

OPINIÃO

CLAUSIUS, A ENTROPIA E A SETA DO TEMPO

Luiz Augusto Horta Nogueira^{1,2}

¹*Universidade Federal de Itajubá*

²*Universidade Estadual de Campinas*

DOI: 10.47168/rbe.v28i1.701

2022 traz à memória eventos importantes, que merecem ser lembrados. No Brasil tivemos há cem anos a Semana de Arte Moderna, que promoveu a liberdade de criação, valorizando uma nacionalidade plural e inovadora. Nesse mesmo ano a Revolta dos 18 do Forte de Copacabana marcou o início do fim da República Velha. E duzentos anos atrás, tivemos a Independência do Brasil, hoje contada de distintas maneiras, mas sempre relevantes em nossa história.

Também temos efemérides menos lembradas, mas não menos importantes. Em 2 de janeiro de 1822, em Köslin (atual Koszalin, Polônia), na Pomerânia prussiana, nasceu Rudolf Clausius, um dos fundadores da Termodinâmica, ciência essencial para os estudos energéticos. Em 1844 ele se diplomou em matemática e física na Universidade de Berlim, e em 1848 obteve seu doutorado na Universidade de Halle. Foi professor em diversas instituições, como a Universidade de Berlim, a ETH Zürich, a Universidade de Würzburg e finalmente a Universidade de Bonn, onde ficou por vários anos até seu falecimento em 1888, com amplo reconhecimento internacional por suas contribuições para os fundamentos da Termodinâmica, da Teoria Cinética dos Gases e da Eletrodinâmica. Nessas breves notas vamos rever a evolução e o impacto dos trabalhos de Clausius.

Clausius desempenhou um papel central ao reunir, revisar, consolidar e sintetizar em meados do século XIX todo o conhecimento então existente sobre energia, a partir das contribuições seminais de Sadi Carnot, Émile Clapeyron, James Prescott Joule, William Thompson e outros, superando visões arraigadas e equivocadas sobre o calor. E talvez, mais importante ainda, conceituar a entropia, como a propriedade que permite avaliar a perfeição dos processos de conversão energética e mostrar, pioneiramente, que o tempo caminha de forma irreversível para o futuro. Em uma sequência iluminada de

trabalhos nesse tema, entre 1850 e 1865, pela primeira vez, se assentaram os princípios basilares ou leis da Termodinâmica¹:

- Primeiro Princípio: A energia do Universo é constante (*Die Energie der Welt ist constant*).
- Segundo Princípio: A entropia do Universo tende para um máximo (*Die Entropie der Welt strebt einem Maximum*).

Essas sucintas afirmações, estabelecendo que nos processos de conversão, a energia se conserva e se degrada, constituem o alicerce da moderna engenharia dos sistemas energéticos e o progressivo desenvolvimento de conceitos e fundamentação experimental até a sua cabal proposição é um dos exemplos paradigmáticos de uma revolução científica, como observou Thomas Kühn, afirmando que a Termodinâmica “nasceu da colisão de duas teorias físicas existentes do século XIX (teoria calórica e teoria cinética)”².

UM BREVE HISTÓRICO, DE CARNOT A STODOLA

O Primeiro Princípio resultou da constatação de que calor poderia ser obtido a partir de trabalho mecânico, inicialmente observado por Benjamin Thomson (Count Rumford) ao broquear canhões em 1797, efeito depois inferido por outros estudiosos e finalmente apresentado por Joule de forma clara e convincente, baseado em meticulosas medições experimentais no laboratório em sua casa em Manchester, parte delas com a ativa colaboração de William Thompson, futuro Lord Kelvin, por volta de 1840. Até então, as dificuldades para medir temperaturas, imprescindível para avaliar fluxos de energia, atrasou o desenvolvimento conceitual das ciências térmicas vis-à-vis às ciências puramente mecânicas e tomaram milênios compreender o calor, poderoso, útil e temido. Primeiro, como fogo, foi considerado um dos quatro elementos aristotélicos, depois foi aceito como uma substância (flogístico e calórico), finalmente o calor foi reconhecido como uma forma de energia, liberada em reações de combustão, ou transitando entre sistemas sob temperaturas diferentes, ou ainda gerada pelo atrito e pela corrente elétrica circulando em condutores.

