

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

Questão 1) Primeiramente, é preciso definir o conceito de balanço de uma grandeza:

$$\{e\} - \{s\} + \{g\} = \{a\}, \text{ em que:}$$

$\{e\}$: taxa de entrada de uma grandeza

$\{s\}$: taxa de saída da ~~da~~ grandeza

$\{g\}$: taxa de geração da grandeza (se > 0 , geração; se < 0 , consumo)

$\{a\}$: taxa de acúmulo da grandeza

No caso de a grandeza ser massa, tem-se o balanço de massa

No caso de a grandeza ser energia, tem-se o balanço de energia. As leis da física estabelecem que a massa e a energia se conservam (geração nula); no entanto, se a grandeza for nº de mols, este pode ou não variar e houver reações químicas. Os balanços de massa e de energia só fazem sentido se definidos em relação a um Volume de Controle (VC) que estabelece as fronteiras do sistema em que o balanço é realizado (i). O VC é definido arbitrariamente de acordo com o conveniência dos cálculos a serem efetuados, podendo gerar sistemas de equações mais ou menos complexos.

Em relação ao termo de acúmulo, este pode ou não ser nulo: todo processo químico, ao entrar em operação, experimenta a variação das condições das correntes ao longo do tempo até atingir o estado estacionário, condição em que as condições não variam em relação ao tempo. Quando um processo sofre uma perturbação, após um tempo também é atingido o estado estacionário. Até atingir o estado estacionário, realiza-se um balanço de massa/energia dinâmico - o termo de ~~geração~~ ^{acúmulo} não é nulo, gerando equações diferenciais que, quando resolvidas, resultam na função das variáveis em relação ao tempo. Quando o estado estacionário é atingido, as equações de balanço não são diferenciais e o termo de acúmulo é nulo. (ix)

R.

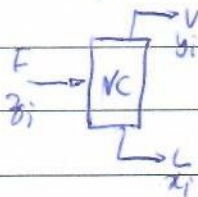
ATENÇÃO:

NÃO ESCREVA SEU NOME EM NENHUM LUGAR DA PROVA NÃO USE O VERSO NUMERE
TODAS AS FOLHAS

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

Em um sistema multicomponente, pode-se escrever o balanço de massa global (isto é, em termos das vazões mássicas de entrada e saída totais) ou por componente (isto é, em termos das vazões mássicas ~~de~~ para cada componente) (ii). Neste caso, as vazões mássicas por componentes estão relacionadas às vazões totais através da fração mássica. Considerando o exemplo com i substâncias em um VC, estado estacionário:



Balanço de Massa Global: $F = V + L$

Balanço de Massa por Componente: $z_i F = x_i L + y_i V$

As equações de balanço material geram um sistema de equações com N equações e V variáveis. Para analisar a consistência do sistema gerado, ~~é~~ é necessário definir os Graus de liberdade (G) de um sistema:

$G = N_{eq} - V$, em que N_{eq} refere-se ao número de equações independentes do sistema (isto é, que não podem ser obtidas pela combinação das demais). Desta forma, cabe observar que o balanço de massa global é a soma dos balanços de massa por componente, levando em conta as restrições implícitas de que $\sum x_i = 1$, $\sum y_i = 1$, $\sum z_i = 1$. V refere-se à quantidade de variáveis desconhecidas. Assim,

$G < 0$: sistema é inconsistente (há um excesso de especificações)

$G = 0$: sistema é consistente e determinado (possui solução única)

$G > 0$: sistema é consistente e indeterminado (há uma infinidade de soluções)

Em etapas de projeto, quando $G = 0$, tem-se um problema de dimensionamento (quando as principais dimensões de equipamento são desconhecidas) ou simulação (quando as dimensões de equipamentos são conhecidas e as condições de saída não). Quando $G > 0$, tem-se um problema de otimização, em que há G variáveis de projeto, isto é, que ao terem valores arbitrários, geram soluções que apresentam diferentes valores para um critério (por exemplo, econômico), podendo ser manipulada para alcançar um valor ótimo (V)

R

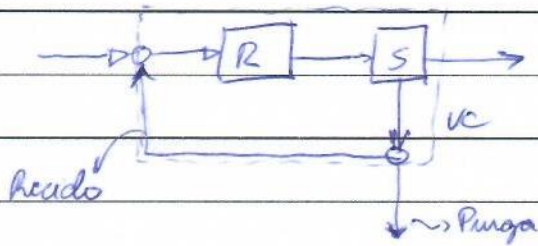
ATENÇÃO:

NÃO ESCREVA SEU NOME EM NENHUM LUGAR DA PROVA NÃO USE O VERSO NUMERE TODAS AS FOLHAS

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

Ainda em relação ao balanço de massa em processos químicos, ~~podemos~~ a estrutura de um fluxograma pode incluir purga ou reciclo, conforme o esquema abaixo. (iii)



