

CONCURSO PÚBLICO – 01/2022

Área de Conhecimento: Engenharias/Engenharia Química ou Ciências Exatas e da Terra/Química

PROVA ESCRITA – PADRÃO DE RESPOSTA

QUESTÃO 1:

Um esquema do processo é apresentado a seguir:



Processo 1 → 2:

Considerando

- regime permanente;
- desprezando-se as variações de energia cinética e potencial;
- sem reação química;
- processo adiabático,

O balanço de energia, de acordo com a 1ª Lei de da Termodinâmica aplicada a sistemas abertos (Smith, Van Ness e Abbott, 5ª ed., página 36):

$$\frac{d(mU)}{dt}_{vc} = -\Delta[(\hat{H} + \hat{E}_K + \hat{E}_P) \cdot \dot{m}] + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

$$\dot{W}_e = \dot{m} \Delta \hat{H}$$

Por se tratar de um gás ideal, a entalpia é uma função somente da temperatura, e então

$$\Delta \hat{H}_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Como a temperatura T_1 não é conhecida a priori, é necessário se determinar a temperatura antes do processo de compressão. Por se tratar de um processo adiabático, e reversível, então não há geração de entropia durante a compressão, $S_{ger,1 \rightarrow 2} = 0$. Logo, um balanço de entropia no compressor, que é um sistema aberto, fica (Smith, Van Ness e Abbott, 5ª ed., página 143):

$$\frac{d(mS)}{dt}_{vc} = -\Delta[S \cdot \dot{m}] + \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} + \dot{S}_{ger} \geq 0$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = 0$$

Para um gás ideal, a variação de entropia entre dois estados 1 e 2 é dada por

Handline

Handline

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Ou ainda, para a compressão onde a variação de entropia é nula,

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = 0$$

Como a capacidade calorífica a pressão constante é independente da temperatura,

$$c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p}$$

$$T_1 = \frac{T_2}{\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p}} = \frac{298,15 \text{ K}}{10^{2/7}} = 154,42 \text{ K} = -118,72 \text{ }^\circ\text{C}$$

Assim, substituindo os valores de T_1 e T_2 na variação de entalpia,

$$\Delta \hat{H}_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \frac{7}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{7}{2} 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (298,15 - 154,42) \text{ K} = 4182,1 \text{ J/mol}$$

Portanto, o trabalho de compressão será

$$W_e = \dot{m} \Delta \hat{H}_{1 \rightarrow 2} = 10 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} 4182,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 41821 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

Processo 2 → 3:

Considerando

- regime permanente;
- desprezando-se as variações de energia cinética e potencial;
- sem reação química;
- processo adiabático;
- sem trabalho de eixo,

$$\frac{d(mU)}{dt}_{vc} = -\Delta[(\hat{H} + \hat{E}_K + \hat{E}_P) \cdot \dot{m}] + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

$$\dot{m} \Delta \hat{H}_{2 \rightarrow 3} = 0$$

Por se tratar de um gás ideal, a entalpia é uma função somente da temperatura, e então

[Handwritten signature]

Hevelme

[Handwritten signature]

$$\Delta \hat{H}_{2 \rightarrow 3} = \int_{T_2}^{T_3} c_p dT = 0$$

$$\Delta T = T_3 - T_2 = 0$$

$$T_3 = T_2 = 298,15 \text{ K}$$

No estrangulamento, o balanço de entropia fica

$$\frac{d(mS)}{dt}_{vc} = -\Delta[S \cdot \dot{m}] + \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} + \dot{S}_{ger} \geq 0$$

$$\dot{S}_{2 \rightarrow 3} = \dot{m} \Delta \hat{S}_{2 \rightarrow 3}$$

Para um gás ideal, a variação de entropia entre dois estados 2 e 3 é dada por

$$\Delta \hat{S}_{2 \rightarrow 3} = \int_{T_2}^{T_3} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_3}{P_2} \right)$$

$$\Delta \hat{S}_{2 \rightarrow 3} = -R \ln \left(\frac{P_3}{P_2} \right) = -8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \ln \left(\frac{1,2}{10} \right) = 17,63 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\dot{S}_{2 \rightarrow 3} = \dot{m} \Delta \hat{S}_{2 \rightarrow 3} = 10 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} 17,63 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 176,3 \frac{\text{kJ}}{\text{h} \cdot \text{K}}$$

Processo 3 → 4:

Considerando

- regime permanente;
- desprezando-se as variações de energia cinética e potencial;
- sem reação química;
- sem trabalho de eixo,

$$\frac{d(mU)}{dt}_{vc} = -\Delta[(\hat{H} + \hat{E}_K + \hat{E}_P) \cdot \dot{m}] + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

$$\dot{Q}_{3 \rightarrow 4} = \dot{m} \Delta \hat{H}_{3 \rightarrow 4}$$

Por se tratar de um gás ideal, a entalpia é uma função somente da temperatura, e então

$$\Delta \hat{H}_{3 \rightarrow 4} = \int_{T_3}^{T_4} c_p dT = \frac{7}{2} R (T_4 - T_3) = \frac{7}{2} 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (258,15 - 298,15) \text{ K} = -1163,9 \text{ J/mol}$$

Portanto,

$$\dot{Q}_{3 \rightarrow 4} = \dot{m} \Delta \hat{H}_{3 \rightarrow 4} = 10 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = -1163,9 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -11639 \text{ kJ/h}$$

Ainda no resfriamento do gás, o balanço de entropia fica

[Handwritten signature]

Handwritten: Helene

[Handwritten signature]

$$\frac{d(mS)}{dt}_{vc} = -\Delta[S.\dot{m}] + \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} + \dot{S}_{ger} \geq 0$$

$$\dot{S}_{3 \rightarrow 4} = \dot{m} \Delta \hat{S}_{3 \rightarrow 4} - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}}$$

Para um gás ideal, a variação de entropia entre dois estados 3 e 4 é dada por

$$\Delta \hat{S}_{3 \rightarrow 4} = \int_{T_3}^{T_4} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_4}{P_3} \right) = \int_{T_3}^{T_4} \frac{c_p}{T} dT$$

$$\Delta \hat{S}_{3 \rightarrow 4} = \frac{7}{2} 8,314 \frac{J}{mol.K} \ln \left(\frac{-15 + 273,15}{25 + 273,15} \right) = -4,19 \frac{J}{mol.K}$$

Assim, têm-se

$$\dot{S}_{3 \rightarrow 4} = \dot{m} \Delta \hat{S}_{3 \rightarrow 4} - \frac{\dot{Q}}{T_{viz}} = 10 \frac{kmol}{h} \left(-4,19 \frac{J}{mol.K} \right) - \left(\frac{-11639 \frac{kJ}{h}}{-50 + 273,15} \right) = 10,26 \frac{kJ}{h.K}$$

A geração total de entropia no processo fica

$$\dot{S}_{total} = \dot{S}_{1 \rightarrow 2} + \dot{S}_{2 \rightarrow 3} + \dot{S}_{3 \rightarrow 4} = 176,3 + 10,26 = 186,56 \frac{kJ}{h.K}$$

Membros da Banca:

Heveline Enzweiler
Avaliador 1 (nome e assinatura)

Manoel Mapa
Avaliador 2 (nome e assinatura)

Fernando Aher
Avaliador 3 (nome e assinatura)

Heveline Enzweiler
Presidente da Banca (nome e assinatura)

CONCURSO PÚBLICO – 01/2022

Área de Conhecimento: Engenharias/Engenharia Química ou Ciências Exatas e da Terra/Química

PROVA ESCRITA – PADRÃO DE RESPOSTA

QUESTÃO 2:

(a)

No ponto de azeotropia $x_i = y_i$. Considerando os dados experimentais observa-se o sistema APRESENTA PONTO DE AZEOTROPIA em $x_1 = y_1 = 0,520$ e $P = 0,576$ bar.

Referência: ATKINS, P. W.; Físico-Química. 7.ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003. V. 1, cap 5.

(b)

Com relação ao equilíbrio líquido-vapor desse sistema quando $x_1 = 0,067$ e $P = 0,534$ bar, como a pressão é baixa é possível considerar a fase vapor gás ideal. Dessa forma, a equação de equilíbrio líquido-vapor para esse sistema fica:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{\text{sat}} \cdot \gamma_i \quad (1)$$

Equação 12.20- Fonte: SMITH, J.M.; VAN NESS e ABBOTT, M. M. Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química. 5. ed. São Paulo: LTC, 2000.