Se hoje, qualquer pessoa medianamente informada sabe que calor é uma forma de energia, quando apresentado o Primeiro Princípio da Termodinâmica rompeu conceitos enraizados em antigas tradições. É delicioso ler como se manifestou o revisor anônimo de uma compi-

1 Clausius, R. (1865). *Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie* (Sobre diferentes formas das principais equações convenientes para a aplicação da teoria mecânica do calor), *Annalen der Physik*, 125 (7). Leipzig.

2 Khun, T.S. (1962). *The Structure of a Scientific Revolution*. (pg. 67), The University of Chicago Press.

lação dos trabalhos de Joule em 1884, já então reconhecido por suas relevantes contribuições¹:

Not Copernicus and Galilei, when they abolished the Ptolemaic system; not Newton, when he annihilated the Cartesian vortices; not Young and Fresnel, when they exploded the Corpuscular Theory; not Faraday and Clerk-Maxwell, in their splendid victory over Actio in distans – more thoroughly shattered a malignant and dangerous heresy, than did Joule when he overthrew the baleful giant force, and firmly established, by lawful means, the beneficent rule of the rightful monarch, energy! Then, and not till then, were the marvelous achievements of Sadi Carnot rendered fully available; and Science silently underwent a revolution more swift and more tremendous than ever befell a nation. But this must be a theme for the Poet of the Future!

Por sua vez, o Segundo Princípio, mais do que superar conceitos equivocados, ampliou as fronteiras do conhecimento de um modo revolucionário, lançando novas perspectivas e estabelecendo limites até então insuspeitos. Apoiado em brilhantes precursores, Clausius propôs uma nova e fundamental lei física, uma importante propriedade termodinâmica e direcionou o tempo. Vamos passo a passo em seu percurso, que teve com Carnot seu marco inicial.

Situando melhor o cenário, a partir do século XVIII a Revolução Industrial teve início na Europa, com a adoção de novos processos de manufatura e a transição energética dos recursos florestais quase exauridos para o carvão mineral, cujo progressiva exploração alcançou os lençóis freáticos e impôs a drenagem das minas. Como esse objetivo, em 1698 Thomas Savery patenteou uma bomba muito simples (“The Miner’s Friend”) utilizando carvão, com eficiências da ordem de 0,7%. Com um projeto melhorado, utilizando um pistão, a máquina a vapor de Thomas Newcomen, lançada em 1712, apresentava eficiência ao redor de 1%. E adotando competentes aperfeiçoamentos na máquina de Newcomen, James Watt produziu a partir de 1776 máquinas a vapor com eficiências acima de 4%². Com desempenho superior, além de atender a demanda de energia no bombeamento nas minas de carvão, a máquina de Watt proporcionou potência mecânica para a indústria que se expandia. Assim, a Revolução Industrial estimulou o desenvolvimento das máquinas a vapor, sem as quais a própria Revolução Industrial não teria o vigor que teve. E é interessante observar que a notável evolução tecnológica das máquinas a vapor

¹ Ann. (1884). *The Scientific Papers of James Prescott Joule, published by the Physical Society, Philosophical Magazine and Journal of Science, Vol. XVIII, Fifth Series (pg 154), July-December 1884.* Disponível em <https://archive.org/details/s05philosophicalmag18londonoft/page/154/>, consultado em janeiro de 2022.

² Kolin, I. (1983). *The evolution of heat engine, Longman Press*

nesse período foi o resultado de estudos e invenções em bases essencialmente empíricas, sem uma clara fundamentação científica no âmbito das ciências térmicas. Nesse movimentado cenário, em 1796, Nicolas Léonard Sadi Carnot nasceu e se fez engenheiro em Paris.



Figura 1 - Sadi Carnot (1796-1832)

Carnot percebeu que as máquinas a vapor, ao domar o fogo e produzir potência mecânica, estavam mudando o seu mundo, como descreveu nas primeiras páginas de sua seminal obra, “Reflexões sobre a potência motriz do fogo e sobre as máquinas próprias para desenvolver essa potência”, publicada em 1824, quando tinha 28 anos:

O estudo desses engenhos é de grande interesse, sua importância é enorme, seu uso está crescendo continuamente e parecem destinados a produzir uma revolução no mundo civilizado. [...] A máquina a vapor já explora nossas minas, impele nossos navios, escava nossos canais e nossos rios, forja o ferro, talha a madeira, mói os grãos, fia e tece nossas roupas, transporta as cargas mais pesadas, etc. Parece que um dia servirá como motor universal e como substituto da força animal, quedas d’água e correntes de ar.¹

E reconhecendo que, apesar de sua importância, pouco se sabia sobre a “potência motriz do fogo”, Carnot buscou em seu trabalho responder duas perguntas cruciais: seria a potência do fogo ilimitada ou haveria um limite? Existiriam outros fluidos, além do vapor d’água, que proporcionariam melhor desempenho na conversão de calor em potência?

