na situação proposta é 63,8 MW; com esses dados, para resolver esse problema, você precisará dos seguintes dados termodinâmicos:

Tabela 3.11 | Propriedades termodinâmicas do metano superaquecido

Pressão	1 Mpa	2 Mpa	8 MPa
T (K)	200	225	300
h (kJ / kg)	393,53	432,43	548,15
h (kJ / kg · k)	9,5006	9,3532	9,1598
$v (m^3 / kg)$			0,01705

Fonte: adaptada de Sonntag e Borgnakke (2016, p. 706-707).

Não pode faltar

Equação de entropia

Na seção anterior, vimos que a variação de entropia em um processo irreversível é maior do que aquela em um processo reversível, quando ambos apresentam o mesmo δQ e T. Então, temse a seguinte equação: $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\rm ger}$, desde que $\delta S_{\rm ger} \geq 0$.

O termo $\delta S_{\rm ger}$ refere-se à geração de entropia no processo devido a irreversibilidades no sistema. O sinal de igual é usado para processos reversíveis, enquanto o sinal de maior é usado para processos irreversíveis.

Para um processo reversível, como a geração de entropia é nula, temos as seguintes equações para calor e trabalho: $\delta S = Tds$ e $\delta W = PdV$.

No caso de um processo irreversível, a transferência de calor (δQ_{irre}) é determinada a partir da primeira equação, obtendo-se: $\delta Q_{irr} = TdS - T\delta S_{qer}$

E o trabalho, para um processo irreversível, será: $\delta W_{irr} = PdV - TdS_{ger}$. Então, conclui-se que a transferência de calor no processo irreversível (δQ_{ir}) será menor que a do processo reversível (δQ). Consequentemente, o trabalho também será menor para um processo irreversível devido à subtração da parcela da geração de entropia ($-Tds_{ger}$).

A variação da entropia também pode ser expressa integrando a equação $dS=\frac{\delta \mathcal{Q}}{T}+\delta S_{\rm ger}$, obtendo-se a equação do balanço de entropia:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{ger}$$

A entropia de um sistema pode aumentar de duas maneiras, pela transferência de calor ao sistema ou pelo caminho de um processo irreversível. Assim como a entropia aumenta, ela também pode diminuir quando há transferência de calor do sistema para a vizinhança. Nesse caso, a entropia gerada nunca poderá ser nula. Devemos lembrar que, para um sistema adiabático, a transferência de calor será igual a zero (δQ) e o aumento da entropia estará relacionado diretamente com as irreversibilidades.

De forma geral, o balanço de entropia para qualquer sistema pode ser expresso como:

$$\Delta S = S_{ent} - S_{sai} + S_{ger}.$$

Em que S_{ent} e S_{sai} são a entropia na entrada e na saída do sistema, respectivamente. Ainda, a variação de entropia pode ser expressa por unidade de massa como:

$$\Delta s = s_{ent} - s_{sai} + s_{ger} .$$

Equação da taxa de variação de entropia

A equação da variação de entropia como uma variação infinitesimal de estados foi obtida a partir da segunda lei da termodinâmica e possibilita calcular a variação de entropia em uma variação finita de estados (processo). Se quisermos analisar o comportamento temporal do processo, será necessário obter uma equação que forneça a taxa de variação de entropia.

Se tivermos uma variação incremental de S, teremos a equação $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\rm ger}$, que, dividida por δt , leva a: $\frac{dS}{\delta t} = \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta t} + \frac{\delta S_{\rm ger}}{\delta t}$.

Se o ponto acima do símbolo significa taxa, a equação final da taxa de variação de entropia em um sistema pode ser escrita como: $\frac{dS_{\text{sist}}}{dt} = \sum_{T} \overset{\circ}{Q} + \overset{\circ}{S}_{\text{ger}}^{\circ}.$

Nota-se que a taxa de variação de entropia do sistema está associada à taxa de geração de entropia no sistema e às transferências de calor na fronteira do sistema. A taxa da geração de entropia resulta dos processos irreversíveis que ocorrem no interior do sistema. A taxa de variação de entropia será calculada apenas pelo termo referente às transferências de calor na fronteira do sistema quando todos os processos internos ao sistema forem reversíveis.

A equação na forma de taxa é: $\frac{dS_{sistema}}{dt} = \overset{\circ}{S}_{ent} - \overset{\circ}{S}_{sai} + \overset{\circ}{S}_{ger}$.

Em que a transferência de entropia por transferência de calor é: $S = {}^{Q}/_{T}$, e a transferência de entropia devido ao fluxo de massa é: $S_{massa} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}$.



A geração de entropia (S_{ger}) é aquela que acontece dentro da fronteira do sistema e não a que acontece fora do sistema, que é a geração de entropia devido a irreversibilidades externas.

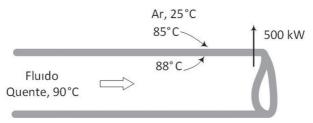
Portanto, um valor de $S_{\rm ger}$ é um processo internamente reversível.



O sistema apresentado na Figura 3.10 é composto por um fluido quente a 90 °C escoando no interior de uma tubulação, transferindo calor para o ar externo que está a 25 °C. Se a temperatura interna da parede do tubo está a 88 °C e a temperatura externa da parede está a 85 °C, determine qual a geração de entropia na parede da tubulação e qual a geração de entropia total da transferência de calor do fluido quente para o ar,

assumindo que o calor transferido é de 1000 kW.

Figura 3.10 | Transferência de calor de um fluido quente para o ar



Fonte: elaborada pelo autor.

Solução:

Veja que a única forma de transferência de entropia na parede é por calor, e não por massa, pois pela parede não existe troca de massa. Então, a variação de entropia devido à transferência de massa é zero. Do

balanço de entropia, temos:
$$\frac{dS_{\it sistema}}{dt} = \overset{\circ}{S}_{\it ent} - \overset{\circ}{S}_{\it sai} + \overset{\circ}{S}_{\it ger}$$
 .

Para um processo operando em regime permanente, a variação de entropia ($dS_{sistema}/dt$) é igual a zero, então a geração de entropia na parede do tubo será: $0 = S_{ent} - S_{sai} + S_{qer}$

$$\hat{S}_{ger} = \hat{S}_{sai} - \hat{S}_{ent} = \left(\frac{Q}{T}\right)_{sai} - \left(\frac{Q}{T}\right)_{ent} = \frac{500}{273 + 85} - \frac{500}{273 + 88} = 0,012 \frac{kW}{K}$$

Para determinar a geração de entropia total, consideramos o ar externo de forma similar:

$$\overset{\bullet}{S}_{ger} = \overset{\bullet}{S}_{sai} - \overset{\bullet}{S}_{ent} = \left(\frac{Q}{T}\right)_{sai} - \left(\frac{Q}{T}\right)_{ent} = \frac{500}{273 + 25} - \frac{500}{273 + 90} = 0,3 \frac{kW}{K}$$

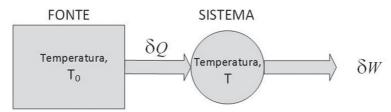
Observe que em ambos os casos a irreversibilidade é maior que zero. Essa geração de entropia se deve à irreversibilidade da transferência de calor no sistema.

Princípio de aumento de entropia

Conforme foi visto anteriormente, a variação de entropia de um sistema pode ser tanto positiva quanto negativa. Quando há transferência de calor ao sistema ou quando há presença de irreversibilidades, a entropia pode ser aumentada. A diminuição da entropia só pode ocorrer pela transferência de calor do sistema.

Imaginaremos um processo, no qual uma determinada quantidade de calor δQ é transferida da fonte a uma temperatura T_0 , para o sistema que está na temperatura T, conforme a Figura 3.11.

Figura 3.11 | Variação da entropia



Fonte: elaborada pelo autor.

Nesse caso, temos que: $dS_{\text{sistema}} \ge \frac{\delta Q}{T}$.

Como o δQ sai da fonte, ele tem valor negativo, então podemos escrever: $dS_{\rm fonte} = \frac{-\delta Q}{T_0}$.

Assim, a variação líquida da entropia total pode ser expressa como:

$$dS_{\rm liq} = dS_{\rm sistema} + dS_{\rm fonte} \geq \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T_{\rm o}} \text{. Assim, } dS_{\rm liq} \geq \delta Q \bigg(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\rm o}}\bigg).$$

Se $T_0 > T$, a quantidade $(1/T - 1/T_0)$ é positiva, então:

$$dS_{\text{lig}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{fonte}} \ge 0$$
.

A variação da entropia líquida é a soma da geração da entropia no sistema e da fonte. Essas entropias sempre serão positivas, denotando os fenômenos que provocam as irreversibilidades. A variação líquida da entropia é chamada de geração total de entropia, a qual é dada pela seguinte equação: .

$$dS_{\rm liq} = \sum \delta S_{ger} = dS_{\rm sistema} + dS_{\rm fonte} \ge 0 \ .$$

Essa equação é denominada princípio do aumento da entropia. Esse princípio significa que, para um processo acontecer, a soma da variação da entropia do sistema e da fonte deve aumentar. O processo contrário, para que o sistema e a fonte voltem ao seu estado inicial, não é possível, evidenciando que os processos acontecem num sentido. Assim, o princípio de aumento da entropia também pode ser considerado como um enunciado da segunda lei da termodinâmica, sendo aplicado a diferentes processos, como a queima de combustível em motores de automóveis, o resfriamento de um corpo quente, entre outros.



Reflita

O que você acha que acontece com toda a entropia gerada num processo industrial?

Se um sistema está isolado, isto é, o sistema não está em contato com a fonte, então, pelo princípio do aumento da entropia, temos:

$$dS_{\text{sistema isolado}} = \delta S_{ger} \ge 0$$
 .

Em que a variação da entropia do sistema será igual ao valor da entropia gerada no interior do sistema. Assim, se um sistema apresenta aumento de entropia, um processo está acontecendo.



Exemplificando

Deseja-se aquecer 2 kg de água a 100 °C de líquido saturado a vapor saturado, usando uma fonte de calor que está a 120 °C. Determine qual será a geração de entropia total do processo e se o processo deve acontecer. Despreze a transferência de calor do recipiente.

Dados: a 100 °C a diferença da entalpia do líquido e vapor saturados (h_N) é 2256,4 kJ/kg e a diferença da entropia do líquido e vapor saturados (s_N) é de 6,0407 kJ/kg (ÇENGEL., BOLES, 2013, p. 914).

Solução:

Lembre-se de que a diferença entre a entalpia de vapor saturado e do líquido saturado ($h_{_{\rm IV}}$) é o calor necessário para levar o líquido saturado a vapor saturado ou a energia perdida para o vapor saturado passar a

líquido saturado. Então, o calor necessário que deve ser fornecido para o aquecimento dos 2 kg de água será:

$$Q_{fonte} = m(h_v - h_l) = m(h_{lv})$$

$$Q_{fonte} = 2.0 kg(2256, 4) \frac{kJ}{kg} = 4512,8 kJ$$

A variação de entropia do sistema será:

$$\Delta S_{sistema} = m(s) = 2 kg(6,0407) \frac{kJ}{kg \cdot K} = 12,0814 \frac{kJ}{K}$$

O sinal positivo significa que a entropia aumenta devido ao aquecimento da água.

A variação de entropia na fonte será:

$$\Delta S_{fonte} = -\frac{Q}{T_0} = \frac{4512,8 \, kJ}{(120 + 273) \, K} = -11,47 \, \frac{kJ}{K}$$

A variação da entalpia da fonte será de -11,47 kJ/kg.

A variação da entropia líquida será:

$$\begin{split} \Delta S_{liquida} &= \Delta S_{fonte} + \Delta S_{sistema} \\ \Delta S_{liquida} &= -11,47+12,0814=0,6114 \frac{kJ}{kg} \end{split}$$

Como citado anteriormente, para que um processo aconteça, a soma da variação da entropia do sistema e da fonte tem que aumentar, portanto esse resultado mostra que o processo deve acontecer.

Pesquise mais

Para os temas abordados nesta seção, maiores informações podem ser encontradas no Capitulo 8, "Entropia", do livro sugerido a seguir:

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. Introdução à termodinâmica para Engenharia. Rio de Janeiro: LTC, 2003. p. 131-157.

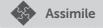
Eficiência

Relembrando a Seção 2.3, de acordo com a segunda lei, a eficiência térmica de um motor cíclico é dada por: $\eta_{\scriptscriptstyle I} = \frac{W_{\scriptscriptstyle liq}}{Q_{\scriptscriptstyle H}}$.

Em que $W_{_{liq}}$ é o trabalho líquido do ciclo e $Q_{_H}$ é o calor transferido do corpo, que está em uma temperatura mais alta para o ciclo.

Agora, estenderemos um pouco a análise da segunda lei, considerando volumes de controles, analisando a eficiência de um processo, como um compressor de um ciclo de uma turbina a gás ou a eficiência de uma turbina de uma usina de potência a vapor.

A eficiência de uma máquina térmica num processo é a comparação do desempenho real de uma máquina e o desempenho desta num processo ideal.



A definição de processo ideal seria um processo adiabático e reversível, isto é, um processo isentrópico entre o estado na entrada e a pressão de saída. Como exemplo, poderíamos considerar uma turbina a vapor, operando em regime permanente, em que tanto o estado do vapor de água que entra na turbina quanto a pressão de saída têm valores fixos, ou ainda considerar que a turbina a vapor é uma máquina adiabática.

Se considerarmos que w_a é o trabalho real realizado por unidade de massa e w_s é o trabalho realizado por um processo ideal (adiabático e reversível) entre o estado de vapor na entrada e a pressão de saída, teremos a definição da eficiência isentrópica da turbina, dada por:

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{w_a}{w_s}$$

Consideraremos um bocal, que é um dispositivo usado na indústria química e petroquímica com a finalidade de aumentar a velocidade (energia cinética máxima) na saída de um fluido e reduzir a sua pressão na saída. Esse bocal é um dispositivo adiabático e então o processo ideal é adiabático e reversível, isto é, isentrópico. A eficiência

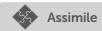
isentrópica do bocal é a relação entre a energia cinética real do fluido na saída do bocal, $\frac{v_a^2}{2}$ e a energia cinética entre as mesmas condições de entrada e de pressão para um processo isentrópico, $\frac{v_s^2}{2}$. Portanto, a eficiência isentrópica do bocal pode ser expressa por: $\eta_{\text{bocal}} = \frac{v_a^2}{v_s^2}$.

No caso de compressores de ar ou de outros gases, o processo real pode ser comparado com dois processos ideais (um adiabático reversível isentrópico e outro processo isotérmico também reversível). Um deles é quando não há esforço para refrigerar o gás na compressão (processo adiabático), entre o estado da entrada de ar e a pressão de saída, sendo o processo ideal um processo adiabático, reversível e isentrópico. Sendo w_s o trabalho realizado por unidade de massa do gás que escoa no compressor para o processo isentrópico e w_s o trabalho real, a eficiência isentrópica para um compressor adiabático pode ser expressa como:

$$\eta_{\text{compressor adiabático}} = \frac{W_s}{W_a}$$

Nesse caso, o consumo de trabalho será maior do que o consumo de trabalho ideal (processos isentrópicos).

O outro processo ideal é um processo isotérmico reversível, quando considerarmos um esforço para resfriar o gás na compressão, seja utilizando uma camisa de refrigeração ou aletas para troca térmica e resfriamento, sendo o trabalho realizado para o processo isotérmico reversível, na condição dada de entrada e pressão de saída, e w_a o trabalho real, a eficiência isotérmica para um compressor resfriado é definida como: $\eta_{\text{compressor resfriado}} = \frac{w_t}{w}$.