Portanto,

$$\gamma_i = (y_i \cdot P) / (x_i \cdot P_i^{\text{sat}}) \quad (2)$$

Para o Metanol (1):

$$\gamma_1 = (y_1 \cdot P) / (x_1 \cdot P_1^{\text{sat}}) \quad (3)$$

E para a água:

$$\gamma_2 = (y_2 \cdot P) / (x_2 \cdot P_2^{\text{sat}}) \quad (4)$$

Dos valores experimentais a 40 °C tem-se:

$$x_1 = 0,000 \Rightarrow x_2 = 1,000 \text{ (componente 2 puro)}$$

Desta forma,

$$P_2^{\text{sat}} = 0,519$$

Da mesma forma quando

$$x_1 = 1,000 \Rightarrow x_2 = 0,000 \text{ (componente 1 puro)}$$

E portanto,

$$P_1^{\text{sat}} = 0,522$$



Heelme



Substituindo os valores na equação (3):

$$\gamma_1 = (y_1 \cdot P) / (x_1 \cdot P_1^{\text{sat}}) = (0,091 \cdot 0,534) / (0,067 \cdot 0,522)$$

$$\gamma_1 = 1,395$$

Da mesma forma para o componente 2, ou seja, substituindo os valores na equação (4):

$$\gamma_2 = (y_2 \cdot P) / (x_2 \cdot P_2^{\text{sat}}) = (0,909 \cdot 0,534) / (0,933 \cdot 0,519)$$

$$\gamma_2 = 1,002$$

Membros da Banca:

Haveline Enzweiler

Avaliador 1 (nome e assinatura)

Marcelo M. M. M.

Avaliador 2 (nome e assinatura)

Fernando Aher da Silva

Avaliador 3 (nome e assinatura)

Haveline Enzweiler

Presidente da Banca (nome e assinatura)

CONCURSO PÚBLICO – 01/2022

Área de Conhecimento: Engenharias/Engenharia Química ou Ciências Exatas e da Terra/Química

PROVA ESCRITA – PADRÃO DE RESPOSTA

QUESTÃO 3:

Como a mesma célula é utilizada para todas as análises, calculamos o produto “ ϵb ”, que passamos a chamar de “ k ”, a partir das medidas de calibração para os comprimentos de onda de 440 nm e 545 nm para ambos os compostos:

$$\begin{aligned}0,374 &= k_{Cr,440} * 1,0 * 10^{-3} \rightarrow k_{Cr,440} = 374 \\0,009 &= k_{Cr,545} * 1,0 * 10^{-3} \rightarrow k_{Cr,545} = 9 \\0,019 &= k_{Mn,440} * 2,0 * 10^{-4} \rightarrow k_{Mn,440} = 95 \\0,475 &= k_{Mn,545} * 2,0 * 10^{-4} \rightarrow k_{Mn,545} = 2,38 * 10^3\end{aligned}$$

A absorbância da mistura mensurada em determinado comprimento de onda é igual à soma das absorbâncias esperadas de cada um dos componentes da mistura no mesmo comprimento de onda. Assim, conseguimos definir o seguinte sistema de equações lineares:

$$\begin{aligned}A_{440} &= k_{Cr,440} * [Cr_2O_7^{2-}] + k_{Mn,440} * [MnO_4^-] \\A_{545} &= k_{Cr,545} * [Cr_2O_7^{2-}] + k_{Mn,545} * [MnO_4^-]\end{aligned}$$

Substituindo as constantes k e as absorbâncias mensuradas com a mistura:

$$\begin{aligned}0,393 &= 374 * [Cr_2O_7^{2-}] + 95 * [MnO_4^-] \\0,809 &= 9 * [Cr_2O_7^{2-}] + 2,38 * 10^3 [MnO_4^-]\end{aligned}$$

O sistema pode ser resolvido por substituição direta, sendo obtidas as seguintes concentrações na mistura:

$$\begin{aligned}[Cr_2O_7^{2-}] &= 9,654 * 10^{-4} M \\[MnO_4^-] &= 3,363 * 10^{-4} M\end{aligned}$$

Referência:

CHRISTIAN, G.D. Analytical Chemistry. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 1994, cap 16.

