

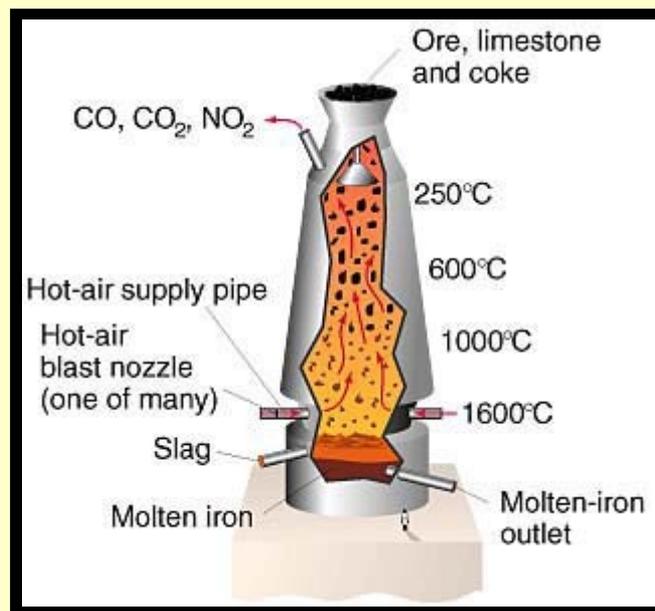


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS - DEMAR

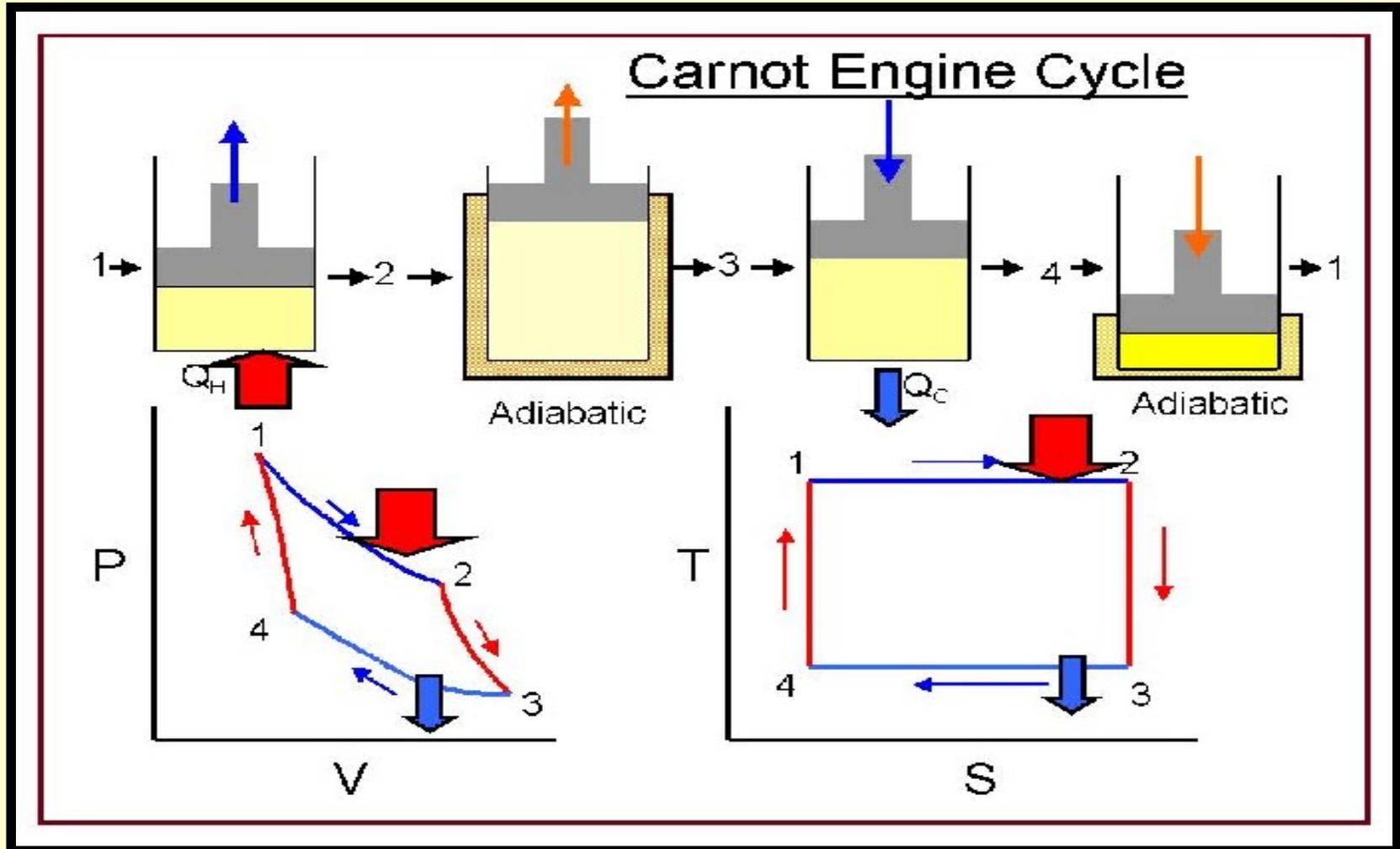