A eficiência é a comparação entre o desempenho real e o desempenho que seria obtido em um processo ideal.

Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma usina termoelétrica na qual para a produção de energia conta com dois sistemas de geração. A primeira é uma turbina que funciona com gás metano a 8 MPa e 300 K e a segunda com a queima de metano para a produção de vapor de água que alimentará uma turbina a vapor. No primeiro gerador, a turbina funciona com gás metano a 8 Mpa, 300K e com uma vazão de 5,0 m³/s e na saída o gás está a 2 MPa e 225 K. Pretende-se aumentar a potência da turbina operando nas mesmas condições de entrada, porém, a saída do gás será a 1 Mpa e 200 K. O seu gestor quer saber qual será a eficiência isentrópica da turbina em ambos casos, o atual e o proposto.

Uma vez que a turbina opera adiabaticamente, a eficiência da turbina é determinada com a seguinte equação: $\eta_{\rm turbina} = \frac{w_a}{w_s}$. Em que w_a e w_s são a potência real e isentrópica da turbina, respectivamente.

Considerando inicialmente as condições em que a usina está operando (pressão na entrada de 8 MPa e 300 K, saída de 2 MPa e 225 K – caso 1), a potência real da turbina operando nessas condições deverá ser determinada a partir da primeira lei da termodinâmica, aplicando-se um balanço de energia no sistema. Considerando a turbina adiabática (variação de calor nula) e a vazão de gás na turbina constante (5,0 m³/s = 293,26 kg/s), o balanço de massa será:

$$\dot{E}_{ent} = \dot{E}_{sai}
\dot{m} h_1 + \dot{E} c_1 + \dot{E} p_1 = \dot{m} h_2 + \dot{W}_a + \dot{E} c_2 + \dot{E} p_2$$

Como o processo acontece em regime permanente, as variações da energia cinética e potencial podem ser desprezíveis. Portanto, a equação de balanço será:

$$\dot{m} h_1 = \dot{m} h_2 + \dot{W}_a$$

$$\dot{W}_a = \dot{m} (h_1 - h_2)$$

A vazão mássica já foi calculada anteriormente, na Seção 3.2, obtendo um valor de 293,26 kg/s.

Para o caso 1, a potência real da turbina (Wa,1) é a diferença da entalpia na entrada a 300 K e da saída a 225 K, então:

A potência isentrópica da turbina já foi calculada na seção anterior, sendo que o valor para a descarga de gás na turbina de 2 MPa é de 46,0 MW. Portanto, a eficiência da turbina operando a 2 MPa será:

$$\eta_{turbina} = \frac{W_a}{W_s} = \frac{45,3 \, MW}{63,8 \, MW} = 0,710$$

A eficiência da turbina, operando com descarga do gás metano a 1 Mpa, será de 71,0%.

Comparando a situação atual de operação (saída de gás a 2 MPa) e a condição proposta (saída do gás a 1 MPa), observou-se que a eficiência da turbina na primeira situação é de 73,9%, sendo maior do que a condição proposta, que apresenta uma eficiência de 71,0%. De acordo com os conceitos aprendidos, conclui-se que a diminuição da eficiência ocorre devido a irreversibilidades no processo, tal como já tinha sido avaliado na Seção 3.1 a partir da geração da entropia.

Como verificamos na Seção 3.2, temos um aumento de potência. No entanto, como aqui ficou evidente a diminuição da eficiência, esse aumento de potência não é real. Agora, você precisa pensar no processo de funcionamento da turbina, um aumento de irreversibilidade provavelmente é oriundo de um aumento no atrito entre o gás e a turbina, já que a pressão de saída de gás foi alterada. Isso leva a um desgaste nas aletas da turbina e à diminuição da sua vida útil.

Tendo em vista os resultados dos seus cálculos e a análise de todo.

o processo, você sugere que uma nova turbina seja projetada para ocorrer a variação da produção.

Avançando na prática

Determinação da eficiência isentrópica de um compressor de refrigeração

Descrição da situação-problema

Você está trabalhando em uma indústria láctea, que mantém os produtos lácteos fabricados conservados em refrigeradores industriais. Devido ao aumento dos custos de manutenção, esses equipamentos foram vistoriados, sendo detectado que um dos refrigeradores está causando o consumo elevado de energia elétrica. O seu gestor designa você para descobrir a causa do consumo elevado, apontando soluções. Um possível caminho para a resolução pode ser avaliar o compressor. O fluido refrigerante é o 134a e a eficiência do compressor, informado pelo fabricante, é de 85%. Atualmente, você tem informação de que o fluido refrigerante está sendo comprimido de -10 °C e 100 kPa até 60 °C e 400 kPa

Você precisará das seguintes informações para solucionar o seu problema:

Tabela 3.12 | Propriedades do fluido refrigerante 134a no estado vapor superaquecido

Pressão	100 kPa	400 kPa		
T (K)	-10	30	40	60
h (kJ/kg)	247,49	275,07	284,30	302,96
s (kJ / kg · K)	1,0030	0,9937	1,0236	

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 929).

Resolução da situação-problema

Considerando que o compressor é adiabático, a variação da entropia deve ser zero, ou seja, a entropia na entrada deve ser igual à entropia na saída ($s_1 = s_2$). Considerando que o fluido refrigerante escoa em regime permanente, as energias cinética e potencial podem ser desprezíveis. Do balanço de energia, o trabalho real (w_a) e calculado usando os dados da Tabela 3.9, assim:

$$w_a = (h_2 - h_1) = (302, 96 - 247, 49) = 55, 47 \, kJ / kg$$
.

Para calcular o trabalho do processo isentrópico (w_s), é necessário conhecer a entalpia na saída. Esta entalpia é calculada sabendo que $s_1 = s_2 = 1,0030 \ kJ/kg \cdot K$, como esse valor de entropia está entre 0,9937 $kJ/kg \cdot K$ a 30 °C e 1,0236 $kJ/kg \cdot K$ a 40 °C, devemos realizar a interpolação entre estas temperaturas para a entropia (s_2), obtendo a entalpia na saída de $h_{2s} = 277,94 \ kJ/kg$.

Então, o trabalho isentrópico será:

$$W_s = (h_{2s} - h_1) = (277, 94 - 247, 49) = 30, 45 \, kJ / kg$$

Com isso, temos que a eficiência atual será:

$$\eta_{\text{compressor adiabático}} = \frac{w_s}{w_a} = \frac{30,45}{55,47} = 0,549$$
, eficiência de 54,9%.

O resultado mostra que a eficiência calculada é menor que a do fabricante (85%), e isso significa que o compressor está com problemas, então é hora de pensar em repará-lo ou trocá-lo por um novo.

Faça valer a pena

1. Se temos uma turbina operando em regime permanente, as variações das energias potencial e cinética do fluido são menores que a variação da entalpia entre a entrada e saída da turbina e podem ser consideradas desprezíveis. Assim, o trabalho de uma turbina será simplesmente a variação da entalpia. Se considerarmos a turbina adiabática, o objetivo da turbina é produzir trabalho.

Podemos definir a eficiência isentrópica de uma turbina como:

- a) A razão entre o trabalho num processo adiabático reversível da turbina e o trabalho real.
- b A razão entre o trabalho real e o trabalho num processo adiabático reversível.
- c) A razão entre o trabalho num processo isotérmico reversível da turbina e o trabalho real.
- d) A razão entre o trabalho num processo adiabático irreversível e o trabalho real
- e) A razão entre o trabalho líquido do ciclo e o calor transferido do corpo, que está a uma temperatura mais alta para o ciclo.

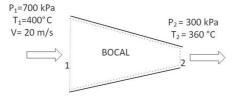
2. Existem duas formas de aumentar a entropia do sistema, seja pela transferência de calor ao sistema ou fazendo percorrer um processo irreversível.

A equação do balanço de entropia para um sistema qualquer, passando por um processo qualquer, pode ser definida como:

- a) (Entropia na entrada) (entropia na saída) (geração de entropia) = (variação de entropia)
- b) (Entropia na entrada) (entropia na saída) + (geração de entropia) = (variação de entropia).
- c) (Trabalho líquido) + (geração de entropia) = (variação de entropia).
- d) (Transferência de calor) + (geração de entropia) = (variação de entropia).
- e) (Trabalho líquido) (transferência de calor) = (variação de entropia)
- **3.** Os bocais são dispositivos que têm a finalidade de aumentar a velocidade de saída de um fluido e reduzir a sua pressão. Esses dispositivos têm muita aplicação dentro da indústria química quando se deseja transportar fluidos a uma velocidade maior.

em uma indústria química, o vapor de água superaquecido é transportado a 700 kPa e 400 °C, conforme a Figura 3.12. O vapor entra no bocal a uma velocidade de 20 m/s. Sabendo que a velocidade do vapor de água na saída é de 300 kPa e 360 °C, determine a eficiência isentrópica do bocal. Dados de entalpia estão reportados na Tabela 3.13.

Figura 3.12 | Transporte de vapor de água num bocal



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 3.13 | Propriedades termodinâmicas do vapor de água superaquecido

Pressão	700 kPa	300 kPa		
T (K)	400	280	320	360
h (kJ/kg)	3268,7	3028,6	3110,1	3192,2
s (kJ/kg K)	7,6350	7,6299	7,7722	

Fonte: adaptada de Moran et al. (2013, p. 713-714).

- a) 68,2%.
- b) 38,2%.
- c) 34,5%.
- d) 32,3%.
- e) 29,8%.

Referências

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. 1018 p. (Tradução de Paulo Maurício Costa Gomes).

MORAN, M. J. et al. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 819 p. (Tradução de Gisele Maria Ribeiro Vieira, Paulo Pedro Kenedi e Fernando Ribeiro da Silva).

SMITH, J. A.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p. (Tradução de Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa).

SONNTAG, R.E.; BORGNAKKE, C. **Introdução à Termodinâmica para Engenharia**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 400 p. (Tradução de Luiz Machado, Geraldo Augusto Campolina França e Ricardo Nicolau Nassar Koury).

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica**. 8. ed. São Paulo: Blucher, 2013. 728 p. (Tradução de Roberto de Aguiar Peixoto, Marcello Nitz, Marco Antonio Soares de Paiva, José Alberto Domingues Rodrigues, Efraim Cekinski, Antônio Luiz Pacífico, Celso Argachoy, Joseph Saab, João Carlos Coelho, Arivaldo Antonio Rios Esteves e Clayton Barcelos Zabeu).

Sistema de potência a vapor

Convite ao estudo

Você já viu o funcionamento e o princípio de uma máquina térmica e o ciclo de Carnot e os processos reversíveis e irreversíveis. Um ciclo de Carnot é um ciclo ideal que, embora não aconteca na realidade, é um modelo que ajuda a prever o ciclo de um processo. Além disso, vimos que processos reais não são reversíveis e sofrem irreversibilidades devido à transferência de calor, atrito etc. Você também sabe que uma unidade operando em forma adiabática e reversível é chamada de processo isentrópico, isto é, a entropia no processo é constante. E, quando a entropia na entrada da unidade é igual à entropia na saída, é permitido determinar algumas propriedades termodinâmicas, como a entalpia, que é uma propriedade utilizada para determinar o trabalho gerado ou o calor requerido em um processo. Nesta unidade, abordaremos alguns conceitos do ciclo de Carnot, porém aplicados a outros ciclos, como a máguina a vapor que opera sobre o ciclo de Rankine. Esse ciclo modifica o ciclo de Carnot de modo a corrigir algumas etapas que tornem o ciclo mais real. Além disso, você verá e entenderá como é um ciclo Otto e um ciclo Diesel aplicado a motores de combustão interna. Você também verá a operação de uma turbina a gás e o ciclo Brayton aplicado nessas turbinas.

Você começou a trabalhar em uma pequena refinaria de petróleo, que, entre os diferentes produtos obtidos a partir da destilação e craqueamento, obtém também os gases de craqueamento, destilados leves, médios, pesados e resíduos, como gasolinas automotivas, querosene, óleos diesel, gasóleos, óleos combustível, coque, asfalto etc. Como está em início de implementação de processos, a empresa ainda tem alguns planos a serem instaurados nos próximos meses. O primeiro

é a possibilidade de adquirir uma planta de potência a vapor (máquina a vapor) para gerar energia elétrica e suprir uma parte do consumo de energia em uma das suas unidades. O segundo é adquirir um sistema de refrigeração para a planta de propano, no qual esse composto é obtido pelo método do sistema de refrigeração, assim, um sistema de refrigeração pelo ciclo com compressão de vapor seria o indicado.

Finalmente, como o gás produto de craqueamento é vendido para algumas indústrias da região, pretende-se avaliar a aquisição de uma unidade de liquefação para obter gás metano liquefeito, desse modo o gás poderia ser vendido na forma líquida.

Você já deve ter pensado que as indústrias não podem operar sem o consumo de energia e que muitos processos requerem energia para a matéria-prima ser transformada. A energia necessária para o funcionamento de equipamentos pode ser utilizada na forma de calor ou elétrica, sendo que essa última pode ser utilizada em outras partes das instalações da planta, como na iluminação. As turbinas que geram trabalho para ser transformado em energia elétrica operam por ciclos, tais como de Rankine e Brayton, ciclos termodinâmicos que você deve conhecer o funcionamento.

Seção 4.1

Sistemas de potência a partir do calor

Diálogo aberto

Após o homem ter inventado as máquinas térmicas que produzem energia elétrica, foram inventados novos produtos e novas aplicações decorrentes do aquecimento, tais como fornos, aquecedores etc. Em termos industriais, hoje em dia as plantas industriais não poderiam realizar suas operações se não tivessem energia elétrica. O ciclo de uma máquina térmica de Carnot ensina como pode ser gerado trabalho a partir de um ciclo reversível que opera com a máxima eficiência. No entanto, esse ciclo teve melhoras com relação ao ciclo de Carnot, a fim de se aproximar o funcionamento da máquina a vapor com um funcionamento real. A partir do conceito do ciclo de Rankine é possível determinar o funcionamento de uma máquina a vapor do princípio de operação isentrópica da bomba e turbina. Assim, com esse conhecimento, você pode determinar os calores no processo, o trabalho e a eficiência térmica de um ciclo de Rankine.

Você está trabalhando em uma refinaria de petróleo de pequeno porte. Nessa refinaria, a partir da destilação e do craqueamento do petróleo, são obtidos diferentes produtos, como os gases metano, etano e propano, gasolina automotiva, naftas, querosene, combustíveis de jato e diferentes tipos de óleos, além de resíduos, como asfalto e coque. A refinaria requer energia elétrica para muitos setores da produção e, por isso, a empresa está pensando em adquirir uma planta de potência a vapor (máquina a vapor) para suprir uma parte do seu consumo de energia elétrica. Atualmente, a refinaria compra a energia elétrica, mas ela sabe que se produzir de acordo com suas necessidades poderá poupar dinheiro. Seu gestor designa você para avaliar a implantação de uma máguina a vapor que funciona com uma turbina, pedindo para que você determine qual será o trabalho por quilograma gerado pela turbina e a eficiência da máquina a vapor. Para atender a demanda de uso de vapor, a caldeira deve produzir vapor superaquecido a 10 MPa e 400 °C, o qual será alimentado na turbina. Você precisa fazer isso para seu gestor saber posteriormente qual será o trabalho gerado pela turbina e quanto será convertido

em energia elétrica. Nessa solicitação, com base em informações técnicas, o seu gestor informou-lhe que a pressão de operação do condensador de vapor d'água deverá ser de 100 kPa (próximo às condições ambiente) e a água deverá sair do condensador no estado líquido saturado. Para atender seu gestor, você deve considerar a turbina e o condensador como operando isentropicamente, ou seja, que neles as entropias são iguais na entrada e saída desse dispositivo.

