

## **CAPÍTULO 4 - BALANÇOS MATERIAIS.**

### **Segunda Parte**

Existem dois tipos fundamentais de entidade em termodinâmica, estados de um sistema, e os processos de um sistema.

Sempre que duas ou mais propriedades de um sistema variam, diz-se que ocorreu um processo.

Sempre que há mudança entre estados de equilíbrio há um processo.

#### **4.1.2 Estado estacionário e Equilíbrio**

Estado Estacionário:

Se todas as propriedades de um sistema, tais como temperatura, pressão, a concentração, volume, massa, etc, não variam com o tempo, o processo será dito, no estado estacionário. Assim, se monitorarmos qualquer variável de um sistema em estado estacionário, o seu valor será imutável com o tempo.

Um sistema em um **estado estacionário**, (ou **regime permanente** para a Engenharia), tem numerosas propriedades que são inalteráveis no tempo. Isto implica que qualquer propriedade  $p$  do sistema, a derivada parcial em relação ao tempo é zero:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0$$

De acordo com esta definição de estado estacionário, processos em batelada e semi batelada não operaram em estado estacionário. Em processos de semi batelada, a massa do sistema aumenta ou diminui com o tempo. Em processos descontínuos, embora a massa total no interior do sistema seja constante, as alterações que ocorrem dentro do sistema fazem com que as propriedades do sistema variem com o tempo. Tais processos são chamados transientes ou em regime transiente ou processos em estado instável.

Doran: Por outro lado, processos contínuos podem estar tanto em estado estacionário ou transiente.

Lembrete: o termo regime contínuo de acordo com Doran se refere apenas às vazões mássicas constantes e não necessariamente às outras propriedades (T,P,...). Por outro lado, outros consideram regime contínuo e estado estacionário como interligados.

"O termo contínuo, quando se trata de caracterizar um processo produtivo, é utilizado com significados diversos dos que comumente se confundem numa leitura que desconsidera as preocupações ou os ramos de conhecimento a que se afiliam os autores que deste termo se utilizam. Para os engenheiros químicos, por exemplo, o conceito de um processo contínuo está sempre associado, por oposição, aos processos por batelada.

**Para maior clareza empregaremos as seguintes definições:**

**Processo Contínuo é um sistema no qual a alimentação e a saída de um equipamento operam incessantemente, não existindo tempos de carga ou descarga distintos do tempo de operação." Estado estável. Regime permanente**

**No Processo Descontínuo a operação é paralisada de tempos em tempos.**

**Estado Estacionário. Nada varia com o tempo. Sinônimo = Regime permanente.**

**Estado não estacionário. Pelo menos uma propriedade varia com o tempo. = Regime transiente. Processos em batelada e semi-batelada. = processos descontínuos. Processos em estado instável.**

Um processo de quase-equilíbrio (quase-estático) é aquele em que o desvio do equilíbrio termodinâmico ao ir-se de um estado de equilíbrio ao subsequente é infinitesimal, de forma que o sistema pode ser considerado a qualquer momento como estando em um dos estados de equilíbrio. Assim um processo quase estático se aproxima muito de uma sucessão de estados de equilíbrio.

Muitos processos reais, geralmente os processos lentos, podem ser considerados com razoável precisão como sendo processos de quase-equilíbrio. Vários outros - entre os quais os processos que ocorrem de forma brusca - não. O termo "transformação" é normalmente utilizado para referenciar um processo quase-estático.

O equilíbrio é por definição o último estado atingido por um sistema livre de perturbações, mas é uma raridade universal.

**Equilíbrio termodinâmico** é o único estado estável estacionário que se aproxima, ou eventualmente é atingido, com o sistema interagindo com as vizinhanças ao longo de um grande período de tempo.

Um sistema termodinâmico está em **equilíbrio termodinâmico**, quando se está em equilíbrio térmico, em equilíbrio mecânico, em equilíbrio radiativo, e em equilíbrio químico. Nesse estado, não há fluxos de matéria ou de energia, não há mudanças de fase e não há forças motrizes, dentro do sistema.

