FORMAS DE ENERGIA: A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A maioria dos processos químicos industriais envolve alguma forma de transferência de energia térmica. As taxas de transferência de calor e os mecanismos são muito importantes, sendo o calor transferido por condução, radiação ou convecção, ou pela combinação destes. As velocidades de aquecimento ou resfriamento dependerão de uma variedade de fatores, tais como forma, tamanho e natureza física do material (se o material é sólido, líquido ou uma suspensão), propriedades térmicas do material (tais como calor específico e condutividade térmica), mecanismos de transferência de calor, a temperatura e a natureza do fluido de transferência de calor.
É necessário que saibamos utilizar a energia, com o propósito de economizar seu uso, tendo em vista que muitos processos das indústrias são de uso intensivo de energia. Assim, a conservação de energia se inicia logo no estágio de projeto da indústria em termos da seleção do processo e da incorporação dos sistemas de recuperação de energia. Os equipamentos deverão ser instalados de modo adequado, devidamente isolados termicamente e previsões devem ser feitas para reciclagem de vapor condensado e recuperação da energia perdida.

CONSERVAÇÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

Qualquer substância que contém energia tem a capacidade de executar trabalho. Assim sendo, as unidades de energia são as mesmas das do trabalho. Existem diferentes tipos de energia. As mais importantes são: mecânica, potencial, química, térmica e elétrica.
Como regra geral, existe o **Princípio de Conservação da Energia**, o qual estabelece que "energia não pode ser criada nem destruída, mas pode ser convertida de uma forma para outra". Tal princípio é aplicável na maioria dos casos.

Exemplos de processos de conversão de energia podem ser vistos na produção de calor ou eletricidade a partir de fontes primárias, tais como carvão, gás combustível, óleo combustível e madeira. Essas fontes contêm energia química (contida nas ligações dos átomos), a qual é convertida em energia térmica pela combustão; esse calor pode ser usado para gerar vapor de água e é convertido em energia mecânica e, após, em energia elétrica por uma turbina e um gerador, respectivamente. A eletricidade é distribuída e usada para amplas e variadas operações industriais e domésticas. Ela pode também ser gerada a partir de materiais radioativos. A Figura 1 exemplifica os processos de conversão de energia.

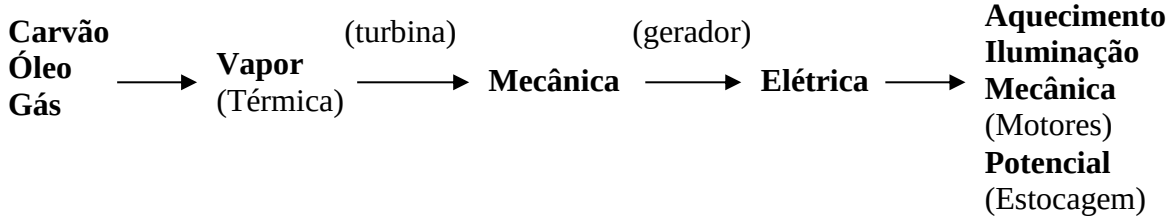

Figura 1 – Exemplos de processos de conversão de energia.

Infelizmente, a **geração de eletricidade não é um processo eficiente**, uma vez que nem toda energia química é convertida em energia elétrica; boa parte é perdida como calor, por meio dos gases de chaminé, da água de resfriamento efluente das turbinas de vapor e do atrito nos equipamentos.

A energia potencial, energia devido à posição, pode ser convertida em energia cinética, por exemplo, em uma queda de água. Novamente a eficiência de conversão não é 100%. A temperatura da água na base da queda de água é ligeiramente superior à temperatura do topo. Essa energia cinética também pode ser convertida em energia elétrica (força hidroelétrica).

Se a eficiência de conversão de energia fosse 100%, uma vazão mássica de água igual a 100 kgm/s, com uma queda de 50 m, deveria originar uma produção de energia total igual a:
$E_p = m.h.g$

Em que:
m = vazão mássica = 100 kg/s
h = altura da queda de água = 50 m
g = aceleração da gravidade = 9,81 m/s^2

Assim:
$E_p = 100.50.9,81 = 49050\ kg.m^2 / (s^2.s)$
$E_p = 49\ 050\ kgf.m/s = 49\ 050\ Joule/s = 49,05\ kW$

As eficiências de turbinas são em torno de 80%. Portanto, a energia produzida seria igual a:

$E_p = 0,80.49,05 = 39,24\ kW$

EXPERIMENTOS DE JOULE. TRABALHO, CALOR E ENERGIA INTERNA.