# Disciplina Pirometalurgia



Professor: Carlos Angelo Nunes

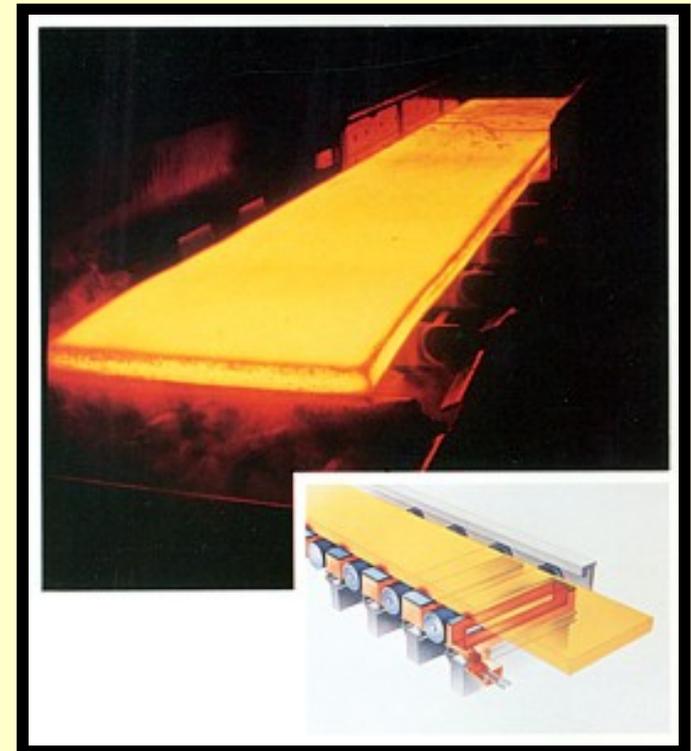
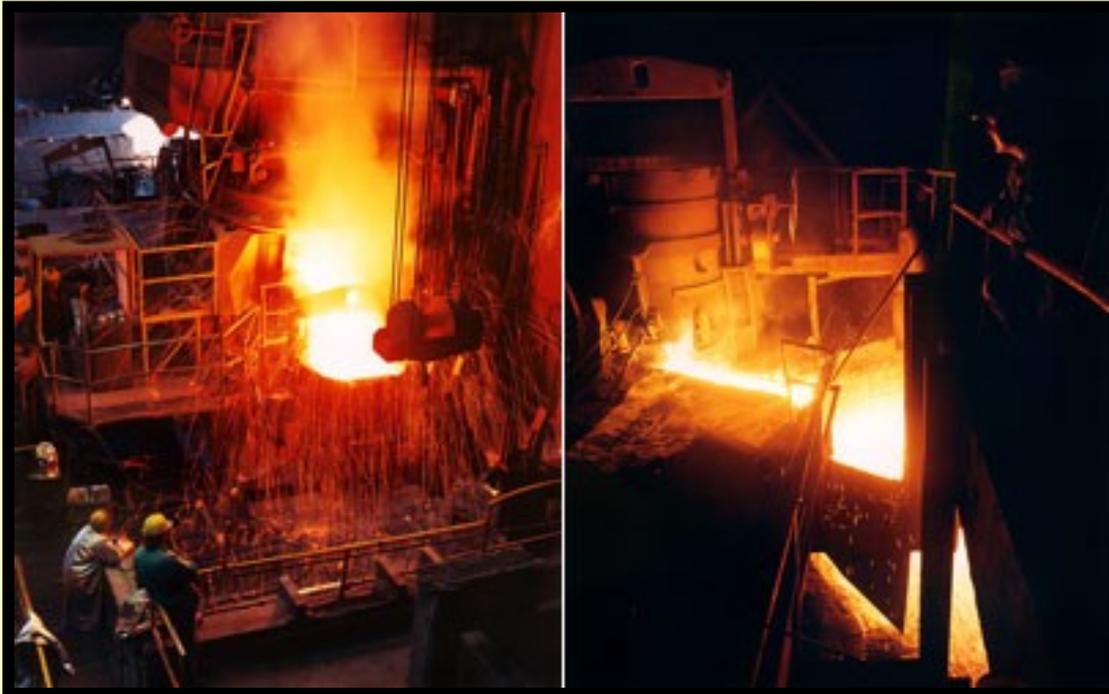
## Termodinâmica – Balanço de Energia