¹ Carnot, S. (1824). *Réflexions Sur La Puissance Motrice Du Feu Et Sur Les Machines Propres A Developper Cette Puissance*, A Herman& Fils, Paris, apud Aureani, K.M. (2015), op.cit..

Mesmo sem ter claro o que seria o calor, com genial intuição, Carnot propôs princípios gerais e fundamentais para a Termodinâmica: a produção de potência em uma máquina térmica sempre depende da transferência de calor desde um “corpo a alta temperatura para um corpo a baixa temperatura” e a condição de máximo rendimento ocorre quando a substância de trabalho percorre um ciclo, uma sequência de processos, em que recebe calor à temperatura constante, se expande sem perda de calor (adiabaticamente), rejeita calor à temperatura constante e é comprimida sem perda de calor ao estado inicial, fechando um ciclo, em condições idealmente reversíveis, isso é, que podem ser revertidas produzindo o mesmo efeito em sentido contrário, portanto sem perdas como atrito e transferência de calor por diferenças finitas de temperatura. Entre suas conclusões, Carnot afirmou a impossibilidade do moto perpétuo e a independência da substância de trabalho para o máximo rendimento, chegando a propor uma escala absoluta de temperatura¹.

O livro de Carnot, que faleceu de cólera em 1832, teve tiragem e circulação limitada, e sua relevante contribuição à Termodinâmica teria sido esquecida, se não fosse a leitura cuidadosa por Èmile Clapeyron, que publicou em 1834 um trabalho apresentando a reflexões de Carnot de uma forma mais acessível e analítica, inclusive mostrando o ciclo de Carnot como uma curva fechada em um gráfico de pressão contra volume².

Até então a equivalência entre calor e trabalho não estava claramente estabelecida, ainda que suspeitada desde fins do século anterior, mas conforme comentamos, com as contribuições de diversos estudiosos, com destaque para Joule, a partir de 1840 se compreendeu inequivocamente que calor era uma forma de energia, assim como o trabalho. Tal avanço possibilitou compreender uma máquina térmica como esquematizado na Figura 2, recebendo e rejeitando calor (Q_H e Q_C), respectivamente, e produzindo trabalho (W), que pode ser dado por:

$$W = Q_H - Q_C \quad (1)$$

1 Aurreani, K.M. (2015). As origens da Segunda Lei da Termodinâmica, Editora da UFABC, São Bernardo do Campo.

2 Clapeyron, E. (1834). *Mémoire sur la puissance motrice de chaleur*, *Journal de L'École Polytechnique*, XIV, cahier 23, Paris.

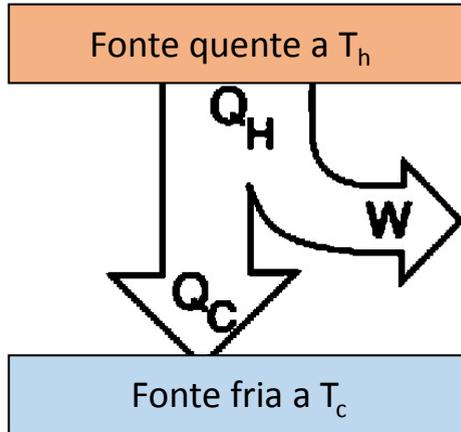


Figura 2 - Máquina térmica genérica

Assim, como o rendimento de uma máquina térmica (η) é a relação entre o efeito útil, o trabalho (W), e o consumo energético associado, na forma de calor, fornecido geralmente mediante a queima de combustíveis (Q_H), tem-se para qualquer máquina térmica:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} \quad (2)$$

A partir da leitura dos trabalhos de Clapeyron, Clausius estudou o ciclo de Carnot e em 1854 apresentou o rendimento máximo de uma máquina térmica operando em condições reversíveis, ideais (η_{ideal}), como¹:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (3)$$

onde T_c e T_h correspondem respectivamente às temperaturas absolutas das fontes fria e quente entre as quais a máquina térmica opera.