Você sabe o que chamamos de processo isentrópico? E como a entalpia para um processo isentrópico é calculada?

Utilize os dados das propriedades termodinâmicas a seguir.

- Propriedades do vapor de água superaquecido: P= 10 MPa; T= 400 °C; $s=6,2141kJ/kg\cdot K$; $h=3097,5\,kJ/kg$.
- Propriedades líquido-vapor da água: P= 100 kPa; T= 99,61 °C; $v=0,001043\ m^3/kg\;; \qquad h_l=417,51kJ/kg\;; \qquad h_v=2675,0\,kJ/kg\;; \\ s_l=1,03028\,kJ/kg\cdot K\;; \; s_v=7,3589\,kJ/kg\cdot K$

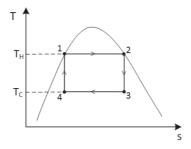
Nesta seção, você verá como uma máquina a vapor funciona através do ciclo de Rankine. Esse ciclo assume que a turbina e a bomba operam de forma adiabática e reversível, ou seja, isentropicamente. Além de que no condensador ocorre a condensação de todo o fluido, que entrará na bomba como um líquido. Com esse conhecimento, você poderá determinar o calor e o trabalho de todas as partes constituintes do ciclo de Rankine.

Não pode faltar

Máquinas a vapor

Como foi visto na Seção 2.3, o ciclo de Carnot opera reversivelmente entre duas temperaturas especificadas, sendo constituído por quatro processos: dois isotérmicos e dois adiabáticos. Esse ciclo pode ser utilizado como um ciclo ideal de uma máquina a vapor. No entanto, algumas dificuldades práticas relacionadas a ele não permitem considerar o ciclo de Carnot como modelo para o ciclo de potência. Para entender melhor essas restrições, consideraremos um processo simples com escoamento em regime permanente de acordo com o ciclo de Carnot, representado na Figura 4.1.

Figura 4.1 | Diagrama *T-s* de um ciclo de Carnot



Fonte: elaborada pelo autor.

Nesse processo, um fluido é aquecido isotermicamente e de forma reversível no interior de uma caldeira (processo 1-2). Posteriormente, em uma turbina o fluido será expandido de forma isentrópica (processo 2-3), seguida de uma condensação isotérmica e reversível através de um condensador (processo 3-4) e, finalmente, passará por uma compressão através de um compressor, de forma isentrópica, até voltar a seu estado inicial (processo 4-1). Conforme os quatro processos do ciclo de Carnot, algumas observações podem ser feitas:

- A transferência de calor para um fluido bifásico, que ocorre na caldeira (processo 1-2) ou no condensador (processo 3-4), pode ser realizada, uma vez que mantida constante a pressão, a temperatura será fixa. No entanto, a limitação da transferência de calor para um sistema bifásico seria a limitação da temperatura máxima que pode ser operada em um ciclo. Isso levaria a uma limitação da eficiência térmica. Assim, qualquer aumento da temperatura máxima no ciclo levará a uma transferência de calor de uma fase (líquido ou vapor), o que não é tão simples de controlar isotermicamente.
- Na Figura 4.1, pode ser observado que na expansão isentrópica no processo 2-3, o título do vapor diminui, isto é, o estado 2, que está na fase vapor saturado, passa ao estado 3, que está na fase líquidovapor saturado. Dessa forma, a turbina teria que trabalhar com vapor e líquido. A presença de gotas de líquido dentro de uma turbina ocasionaria constante colisão com as pás da turbina, causando erosão e desgaste dos materiais que constituem a turbina, fazendo com que a eficiência da turbina diminua.
 - Para o processo 4-1, a mistura líquido-vapor saturado (estado 4) é

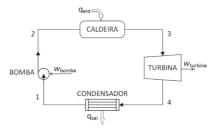
comprimida até levar ao estado de líquido saturado (estado 1). Nesse processo, não é tão fácil controlar e garantir uma condensação da mistura líquido-vapor. Portanto, não é usual realizar um projeto de um compressor que trabalhe com duas fases.

Pelas razões apresentadas, não aplicamos o ciclo de Carnot em ciclos de potência a vapor.

Ciclo de Rankine

Vários problemas do ciclo de Carnot podem ser solucionados com modificações no processo, por exemplo, o superaquecimento do vapor da água na caldeira e a condensação completa do vapor no condensador. O ciclo que resulta dessas modificações é o ciclo de Rankine, o qual é conhecido como sendo o ciclo ideal das usinas de potência a vapor (Figura 4.2).

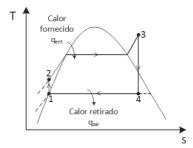
Figura 4.2 | Potência a vapor simples ideal



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 4.3 mostra um diagrama T-s para o ciclo de Rankine, descrito anteriormente, contemplando a solução aos problemas observados no ciclo de Carnot.

Figura 4.3 | Ciclo de Rankine ideal



Fonte: elaborada pelo autor.

O ciclo de Rankine ideal não apresenta reversibilidades internas. Esse processo apresenta quatro processos, de acordo com a Figura 4.3, a saber:

- Processo 1-2: bombeamento de forma adiabática e reversível (isentrópica) do líquido saturado até atingir a pressão da caldeira.
- Processo 2-3: na caldeira, o líquido é aquecido à pressão constante através do fornecimento de calor ($q_{\rm ent}$). Nesse processo acontece o aquecimento da água até a temperatura de saturação, em seguida acontece a vaporização à temperatura e pressão constantes e, finalmente, o superaquecimento do vapor a uma temperatura bem maior que a temperatura de saturação.
- Processo 3-4: o vapor de água entra superaquecido na turbina, de modo que se expande de maneira isentrópica, produzindo trabalho e fazendo com que o eixo que está conectado a um gerador elétrico gire. A temperatura e a pressão diminuem durante esse processo até que o vapor entre no condensador. Na entrada do condensador, a mistura está no estado líquido-vapor, com um título alto.
- Processo 4-1: no condensador, o vapor é condensado totalmente para produzir líquido saturado a uma pressão e temperatura constantes. Então, na saída do condensado, a água saturada é direcionada para a bomba completando o ciclo. O resfriamento do condensador geralmente é feito com água, mas, na falta desse elemento, a troca térmica pode ser feita com o ar ambiente. Conhecido como resfriamento a ar, esse método é muito usado em diferentes partes do mundo, de modo a evitar o consumo do elemento vital, a água.

O ciclo de potência a vapor é uma máquina que opera em regime permanente. Portanto, a bomba, a caldeira, a turbina e o condensador do ciclo de Rankine, que é o ciclo de potência a vapor ideal, também podem ser tratados como processos que operam em regime permanente.

Analisando termodinamicamente o ciclo de Rankine, a caldeira e o condensador são dispositivos que não realizam trabalho, e a turbina e a bomba operam adiabática e reversivelmente (isentropicamente). Então, a equação de cada dispositivo pode ser expressa como:

- A bomba opera de forma adiabática (q = 0), então:

 $w_{bomba}=h_2-h_1$ ou $w_{bomba}=v(P_2-P_1)$, sendo o trabalho dado em $k{\it J}/kg$.

Em que v é o volume específico. Na forma de taxa, tem-se:

$$W_{bomba} = m(h_2 - h_1)$$
 $(kJ/s, kW)$

Em que m é a vazão mássica.

- Na caldeira não existe trabalho sendo realizado (w = 0), então:

$$q_{ent} = h_3 - h_2 \in Q_{ent} = m(h_3 - h_2).$$

- A turbina opera em forma adiabática e reversível (q=0 , isentrópica), então:

$$w_{turbina} = h_3 - h_4 \in \overset{\bullet}{W}_{turbina} = \overset{\bullet}{m}(h_3 - h_4)$$
.

- No condensador não existe trabalho (w = 0), então:

$$q_{sai} = h_4 - h_1 \in \dot{Q}_{sai} = \dot{m}(h_4 - h_1).$$



No ciclo de Rankine, a operação da bomba e da turbina ocorre de forma adiabática e reversível (isentrópica), de modo que a entropia na entrada de cada dispositivo será igual à entropia na saída. Essa condição permite determinar as entalpias da bomba e da turbina quando não são conhecidas.

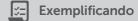
A eficiência do ciclo de Rankine é determinada pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{w_{liq}}{q_{ent}} = 1 - \frac{q_{sai}}{q_{ent}}.$$

Em que: $w_{liq} = q_{ent} - q_{sai}$ ou $w_{liq} = w_{turbina} - w_{bomba}$.

Ou também a eficiência pode ser expressa por:

$$\eta = \frac{w_{\mathit{liq}}}{q_{\mathit{ent}}} = \frac{w_{\mathit{turbina}} - w_{\mathit{bomba}}}{q_{\mathit{ent}}} = \frac{\left(h_3 - h_4\right) - \left(h_2 - h_1\right)}{h_3 - h_2} \cdot$$



Uma máquina a vapor utiliza vapor de água em um ciclo de Rankine ideal. Se a água sai como líquido saturado do condensador a 20 kPa e é bombeada na caldeira até uma pressão de 10 MPa, qual será o trabalho da bomba por quilograma? Considere que a 20 kPa o volume específico (v) é 0,001017 m^3/kg .

Para solucionar o problema, usamos diretamente a equação que utiliza o volume específico ($w_{t,bomba} = v(P_2 - P_1)$) ou a partir da diferença das entalpias da saída e entrada da bomba ($w_{t,bomba} = h_2 - h_1$). Como você conhece o valor do volume específico, teremos:

$$\begin{split} w_{t,bomba} &= 0,001017 \ \frac{m^3}{kg} (10000 - 20) \ kPa \left| \frac{10^3 Pa}{1 \ kPa} \right| \left| \frac{N/m^2}{Pa} \right| \left| \frac{J}{N \cdot m} \right| \\ w_{t,bomba} &= 10149,66 \ \frac{J}{kg} \end{split}$$

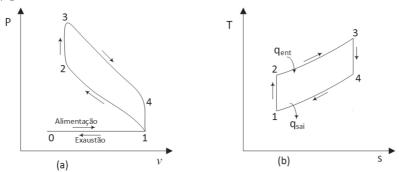
Portanto, o trabalho da bomba será de 10,2 kJ/kg.

Motor a combustão interna, motor Otto e motor Diesel

No motor a combustão interna, a queima do combustível é feita no interior do próprio motor. Os gases produzidos na combustão são o fluido de trabalho que exercem, por exemplo, trabalho sobre um êmbolo de um cilindro. A queima do combustível no interior do motor de combustão interna se torna complicada para uma avaliação termodinâmica devido a uma rápida combustão. Além disso, tanto o combustível e o ar que ingressam no motor de combustão interna quanto os gases da combustão escoam em estado estacionário e não existe um fluido de trabalho operando em um ciclo, como é o caso do vapor como fluido em uma máquina de potência a vapor.

<u>Motor Otto</u>: é o motor de combustão interna mais utilizado nos automóveis, o ciclo de combustão consiste em quatro processos. O ciclo inicia-se com a alimentação de uma mistura de combustível e ar à pressão constante que é introduzida no interior de uma câmara de combustão, como mostra a Figura 4.4a.

Figura 4.4 | Diagramas do ciclo do motor Otto: (a) Diagrama P-v; e (b) Diagrama T-s



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 4.4a, o primeiro processo 0-1 é o início da etapa de alimentação da mistura combustível e ar para o interior do cilindro. No segundo processo 1-2-3, as válvulas são fechadas para manter a mistura no interior do cilindro. Na etapa 1-2, a mistura combustível e ar é comprimida em forma adiabática e, após, no processo 2-3, acontece a ignição da mistura e a combustão. Nesse instante ocorre o aumento rápido da pressão interna, permanecendo o volume constante. A etapa 3-4-1 dá origem ao trabalho, essa etapa é constituída pelo processo 3-4, no qual os gases da combustão à alta temperatura e pressão expandem-se rapidamente de forma adiabática e no processo 4-1 a válvula de descarga é aberta, diminuindo a pressão e mantendo o volume praticamente constante. Nesse processo 3-4-1, o trabalho é gerado. O quarto processo 1-0 corresponde à exaustão dos gases para fora do cilindro.

A Figura 4.4b mostra uma análise simplificada da Figura 4.4a em função da temperatura e entropia e mantém algumas características bem parecidas com as condições de operações reais. O ciclo Otto consiste em quatro processos internamente reversíveis: 1-2 compressão isentrópica; 2-3 entrada de calor a volume constante; 3-4 expansão isentrópica e 4-1 saída de calor a volume constante. Esse ciclo é realizado em um sistema fechado, tal como um cilindropistão.

As equações envolvidas para um ciclo Otto são deduzidas a partir de um balanço de energia para um sistema fechado. Assim, o calor que entra é dado por: $q_{ent}=u_3-u_2=c_v\left(T_3-T_2\right)$.

Já o calor que sai é calculo por: $q_{sai} = u_4 - u_1 = c_v (T_4 - T_1)$.

A eficiência térmica do ciclo Otto ideal é dada por:

$$\eta_{t,Otto} = \frac{w_{liq}}{q_{ent}} = 1 - \frac{q_{sai}}{q_{ent}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1 \left(T_4 / T_1 - 1 \right)}{T_2 \left(T_3 / T_2 - 1 \right)}.$$

Os processos 1-2 e 3-4 são adiabáticos e reversíveis (isentrópicos).

Da Figura 4.4a, tem-se que $v_2 = v_3$ e $v_4 = v_1$, portanto:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{k-1} = \frac{T_4}{T_3}.$$

Substituindo esta equação na relação de eficiência térmica e fazendo as simplificações, tem-se:

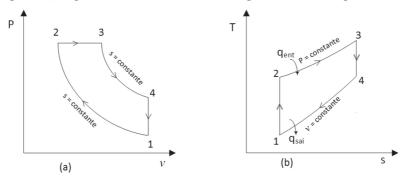
$$\eta_{t,Otto} = 1 - \frac{1}{r^{k-1}}$$
 onde: $r = \frac{V_1}{V_2} = \frac{v_{r1}}{v_{r2}}$ $r = \frac{V_4}{V_3} = \frac{v_{r4}}{v_{r3}}$

Em que r é a razão de compressão e k é a razão dos calores específicos $c_{_{p}}\,/\,c_{_{\!v}}$.

Motor Diesel

A diferença entre os ciclos Otto e Diesel (também conhecido por motores de compressão) é que, no ciclo Diesel, o ar é comprimido até que a temperatura final da compressão seja suficientemente alta para que, na medida em que o combustível seja alimentado, ocorra a combustão espontaneamente. No processo de combustão do ciclo Diesel ideal, o fornecimento de calor é realizado à pressão constante. A Figura 4.5 mostra a operação de um ciclo diesel.