Historicamente, a termodinâmica foi desenvolvida de forma a descrever as relações entre calor e trabalho.



Na Engenharia de Materiais a aplicação da termodinâmica tem sido nas relações entre calor, temperatura, pressão e composição química. Este campo é freqüentemente chamado Termodinâmica Química e pode ser dividido grosseiramente em duas partes.

A primeira é preocupada primariamente com efeitos de calor associados com mudanças de temperatura, pressão e composição química. Estas relações podem ser derivadas da primeira lei da termodinâmica.



A segunda parte é relacionada com a tendência de uma reação química ocorrer, com a composição de equilíbrio de um sistema e com os efeitos de temperatura e pressão neste equilíbrio. Estas relações são derivadas da segunda lei da termodinâmica.



# Primeira Lei da Termodinâmica



$$dU = \delta Q + \delta W$$

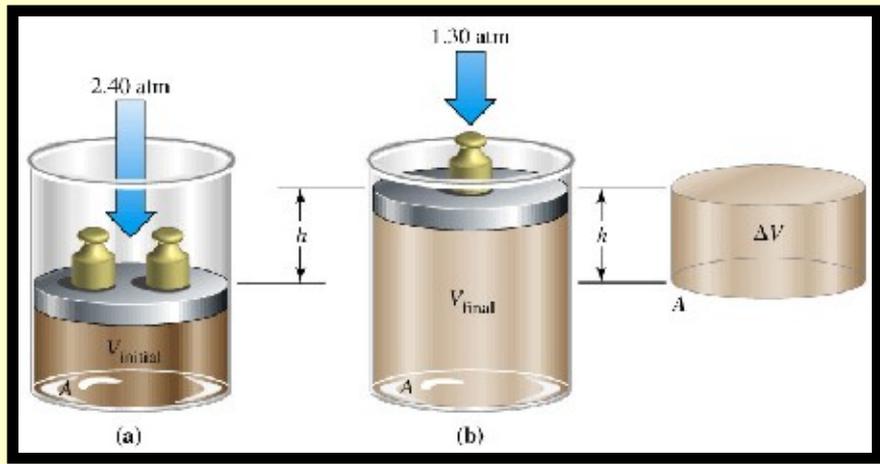
$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = Q - W$$

$$u = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_n)$$

# Trabalho de Expansão

$$\delta W_{\text{volume}} = - P dV$$

$$W_{\text{volume}} = - \int_1^2 P dV$$



$$W_{\text{volume}} = - P \int_1^2 dV = - P \Delta V$$

P - constante

V - constante => δW=0

$$(\Delta U)_V = U_2 - U_1 = Q$$

# Entalpia

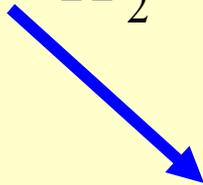
$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q - PdV - \delta W^l + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP - \delta W^l$$

$$(\Delta H)_P = Q = H_2 - H_1$$



Se  $P = \text{constante}$  e  $\delta W^l = 0$



## **Variação de U e H com pressão e volume**

- Para um gás ideal U e H são ambos independentes de V e P a temperatura constante;
- Para fases condensadas (sólido, líquido) o efeito da pressão é pequeno. Em processos na Engenharia de Materiais nós estamos normalmente trabalhando com grandes variações de temperatura mas pequenas variações de pressão, sob estas condições o efeito da pressão na entalpia e energia interna é desprezível.

### **Estado Padrão ( $H^\circ$ , $U^\circ$ )**

- $H^\circ = f(T)$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ ;
- $U^\circ = f(T)$ ;  $P = 1 \text{ atm}$ .