De forma direta, o **equilíbrio térmico** implica que todas as partes de um sistema ou todos os sistemas tenham a mesma temperatura; não há qualquer transferência de calor entre as partes ou sistemas mesmo quando separados por fronteiras diatérmicas (que permitem a transferência de calor).

Tem-se o **equilíbrio químico**, quando todas as reações químicas no sistema se completaram ou atingiram o correspondente ponto de equilíbrio dinâmico, de forma que nenhuma mudança estequiométrica possa mais ser macroscopicamente mensurada no sistema.

O **equilíbrio físico** do sistema, ou de forma mais precisa, o equilíbrio mecânico do sistema, é atingido quando todas as partes encontram-se sujeitas à mesma pressão, de forma que nenhuma mudança de natureza cinemática é passível de ser observada no sistema em tal estado. As energias potenciais atreladas a campos de forças encontram-se globalmente e localmente minimizados: todas as molas não tensionadas, todos os corpos em princípio eletricamente neutros, etc. Tem-se também nesse momento o equilíbrio físico no que diz respeito as fases da matéria(s) presente(s), nele os potenciais químicos de cada componente, em cada uma das fases onde se encontra presente igualam-se, e não há fluxo de matéria atrelado à mudança de fase observável.

Exemplo: Vapor de água à pressão e temperatura constantes em um recipiente isolado encontra-se contudo em seu equilíbrio termodinâmico.

Em sistemas de **não-equilíbrio**, existem fluxos líquidos de matéria ou energia, ou mudanças de fase. Se tais alterações podem ser reiniciadas, diz-se que o sistema se encontrava em equilíbrio metaestável.

# DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214

Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (University of New South Wales, Sydney, Austrália.) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

É usual se procurar executar processos contínuos tão perto do estado estacionário quanto possível. No entanto, existem condições instáveis durante o start-up e durante algum tempo depois de qualquer alteração nas condições de operação. Após uma perturbação do sistema, o mesmo operará por algum tempo em regime transiente.

## Sistema em Equilíbrio:

Um sistema em equilíbrio é um no qual todas as forças opostas estão exatamente contrabalançadas de modo que as propriedades do sistema não se alteram com o tempo.

No equilíbrio, não há nenhuma mudança macroscopicamente perceptível no sistema.

O equilíbrio implica que não há força motriz não compensada para a mudança, e o sistema é dito 'estático'.

Por exemplo, quando o líquido e o vapor estão em equilíbrio em um recipiente fechado, embora possa haver constante troca de moléculas entre as fases, não há qualquer alteração macroscópica no sistema.

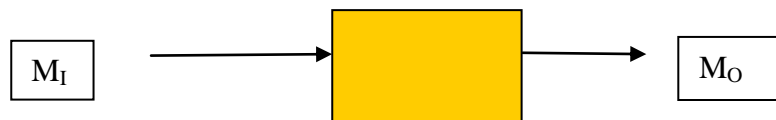
Em operações de processamento, o sistema apresenta um certo grau de afastamento das condições de equilíbrio. As matérias primas estão se transformando nos produtos desejados e o equilíbrio está sendo sempre perseguido pelo sistema.

## 4.2 Lei da Conservação da Massa

A massa é conservada em processos físicos e químicos comuns. (Quando não há reações a nível atômico.)

### Exemplo Não Numérico:

Considere sistema operando em contínuo com fluxos de entrada e de saída contendo glicose. (Apenas uma corrente de entrada. Apenas uma corrente de saída.)



$M_I$  = entrada de glicose (Kg/h)

$M_O$  = saída de glicose (Kg/h)

Caso  $M_I \neq M_O$

Existem quatro possíveis explicações:

(I) as medidas de  $M_I$  e/ou  $M_O$  estão erradas.

Daí a importância de se obter e trabalhar com informações confiáveis.

## DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214

Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (University of New South Wales, Sydney, Austrália.) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

(II) O sistema tem um vazamento permitindo que a glicose entre ou saia de forma despercebida. (Uma saída ou uma entrada não prevista na esquematização do problema);

Daí a importância dos passos preliminares antes da resolução do problema apresentado:

(\*) Entender o problema; observar as informações que já se possui e aquelas que se pretende obter. (Entender o enunciado.)