Com estas equações de rendimento de máquinas térmicas, estavam dadas as condições para estabelecer o Segundo Princípio

¹ Clausius, R. (1854). *Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* (Sobre uma forma modificada do segundo teorema fundamental na teoria mecânica do calor), *Annalen der Physik und Chemie* 169

da Termodinâmica, definir entropia e suas consequências, em uma sequência bastante simples. Nesse ponto, é interessante utilizar a abordagem gráfica proposta por Bejan¹, para mostrar as relações entre os fluxos de calor e rendimentos em máquinas térmicas ideais e reais, na Figura 3.

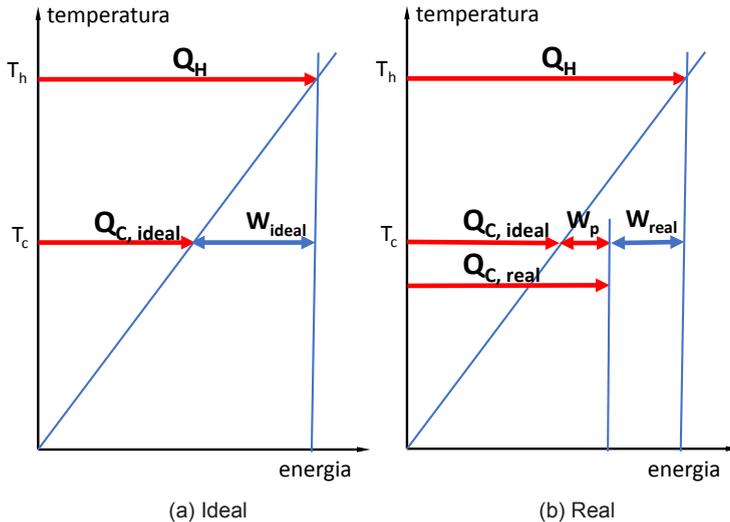


Figura 3 - Temperaturas e fluxos de energia em máquinas térmicas ideal e real

Na “cunha de Carnot” pode-se observar que, quanto maior a diferença de temperaturas ($T_h - T_c$), maior o rendimento e maior o trabalho ideal (W_{ideal}) que pode ser produzido, bem como, e muito importante, em máquinas térmicas reais, com imperfeições e operando na mesma diferença de temperaturas, o trabalho real produzido necessariamente é menor do que o trabalho ideal ($W_{real} < W_{ideal}$). Portanto, como energia se conserva, o calor rejeitado real é sempre maior, sendo dado pela soma do calor rejeitado ideal, mais uma parcela de calor resultante do trabalho perdido devido às ineficiências da máquina real ($Q_{C,real} = Q_{C,ideal} + W_p$). Tais constatações foram essenciais para a formulação da Segunda Lei da Termodinâmica.

Reconhecido o evidente fato, que as máquinas térmicas reais têm menor rendimento e rejeitam mais calor que as máquinas ideais, pode-se dizer que:

¹ Bejan, A. (1977). *Graphic Techniques for Teaching Engineering Thermodynamics*, Mechanical Eng. News, 14, 26–28.

- para as máquinas ideais:

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H} \quad \text{logo;} \quad \frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H} \quad (4)$$

- para as máquinas reais:

$$\frac{Q_C}{Q_H} > \frac{T_C}{T_H} \quad \text{logo;} \quad \frac{Q_C}{T_C} > \frac{Q_H}{T_H} \quad (5)$$

Portanto, o quociente (Q/T) se conserva em máquinas ideais e se incrementa em máquinas reais, e assim, para qualquer máquina térmica:

$$\frac{Q_C}{T_C} \geq \frac{Q_H}{T_H} \quad (6)$$

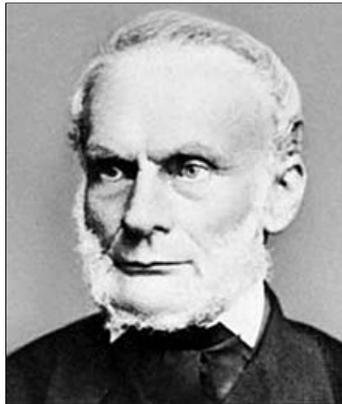


Figura 4 - Rudolf Clausius (1822-1888)