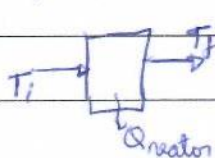
O reciclo é utilizado para aumentar a quantidade da substância reciclada no "loop", podendo utilizar reagentes não-reagidos para aumentar o rendimento da reação. A purga é utilizada para ~~eliminar~~ evitar o acúmulo de uma substância no sistema, como, por exemplo, um subproduto de reação tóxico ao catalisador se presente em grandes quantidades. Ao realizar o balanço material no VC acima, se não houver o controle de purga, o subproduto ~~gerado~~ fixaria presente no loop, ~~na quantidade~~ ~~quantidade~~ Em relação ao balanço de energia, a 1ª Lei da Termodinâmica para sistemas abertos é dada por:

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_K + \Delta \dot{E}_P = \dot{Q} - \dot{W}_S \quad \text{Assumido } \Delta \dot{E}_K = 0, \Delta \dot{E}_P = 0, \dot{W}_S = 0, \text{ e } \dot{Q} = \dot{H}$$

$$Q = \Delta H \quad \text{Na presença de reação}$$

$$\Delta H = (\sum H_{i, \text{saída}} - \sum H_{i, \text{entrada}})$$

Na presença de reações químicas, tomando como VC um reator:



$$\Delta H = Q_{\text{reator}}$$

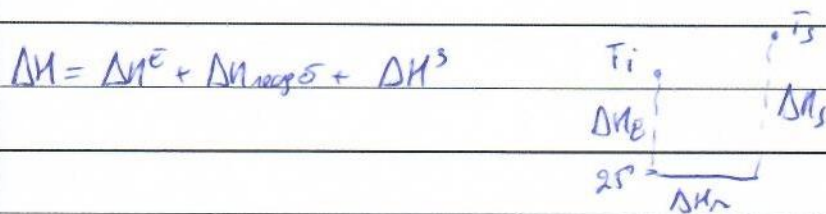
A variação de entalpia ΔH é dada pela soma de ΔH sensível dos componentes e o ΔH da reação.

No entanto, os valores de ΔH de reação são tipicamente dados nas condições padrão (25°C, 1atm). Assim, para contabilizar esta parcela, deve-se imaginar um processo que leve ~~as~~ as condições de entrada para 25°C (calor sensível), contabilizar o ΔH da reação e depois contabilizar o ΔH sensível para a temperatura final.

FR

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135



Questão 2) Para a síntese de produtos, deve-se decompor o problema de síntese em síntese de sistemas de reações, separação, ~~ou~~ integração energética e controle. Neste contexto, o sistema de reações do sistema de reações seleciona a rota química para produzir um determinado produto de interesse a partir de matérias-primas, e o sistema de reatores é caracterizado pelo tipo, número de reatores e modos de alimentação de matéria-prima.

Para a seleção da rota química (μ), utiliza-se o conceito econômico de Margem Bruta (MB) (ν), que permite, a partir de uma avaliação econômica preliminar, identificar a rota química com potencial econômico. $MB = \text{Receitas} - \text{Custo de Matérias-Primas}$ \Rightarrow pode ser avaliada apenas com as proporções estequiométricas que diferem dos reagentes.

Para isto, monta-se a matriz estequiométrica do processo, com o sinal dos coeficientes indicando o papel global de cada substância no sistema. Dependendo de restrições ambientais, que de mercado, pode ser necessário zero alguns coeficientes globais. Para isto, pode-se adicionar ou remover as reações do conjunto de reações. A $MB > 0$ indica potencial econômico para as rotas selecionadas.

Na análise de tais sistemas, algumas simplificações são adotadas, como modelos de reatores ideal (mistura perfeita, sem efeitos de $\Delta H_{\text{mistura}}$), e assim, escreve-se o balanço material por componente, em que o termo de geração é dado por $\nu_i C_i$ (produto entre o coeficiente estequiométrico multiplicado pelo grau de avanço). Em seguida, escreve-se equações de dimensionamento do reator com base em reatores

HA

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

ideais (expressos para volume do reator, taxa de reações, tempo de residência, etc.). Com este critério, sua resolução é executada. Alternativamente, as equações do sistema podem ser resolvidas com o uso de softwares comerciais (simuladores computacionais) que implementam rotinas de cálculo para soluções, incluindo vários termos com reações simples ou complexas (avalia a dependência da taxa de reações com a temperatura através da lei de Arrhenius) (IV e VI).

A síntese de sistemas de reações é um problema de natureza combinatoria (opções de tipos de reatores, como PFR ou CSTR, podendo ser configurados em série, como ou em um reciclo, alimentação de reagente podendo ser concentrada ou destubada). Assim, ocorre o fenômeno da explosão combinatoria. Para contornar isto, pode-se utilizar métodos para a síntese de sistemas de reações:

- 1) Métodos heurísticos, que se baseiam em regras obtidas pela experiência sem comprovação matemática
- 2) Método Evolutivo, que a partir de um fluxograma básico (podendo ser o heurístico), avalia diferentes fluxogramas vizinhos e move sua base para o vizinho de menor custo (não é o ótimo)
- 3) Método da superestrutura, que representa todas as estruturas possíveis para um sistema contendo bifurcações de correntes associadas a variáveis binárias (1 indica presença da corrente, 0 ausência). Assim, escreve-se o modelo do sistema em função de tais variáveis e realiza-se a otimização - problema de programação linear inteira-mista. Nesse sentido, softwares comerciais podem executar a resolução do problema (VI)

R

ATENÇÃO:
NÃO ESCREVA SEU NOME EM NENHUM LUGAR DA PROVA NÃO USE O VERSO NUMERE
TODAS AS FOLHAS

6

ASSINATURA OU RUBRICA _____

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135



ASSINATURA OU RUBRICA _____

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

Questão 3) Incêndios são causados por reações de combustão que liberam calor em grandes quantidades.