Figura 4.5 | Diagramas do ciclo Diesel ideal: (a) Diagrama P-v; e (b) Diagrama T-s



Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 500)

Na Figura 4.5a, são mostrados dois processos à entropia constante (1-2 e 3-4) e, na Figura 4.5b, um processo à pressão constante (2-3) e um processo a volume constante (4-1). O calor fornecido para o fluido de trabalho (processo 2-3) é feito à pressão constante e o calor retirado (processo 4-1) é realizado a volume constante. O calor fornecido (entra) e retirado (sai) são:

$$q_{ent} = P_2(v_3 - v_2) + (u_3 - u_2)$$

$$q_{ent} = h_3 - h_2 = c_p(T_3 - T_2)$$

$$q_{voi} = u_4 - u_1 = c_v(T_4 - T_1)$$

A eficiência do ciclo Diesel ideal é:

$$\eta_{t,Diesel} = \frac{w_{liq}}{q_{ent}} = 1 - \frac{q_{sai}}{q_{ent}} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{k(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1(T_4/T_1 - 1)}{kT_2(T_3/T_1 - 1)} = 1 - \frac{T_2(T_4/T_1 - 1)}{kT_2(T_3/T_1 - 1)} = 1 - \frac{T_2(T_4/T_$$

A eficiência também pode ser expressa em função da razão de corte ($r_c = v_3/v_2$) como:

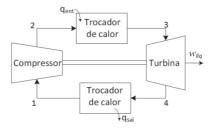
$$\eta_{t,Diesel} = 1 - \frac{1}{r^{k-1}} \left[\frac{r_c^k - 1}{k(r_c - 1)} \right], \text{ em que } r = \frac{v_1}{v_2}.$$

Se compararmos os motores Otto e Diesel para uma mesma razão de compressão, a eficiência do motor Otto é maior que do motor Diesel ($\eta_{t,Otto} > \eta_{t,Diesel}$).

Turbina a gás e ciclo Brayton

O ciclo Brayton é utilizado em turbinas a gás onde os processos por compressão e expansão ocorrem em uma máquina rotativa. Geralmente, as turbinas a gás operam em ciclo aberto, no qual o ar é comprimido aumentando a pressão e a temperatura, e, depois, são injetados em uma câmera de combustão com o combustível, onde são queimados, produzindo os gases de combustão que passam por uma turbina, expandindo-se e gerando trabalho. Logo, os gases são retirados para a parte externa. O ciclo da turbina pode ser modelado como um ciclo fechado, como mostra a Figura 4.6.

Figura 4.6 | Turbina a gás de ciclo fechado



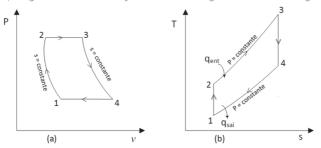
Fonte: elaborada pelo autor.



Na turbina a gás de ciclo fechado, o calor fornecido ao ciclo poderia ser aproveitado totalmente, de modo que o calor na saída não existisse? Se fosse assim, a eficiência poderia ser maior?

Na Figura 4.6, os processos de compressão e expansão para um ciclo fechado são os mesmos do ciclo aberto de uma turbina a gás, mas o processo de combustão é trocado pelo fornecimento de calor de uma fonte externa à pressão constante e o processo de exaustão é substituído por um processo de retirada de calor à pressão constante para a parte externa. Esse ciclo ideal pelo qual passa o fluido de trabalho é chamado de ciclo Brayton, formado por quatro processos internamente reversíveis: 1-2 compressão adiabática reversível (isentrópica) no compressor, 2-3 fornecimento de calor à pressão constante, 3-4 expansão adiabática e reversível (isentrópica) na turbina e 4-1 retirada de calor à pressão constante. A Figura 4.7 mostra os diagramas de um ciclo Brayton ideal.

Figura 4.7 | Diagramas do ciclo Brayton ideal: (a) Diagrama P-v; e (b) Diagrama T-s



Fonte: elaborada pelo autor.

A partir da Figura 4.7, você pode determinar as equações para o calor na entrada e na saída do ciclo Brayton ideal utilizando:

$$q_{ent} = h_3 - h_2 = c_p (T_3 - T_2)$$

 $q_{sai} = h_4 - h_1 = c_p (T_4 - T_1).$

Já a eficiência térmica do ciclo Brayton ideal é:

$$\eta_{\textit{t,Brayton}} = \frac{w_{\textit{liq}}}{q_{\textit{ent}}} = 1 - \frac{q_{\textit{sai}}}{q_{\textit{ent}}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1(T_4/T_1 - 1)}{T_2(T_3/T_2 - 1)}$$

$$\eta_{{\scriptscriptstyle I,Brayton}} = 1 - \frac{1}{r_{\scriptscriptstyle P}^{(k-1)/k}} \text{, em que } r_{\scriptscriptstyle P} = \frac{P_{\scriptscriptstyle 2}}{P_{\scriptscriptstyle 1}} = \frac{P_{\scriptscriptstyle r2}}{P_{\scriptscriptstyle r1}} \,.$$

Em que r_p é a razão da pressão, P_{r2} , P_{r1} são a pressão relativa ao estados 2 e estado 1, respectivamente, K é a razão dos calores específicos. Na maioria das turbinas a gás, o r_p varia de 11 a 16.

Pesquise mais

Para obter maiores informações sobre esse tópico, você poderá ler o Capítulo 8, *Produção de Potência a partir de calor*, da obra sugerida a seguir.

SMITH, J. A.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p. 215-235.

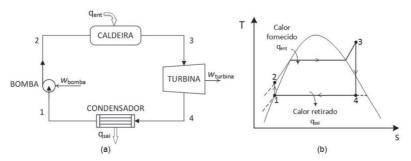
Lembre-se de que você tem acesso a esse livro na área do aluno, em Minha Biblioteca.

Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma refinaria de petróleo de pequeno porte que deseja adquirir uma planta de potência a vapor, pois a refinaria requer energia elétrica para muitos setores da produção e a aquisição de uma planta de potência a vapor suprirá uma parte do consumo de energia elétrica da refinaria. O seu gestor designa você para determinar qual será o trabalho por quilograma de vapor, gerado pela turbina e a eficiência da máquina a vapor, caso a caldeira produza vapor superaquecido a 10 MPa e 400 °C, o qual será alimentado na turbina. Além disso, a pressão no condensador deverá ser de 100 kPa e deverá estar no estado líquido. Para resolver esse problema,

consideraremos a máquina de potência a vapor operando no ciclo de Rankine, representado na Figura 4.8a, assim como o diagrama T-s, representado pela Figura 4.8b.

Figura 4.8 | Considerações para o processo: (a) Máquina a vapor; e (b) Diagrama T-s do ciclo de Rankine



Fonte: elaborada pelo autor.

Você conhece que o vapor na entrada da turbina está em uma pressão de 10 MPa e 400 °C, nessas condições, as propriedades de entalpia e entropia no estado 3 são:

$$P = 10 \text{ MPa}; T = 400^{\circ}C; s_3 = 6,2141 \text{ kJ/kg} \cdot K; h_3 = 3097,5 \text{ kJ/kg}$$

 $s_3 = s_4 = 6,2141 \text{ kJ/kg} \cdot K.$

A turbina opera isentropicamente, então a entropia no estado 3 será igual à do estado 4. Observe que o estado 4 está na fase líquidovapor com um título de vapor, então, para conhecer a entalpia no estado 4, determinaremos primeiramente o título e com esse valor será determinado a entalpia no estado 4 (na fase líquido-vapor). No estado 4, as propriedades de volume especifico, entalpia e entropia são:

$$\begin{split} P = &100 \; kPa; \; T = (99,61^{\circ}C); \; v = 0,001043 \; m^{3}/kg; \; h_{i} = 417,51 \; kJ/kg; \; h_{v} = 2675,0 \; kJ/kg \\ s_{i} = &1,3028 \; kJ/kg \cdot K; \; s_{v} = 7,3589 \; kJ/kg \cdot K. \end{split}$$

O título será:

$$S_4 = S_l + x(S_v - S_l)$$

$$x = \frac{s_4 - s_l}{s_v - s_l} = \frac{6,2141 - 1,3028}{7,3589 - 1,3028} = 0,81097 \approx 0,811$$
 , igual a 81,1% de

vapor.

A entalpia h, será:

$$h_4 = h_1 + x(h_2 - h_1) = 417.51 + 0.81097(2675.0 - 417.51) = 2248.22 \text{ kJ/kg}$$

O trabalho por quilograma na turbina será:

$$W_{turbina,sai} = h_3 - h_4 = 3097, 5 - 2248, 22 = 849, 28 \text{ kJ} / \text{Kg}$$
.

Observe que a pressão no condensador foi sugerida pelo seu gestor como sendo 100 kPa (próximo às condições ambiente), uma condição de operação da máquina de potência a vapor. Além disso, no estado 1 a água está no estado de líquido saturado, então a entalpia no estado 1 será igual à entalpia do líquido saturado:

$$h_1 = h_1 = 417,51 \, kJ / kg$$

A bomba opera de forma isentrópica, então a entropia no estado 1 é igual à entropia no estado 4. Além disso, você sabe que a pressão da água na entrada na caldeira deve ser igual à pressão de saída do vapor da caldeira, então o trabalho na bomba pode ser calculado a partir da diferença de pressão e do volume específico pela seguinte equação:

$$w_{bomba,ent} = v(P_2 - P_1) = 0,001043 \frac{m^3 1}{kg} (10000 - 100) kPa \frac{1kJ}{1kPa \cdot m^3} = 10,33 \frac{kJ}{kg}$$

A entalpia, no estado 2, pode ser calculada a partir do trabalho da bomba pela seguinte equação:

$$w_{bomba,ent} = h_2 - h_1$$
 : $h_2 = w_{bomba,ent} + h_1 = 10,33 + 417,51 = 427,84 \text{ kJ/kg}$

Então, o calor de entrada na caldeira será igual a:

$$q_{ent} = h_3 - h_2 = 3097, 5 - 427, 84 = 2669, 66 \text{ kJ} / \text{kg}$$

O calor na saída pelo condensador será:

$$q_{sai} = h_4 - h_1 = 2248,22 - 417,51 = 1830,71 \, kJ / kg$$

Finalmente, a eficiência da bomba pode ser calculada, a partir do trabalho líquido e do calor que entra, pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{w_{liq}}{q_{out}} = \frac{w_{turbina} - w_{bomba}}{q_{out}} = \frac{849,28 - 10,33}{2669,66} = 0,314 = 31,4\%$$

Consequentemente, o trabalho da turbina por quilograma de vapor será de 849,28 kJ/kg e a eficiência da máquina de vapor será de 31,4%. Para determinar a potência, basta conhecer qual será a vazão mássica de vapor que deverá entrar na turbina. Lembrese de que, para determinar a potência da turbina, bastará saber qual é a vazão mássica de vapor que entra no compressor e, com o trabalho calculado, será possível calcular a potência da turbina

necessária para produzir energia elétrica para cobrir a demanda da refinaria. A eficiência indica que a percentagem do calor fornecido na caldeira será convertido em trabalho para gerar energia.

Avançando na prática

Aplicações

Descrição da situação-problema

Você começou um estágio em uma indústria química que trabalha com processos de separação. Nessa indústria é recuperado álcool isopropílico e o consumo de energia elétrica no processo de separação tem aumentado consideravelmente. A gerência resolveu investir na compra de uma turbina a gás operando pelo ciclo Brayton para gerar energia elétrica, o que cobrirá a demanda requerida na planta para o funcionamento de alguns equipamentos. A fim de decidir se essa é a melhor escolha, seu gestor designou você para que calcule qual será a eficiência térmica do ciclo Brayton ideal. Para isso, ele lhe passou algumas especificações técnicas: a razão de pressão é de 10, a temperatura de entrada na turbina e do compressor é de 1100 K e 310 K.

Os seguintes dados das propriedades do gás ideal do ar são disponibilizados para os cálculos:

Entrada da Turbina: T = 1100 K, $h_z = 1161,07 \text{ kJ/kg}$, $P_{rz} = 167,1$;

 P_{r4} =16,71; o valor de T=600 K e h_4 = 607,02 kJ/kg.

Entrada no Compressor: T = 310 K, h_1 = 310,24 kJ/kg, P_n = 1,5546;

 P_{r_3} =15,546, T=590 K e h_2 =596,52 kJ/kg.

Resolução da situação-problema

Para resolver o problema, os diagramas de T-s e P-v, para o ciclo Brayton ideal, auxiliarão na identificação dos processos em cada etapa e cálculo da eficiência.

Processo de compressão (1-2). T=310 K, h_1 = 310,24 kJ/kg, P_{r1} = 1,5546. Determinando a pressão relativa no estado 2 (saída do compressor).

$$P_{r2} = \frac{P_2}{P_1} P_{r1} = 10(1,5546) = 15,546 \text{ Para } P_{r4} = 15,546, \text{ o valor de T} = 590 \text{ K}$$

 $e h_{A} = 596,52 \text{ kJ/kg}.$

Processo de expansão na turbina (3-4). T=1110 K, h_3 =1161,07 kJ/kg, P_3 =167,1. A pressão relativa no estado 4 (saída da turbina) será:

$$P_{\rm r4} = \frac{P_{\rm 4}}{P_{\rm 3}} P_{\rm r3} = \frac{1}{10} (167,1) = 16,71. \ \ {\rm Para} \ P_{\rm r4} = 16,71; \ {\rm o \ valor \ de \ T} = 600$$

 $K e h_1 = 607,02 kJ/kg$

$$\begin{split} w_{comp,ent} &= h_2 - h_1 = 596, 52 - 310, 24 = 286, 28 \ kJ/kg \\ w_{turb,sai} &= h_3 - h_4 = 1161, 07 - 607, 02 = 554, 07 \ kJ/kg \\ q_{ent} &= h_3 - h_2 = 1161, 07 - 596, 52 = 564, 55 \ kJ/kg \\ \eta_t &= \frac{w_{liq}}{q_{ent}} = \frac{w_{sai} - w_{ent}}{q_{ent}} = \frac{554, 07 - 286, 28}{546, 55} = 0,49. \end{split}$$

Portanto, a eficiência da turbina indica que 49% da energia cinética e potencial do vapor da água será convertida em trabalho de eixo. Baixas eficiências indicam perdas de energia cinética e potencial na saída da turbina e efeitos de atrito no sistema interno da turbina.

Faça valer a pena

1. O ciclo de Rankine não envolve nenhuma irreversibilidade interna e consiste em quatro processos.

Sobre esse ciclo, também podemos afirmar:

- a) É um ciclo ideal dos motores alternativos de ignição por centelha.
- b) É um ciclo ideal das usinas de potência a vapor.
- c) É um ciclo ideal dos motores alternativos de ignição por compressão.
- d) É um ciclo ideal das usinas de potência a gás.
- e) É um ciclo ideal dos motores de combustão interna.
- **2.** Em 1949, foi instalada a primeira turbina a gás de uma usina elétrica, produzindo 3,5 MW de potência. Anteriormente, a geração de energia elétrica era feita por usinas nucleares ou a carvão. Com o passar dos anos, o uso das turbinas a gás natural foi aumentando, pois apresenta uma eficiência mais alta, com tempo de instalação e custos de construção menores. Complementarmente, o fornecimento de gás natural é abundante e as características das emissões são melhores.

Qual é o ciclo que representa o funcionamento ideal de uma turbina a gás?

- a) Ciclo Otto.
- b) Ciclo de Carnot.
- c) Ciclo de Rankine.
- d) Ciclo Brayton.
- e) Ciclo Diesel.
- **3.** O ciclo de Carnot ideal representa a operação de uma máquina térmica. Esse ciclo não acontece na realidade devido a algumas observações referentes ao estado da água na saída do condensador. O ciclo de Rankine é um ciclo com modificações do ciclo Carnot e pode ser melhor aplicado a um ciclo de uma máquina a vapor.

É utilizado vapor de água em um ciclo de Rankine ideal. O vapor a 300 °C e 5 MPa entra na turbina e sai a 50 kPa. Qual será a o trabalho por quilograma gerado na turbina e qual a temperatura do vapor na saída na turbina?