O conceito moderno de calor foi desenvolvido a partir de experimentos realizados por James P. Joule, no porão da casa em que morava na Inglaterra. A ideia de Joule foi bastante simples, mas ele tomou as devidas precauções para assegurar sua precisão. Colocou quantidades conhecidas de água, óleo e mercúrio em um recipiente isolado e agitou o fluido com um agitador rotativo. As quantidades de trabalho realizado pelo agitador sobre cada fluido foram medidas precisamente, assim como as variações de temperatura dos fluidos. Desse modo, ele observou que, para cada fluido, uma quantidade fixa de trabalho por unidade de massa era necessária para a elevação de cada unidade de grau de temperatura causada pela agitação. Descobriu ainda que a temperatura original do fluido podia ser restabelecida pelo simples contato com um corpo mais frio. Com base nesse experimento, Joule demonstrou não apenas que existe uma relação quantitativa entre calor e trabalho, mas também que calor é uma forma de energia. Assim, determinou que **4,18 J de trabalho mecânico produz 1 cal de calor.**

4,18 J = 1 cal

A unidade Joule é reconhecida como unidade de calor do Sistema Internacional. No Sistema Inglês, a unidade de calor é o Btu (British Thermal Unit). Uma unidade térmica de calor (Btu) é o calor necessário para elevar a temperatura de 1lb de água de 59˚F até 60˚F. A conversão de Btu para calorias ou joules é como segue:

1 Btu = 252 cal = 1055 J

É possível obter 100% de eficiência na conversão de trabalho mecânico em calor (a conversão de calor para trabalho, usando uma máquina de calor, nunca atinge 100%). Portanto, em todos os casos envolvendo agitação mecânica (moagem, bombeamento, mistura, homogeneização etc.), considerável energia mecânica será absorvida pelo material processado e convertido em calor. Alguma forma de resfriamento poderá ser necessária nas situações em que as mudanças de temperatura são indesejáveis.

É comum o problema de decisão de uso de energia elétrica ou energia térmica em muitos problemas industriais. As cargas térmicas de equipamentos ou taxas de transferência de calor podem ser expressas em kcal por hora ou joules por segundo (Watt) ou Btu por hora. As conversões dessas unidades são:

1 kcal/h = 4187 Joules/3600 s = 1,1631 W
1 Btu/h = 1054,8 Joules / 3600 s = 0,2930 W

Como consequência das observações de Joule, surgiu o conceito de energia interna. A energia adicionada ao fluido como trabalho é posteriormente retirada do fluido como calor. Onde está essa energia entre sua adição e retirada do fluido? Um conceito racional é que ela se encontra no interior do fluido na forma de energia denominada energia interna.

A energia interna é um conceito primitivo da termodinâmica. Ela não pode ser medida diretamente, portanto, valores absolutos são desconhecidos. Isso, entretanto, não é importante na análise de balanços de energia, quando é necessário conhecer apenas variações de energia interna.

O SISTEMA E O MEIO QUE O CERCA

Na análise de muitas operações, a palavra sistema é frequentemente utilizada. Um sistema comum encontrado em termodinâmica é aquele de um gás confinado em um cilindro por um pistão. O gás é o sistema; qualquer coisa externa ao sistema é definida como meio ou vizinhança. O fato implica a existência de um limite separando o sistema do meio que o cerca; nesse caso, o limite é a parede do cilindro e define o limite do sistema. O gás contido no sistema terá certas propriedades termodinâmicas fixas, ou seja, temperatura, pressão, volume, energia interna etc. É possível realizar certas operações no sistema, tais como: comprimir ou expandir o gás, aquecê-lo ou resfriá-lo. Tais operações mudarão as propriedades termodinâmicas do gás. Nesses casos, existem interações entre o sistema e o meio, e energia pode cruzar o limite do sistema. O sistema citado acima exemplifica um **sistema fechado** porque nenhuma massa ou material cruza o seu limite.

Um **sistema aberto** é aquele em que matéria e energia podem cruzar o seu limite.