(\*) Fazer uma idealização do problema que corresponda à realidade. (Esquematizar corretamente o problema.)

(III) A glicose é consumida ou gerada por reação química dentro do sistema.

(IV) A glicose se acumula no interior do sistema. O regime não é permanente e sim transiente.

Se assumirmos que as medições estão corretas e não há nenhum vazamento (outras entradas e saídas), a diferença entre  $M_I$  e  $M_O$  deve ser devida ao consumo ou produção por reação e/ou devido ao acúmulo.

Um balanço de massa para o sistema pode ser escrito de uma forma geral, levando em conta tais possibilidades:

(Massa que entra pelas fronteiras do sistema) - (Massa que sai pelas fronteiras do sistema) + (Massa gerada dentro do sistema da substância considerada) - (Massa consumida dentro do sistema da substância considerada) = (Massa acumulada dentro do sistema)

O exposto acima é portanto um balanço material parcial, específico para uma das substâncias que compõem o sistema. Os balanços materiais podem ser globais (tudo que tem massa) e parciais (para cada substância ou elemento,...)

Em termos da fórmula geral:  $\text{Entrada} = \text{Saída} + \text{Acúmulo}$

(Massa que entra pelas fronteiras do sistema) + (Massa produzida dentro do sistema da substância considerada) = (Massa que sai pelas fronteiras do sistema) + (Massa acumulada dentro do sistema)

Observações:

(\*) Produção de massa só faz sentido num Balanço Material Parcial (que se refira apenas a uma parte dos componentes do sistema.)

(\*) Se nos cálculos, empregando a fórmula acima, a massa produzida apresenta sinal negativo, isto indica que na verdade é consumida.

(\*) Se nos cálculos, empregando a fórmula acima, a massa acumulada apresenta sinal negativo, isto indica que na verdade a massa no interior do sistema está decrescendo.

Daí a importância de definir o sistema e as fronteiras do sistema de modo compatível com o problema que se pretende resolver.

O termo acúmulo na equação acima, pode ser tanto positivo ou negativo. O acúmulo negativo representa a diminuição das reservas pré-existentes.

A massa referida na equação pode ser também a massa molecular ou atômica, ou obviamente biomassa.

# DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214

Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (University of New South Wales, Sydney, Austrália.) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

Pode ser escrita para o material como um todo (Balanço Material Global) ou para um material particular (Balanço Material Parcial).

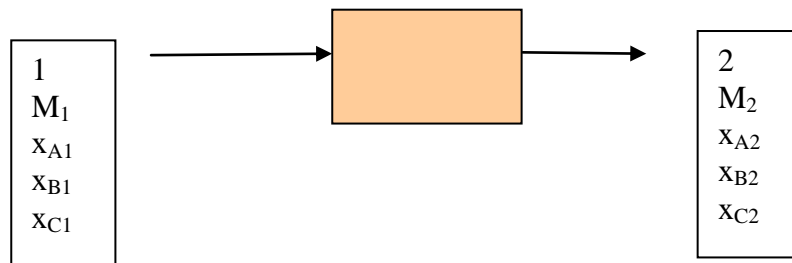
Assim, por exemplo, para um sistema com três componentes, podemos escrever uma equação de Balanço Material Global e três outras equações ou Balanços Materiais Parciais: uma para cada um dos componentes do sistema. No entanto uma delas não será equação independente.

Uma das equações não é independente (basicamente inútil para efeitos de cálculo) pois se chamarmos 'x' como concentração, sempre se cumpre uma outra equação:

$x = \text{massa de um componente} / \text{pela massa total}$

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Para melhor compreensão vamos considerar um sistema com uma entrada (entrada 1) e uma saída (entrada 2), operando em regime contínuo (sem acúmulo) e sem reação química. O sistema é constituído por 3 componentes (A,B e C). Chamando M a vazão mássica e x a concentração (Kg de componente/Kg total), podemos escrever:



Balanço material total (Uma equação):

$$M_1 = M_2 \quad (\text{IV})$$

Balanços materiais parciais (Três equações):

$$M_1 \cdot x_{A1} = M_2 \cdot x_{A2} \quad (\text{I})$$

$$M_1 \cdot x_{B1} = M_2 \cdot x_{B2} \quad (\text{II})$$

$$M_1 \cdot x_{C1} = M_2 \cdot x_{C2} \quad (\text{III})$$

Porem  $x_C = 1 - x_A + x_B$

Somando (I) e (II)

$$M_1 \cdot (x_{A1} + x_{B1}) = M_2 \cdot (x_{A2} + x_{B2})$$

Diminuindo de (IV)

**DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214**  
 Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (University of New South Wales, Sydney, Austrália.) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

$$M_1 - M_1 \cdot (x_{A1} + x_{B1}) = M_2 - M_2 \cdot (x_{A2} + x_{B2})$$

$$M_1 \cdot (1 - x_{A1} - x_{B1}) = M_2 \cdot (1 - x_{A2} - x_{B2}) \quad \text{o que gera a equação (III) (equação dependente)}$$

Devido à simplicidade deste problema proposto, todas as variáveis com sub índice 1 são iguais as de sub índice 2.

**Exemplo Numérico**

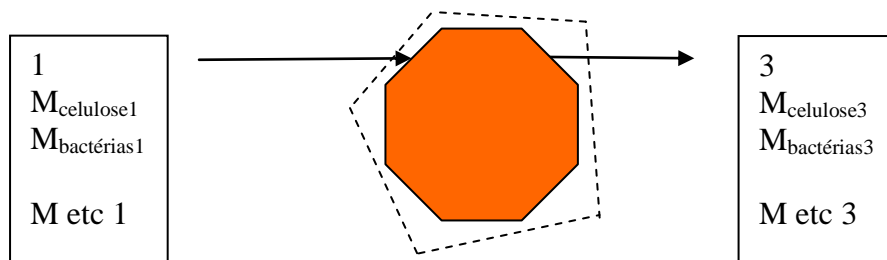
**Exemplo 4.1 Equação geral de balanço de massa**

Um processo contínuo está configurado para o tratamento de águas residuais. Cada dia,  $10^5$  kg de celulose e  $10^3$  kg bactérias entram no fluxo de alimentação, enquanto  $10^4$  kg de celulose e  $1,5 \times 10^4$  kg de bactérias saem no efluente. A velocidade de digestão da celulose pelas bactérias é de  $7 \times 10^4$  kg/dia. A taxa de crescimento bacteriano é de  $2 \times 10^4$  kg/dia, a taxa de morte celular por lise é de  $5 \times 10^2$  kg/dia. Resolva os balanços materiais para a celulose e as bactérias no sistema.

Solução:

**Passo 1:** Leia e entenda o problema: Celulose é destruída na operação. Bactérias são geradas e destruídas simultaneamente em diferentes taxas.

**Passo 2:** Esquematize o sistema. Um bioreator.



**Passo 3:** Estabeleça as fronteiras do sistema. Neste caso, por exemplo, as paredes do bioreator.

**Passo 4:** Adote uma notação. Por exemplo, M e x. Escreva os balanços materiais. Neste caso para as bactérias e celulose (parciais). Resolva as equações.

$$\text{Entrada} + \text{Produção} = \text{Saída} + \text{Acúmulo} \quad M \cdot x_A = M_A$$

Para a celulose:

Entrada:  $M_{\text{celulose1}} = 10^5$  Kg/dia

Produção:  $M_{\text{celulose2}} = - 7 \cdot 10^4$  Kg/dia (consumo)

# DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214

Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (University of New South Wales, Sydney, Austrália.) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

Saída:  $M_{\text{celulose3}} = 10^4$  Kg/dia

Acúmulo:  $M_{\text{celulose4}} = ?$  incógnita

Substituindo:

Entrada + Produção = Saída + Acúmulo

$$10^5 - 7 \cdot 10^4 = 10^4 + M_{\text{celulose4}}$$

Assim:  $M_{\text{celulose4}} = + 2 \cdot 10^4$  Kg/dia de celulose acumulada no sistema.