Utilizar as seguintes propriedades do vapor de água:

- Propriedades do vapor de água superaquecido a 5 MPa e 300 °C:

$$h = h_3 = 2925,7 \text{ kJ/kg} \cdot s = s_3 = 6,2111 \text{ kJ/kg} \cdot K$$

- Propriedades do líquido-vapor saturado da água a 50 kPa:

T=81,32 °C,
$$h_l = 340,54 \ kJ/kg$$
, $h_v = 2645,2 \ kJ/kg$,

$$s_l = 1,0912 \ kJ/kg \cdot K$$
, $s_v = 7,5931 \ kJ/kg \cdot K$

Dados obtidos em Cengel e Boles (2013, p. 916 e 920).

- a) 750,32 kJ/kg e 79,50 °C.
- b) 734,12 kJ/kg e 79,50 °C.
- c) 720,30 kJ/kg e 91,35 °C.
- d) 830,23 kJ/kg e 81,32 °C.
- e) 770,47 kJ/kg e 81,32 °C.

Seção 4.2

Refrigeração

Diálogo aberto

O refrigerador é um dispositivo que tem a finalidade de transferir calor de um meio de baixa temperatura para um meio de alta temperatura, o uso desse dispositivo é muito usado quando se trata de manter um sistema à baixa temperatura. Na indústria de alimentos e guímica, a refrigeração é usada em muitas linhas de processamento, incluindo a conservação do produto final. Por muitos anos, refrigeradores usaram como refrigerantes fluidos a base de clorofluorcarbonetos (CFCs) ou de hidroclorofluorcarbonos (HCFCs). No entanto, foi constatado que esses compostos degradam o ozônio, levando a uma debilitação da camada de ozônio do nosso planeta, o que ocasiona maior incidência de raios ultravioleta. Dessa forma, na década de 1980, foi assinado por vários países do mundo o acordo de Montreal, o qual estabelece prazos para a eliminação do uso desses compostos que agridem a camada de ozônio. Assim, novos refrigerantes têm sido sintetizados para diferentes aplicações, como o R134a, que é um hidroflurocarbonetos não clorado, não ocasionando diminuição na camada de ozônio.

Você começou a trabalhar em uma refinaria de petróleo e gás natural. Nessa refinaria são obtidos diferentes produtos, seja da destilação de petróleo ou do processamento de gás natural. A planta de gás natural tem vários compostos, como metano, etano, propano, entre outros, e gasolina natural ou leve, que possui maior volatilidade. Do óleo de petróleo, tem-se querosene, nafta, óleo combustível, gasolina etc. Uma das etapas principais na planta de gás natural é a separação de etano de outros componentes, como propano, butano e gasolina natural pela destilação do óleo extraído do gás em uma coluna de aproximadamente 33 pratos. Depois disso, os componentes voláteis são levados a uma coluna desetanizadora, onde etano é extraído por refrigeração a propano. Assim, o etano é obtido no topo da coluna e os componentes menos voláteis são separados no fundo da coluna. O sistema atual de refrigeração não está suportando a atual capacidade de refrigeração. Por isso, o seu gestor quer avaliar a possibilidade de

instalar um outro sistema de refrigeração por compressão a vapor, usando propano como fluido refrigerante. Realizando simulações, a equipe de engenheiros da refinaria determinou que a temperatura no evaporador deve ser de -40 °C e a temperatura no condensador de 24 °C. A partir dessas condições, você poderá calcular o trabalho realizado pelo compressor. Com esse cálculo, seu gestor preverá qual a potência do compressor necessária, assim como qual será o coeficiente de desempenho desse refrigerador projetado, ou seja, saberá qual a razão entre a quantidade de calor removido do espaço refrigerado e o trabalho fornecido pelo refrigerador.

Para resolver esse desafio, você deverá utilizar os dados termodinâmicos a seguir:

Propriedades termodinâmicas do propano líquido-vapor saturado ((dados obtidos de Moran et al. (2013, p. 736; 739-740)):

T = -40 °C, P = 1,11 bar,
$$h_{_{\! V}}=423,2~kJ/kg$$
 , $s_{_{\! V}}=1,815~kJ/kg$ K ; T = 24 °C, P = 9,278 bar, $h_{_{\! I}}=158,0~kJ/kg$.

Tabela 4.1 | Propriedades do vapor de propano superaquecido

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entropia (kJ/kg · K)	Entalpia (kJ/kg)
9	30	1,774	508,2
	40	1,839	528,1
0.270	30	1,7657	507,06
9,278	40	1,8309	527,127
10	30	1,744	504,1
10	40	1,810	524,6

Fonte: adaptada de Moran et al. (2013, p. 736; 739-740).

Esta seção abordará a refrigeração por ciclo com compressão a vapor. A partir dela você poderá encontrar como determinar a potência do compressor, o calor rejeitado no compressor e o calor que é absorvido no evaporador. Além disso, você aprenderá a realizar a escolha do fluido refrigerante para um ciclo de refrigeração e, por último, entenderá o processo de refrigeração por absorção. Esse conhecimento é essencial para desenvolver projetos de refrigeração.

Não pode faltar

Quando falamos em refrigeração, logo pensamos na geladeira, que usamos para a preservação de alimentos e bebidas, ou no arcondicionado, que usamos quando faz muito calor. A refrigeração é também bastante utilizada nas indústrias, seja na indústria de carnes, de laticínios, de bebidas, na produção de gelo ou quando temos reações químicas que ocorrem com a liberação de calor, sendo necessárias temperaturas baixas para controle dos processos.

Refrigeração significa a manutenção de uma temperatura mais baixa do que a temperatura da vizinhança. Para que isso aconteça, é necessário a contínua absorção de calor em um nível de temperatura baixo, o que é normalmente feito através da evaporação de um líquido em um processo contínuo (com escoamento) que está em estado estacionário. O vapor que se forma pode retornar ao estado líquido para uma nova evaporação, sendo comprimido e condensado (mais frequente) ou pode ser absorvido por um líquido que tenha uma volatilidade menor e ser evaporado a uma pressão mais alta.

Primeiramente, analisaremos o refrigerador de Carnot, que será usado como padrão de comparação, e depois tratar os ciclos de refrigeração, seja por compressão a vapor ou por absorção, para aplicações na prática.

O refrigerador de Carnot

Quando temos um processo de refrigeração contínuo, todo calor absorvido a uma baixa temperatura é rejeitado continuamente, a uma temperatura maior. Podemos falar que o ciclo de refrigeração é um ciclo de máquina térmica invertido. Um refrigerador ideal, da mesma maneira que a máquina térmica ideal, opera em ciclo de Carnot, o qual envolve duas etapas adiabáticas e duas isotérmicas, em que o calor $Q_{_{\! H}}$ é absorvido no nível de temperatura mais baixo $T_{_{\! C}}$ e o calor $Q_{_{\! H}}$ é rejeitado no nível de temperatura mais alta $T_{_{\! H}}$. Uma quantidade líquida de trabalho é requerida pelo ciclo. Como a variação de energia interna () é zero no fluido de trabalho para o ciclo, pode-se escrever a primeira lei como:

$$W = Q_{\sqcup} - Q_{\sqcup}$$

O coeficiente de desempenho $COP_{R'}$ para qualquer refrigerador, como já foi visto na Seção 2.3, é dado pela equação a seguir:

$$COP_R = \frac{Q_C}{W_{cont}}$$

Dividindo a primeira equação por Q_{C} e combinando com o segundo princípio de Carnot $\left(\frac{Q_{H}}{Q_{C}}\right)_{rev}=\frac{T_{H}}{T_{C}}$, temos $\frac{W_{ent}}{Q_{C}}=\frac{Q_{H}}{Q_{C}}-1$ ou $\frac{W_{ent}}{Q_{C}}=\frac{T_{H}}{T_{C}}-1=\frac{T_{H}-T_{C}}{T_{C}}$, fazendo com que o C O P_{R} seja igual a:

$$COP_{R} = \frac{Q_{C}}{W_{ent}} = \frac{T_{C}}{T_{H} - T_{C}}.$$

Essa equação pode ser usada somente quando um refrigerador opera em ciclo de Carnot, no qual obtém um valor máximo de COP_R , quando se opera entre T_H e T_C .



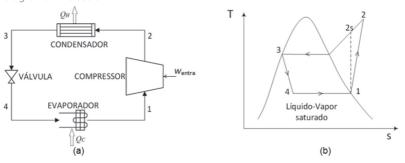
Se um refrigerador de Carnot mantém o ambiente a 5 °C quando se tem a vizinhança a 35 °C, qual seria o desempenho desse refrigerador?

$$COP_R = \frac{T_C}{T_H - T_C} = \frac{(5 + 273,15)}{(35 + 273,15) - (5 + 273,15)} = 9,27$$

Ciclo com compressão a vapor

Vamos entender como funciona o ciclo com compressão a vapor. As quatro etapas do processo estão mostradas no diagrama T versus S, conforme Figura 4.9.

Figura 4.9 | Diagrama de refrigeração: (a) ciclo com compressão a vapor; e (b) diagrama T versus s



Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 4.9a, está representado um ciclo real de refrigeração por compressão de vapor. Analisando a Figura 4.9b, quando se tem um líquido evaporando à pressão constante (linha 4-1), um meio é fornecido para a absorção de calor a uma temperatura baixa constante. O vapor que foi produzido é comprimido até uma pressão mais alta e, posteriormente, é resfriado e condensado, havendo uma rejeição de calor em um nível de temperatura mais alta (linha 2-3). Assim que o líquido sai do condensador, ele retorna para a sua pressão original por expansão. Essa expansão ocorre por um estrangulamento através de uma válvula que está parcialmente aberta e, devido ao atrito do fluido na válvula, acontece a queda de pressão nesse processo irreversível. Esse estrangulamento acontece à entalpia constante e está representado pela linha 3-4. O processo de compressão real está representado pela linha 1-2, que é inclinada devido ao aumento de entropia causado pelas irreversibilidades. A linha 1-2s representa a trajetória de uma compressão isentrópica (ideal).

As equações para o calor que é absorvido no evaporador e para o calor que é rejeitado no condensador por unidade de massa no fluido são respectivamente:

$$q_C = h_1 - h_4 \qquad e \qquad q_H = h_2 - h_3$$

Pesquise mais

Você poderá encontrar mais informação referente à refrigeração por compressão de vapor no Capítulo 11, *Ciclos de Refrigeração*, do material sugerido a seguir.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. p. 611-660. Lembre-se de que você pode consultar o livro em Minha Biblioteca, acessando a área do aluno.

Vale lembrar que essas equações são válidas quando as variações nas energias cinética e potencial são desprezíveis. O trabalho de compressão e o coeficiente de performance serão:

$$w_{liq} = h_2 - h_1$$
 e $COP_R = \frac{q_C}{w_{liq}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$.

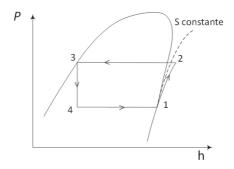
Se você for projetar tanto o evaporador quanto o compressor, o

condensador ou os equipamentos auxiliares, é necessário conhecer a vazão de circulação do refrigerante (\dot{m}). Essa vazão é determinada pela seguinte equação:

$$\dot{\vec{m}} = \frac{\vec{Q_C}}{h_1 - h_4}$$

Para a descrição dos processos de refrigeração, os diagramas P versus h são mais utilizados do que os diagramas T versus s, pois eles mostram os valores das entalpias necessárias de forma direta (Figura 4.10). Existem pequenas quedas de pressão que ocorrem devido ao atrito do fluido, mas os processos de evaporação e de condensação são representados por trajetórias com pressão constante.

Figura 4.10 | Diagrama P versus h para o ciclo de refrigeração com compressão de vapor



Fonte: elaborada pelo autor.



Conforme mencionado anteriormente, o coeficiente de desempenho máximo é obtido pelo ciclo de refrigeração de Carnot, dados $T_{\rm C}$ e $T_{\rm H^{*}}$ Quando temos valores menores de coeficiente de desempenho para o ciclo de compressão com vapor, é devido à expansão irreversível (linha 3-4, Figura 4.10) na válvula de estrangulamento e à compressão irreversível (linha 1-2, Figura 4.10).

Escolha do fluido refrigerante

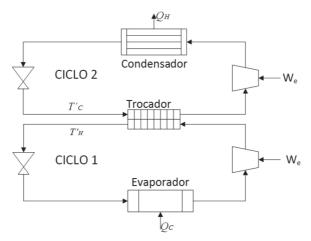
Quando consideramos a eficiência de uma máquina térmica de Carnot ou o coeficiente de desempenho de um refrigerador de Carnot, o fluido de trabalho que é utilizado na máquina não interfere no seu desempenho. No caso do ciclo de compressão de vapor, no qual já existem as irreversibilidades, observa-se certa dependência do coeficiente de desempenho desses refrigeradores em relação ao fluido refrigerante. Para fazermos a escolha do refrigerante, é muito importante e necessário levar em consideração algumas propriedades, como toxidade, flamabilidade, custo, corrosão, variação da pressão de vapor com a temperatura etc. Além disso, a pressão de vapor do fluido refrigerante na temperatura do evaporador deverá ser maior do que a pressão atmosférica, uma vez que o ar não entra no sistema de refrigeração. E, ainda, devido ao custo inicial e ao gasto operacional dos equipamentos que operam à alta pressão, a pressão de vapor na temperatura do condensador não deve ser muito alta. Todas essas considerações acabam limitando a escolha do fluido refrigerante, sobrando poucos fluidos que atendam todas elas.

Como fluidos refrigerantes, podemos citar amônia, cloreto de metila, propano, dióxido de carbono, o ar (no condicionamento de ar do avião), a água (usada em aplicações acima do ponto de congelamento) e outros hidrocarbonetos. Durante uma época foi muito comum usar os hidrocarbonetos totalmente halogenados, como o triclorofluorometano (CCI_zF, sigla CFC-11) e o diclorodifluorometano (CCI₂F₂, sigla CFC-12). Entre os clorofluorcarbonos (CFCs) estão o R-11, R-12 (Freon), R115. A versatilidade e o baixo custo dos CFCs fizeram deles os refrigerantes mais usados. No entanto, esses refrigerantes são moléculas estáveis, que ficam presentes na atmosfera por centenas de anos, sendo capazes de causar uma enorme diminuição na camada de ozônio, permitindo a entrada de mais radiação ultravioleta na atmosfera da Terra, contribuindo com o fenômeno do aquecimento global. Isso fez com que alguns CFCs fossem substituídos por hidroclorofluorocarbonetos, que são hidrocarbonetos parcialmente halogenados, que causam danos menores na camada de ozônio. Como exemplo, temos o diclorotrifluoroetano (CHCI2CF, sigla HCFC-123), o pentafluoroetano (CHCI₂CF₃, sigla HFC-125) e o tetrafluoroetano (CH₂FCF₃, sigla HFC-134a).

Como já foi falado anteriormente, os limites da pressão de operação do evaporador e do condensador acabam limitando também a diferença de temperatura $T_{\rm H}-T_{\rm C}$ em que opera um ciclo de compressão de vapor simples. Para que ocorra a transferência de calor, deve ser mantida uma diferença de temperatura de 5-10 °C

entre o refrigerante e o meio com o qual ele troca calor. Se por acaso não for encontrado nenhum refrigerante que possa atender aos requisitos de temperatura, há a opção de colocar dois ou mais ciclos de refrigeração em série com diferentes refrigerantes, o que é denominado sistema em cascata (Figura 4.11).

Figura 4.11 | Sistema de refrigeração em cascata - dois estágios



Fonte: elaborada pelo autor.

Considere a Figura 4.11, na qual é possível perceber dois ciclos operando. O calor absorvido pelo fluido refrigerante do ciclo de maior temperatura (Ciclo 2) no trocador intermediário é utilizado para condensar o fluido refrigerante do ciclo de menor temperatura (Ciclo 1). Nesse caso, cada ciclo deve operar com pressões aceitáveis nos níveis de temperatura desejados e isso deve ser levado em consideração na escolha do fluido refrigerante.