Para haver fogo, são necessários 3 elementos básicos (triângulo do fogo): combustível, oxidante, fonte de ignição.

Assim, o incêndio pode ser prevenido ao eliminar qualquer um dos vértices do triângulo. Para entender melhor as formas de prevenção de incêndios, algumas características de inflamabilidade e explosividade são descritas: (i)

- Temperatura de Fulgor (Flash): é a menor temperatura de uma substância em que o líquido gera um vapor em concentração suficiente para a sua mistura com o ar gerar uma chama momentânea, mas que não se sustenta

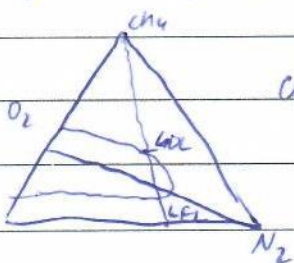
- Temperatura de Fogo: ^{definição} semelhante ao flash, mas a temperatura é suficiente para causar combustão auto-sustentada

- Limites Superior e Inferior de Inflamabilidade: faixa de concentrações do combustível no ar em que a combustão ocorre

- Concentração mínima de O_2 : assim como o combustível, a combustão só ocorre se a quantidade de O_2 for suficiente (valor mínimo)

- Temperatura de Auto-Ignição: temperatura na qual há energia suficiente no ambiente para causar a ignição da substância

Tais propriedades são úteis para o desenho do diagrama de inflamabilidade, em que tais propriedades são ~~mapa~~ usadas para marcar as regiões de inflamabilidade, podendo prever regiões de perigo e risco (IV).



Desta forma, é possível identificar perigos relacionados a, por exemplo, esvaziar um tanque de metano com ar.

R

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

Uma das medidas para prevenções de incêndios é a inertização isto é, injetar um gás inerte para manter o sistema fora da região de inflamabilidade (ii). Outro modo de prevenções de incêndios é eliminar as fontes de ignição, como as descargas causadas por eletricidade estática. ~~Atenção~~

A eletricidade estática ~~pois~~ ~~ocorre~~ ocorre do atrito entre um condutor e um não-condutor, acumulando cargas na sua superfície. Quando tais materiais carregados entram em proximidade el mantêm-se de potenciais diferentes, há descargas de eletricidade estática, podendo fornecer uma energia maior do que a mínima energia de ignição.

Para eliminar a eletricidade estática pode-se utilizar lixas e aterramentos (ligar todos os vasos e equipamentos de uma planta, ~~para aterramento~~, ~~com aterramento~~ e aterrando todos). Desta forma, todos possuem o mesmo potencial e não causam descargas quando em contato.

Uma vez que os incêndios não podem ser evitados, é necessário uma de medidas de combate ao incêndio, em que os principais dispositivos são: extintores, monitores, uso de espuma e sprinklers. Extintores são classificados de acordo com a norma regulamentada contra incêndios (iii) em de áreas ocupadas e não ocupadas. A diferença está na toxicidade do gás do extintor para diluir a concentração de O₂.

Espumas são utilizadas através de dosadores de líquidos formadores de espuma com água, com o objetivo de abafar, resfriar e combater ~~o~~ eliminando o contato com oxigênio.

No projeto de sistemas de combate a incêndios (vi), pode-se utilizar uma rede de sprinklers que é projetada de acordo com o tamanho da planta. Para pequenas plantas piloto e ~~pequenas~~ áreas de armazenamento, utiliza-se ~~um~~ um sistema de sprinklers.

#

ASSINATURA OU RUBRICA

NÚMERO DE IDENTIFICAÇÃO 95319089135

de acionamento individual por rompimento do laço de temperatura. No projeto de plantas piloto maiores e escala industrial, ~~atigam~~ são utilizados sprinklers de acionamento conjunto, em que todos são acionados simultaneamente, incluindo em áreas provavelmente não afetadas pelo fogo.

Existem ainda sprinklers que são conectados a uma fonte de suprimento de água e possuem fonte de suprimento de líquidos geradores de espuma.

Ainda a identificação de perigos e análise de risco de incêndios pode ser realizada através de modelos de explosões utilizando diferentes métodos (TNT equivalente, TNO, etc.) que permitem quantificar a severidade de incêndios ou explosões.

Além disso, outra abordagem de identificação de perigos está relacionada à identificação de perigos de explosão de pó (V). Sabe-se que estes são explosivos em uma granulometria específica isto é, devem ser finos o suficiente para serem explosivos (há um tamanho de granulometria mínimo) e devem estar confinados em um volume suficientemente pequeno. Assim, ao armazená-los em recipientes maiores é possível prevenir a explosão de pó.