Para as bactérias:

Entrada:  $M_{\text{bactérias1}} = 10^3$  Kg/dia

Produção:  $M_{\text{bactérias2}} = + 2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^2$  Kg/dia

Saída:  $M_{\text{bactérias3}} = 1,5 \cdot 10^4$  Kg/dia

Acúmulo:  $M_{\text{bactérias4}} = ?$  incógnita

Substituindo:

Entrada + Produção = Saída + Acúmulo

$$10^3 + 2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^2 = 1,5 \cdot 10^4 + M_{\text{bactérias4}}$$

Assim:  $M_{\text{bactérias4}} = + 5,5 \cdot 10^3$  Kg/dia de bactérias acumuladas no sistema.

## 4.2.1 Tipos de balanços materiais

A equação geral de balanço de massas pode ser aplicada com a mesma facilidade para dois tipos diferentes de problemas de balanço de massa, em função dos dados fornecidos.

Para processos contínuos é habitual para coletar informações sobre o processo referente a um determinado instante no tempo. Quantidades de massa que entram e saem do sistema são especificadas usando as taxas de fluxo.

Por exemplo, melão entra no sistema a uma taxa de 50 Kg/h. No mesmo instante o caldo de fermentação sai a uma velocidade de 20 Kg/h. Estas duas quantidades podem ser usadas diretamente na equação. Estes dados sugerem um acúmulo no sistema de 30 kg a cada hora. A equação gerada será uma equação diferencial para regime transiente.

É necessária uma abordagem alternativa para processos em batelada e semi batelada. As informações sobre esses sistemas são normalmente recolhidas durante um período de tempo em vez de em um determinado instante.

Por exemplo, 100 kg de substrato é adicionado ao reator. Após incubação de 3 dias, 45 kg de produto é recuperado. Cada termo da equação neste caso é uma quantidade de massa, não uma taxa.

Os procedimentos de cálculo para os dois tipos de balanços são semelhantes.

#### 4.2.2 Simplificação da Equação Geral do Balanço de Massa

A equação pode ser simplificada, em certas situações. Se um processo contínuo está no estado estacionário, o termo 'acúmulo' deve ser zero. Isto decorre da definição de estado estacionário, porque todas as propriedades do sistema, incluindo a sua massa devem ser invariáveis com o tempo. Um sistema em estado estacionário não pode acumular massa.

Sob estas condições a equação passa a ser:

massa que entra + massa gerada = massa que sai + massa consumida.

Isto é, não tem o termo de acúmulo.

Que é a equação geral para o estado estacionário.

Se não ocorre reação no sistema, ou se o balanço de massa é aplicado a uma substância que não é nem reagente nem produto de reação, a geração e o consumo são iguais a zero.

Porque massa total não pode ser nem criada nem destruída, exceto em reação nuclear, geração e consumo também devem ser zero em balanços globais (aplicados à massa total). Da mesma forma, a produção e o consumo de espécies atômicas, tais como C, N, O, etc, não podem ocorrer em condições de reação química.

Portanto, no estado estacionário sem reação química ou para espécies atômicas a equação pode ser ainda mais simplificada para:

massa que entra = massa que sai

#### 4.3 Procedimentos para os Cálculos de Balanços Materiais

O primeiro passo em cálculos é o de entender o problema. Algumas informações estão disponíveis sobre o processo; a tarefa é a de calcular as quantidades desconhecidas. Como é, por vezes, difícil assimilar todos os detalhes fornecidos, é melhor usar procedimentos padrão para traduzir as informações do processo para uma forma que possam ser usadas nos cálculos.

Balanços devem ser realizados de forma organizada, o que torna a solução fácil de seguir, ser conferida ou usada por outros. Uma série formal de passos é seguida para cada problema de balanço de massas. Para problemas mais fáceis estes procedimentos podem parecer prolixos e desnecessários. Os mesmos procedimentos serão usados no próximo capítulo como base para balanços de energia.

Estes pontos são essenciais.

(I) Desenhe um diagrama do processo, mostrando todas as informações relevantes.



# DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214

## Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (University of New South Wales, Sydney, Austrália.) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

Um diagrama de blocos simples que mostra todos os fluxos que entram ou deixam o sistema permite que as informações sobre um processo sejam organizadas e resumidas em uma forma conveniente.