Refrigeração por absorção

Além da refrigeração por compressão de vapor, existe também a refrigeração por absorção, que se torna economicamente viável quando há uma fonte de energia térmica a uma temperatura de 100 °C a 200 °C. Esse tipo de sistema envolve a absorção de um refrigerante por um meio de transporte. Como exemplos, temos os sistemas de amônia – água (em que a água serve como meio de transporte e a amônia serve como refrigerante) e outros em que a

água serve como refrigerante, como os sistemas de água-brometo de lítio e água-cloreto de lítio. A operação do sistema de refrigeração por absorção ocorre pela transferência de calor de uma fonte externa, esse sistema também chamado de sistema movido a calor.

Quando comparamos o sistema de refrigeração por absorção com o sistema de refrigeração por compressão de vapor, o primeiro oferece como grande vantagem a compressão de um líquido, e não de vapor. Isso implica não ocorrer um aumento de temperatura na compressão.

O coeficiente de desempenho máximo do refrigerador por absorção ($COP_{R,rev}$) é determinado considerando um ciclo totalmente reversível. O trabalho requerido por um refrigerador de Carnot que absorve calor a uma temperatura T_C e rejeita calor na temperatura da vizinhança (T_V) é obtido das equações anteriormente descritas como:

$$W = \frac{T_V - T_C}{T_C} Q_C$$

Em que Q_c é o calor absorvido.

Se houver uma fonte de calor que se encontra em uma temperatura acima da temperatura da vizinhança, a $T_{\rm H}$ por exemplo, o trabalho pode ser obtido em uma máquina de Carnot, que opera entre a temperatura da vizinhança e essa temperatura. E o calor necessário $Q_{\rm H}$ para a produção do trabalho W é encontrado a seguir:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_V}{T_H} \in Q_H = W \frac{T_H}{T_H - T_V}$$

E com a substituição de W:

$$Q_H = Q_C \frac{T_H}{T_H - T_V} \frac{T_V - T_C}{T_C}$$

Na Figura 4.12, está apresentado o diagrama de um refrigerador por absorção. Se você comparar os refrigeradores com compressão de vapor e por absorção, você verá que a diferença principal está na maneira como a compressão é feita. Nesta figura, a seção do lado direito da linha tracejada se refere à unidade de absorção e é igual à correspondente no refrigerador que opera com compressão de vapor. Entretanto, na seção do lado esquerdo, é realizada a compressão na quantidade certa para uma máquina térmica. O fluido refrigerante que sai do evaporador na forma de

vapor é absorvido em um solvente líquido, que seja relativamente não volátil, a uma temperatura baixa e na pressão do evaporador. O calor sai do processo e vai para a vizinhança à T., Esse será o nível mais baixo de temperatura da máquina térmica. Do absorvedor sai a solução líquida, que tem uma alta concentração de fluido refrigerante e passa por uma bomba que aumenta a sua pressão para chegar na pressão do condensador. O calor da fonte que tem temperatura mais alta (T_{μ}) é transferido para a solução líquida comprimida, fazendo com que aumente a temperatura até obter a evaporação/separação do fluido refrigerante que está contido no solvente. O vapor vai do regenerador para o condensador e o solvente retorna para o absorvedor, pois já está com uma concentração baixa de fluido refrigerante, e passa pelo trocador de calor. Com esse trocador é possível economizar energia e também ajustar as temperaturas das correntes. Normalmente, a fonte de calor para o regenerador é o vapor de baixa pressão.

Calor rejeitado à temperatura da vizinhança,

Trocador de calor

Absorvedor

Evaporador

2

Calor rejeitado à temperatura da vizinhança,

Trocador de calor

Evaporador

Qc

Calor rejeitado à temperatura da vizinhança,

Trocador de calor condensador

Figura 4.12 | Diagrama de refrigeração por absorção

Fonte: adaptada de Smith, Van Ness e Abbott (2007, p. 242). (2007, p. 242).

temperatura da vizinhança, Tv

Se você tem um sistema no qual as temperaturas de refrigeração estão acima do ponto de congelamento da água, esta pode ser usada como o refrigerante, nesse caso utiliza-se uma solução de brometo de lítio como absorvente. Se você tem temperaturas mais baixas, pode-se usar amônia como refrigerante e água como solvente.



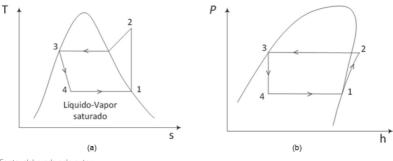
Que considerações você deve ter em mente quando for escolher um fluido refrigerante para o processo de refrigeração?

Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma refinaria de petróleo e de processamento de gás natural. Na planta de processamento de gás natural o etano é separado dos outros componentes por destilação e refrigeração com propano. O seu gestor quer avaliar a possibilidade de instalar um outro sistema de refrigeração com compressão de vapor usando propano para a separação de etano na coluna desetanizadora. O sistema atual de refrigeração não está suportando a capacidade de refrigeração e seu gestor vê a necessidade de instalar um sistema de refrigeração a propano adicional. A refrigeração deve ser à baixa temperatura, mantendo a temperatura no evaporador em -40 °C e a temperatura no condensador em 24 °C. A partir desses dados, você precisará determinar qual o trabalho realizado pelo compressor e qual será o coeficiente de performance do refrigerador.

Para começar, observe a Figura 4.13 de um sistema de refrigeração por compressão a vapor.

Figura 4.13 | Refrigeração por compressão de vapor: (a) diagrama T-s; e (b) diagrama P-h



Fonte: elaborada pelo autor.

A temperatura do condensador deverá ser mantida a -40 °C, então, do diagrama T-s, o propano sai do evaporador no vapor saturado (1) e a entalpia no estado 1 será igual à entalpia do vapor saturado. Das propriedades do líquido-vapor do propano a -40 °C e 1,11 bar, temos:

T = -40 °C; P = 1,11 bar;
$$h_{y}$$
 = 423,2 kJ/kg; s_{y} = 1,815 kJ/kg · K).

Assim:
$$h_v = h_1 = 423, 2 \ kJ/kg$$
, $s_v = s_1 = 1,815 \ kJ/kg \cdot K$.

Como a temperatura no condensador se mantém a 24 °C (processo 2-3), então o estado 3 corresponde ao líquido saturado. A partir das propriedades termodinâmicas T = 24 °C, P = 9,278 bar e h_1 =158 kJ/kg, tem-se h_1 =158,0 kJ/kg.

Veja na Figura 4.13a que a isóbara que passa pelo estado 3 também passa pelo estado 2 (na fase de vapor de propano superaquecido). Portanto, a entalpia no ponto 2 pode ser calculada com a mesma pressão do estado 3 (P = 9,278 bar). A Tabela 4.2 mostra os dados do vapor de propano superaquecido.

Tabela 4.2 | Propriedades do vapor de propano superaquecido.

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Entropia ($kJ/kg\cdot K$)	Entalpia (kJ/kg)
9	30	1,774	508,2
	40	1,839	528,1
0.270	30	1,7657	507,06
9,278	40	1,8309	527,127
10	30	1,744	504,1
	40	1,810	524,6

Fonte: adaptada de Moran et al. (2013, p. 739-740).

Os dados de entropia e entalpia para a pressão de 9,278 bar reportados na Tabela 4.1 foram calculados por interpolação entre as pressões de 9 e 10 bar. Assim, para 9,278 bar e 30 °C, a entropia será:

$$\frac{s-1,774}{1,744-1,774} = \frac{9,278-9}{10-9} \qquad s = 1,7657 \ \frac{kJ}{kg \cdot K} \ a \ 30^{\circ}C$$

$$\frac{s-1,839}{1,810-1,839} = \frac{9,278-9}{10-9} \qquad s = 1,8309 \ \frac{kJ}{kg \cdot K} \ a \ 40^{\circ}C$$

Calculando a entalpia a 9,278 bar, tem-se:

$$\frac{h-508,2}{504,1-508,2} = \frac{9,278-9}{10-9} \qquad h=507,06 \frac{kJ}{kg} \ a \ 30^{\circ}C$$

$$\frac{h-528,1}{524,6-528,1} = \frac{9,278-9}{10-9} \qquad h = 527,127 \frac{kJ}{kg} \ a \ 40^{\circ}C$$

Uma vez determinados a entropia e a entalpia a 9,278 bar, a entalpia na fase 2 pode ser calculada assumindo que o processo 1-2 é isentrópico. Portanto, se $s_1 = s_2 = 1,815 \ kJ/kg \cdot K$, então a entalpia h_2 a 9,287 bar pode ser calculada por interpolação:

$$\frac{h_2 - 507,06}{527,127 - 507,06} = \frac{1,815 - 1,7657}{1,8309 - 1,7657} \qquad h_2 = 522,23 \frac{kJ}{kg}.$$

Da Figura 4.13b pode ser observado que o processo 3-4 é isentálpico, ou seja, $h_3 = h_4 = 158,0 \, kJ/kg$.

O trabalho realizado pelo compressor será:

$$W_{lig} = h_2 - h_1 = (522, 23 - 423, 2) = 99,03 \text{ kJ/kg}$$
.

O coeficiente de performance do refrigerador será:

$$COP_R = \frac{q_C}{w_{liq}} = \frac{h_1 - h_4}{w_{liq}} = \frac{423, 2 - 158, 0}{99, 03} = 2,68.$$

Portanto, o trabalho líquido do compressor será de 99,03 kJ/kg

e o coeficiente de performance do refrigerador de 2,68. O trabalho é um dado importante para determinar a potência do compressor do refrigerador. O valor do $COP_{\rm R}$ mostra que o calor retirado na câmera fria do refrigerador será 2,68 vezes o trabalho realizado pelo refrigerador, ou seja, representa o quanto de calor é removido do espaço refrigerado por trabalho fornecido pelo refrigerador. Com essa informação seu gestor tomará a decisão sobre a capacidade de resfriamento ser a esperada.

Avançando na prática

Refrigeração na indústria dos alimentos

Descrição da situação-problema

Você, estudante, está fazendo um estágio em uma indústria de alimentos. Entre todos os alimentos perecíveis fabricados, tem-se a linha de sorvetes. Na fábrica é produzida uma grande quantidade de sorvetes, que, após fabricados, são estocados em grandes refrigeradores até ocorrer a distribuição. O seu gestor, em uma iniciativa de aumentar as câmeras frias no estoque do produto, pede para que você projete um refrigerador com uma capacidade de

refrigeração de 20 kW, mantendo a temperatura da câmera fria em -16 °C e a temperatura do condensador em 22 °C usando o refrigerante 134a. Ele quer saber qual será a potência para esse compressor. As propriedades para o 134a são as seguintes:

Propriedades do refrigerante 134a do líquido-vapor saturado (CENGEL; BOLES, 2013, p. 926-927).

T= 22 °C; P= 608,27 kPa= 0,6 MPa;
$$h_i = 82,14 \text{ kJ/kg}$$
.

T= -16 °C; P= 157,3 kPa;
$$h_{\rm v}=240,87~kJ/kg$$
; $s_{\rm v}=0,94222~kJ/kg\cdot K$.

Propriedades do refrigerante 134a do vapor superaquecido (ÇENGEL; BOLES, 2013, p. 930).

P= 0,60 MPa; T=21,55 °C;
$$h = 262,4 \ kJ/kg$$
; $s = 0,9218 \ kJ/kg \cdot K$

P= 0,60 MPa; T=30 °C;
$$h = 270.81 \ kJ/kg$$
; $s = 0.9499 \ kJ/kg \cdot K$.

Resolução da situação-problema

São conhecidas as temperaturas do condensador e do evaporador, além disso, o compressor deve ser projetado para uma capacidade de refrigeração de 20 kW. A partir do diagrama T-s, podem ser determinadas todas as entalpias da seguinte forma:

AT= 22 °C temos: P= 608,27 k; Pa= 0,6 MPa;
$$h_l = h_3 = 82,14 \ kJ/kg$$
.

No condensador, a temperatura é de -16 °C e a entalpia $h_{\nu}=h_{\rm l}=240,87~kJ/kg$. Além disso, considerando uma refrigeração ideal, a entropia no estado 1 é igual à entropia no estado 2, ou seja, $s_{\nu}=s_1=s_2=0,94222~kJ/kg\cdot K$. Como a pressão no estado 2 é a mesma do estado 3, então interpolando para um valor de $s_1=s_2=0,94222~kJ/kg\cdot K$ das propriedades do refrigerantes 134a do vapor aquecido, tem-se:

$$\frac{h_2 - 262, 4}{270, 81 - 262, 4} = \frac{0.94222 - 0.9218}{0.9499 - 0.9218} \implies h_2 = 268, 51 \, kJ \, / \, kg$$

O processo 3-4 é um processo isentálpico, então: $h_3 = h_4 = 82,14 \; kJ \, / \, kg$.

A vazão de circulação do refrigerante é:

$$\stackrel{\circ}{m} = \frac{\stackrel{\circ}{Q_C}}{h_1 - h_4} = \frac{20 \, kJ/s}{240.87 - 82.14} \implies \stackrel{\circ}{m} = 0.126 \, kg/s.$$

A potência do compressor do refrigerador será:

$$\overset{\circ}{W} = \overset{\circ}{m} (h_2 - h_1) = 0.126 \text{ kg/s} (268.51 - 240.87) \text{ kJ/kg} = 3.48 \text{ kW}.$$

Portanto, para a capacidade de refrigeração de 20 kW, será necessário um compressor com uma potência de ≈ 3,5 kW.

Faça valer a pena

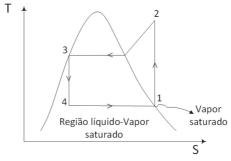
1. Um refrigerador é um dispositivo que transfere calor de uma região de baixa temperatura para outra de alta temperatura. Na operação de um refrigerador é utilizado um fluido refrigerante que passa por processos para diminuir a sua temperatura e realizar essa transferência de calor.

Em um ciclo ideal de refrigeração por compressão de vapor, quais processos são realizados?

- a) 1 isotérmico, 1 isentrópico, 1 isobárico, 1 expansão.
- b) 1 isotérmico, 1 isobárico, 2 isentrópicos.
- c) 1 isentrópico, 2 isobáricos, 1 expansão.
- d) 2 isotérmicos, 1 isobárico, 1 isentrópico.
- e) 1 isotérmico, 2 isentrópicos, 1 expansão.
- **2.** Um refrigerador é um dispositivo que opera em um ciclo no qual a transferência de calor ocorre no evaporador e no condensador. No evaporador, o calor é retirado de um sistema e, no condensador, o calor é rejeitado para a vizinhança. Nesse ciclo existe trabalho, que é realizado sobre o fluido refrigerante.

Um refrigerador opera em um ciclo de compressão de vapor usando como refrigerante 134a. Se o compressor opera de forma isentrópica comprimindo o refrigerante de 0,10 MPa a 0,70 MPa, conforme Figura 4.14, qual será a potência do compressor sabendo que a vazão mássica do fluido refrigerante é de 25 g/s?

Figura 4.14 | Diagrama *T-s* do ciclo ideal de refrigeração por compressão de vapor



Fonte: elaborada pelo autor.

Para realizar o cálculo, utilize as seguintes informações:

Propriedades termodinâmicas do líquido-vapor saturado do refrigerante R134a:

P= 0,10 MPa,
$$h_v = 234,44 \ kJ/kg$$
, $s_v = 0,95183 \ kJ/kg \cdot K$.