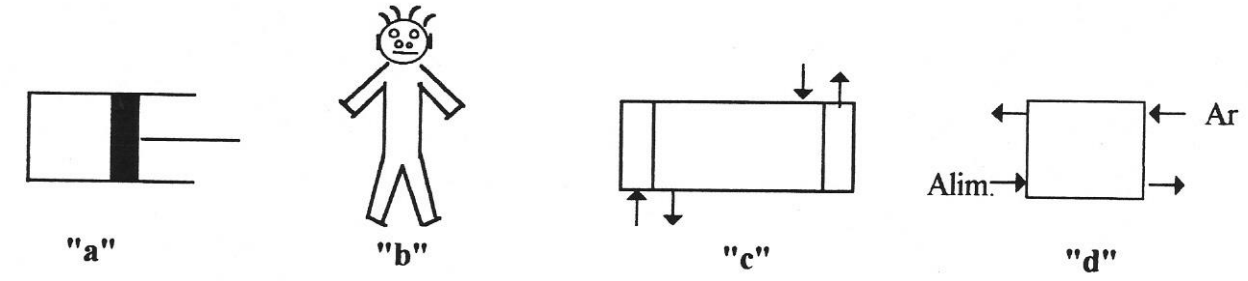

Figura 2 – Sistemas e meios: "a" – um **sistema fechado** ilustrado por um gás confinado em um cilindro. **Sistemas abertos** ilustrados por: **"b" –** um ser humano; **"c" –** um trocador de calor contínuo; **"d" –** um sistema de secagem de alimentos.

CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS

Processos isotérmicos

Se a temperatura de um sistema é mantida constante, o processo é conhecido como "isotérmico". Consideremos um gás confinado em um cilindro por um pistão. Se o gás estiver sendo comprimido, isto é, ganhando energia interna, é necessário remover calor para manter a temperatura constante. Nesse caso, a compressão isotérmica resultará em uma transferência de energia que cruza o limite do sistema.

Processos isobáricos

Referem-se aos processos que acontecem à pressão constante.

Processos isocóricos ou isovolumétricos

Referem-se aos processos que acontecem a volume constante. Por exemplo, aquecimento ou resfriamento de um tanque rígido hermeticamente fechado.

Processos adiabáticos

Quando o processo se realiza sem transferência de energia, ou seja, sem cruzamento de energia através do limite do sistema, ele é conhecido como adiabático. No caso da compressão do gás, todo o trabalho de compressão se direciona para o aumento de energia interna do sistema; tal fato se reflete pelo aumento de temperatura do sistema.

Processos politrópicos

Os processos isotérmicos e adiabáticos representam os dois casos extremos dos processos termodinâmicos. A maioria dos processos na prática se situa entre esses dois extremos e é conhecida como politrópica. Em uma compressão politrópica, existe um aumento de energia interna e um aumento de temperatura.
A seguir, há as relações pressão-volume-temperatura (P-V-T) para os processos acima.

Processos reversíveis

Um processo reversível pode ser examinado pelo exemplo da expansão de um gás. Se um gás expande reversivelmente, trabalho é transferido para o meio. Dessa maneira, seria possível adicionar a mesma quantidade de trabalho de volta ao sistema e comprimir o gás de volta para suas condições originais. Isso, entretanto, só é verdade se não houver perdas de calor por atrito.

Processos irreversíveis

No processo de expansão de um gás que envolva a perda de calor por atrito, essa energia perdida não será recuperável para o propósito de trabalho útil. Qualquer mudança de condições que envolvam perdas de calor por atrito é irreversível. Em termodinâmica, é comum considerar os processos como reversíveis e então levar em consideração os desvios desses processos.

A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

O reconhecimento do calor e da energia interna como formas de energia tornou possível a generalização da lei da conservação da energia mecânica, a fim de incluir essas formas de energia, além de trabalho, energia cinética e potencial. Evidências irrefutáveis da validade dessa generalização a elevaram ao *status* de uma lei da natureza, conhecida como a Primeira Lei da Termodinâmica. Um enunciado formal é:

Embora a energia assuma várias formas, a quantidade total de energia é constante e, quando a energia em uma forma desaparece, ela reaparece simultaneamente em outras formas.

Matematicamente, ela pode ser expressa como:

$$\Delta U = Q - W$$

A expressão acima é a equação de balanço de energia para sistemas fechados.

ENTALPIA

Entalpia (H) é uma propriedade termodinâmica, definida matematicamente como a soma da energia interna e o produto da pressão pelo volume.

$$H = U + P.V$$

Mudanças de entalpia durante as operações de aquecimento ou resfriamento são importantes. A mudança de entalpia ΔH é dada por:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$
$$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V + V.\Delta P$$

Em que Δ indica valor final menos valor inicial.

Se um processo ocorre a pressão constante, $\Delta P = 0$. Logo:

$$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$$

Expressão da variação de entalpia para processos isobáricos.

Essa mudança de entalpia é dada pela expressão simplificada da Primeira Lei da Termodinâmica para sistemas abertos, quando as parcelas de energia potencial e cinética são desprezíveis:

$$\Delta H = Q - W$$