## Variação de U e H com temperatura

$C_P$  : capacidade térmica a pressão constante

$C_V$  : capacidade térmica a volume constante

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P = a + bT + cT^2 + \dots + eT^{-2}$$

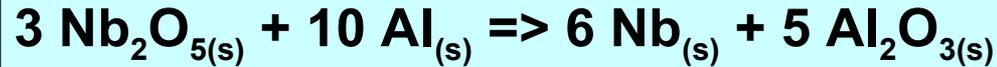
$$H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT + \Delta H_{trf}$$

Sem transformação de fase no intervalo  $T_1 \Rightarrow T_2$

Com transformação de fase no intervalo  $T_1 \Rightarrow T_2$

## Variação de entalpia em reações químicas



$$\Delta H_T^0 = [H_T(6\text{Nb}) + H_T(5\text{Al}_2\text{O}_3)] - [H_T(3\text{Nb}_2\text{O}_5) + H_T(10\text{Al})]$$

$$\Delta H^0 = Q \longrightarrow P - \text{constante}$$

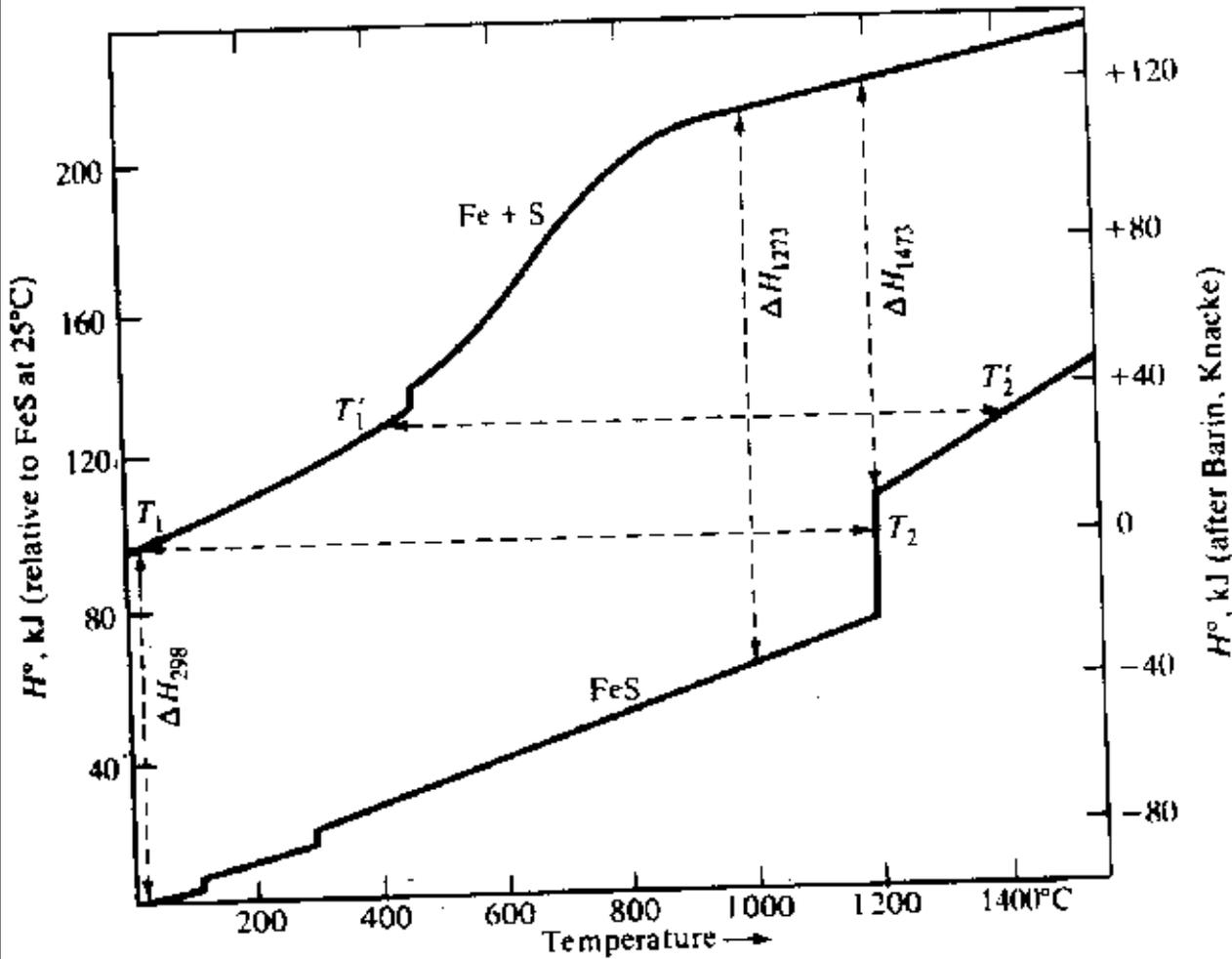
Reações endotérmicas :  $\Delta H_T^0 > 0$