Tabela 4.3 | Propriedades termodinâmicas do vapor superaquecido do refrigerante 1.34a

P (MPa)	T (°C)	h	S
0,7	30	268,45	0,9313
	40	278,57	0,9641

Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 928-930).

- a) 2,0 kW.
- b) 1.0 kW.
- c) 1.5 kW.
- d) 2.5 kW.
- e) 3.0 kW.
- **3.** O sistema de refrigeração por absorção consiste na absorção de um refrigerante pelo meio fluido de transporte. O sistema mais utilizado é da amônia e água, no qual a amônia é o refrigerante e a água é o fluido de transporte. A refrigeração por absorção é utilizada quando existe uma fonte de energia térmica de alta temperatura.

O sistema do ciclo de refrigeração por absorção é parecido com o ciclo de refrigeração por compressão de vapor, porém o compressor é substituído por um sistema mais complexo de absorção. Quais são os componentes substituídos do compressor no refrigerador por absorção?

- a) Absorvedor, bomba e trocador de calor.
- b) Absorvedor, regenerador e trocador de calor.
- c) Absorvedor, bomba e regenerador.
- d) Absorvedor, bomba, válvula de expansão e trocador de calor.
- e) Absorvedor, bomba, trocador de calor e regenerador.

Seção 4.3

Bomba de calor e liquefação

Diálogo aberto

Os processos químicos estão sempre relacionados com o escoamento de fluidos e reações químicas. Os produtos obtidos em um processo industrial podem ser líquidos, sólidos ou gases. Quando um produto é obtido na sua forma gasosa, ele é recuperado e muitas vezes tratado por um outro processo para a conversão no estado líquido para facilitar o seu transporte e sua comercialização, tal é o caso do GLP (gás liquefeito de petróleo) usado como fonte de energia para uso nas residências. Além disso, temos outros produtos com muita aplicação, tais como os gases nitrogênio, oxigênio, argônio etc. que são usados na área de saúde ou nos centros de pesquisa para análises em equipamentos de precisão que requerem alta pureza desses elementos. Ao todo, muitas aplicações podem ser realizadas com os gases liquefeitos, assim o processo de liquefação é muito importante.

Você está trabalhando em uma refinaria de petróleo e gás natural que começou a operar recentemente. Entre os produtos que a refinaria produz a partir da destilação e craqueamento de petróleo estão os destilados leves, médios e pesados, assim como os gases retirados no topo da coluna da destilação. Os gases retirados na destilação são formados por uma mistura de diferentes gases, tais como metano, etano, propano e butano. A empresa está avaliando a possibilidade de implementar um processo de liquefação de metano para ser vendido na forma líquida a outras indústrias. Sabese que esse produto tem uma grande demanda no mercado. O seu gestor indicou você para avaliar o processo Claude de liquefação fundamentado na compressão, resfriamento e expansão do gás. A equipe de engenheiros responsáveis pela fase inicial dos projetos forneceu para você alguns dados importantes para o projeto da planta, levando em consideração a operação com um compressor de 80 bar e um pré-resfriamento a 300 K. Além disso, a temperatura de saída do primeiro trocador deverá ser de 280 K e a fração de metano que sai do segundo trocador de calor de 40% da carga inicial.

Ainda, se deseja que após a expansão e o estrangulamento o metano esteja a uma pressão de 1 bar. Seu gestor quer que você, utilizando essas condições, encontre qual porcentagem de metano que será liquefeita. Com esse valor, será possível realizar ajustes de otimização das condições de operação, isto é, decidir entre aumentar ou diminuir a pressão de compressão ou, ainda, as temperaturas de resfriamento.

Para resolver essas questões, utilize as informações a seguir.

- Propriedades termodinâmicas do líquido-vapor do metano a 111,5 K: $h_v=285,38~kJ/kg$ e $h_l=796,90~kJ/kg$.
- Propriedades termodinâmicas do metano superaquecido a 300 K: P = 1 bar e $h=1199,8\,kJ/kg$. Para metano a 250 K: P = 80 bar, $h=964,4\,kJ/kg$. A 300 K: P = 80 bar e $h=1119,7\,kJ/kg$.

(Dados obtidos de (Dados obtidos de Perry, Green e Maloney (1997, p. 2251-2253)).

Não pode faltar

Bomba de calor

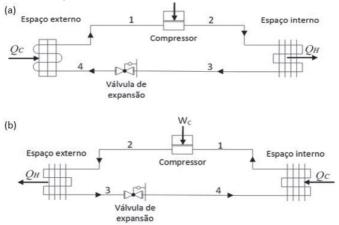
A bomba de calor é uma máquina térmica que fornece calor a um espaço a ser aquecido, conforme já foi visto na Seção 2.4. Ela pode ser utilizada para aquecimento ou para resfriamento apenas invertendo o ciclo da bomba de calor. Na estação de inverno em países frios há a necessidade de mantermos o ambiente aquecido, e uma maneira de atingirmos esse objetivo é utilizando bomba de calor. Bombas de calor são máquinas térmicas que fornecem calor a um espaço a ser aquecido, extraindo energia na forma de calor do ar externo, que está a menor temperatura, transferindo esse calor para o interior do ambiente. A fonte de energia extraída por uma bomba de calor pode ser o ar atmosférico, a água ou o subsolo. Quando se usa o ar como fonte de calor, é comum em dias úmidos acontecer o congelamento, acumulando gelo nas serpentinas do evaporador, prejudicando a transferência de calor.

As bombas de calor que funcionam com água usam a água de poços que podem estar localizados em profundidades de até 80 m, onde as temperaturas podem ficar em torno de 10 °C, não sofrendo o problema de congelamento. Geralmente, a bomba de calor que trabalha com água subterrânea tem melhor desempenho, apresentando coeficientes de desempenho altos quando comparados

com bombas que funcionam a ar, porém a instalação é complexa devido ao difícil acesso a determinadas profundidades onde está localizada a água subterrânea.

A bomba de calor e os aparelhos de ar-condicionado possuem os mesmos componentes para seu funcionamento. Isso faz com que, ao colocarmos uma válvula reversível no ciclo, um mesmo equipamento pode trabalhar como uma bomba de calor fornecendo calor para realizar aquecimento durante o inverno e resfriando o ambiente durante o verão, como um ar-condicionado. A Figura 4.15 mostra o sistema de uma bomba de calor por compressão de vapor para aquecimento (a) e para resfriamento (b).

Figura 4.15 | Sistema de uma bomba de calor por compressão de vapor (a) para aquecimento e (b) para resfriamento

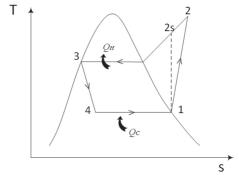


Fonte: adaptada de Çengel e Boles (2013, p. 627).

Como visto na Figura 4.15b, considerando o aquecimento de uma casa, o condensador da bomba de calor fornece calor e estará localizado na parte interna da casa, enquanto o evaporador da bomba de calor estará localizado no espaço externo da casa retirando calor para transferi-o para o interior da casa.

Os processos do ciclo de uma bomba de calor estão representados pelo diagrama temperatura-entropia na Figura 4.16.

Figura 4.16 | Diagrama T-s para uma bomba de calor



Fonte: elaborada pelo autor.

Para um gás refrigerante, o processo 1-2 é a compressão real, enquanto o processo 1-2s é a compressão isentrópica. O processo 2-3 é a condensação em que o calor é fornecido, o processo 3-4 é a expansão do gás e o processo 4-1, a evaporação do gás. Nesse último processo, o calor é retirado do ar externo.

O trabalho e o desempenho de uma bomba de calor podem ser calculados pela mesma linha de raciocínio desenvolvido anteriormente para uma bomba de calor de Carnot. Então, dessa forma, como vimos na Seção 2.3, o trabalho líquido é dado pela equação:

$$W_{liq} = Q_{sai} - Q_{ent} = Q_H - Q_C$$
.

Já, para o cálculo do coeficiente de desempenho, temos:

$$COP_{BC} = \frac{Q_{sai}}{W_{liq}} = \frac{Q_{sai}}{Q_{ent} - Q_{sai}} = \frac{Q_H}{Q_C - Q_H} \ . \label{eq:cop_bc}$$

Lembre-se de que o calor está relacionado com a temperatura pela equação:

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} \ .$$

Utilizando essas equações, o trabalho líquido, o calor fornecido, o calor extraído e o COP podem ser determinados a partir das entalpias. Então, se o trabalho líquido em uma bomba de calor é realizado pelo compressor, o coeficiente de desempenho pode ser expresso por:

$$COP_{BC} = \frac{Q_{sai}}{W_c} = \frac{Q_H}{W_c} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1}$$

Já a eficiência isentrópica do compressor para a bomba de calor será:

$$\eta_c = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} \,.$$

Em que os subscritos de cada entalpia correspondem a etapas do diagrama *T*-s da Figura 4.16.

Hoje em dia, em comparação com o número de bombas de calor de uso residenciais, poucas bombas de calor estão instaladas na indústria. À medida que as regulamentações ambientais tornamse mais restritas, a utilização de bombas de calor nas indústrias pode ser uma tecnologia importante para reduzir emissões de fluidos que degradam a camada de ozônio, sempre que não usem refrigerante que afetem o meio ambiente, melhorando ainda a eficiência da bomba de calor. Para as bombas de calor de uso industrial, há uma grande variação no tipo de energia utilizada, no tamanho, nas condições de operação, nas fontes de calor e no tipo de aplicação.

Essas bombas de calor industriais normalmente são usadas para aquecer e refrigerar espaços, processos industriais, para aquecer água utilizada na lavagem e limpeza, para produzir vapor etc. Como pode ser observado, as bombas de calor têm um campo enorme de aplicação, uma vez que a faixa de temperatura utilizada nos processos industriais condiz com as suas condições de operação (GUILHERMETTI, 2007).

Liquefação

Você já deve ter ouvido falar em GLP, o gás de cozinha, que é o gás liquefeito de petróleo. Vários processos que acontecem a temperaturas menores que 100 °C dependem dos gases liquefeitos, sendo a área da refrigeração muito importante. Podemos citar alguns exemplos, como a separação do nitrogênio e oxigênio do ar, o preparo de propelentes líquidos para foguetes, o estudo da supercondutividade etc.

Como então liquefazer um gás? Diminuir a temperatura talvez seja sua primeira ideia. Recorde que a uma temperatura acima do ponto crítico, com pressões abaixo da pressão crítica, a substância existirá apenas na forma gasosa. Se você considerar as temperaturas críticas de alguns gases, como o nitrogênio (-147 °C), o hidrogênio (-240 °C) e o hélio (-268 °C), você perceberá que é impossível chegar nesses valores considerando uma simples refrigeração. Então, como

podemos liquefazer um gás a temperaturas menores que seu ponto crítico? Para isso, precisamos alterar a pressão de modo a chegarmos em uma região bifásica e então com o resfriamento ocorrer a liquefação. A transferência de calor à pressão constante é um método que permite essa aproximação da região bifásica, embora possa ser empregado para liquefação. Nesse método, o calor é removido sem que ocorra a variação de pressão, sendo necessário um sumidouro de calor em uma temperatura mais baixa do que aquela temperatura a que o gás será resfriado. Quando a temperatura do gás é menor que a temperatura da vizinhança, utiliza-se um resfriador externo.

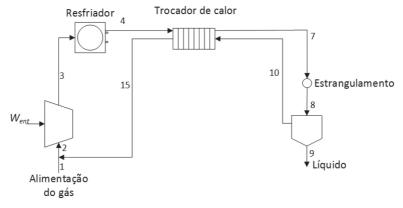
Para realizar a liquefação, pode ser utilizado o processo de expansão. Inicialmente, um gás é comprimido a uma pressão elevada, apresentando um aumento de temperatura. Esse aquecimento gerado pela compressão torna necessário um resfriamento por transferência de calor. Já com uma temperatura mais baixa, é iniciado o processo de expansão. Nessa etapa, ocorre uma diminuição ainda maior da temperatura, o que liquefazerá o gás. Note que esse processo faz com que o sistema realize trabalho.

Outro processo de liquefação é o por estrangulamento, que ocorre com etapas semelhantes às do processo de expansão. Entretanto, após a etapa de transferência de calor, o gás passa através de uma válvula de estrangulamento, e não expansão direta. Esse processo chegará na liquefação se o estado inicial do gás se encontrar a uma pressão alta o suficiente e a uma temperatura baixa o suficiente, de modo que as condições passem pela região bifásica, isso a uma entalpia constante. No processo de expansão, há a necessidade do uso de temperaturas mais baixas que as utilizadas no método de expansão. Além de ser bastante empregado em plantas de liquefação comerciais de pequena escala, o método de estrangulamento pode ser aplicado a gases, como o hidrogênio e o hélio, que ao sofrerem expansão apresentam um aumento de temperatura. Isso devido à válvula de estrangulamento apresentar uma etapa adicional de resfriamento

Um exemplo de processo que opera por uma expansão por estrangulamento é o processo Linde de liquefação (Figura 4.17). Nele o gás é comprimido, logo pré-resfriado até temperatura ambiente e resfriado ainda mais em um trocador de calor. Após a troca térmica, o gás entra em uma válvula de estrangulamento, onde a temperatura

diminui mais e o gás é liquefeito. Desse modo, você pode concluir que quanto menor for a temperatura do gás, maior será a parte liquefeita.

Figura 4.17 | Processo Linde de liquefação de gás



Fonte: adaptada de Smith, Van Ness e Abbott (2007, p. 245).



O gás propano é comprimido até 40 bar, sofrendo um aumento de temperatura até 130 °C. Se o gás passa em um resfriador onde a temperatura do gás na saída é de 90 °C, qual será o calor trocado no resfriador?

Dados: Propriedades Termodinâmicas do propano superaquecido.

P = 40 bar, T = 130 °C
$$h_1 = 651,2 \ kJ/kg$$
 ;

P = 40 bar, T = 93,38 °C (temperatura de saturação), $h_2 = 503,3~kJ/kg$.

Solução:

Para resolver esse problema, será necessário conhecer as entalpias na entrada e saída do resfriador. A pressão que o propano é comprimido é de 40 bar e a temperatura resultante da compressão é 130 °C.

O calor retirado no resfriador estará expresso em função da entalpia ou

da entalpia e vazão mássica, pela equação a seguir:

$$q_{resfriador} = h_1 - h_2 = \dot{m}(h_1 - h_2)$$

$$q_{resfriador} = h_1 - h_2$$

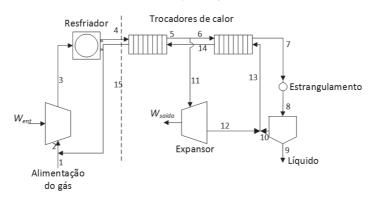
$$q_{resfriador} = (651, 2 - 503, 3)kJ/kg$$

$$q_{resfriador} = 147, 9 kJ/kg$$

Assim, o calor retirado será de 147,9 kJ/kg.

Para esse processo de liquefação ser mais eficiente, ou seja, conseguir diminuir a temperatura, seria necessário substituir a válvula de estrangulamento por um expansor, mas a operação desse equipamento é impraticável devido à formação de uma fase de vapor e líquido coexistirem simultaneamente. O processo Claude, descrito na Figura 4.18, considera que, após um gás ser comprimido e resfriado no trocador de calor (5), uma parte passa por um expansor e ficará como vapor saturado ou levemente superaquecido (12). A outra parte do gás (6) é mais resfriada quando passa por uma válvula de estrangulamento (8) para fazer a liquefação (9), como no processo Linde. A parte do gás que não foi liquefeita (10), composta por vapor saturado, é misturada à saída do exaustor (12) e então reciclada (13 a 15) através do sistema de troca térmica até retornar à linha de alimentação.