Membros da Banca:

Haelme Enaweiler

Avaliador 1 (nome e assinatura)

Marcos Mendes

Avaliador 2 (nome e assinatura)

Fernando Alves da Silva

Avaliador 3 (nome e assinatura)

Haelme Enaweiler

Presidente da Banca (nome e assinatura)

CONCURSO PÚBLICO – 01/2022

Área de Conhecimento: Engenharias/Engenharia Química ou Ciências Exatas e da Terra/Química

PROVA ESCRITA – PADRÃO DE RESPOSTA

QUESTÃO 4:

A quantidade inicial de HCl no frasco coletor era de

$$10,00 \text{ mL} * 0,0214 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 0,2140 \text{ mmol}$$

O NaOH necessário para a titulação do HCl que não reagiu foi de

$$3,26 \text{ mL} * 0,0198 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} = 0,0645 \text{ mmol}$$

A diferença entre a quantidade inicial de HCl e a quantidade que reagiu na titulação será igual a quantidade de NH_3 produzida na reação de neutralização do NH_4^+ e destilada para o HCl.

$$0,2140 - 0,0645 = 0,1495 \text{ mmol}$$

Como 1 mmol de nitrogênio na proteína forma 1 mmol de NH_3 , deve haver 0,1495 mmol de nitrogênio na proteína, correspondendo a

$$0,1495 \text{ mmol} * 14 \frac{\text{mg N}}{\text{mmol}} = 2,093 \text{ mg N}$$

Se a proteína contém 16,2 % m/m de N, tem que existir

$$\frac{2,093 \text{ mg N}}{0,162 \text{ mg N/mg proteína}} = 12,9 \text{ mg de proteína}$$

$$\frac{12,9 \text{ mg proteína}}{0,500 \text{ mL}} = \boxed{25,8 \frac{\text{mg proteína}}{\text{mL}}}$$

Referências:

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005, cap 7.

CHRISTIAN, G.D. Analytical Chemistry. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.

Membros da Banca:

Heveline Enaweiter

Avaliador 1 (nome e assinatura)

Heveline Enaweiter

Avaliador 2 (nome e assinatura)

Fernando Alves da Silva

Avaliador 3 (nome e assinatura)

Heveline Enaweiter

Presidente da Banca (nome e assinatura)

CONCURSO PÚBLICO – 01/2022

Área de Conhecimento: Engenharias/Engenharia Química ou Ciências Exatas e da Terra/Química

PROVA ESCRITA – PADRÃO DE RESPOSTA

QUESTÃO 5:

Resposta baseada em Kirk-Othmer (1967), volume 2, página 109 à 113:

Considerando o diagrama de equilíbrio de fases dado, a liga Al_3Fe possui uma composição de 40% em massa de ferro em qualquer temperatura abaixo de $1150^{\circ}C$. Portanto, independente da composição inicialmente escolhida, após o início do resfriamento, na faixa de temperatura de $1150^{\circ}C$ a $655^{\circ}C$, haverá duas fases em equilíbrio no sistema: Al_3Fe sólido (contendo em torno de 40% em massa de ferro) e uma mistura de alumínio e ferro líquidos, cuja composição da fase fundida depende da temperatura.

Entretanto, para que a recuperação do ferro seja máxima, é necessário resfriar o sistema para qualquer temperatura abaixo de $655^{\circ}C$, pois a partir desta temperatura, o sistema apresenta duas fases sólidas em equilíbrio: liga de Al_3Fe (ainda contendo cerca de 40% em massa de Fe) em equilíbrio com alumínio sólido puro (isento de ferro); ou seja, todo o ferro fica recuperado na liga.

Portanto, resfriar o sistema para qualquer temperatura abaixo de $655^{\circ}C$ garante a máxima recuperação do ferro na liga.

Por outro lado, para que as perdas de alumínio não ultrapassem 15%, têm-se que 85% em massa deste componente precisa estar contido na liga. Como a composição final da liga possui 40% em massa de ferro, de acordo com a Regra da Alavanca (CASTELLAN, Gilbert. Fundamentos de Físico-Química. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995, página 321), têm-se

$$\frac{\%Fe_{início} - \%Fe_{final}}{\%Fe_{liga} - \%Fe_{final}} = \frac{\text{massa de alumínio recuperada}}{\text{massa total}} = 0,85$$

$$\frac{\%Fe_{início} - 0}{0,4 - 0} = 0,85$$

$$\%Fe_{início} = 0,34$$

A composição inicial de alumínio, portanto, é

$$\%Al_{início} = 1 - \%Fe_{início} = 0,64$$

Membros da Banca:

Heveline Enzweiler

Avaliador 1 (nome e assinatura)

Manoel José

Avaliador 2 (nome e assinatura)

Fernando Alves da Silva

Avaliador 3 (nome e assinatura)

Heveline Enzweiler

Presidente da Banca (nome e assinatura)