Reações exotérmicas :  $\Delta H_T^0 < 0$

## Dependência da entalpia de reação com a temperatura

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT + \sum \Delta H_{trf}$$

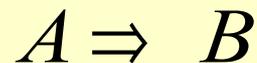
Lei de Kirchhoff



**Figure 2-4** Molar enthalpy of iron plus sulfur and iron sulfide, relative to each other, as function of temperature.

## Processos adiabáticos $\Rightarrow Q = 0$

$$\Delta H^0 = 0$$



$$H_{T_2}^0(B) = H_{T_1}^0(A)$$

$$H_{T_2}^0(B) = H_{298}^0(B) + \Delta H_{298}^{0T_2}(B)$$

$$H_{T_1}^0(A) = H_{298}^0(A) + \Delta H_{298}^{0T_1}(A)$$

$$\Delta H_{298}^{0T_2}(B) = \Delta H_{298}^{0T_1}(A) - \Delta H_{298}^0$$

*onde :*

$$\Delta H_{298}^0 = H_{298}^0(B) - H_{298}^0(A)$$

**Exemplo de aplicação: Cálculo de temperatura adiabática de chama**

## Calor disponível

Se uma reação exotérmica (combustão) é usada para suprir calor a um processo, o balanço de entalpia é escrito na forma:

$$- \Delta H_{298}^{0T_1}(A) + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_{298}^{0T_3}(B) = Q$$

$$\Delta H_{T_3}^{T_2} = Q$$

Onde Q representa o calor absorvido a partir das vizinhanças. Isto representa o calor disponível após os produtos da reação serem “aquecidos” até  $T_3$ , que é a temperatura na qual os produtos de combustão deixam a zona de reação.

A temperatura mais baixa que os produtos de combustão podem deixar a zona de reação é chamada temperatura crítica do processo.

Onde  $T_3$  representa a temperatura crítica e  $T_2$  é a temperatura adiabática do processo de combustão.

## Pirometalurgia

### 2a lista de Exercícios

1- Para o ferro, os seguintes dados são disponíveis:

Sólido  $\alpha$ :  $C_p = 17,5 + 24,8 \cdot 10^{-3} T$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

Sólido  $\gamma$ :  $C_p = 7,7 + 19,5 \cdot 10^{-3} T$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

Transformação  $\gamma \rightleftharpoons \delta$ : 1400°C,  $\Delta H_{trf} = 1180$  J.mol<sup>-1</sup>

Sólido  $\delta$ :  $C_p = 44$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

Ponto de fusão: 1535°C,  $\Delta H_{fusão} = 15680$  J.mol<sup>-1</sup>

Líquido:  $C_p = 42$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

Calcule o incremento de entalpia entre 298 e 1873 K.

2- a) Calcule a variação de entalpia associada à reação  $CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 2 H_2O(l,g)$  com a água formada como  $H_2O(l)$  e com a água formada como  $H_2O(g)$ ; b) calcule a temperatura adiabática para combustão do metano com quantidade de ar estequiométrica (21% volume de  $O_2(g)$ ) e com 20% de excesso de ar. O metano e o ar estão inicialmente a 25°C; c) o ar é agora pré-aquecido a 1000°C. Calcule a temperatura adiabática para ar estequiométrico e para 20% de excesso de ar; d) o ar é enriquecido com oxigênio para conter 30% volume de  $O_2(g)$ . Calcule a temperatura adiabática de chama considerando todos os reagentes a 25°C.

3- Sulfeto de zinco é ustulado com ar de acordo com a reação  $ZnS + 3/2 O_2 \rightleftharpoons ZnO + SO_2$ . a) calcule  $\Delta H_{o298K}$  e  $\Delta H_{o1173K}$  para esta reação; b) na prática, 50% de excesso de ar é usado. O sulfeto de zinco e o ar são introduzidos a 25°C e os produtos da reação são retirados a 900°C. Faça um balanço de entalpia para o processo e calcule o possível excesso ou deficiência de calor.

4- Óxido de cromo e alumínio em pó são misturados em quantidades estequiométricas para a reação  $Cr_2O_3 + 2 Al \rightleftharpoons Al_2O_3 + Cr$ . A mistura sofre ignição a 25°C e a reação é completa. Calcule a temperatura adiabática da reação. O calor introduzido para ignição é ignorado.