Figura 4.18 | Processo Claude de liquefação de gás



Fonte: adaptada de Smith, Van Ness e Abbott (2007, p. 246).

O processo Linde é um caso limite do processo Claude, sendo atingido quando nenhum gás da corrente à alta pressão é direcionado para o expansor.

Considerando a Figura 4.18, se um balanço de energia é aplicado na parte do processo entre o resfriado e o trocador de calor, à direita da linha tracejada, temos:

$$\dot{m}_{9} h_{9} + \dot{m}_{15} h_{15} - \dot{m}_{4} h_{4} = \dot{W}_{saida}$$

Em que: m é a vazão mássica (kg/s) e h é a entalpia específica correspondente a cada linha do processo.

Se o expansor operar de forma adiabática, o trabalho de saída será:

$$\overset{\cdot}{W}_{saida} = \overset{\cdot}{m_{12}} (h_{12} - h_5)$$

E, através de um balanço de massa, temos que:

$$\dot{m}_{15} = \dot{m}_4 - \dot{m}_9$$

Agora, se você dividir a equação do balanço de energia por $\ensuremath{\textit{m}}_4$, terá:

$$\frac{\stackrel{\circ}{m_9}}{\stackrel{\circ}{p}} h_9 + \frac{\stackrel{\circ}{m_4} - \stackrel{\circ}{m_9}}{\stackrel{\circ}{m_4}} h_{15} - h_4 = \frac{\stackrel{\circ}{m_{12}}}{\stackrel{\circ}{p}} (h_{12} - h_5)$$

 m_4 m_4 m_4 m_4 Definindo $z\equiv \dot{m_9}/\dot{m_4}$ como a fração de gás liquefeito e $x\equiv \dot{m_{12}}/m_4$

como a fração de gás vaporizada saindo do segundo trocador, fazendo as substituições, temos:

$$z = \frac{x(h_{12} - h_5) + h_4 - h_{15}}{h_9 - h_{15}} \,.$$

Em que z corresponde àquela parte liquefeita da corrente alimentada no sistema de troca térmica e x é a parte dessa corrente que foi retirada entre os dois trocadores e que foi passada pelo expansor, sendo uma variável de processo, que deve ser especificada do cálculo de z.

Se a fração de gás vaporizada for igual a zero, x = 0, da equação anterior temos:

$$z = \frac{h_4 - h_{15}}{h_9 - h_{15}}$$

As equações apresentadas anteriormente levam em consideração que nenhum calor entra no sistema vindo da vizinhança. É impossível que isso seja verdade e que o ganho de calor possa ser significativo se as temperaturas forem muito baixas, mesmo quando temos equipamentos que são bem isolados termicamente.



Reflita

No processo de liquefação de um gás, é utilizado um compressor que comprime o gás a altas pressões. Será que seria melhor usar dois ou três compressores, em vez de um? Será que a eficiência, usando-se mais de um compressor, seria maior?



Pesquise mais

Você pode encontrar mais informações referentes à liquefação no Capítulo 6, *Balanços em Sistemas Abertos*, da obra a seguir:

MATSOUKAS T. Fundamentos de Termodinâmica para Engenharia Química, com aplicações aos Processos Químicos. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

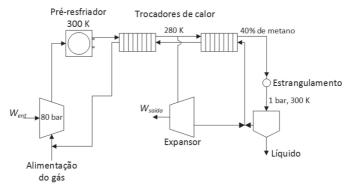
Lembre-se de que você pode consultar o livro em Minha Biblioteca, acessando a área do aluno.

Sem medo de errar

Você está trabalhando em uma refinaria de petróleo e gás natural, que está visando construir uma planta de liquefação de gás metano para facilitar sua venda. Para isso, o seu gestor precisa saber qual será a porcentagem de metano que poderá ser liquefeito pelo processo Claude, uma vez que foi o melhor indicado pelo grupo de engenheiros responsáveis pelo início do projeto. Assim, você foi designado para realizar os cálculos e, no final, reportar os resultados para ele. Uma equipe de engenheiros forneceu para você alguns dados importantes para o projeto da planta: que o compressor opere com uma pressão

de 80 bar e um pré-resfriamento a 300 K. Além disso, a temperatura de saída do primeiro trocador se estipula que deva ser de 280 K e a fração de metano que sai do segundo trocador de calor seja 40% da carga inicial, isso devido à recirculação do metano não liquefeito no processo. Além disso, após a expansão e o estrangulamento, o metano sai a uma pressão de 1 bar e 300 K. Considerando essas condições e usando as entalpias nas correntes do processo de liquefação de Claude, você poderá encontrar a porcentagem de metano liquefeito. Para você entender melhor o processo Claude aplicado na indústria e os dados do problema, a seguir temos a Figura 4.19.

Figura 4.19 | Processo Claude de liquefação de metano e parâmetros do processo



Fonte: adaptada de Smith, Van Ness e Abbott (2007, p. 246).

Para calcular a fração de metano liquefeito, é necessário conhecer as entalpias h_{12} , h_5 , h_4 , h_{15} e h_9 e, usando a equação $z=\frac{x(h_{12}-h_5)+h_4-h_{15}}{h_9-h_{15}}$, determinar a fração de metano liquefeito.

Na Figura 4.19, você poderá identificar as correntes com as pressões e as temperaturas que são fornecidas para a solução do problema. Assim, a compressão do metano deverá ser de 80 bar e 300K. Então:

P = 80 bar e T = 300 K, ou seja, a entalpia na saída do pré-resfriador (linha 4): h_4 = 1119,7 kJ/kg .

O metano após expansão sai a 1 bar e 300 K e é recirculado pela linha 15 até misturar com a alimentação, então, das propriedades de

metano superaquecido, tem-se:

P=1 bar, T=300 K, (linha 15), a entalpia na linha 15 a essas condições será:

$$h_{15} = 1199,8 \ kJ/kg$$

Lembre-se de que o metano, à pressão de 1 bar, a temperatura de saturação é 115,1 K e a entalpia no estado líquido saturado é igual à entalpia de metano líquido obtido como produto final e a entalpia do vapor saturado é igual à entalpia do vapor saturado após a expansão. Assim:

$$h_{\nu} = h_{12} = 796,90 \ kJ/kg$$
 (fase vapor na saída da expansão); $h_{I} = h_{9} = 285,38 \ kJ/kg$ (fase líquida obtida da liquefação).

Ainda na Figura 4.19, após a compressão, o metano a 80 bar, passa por um pré-resfriador e logo por um primeiro trocador de calor, em que a temperatura é de 280 K e a pressão de 80 bar. Como o metano na saída do trocador está a 80 bar, então a entalpia na saída do primeiro trocador pode ser calculada por interpolação para as entalpias nas temperaturas de 250 K e 300 K, assim:

T=250 K, P=80 bar,
$$h = 964,4 \text{ kJ/kg}$$
;
T=300 K, P= 80 bar, $h = 1119,7 \text{ kJ/kg}$.

Interpolando para 280 K:

$$\frac{h_5 - 964, 4}{1119, 7 - 964, 4} = \frac{280 - 250}{300 - 250}$$

$$h_5 = 1057,58 \ kJ/kg$$

A fração de gás que entra no trocador de calor e que é liquefeita está dada pela seguinte equação:

$$z = \frac{x(h_{12} - h_5) + h_4 - h_{15}}{h_9 - h_{15}} \,.$$

Como as entalpias das linhas 4, 5, 9, 12 e 15 foram determinadas e 40% de metano entra no expansor, então o valor de z será:

$$z = \frac{0,4(796,90-1057,58)+1119,7-1199,8}{258,38-1199,8} = 0,1958.$$

Portanto, a fração de gás a ser liquefeito será de 0,196. Isso significa que operando nessas condições, através do processo Claude, você poderá conseguir 19,6% de gás liquefeito, fração que poderá ser vendida na forma líquida, enquanto a outra parte, 70,4% não liquefeita,

será recirculada e misturada com o metano da alimentação. Após a entrega desses resultados, seu gestor decidiu estudar outras condições de operação para verificar se elas podem ser mais eficientes que essa primeira analisada.

Atuar em uma empresa que está implementando novos processos pode não trazer resultados imediatos, porém, devido à sua atuação, cada uma das áreas será capaz de implementar os processos de maneira mais correta. Parabéns!

Avançando na prática

Secagem de frutas

Descrição da situação-problema

Você, aluno, iniciou seu estágio em uma indústria de desidratação de alimentos. Uma das linhas de produtos é a desidratação de frutas, que envolve processos com temperaturas não muito altas para que não se degrade o alimento. Em uma das etapas, as frutas são desidratadas a 45 °C. O seu gestor tem a ideia de usar uma bomba de calor para atingir essa temperatura e economizar energia elétrica, uma vez que as bombas de calor não consomem muita energia. Para implementar essa melhoria, seu gestor solicita que você determine qual será o trabalho da bomba de calor e qual a eficiência do compressor usando refrigerante 134a. Ele informou que são fornecidos 100 kJ para a bomba de calor, que a temperatura no condensador da bomba que é a encarregada de fornecer calor é de 50 °C, 5 °C acima da temperatura de secagem, e a temperatura da fonte de onde a bomba retira calor é de 35 °C. Além disso, ele informou-lhe que o refrigerante entra no compressor a -10 °C no vapor saturado e deverá sair a uma temperatura de 50 °C e 800 kPa.

Considere as seguintes informações:

Propriedades do líquido-vapor do refrigerante 134a a -10°C: $h_{\!_V}=244,52~kJ/kg$ e $s_{\!_V}=0,93766~kJ/kg$.

Propriedades do vapor superaquecido para o refrigerante 134a a 31,31 °C: h=267,29~kJ/kg e s=0,9183~kJ/kg. A 40 °C: h=276,45~kJ/kg e s=0,948~kJ/kg. A 50 °C: h=286,69~kJ/kg.

Dados obtidos de Çengel e Boles (2013, p. 926 e 930).

Resolução da situação-problema

Você conhece o calor que é fornecido para a secagem das frutas, o qual é de 100 kJ. Além disso, você sabe que a temperatura que fornece a bomba é de 50 °C e a temperatura da fonte de onde retira calor é de 35 °C. Para calcularmos o trabalho da bomba de calor (W), primeiramente, devemos calcular o calor que é retirado da fonte de energia a 35 °C usando a seguinte equação:

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C} \quad Q_C = \frac{T_C}{T_H} Q_H = \frac{35}{55} (100) = 63,64 \text{ kJ} \implies Q_C = 63,64 \text{ kJ}$$

$$W = Q_H - Q_C = 100 - 63,64 = 36,36 \text{ kJ} \implies W = 36,36 \text{ kJ}$$

Para calcular a eficiência, consideraremos:

$$T_1 = -10^{\circ}C$$
, $h_1 = h_y = 244,51 \text{ kJ/kg}$, $s_1 = s_y = 0,93766 \text{ kJ/kg} \cdot K$.

Considerando o compressor isentrópico, onde $s_2=s_1=s_{\nu}$, então a entalpia é calculada por interpolação para $s_1=0,93766~kJ/kg\cdot K$, interpolando, tem-se:

$$\frac{h-267,29}{276,45-267,29} = \frac{0.93766-0.9183}{0.9480-0.9183} \implies h_{2s} = 273,26 \text{ kJ/kg}.$$

Se $h_2 = 286,69 \, kJ/kg$, a eficiência do compressor será:

$$\eta_c = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} = \frac{273, 26 - 244, 51}{286, 69 - 244, 51} = 0,68.$$

Portanto, o trabalho da bomba será de 36,36 kJ e a eficiência do compressor de 68%. A eficiência do compressor indica o quanto de refrigerante é comprimido com relação à quantidade total. Baixas percentagens de eficiência indicam maior trabalho e, consequentemente, maior consumo de energia.

Faça valer a pena

1. As bombas de calor são dispositivos que operam no ciclo inverso de um refrigerador. O trabalho realizado em uma bomba de calor é feito pelo compressor encarregado de comprimir o fluido de trabalho que realiza o ciclo completo do processo. A eficiência do compressor pode ser determinada a partir das entalpias da saída e da entrada no compressor, assumindo que o compressor opera em forma adiabática e reversível, ou seja, isentropicamente.

Uma bomba de calor tem como fluido de trabalho o refrigerante 134a.

O vapor saturado entra no compressor a -12 °C e sai a 30 °C com uma pressão de 400 kPa. Quanto é a eficiência isentrópica do compressor? Utilize os seguintes dados termodinâmicos:

Propriedades termodinâmicas do refrigerante 134a do líquido-vapor saturado:

T= -12 °C, P = 184,15 kPa,
$$h_{v} = 240,15 \ kJ/kg \ e \ s_{v} = 0.9267 \ kJ/kg \cdot K$$
 .

Tabela 4.4 | Propriedades termodinâmicas do refrigerante 134a superaquecido a 400 kPa

T (°C)	h(kJ/kg)	$s(kJ/kg\cdot K)$
10	253,35	0,9182
20	262,96	0,9515
30	272,54	

Fonte: adaptada em Moran et al. (2013, p. 725;728).

- a) 50%.
- b) 45%.
- c) 48%.
- d) 54%.
- e) 43%.
- **2.** O trabalho de uma bomba de calor depende do calor fornecido pela bomba e do calor da fonte de onde a bomba retira calor. Pelo princípio de aumento da entropia, o trabalho pode estar relacionado diretamente com a temperatura da fonte onde é retirado calor e a temperatura onde é fornecido calor.

Uma fonte de calor de água de poço fornece 45 kJ de energia a uma bomba de calor. Se a temperatura fornecida pela bomba de calor é de 28 °C e a temperatura da fonte de água é de 13 °C, qual será o trabalho realizado pela bomba de calor?

- a) 51,9 kJ.
- b) 2,8 kJ.
- c) 2.6 kJ.
- d) 2,1 kJ.
- e) 2,4 kJ.
- **3.** A liquefação é um processo no qual um gás passa ao estado líquido através de um sistema de resfriamento. O gás liquefeito pode ser obtido por várias formas, como os processos Linde e Claude.

A liquefação é o processo de resfriamento de um gás e pode acontecer de

várias formas.

- I. Pela transferência de calor à pressão constante.
- II. Pelo trabalho obtido pelo processo de expansão.
- III. Pelo processo de estrangulamento.
- IV. Pelo trabalho obtido no trocador de calor.

Das possibilidades apresentadas, é correto o que se afirma em:

- a) I e II, apenas.
- b) I, II e III, apenas.
- c) I, II e IV, apenas.
- d) II, III e IV, apenas.
- e) II e III, apenas.

Referências

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. 1018 p. (Tradução Paulo Maurício Costa Gomes.)

MORAN, M. J. et al. Princípios de Termodinâmica para Engenharia. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 819 p. (Tradução Gisele Maria Ribeiro Vieira, Paulo Pedro Kenedi, Fernando Ribeiro da Silva.)

SMITH, J. A.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p. (Tradução Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.)

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. Introdução à Termodinâmica para Engenharia. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 400 p. (Tradução Luiz Machado, Geraldo Augusto Campolina França e Ricardo Nicolau Nassar Koury.)

PERRY, R. H; GREEN, D. W; MALONEY, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7 ed. New York: McGraw-Hill Professional, 1997.

GUILHERMETTI, R. M. L. **Uso de bombas de calor em processos industriais**. Monografia (Trabalho de conclusão de curso). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007. Disponível em: http://sites.poli.usp.br/d/pme2600/2007/Artigos/Art_TCC_012_2007. pdf>. Acesso em: 20 ago. 2017.