Toda a informação quantitativa é apresentada no diagrama (ou diretamente ou sua notação). Note que as variáveis de interesse em balanços materiais são massas, as taxas de fluxo de massa (vazões mássicas) e composições de massa (concentrações mássicas). **Alternativamente podemos trabalhar com unidades molares. Se algumas informações são dadas em volume, devem ser convertidas em massa com o auxílio de densidades antes do início dos cálculos (volumes não se conservam:  $1 \text{ m}^3$  de água +  $1 \text{ m}^3$  de açúcar não é igual a  $2 \text{ m}^3$  de xarope),**

(II) Selecione um conjunto de unidades e indique-o claramente. Cálculos são mais fáceis quando todas as grandezas são expressas usando unidades consistentes. As unidades também devem ser indicadas para todas as variáveis a serem empregadas.

(III) Escolha uma base de cálculo e indique-a claramente. Ao abordar os problemas de balanço de massa é útil se concentrar em uma quantidade específica de material entrando ou saindo do sistema. Para processos contínuos em estado estacionário costumamos basear o cálculo em quantidade de material que entra ou sai do sistema dentro de um período de tempo especificado. Para processos descontínuos ou semi-descontínuo, é conveniente usar ou a quantidade total do material alimentado no sistema ou a quantidade retirada no final. A seleção de uma base para cálculo faz com que seja mais fácil visualizar o problema.

A base de cálculo pode ser qualquer quantidade de referência, a partir da qual as demais quantidades são calculadas: 100 Kg de alimentação; 1 tonelada de produto; 500 Kg de um reagente; produção em 1 hora; alimentação em 1 dia; consumo em 1 mês; etc....

(IV) Supor o que não foi especificado. Para resolver problemas neste e nos capítulos seguintes, você vai precisar aplicar um pouco de juízo de "engenharia". Situações da vida real são complexas, e haverá momentos em que uma ou mais suposições são necessárias antes que você possa prosseguir com cálculos. Para lhe dar experiência com isso, **parte dos** problemas colocados neste texto podem não dar-lhe todas as informações necessárias. Os detalhes omitidos podem ser assumidos, desde que seus pressupostos sejam razoáveis. Engenheiros fazem hipóteses o tempo todo. Saber quando uma hipótese é permitida e o constitui uma suposição razoável é uma das marcas de um engenheiro qualificado. Quando você fizer suposições sobre um problema, é de vital importância indicá-las exatamente. Outros engenheiros **e seu professor que seguirão seu raciocínio**, precisam saber as condições nas quais seus resultados são aplicáveis. Eles também decidirão se suas suposições são aceitáveis ou se podem ser melhorados.

Neste capítulo, o entendimento é de que o sistema está em estado estacionário. Podemos supor que as taxas de fluxo de massa e as composições não se alteram com o tempo e o acúmulo é zero.

Se o estado é não estacionário no processos contínuo, a informação sobre a taxa de acúmulo será necessária para a solução do balanço de massa. Isso é discutido mais adiante no Capítulo 6.

É preciso ter certeza de que todos os fluxos são levados em conta. Ao analisar sistemas reais é sempre uma boa ideia verificar se há vazamentos **e considerá-los nos cálculos**, antes da realização os balanços de massa.

(V) Identificar que componentes do sistema, estão envolvidos na reação caso esta exista.

### Exemplo 4.2 Estabelecendo um Diagrama de Fluxo

**DISCIPLINA DE TERMODINÂMICA APLICADA À BIOTECNOLOGIA. BiopCap4Parte20214**  
Professor Paul Fernand Milcent.

Base bibliográfica: DORAN, P. M. (*University of New South Wales, Sydney, Austrália.*) Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. Primeira edição em 1995.

Ar úmido enriquecido com oxigênio é preparado para uma fermentação de ácido glucônico. O ar é preparado numa câmara especial de umidificação. 1,5 litros/hora de água entram na câmara, ao mesmo tempo que ar seco e 15 gmol/minuto de oxigênio. Toda a água evapora. O gás efluente contém 1% de água (peso/peso). Trace e rotule o diagrama de fluxo para este processo. **Faça as conversões necessárias para um sistema de unidades consistente.**

**Final da aula de 17/09/13**

\*\*\*\*\*