Generalizando, Clausius apresentou a relação atualmente conhecida como “Desigualdade de Clausius”, segundo a qual, a soma dos fluxos de calor divididos pela temperatura absoluta atravessando a fronteira de um sistema termodinâmico executando um ciclo é negativa ou nula. Como se convencionou que calor entrando em um sistema é

positivo e saindo é negativo, em outras palavras, essa desigualdade afirma que os fluxos de (Q/T) que saem são maiores ou pelo menos iguais aos que entram. Para serem iguais, reiterando os comentários anteriores, é preciso que os processos sejam ideais, ou seja, reversíveis, sem perdas.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (7)$$

Desigualdade de Clausius

A essa altura, Clausius propôs a entropia, como a propriedade de estado de um sistema, cuja diferencial é dada pela razão entre o calor infinitesimal trocado com o meio externo e a temperatura absoluta do sistema¹, considerando processos não circulares ou cíclicos. A palavra entropia, baseada no grego, significa “transformação”. Vale notar que o “calor infinitesimal” em processos reais, não é necessariamente uma “diferencial exata”, pois o calor não é necessariamente uma função diferencial integrável.

Não se pretende nessas notas detalhar a formulação da entropia além dos conceitos apresentados até aqui, mais detalhes podem ser encontrados em qualquer texto introdutório à Termodinâmica. Por ora, basta informar que a entropia pode ser deduzida como uma propriedade de estado específica para as substâncias de interesse, como água e gases, bem como pode ser associada ao fluxos de calor que atravessam a fronteira de um sistema, possibilitando um balanço de entropia, cuja equação naturalmente depende da condição do sistema, se fechado (sem fluxo de massa) ou aberto, se em regime transitório ou permanente (sem variações no tempo).

Para um sistema fechado, com massa constante, partindo da Desigualdade de Clausius, separando os processos que compõem um ciclo, tem-se que a variação da entropia entre os estados final e inicial de processo pode ser dada por:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + S_{ger_i}^f \quad (8)$$

onde o termo $S_{ger_i}^f$ corresponde à entropia gerada devido às irreversibilidades no processo, termo que se anula em processos ideais. Para

¹ Clausius, R. (1865), op.cit.

uma situação mais geral, com fluxos de massa entrando e saindo de um volume de controle e com variação no tempo, a taxa de variação da entropia no interior desse volume pode ser dada por:

$$\frac{dS}{dt} = \sum \frac{Q_i}{T_i} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{ger} \quad (9)$$

onde os termos à direita da igualdade correspondem aos fluxos de entropia associados à transferência de calor, às transferências de entropia devidas aos fluxos de massa entrando e saindo, e à taxa de geração de entropia devido às irreversibilidades internas nesse sistema. Essas expressões podem ser simplificadas para representar situações particulares, inclusive em que a entropia de um sistema aberto diminui, seja porque perdeu massa ou cedeu calor suficientes para tanto. A Segunda Lei afirma que a entropia do Universo tende a aumentar, porque o Universo é considerado um sistema isolado, não tendo redondezas, mas localmente a entropia de um sistema não isolado pode diminuir.

O importante conceito de entropia gerada, como já afirmado, decorre das ineficiências e irreversibilidades existentes no mundo real, como as reações químicas (por ex. a combustão), a transferência de calor com diferenças finitas de temperatura, a mistura e difusão de componentes, o atrito viscoso e sólido. Todos esses efeitos geram entropia e reduzem a conversão da energia em trabalho. O Teorema de Gouy-Stodola¹, apresentado entre 1889 e 1905, estabeleceu que o trabalho perdido é diretamente proporcional à geração de entropia:

$$W_{perd} = T_{amb} S_{ger} \quad (10)$$

Teorema de Gouy-Stodola

onde T_{amb} corresponde à temperatura ambiente.

Os parágrafos anteriores apresentaram em voo de pássaro os conceitos básicos e aplicados da entropia como propostos por Clausius no século XIX, utilizando essencialmente álgebra elementar, muita intuição e observação da realidade, procurando compreender os processos energéticos reais e utilizar corretamente os recursos naturais. Carnot teve nele um digno e operoso sucessor e “pelo trabalho de Clau-

¹ Stodola, A. (1905). *Die Dampfturbinen*, Springer-Verlag, Heidelberg

sius, a Termodinâmica adquiriu sua aparência atual, suas suposições foram rapidamente confirmadas por experiências e hoje em dia grande parte de um curso moderno de Termodinâmica é baseada em Clausius”¹.

Como Bejan e Tsatsaronis² destacaram, a Termodinâmica é uma ciência objetiva e propositiva, que busca soluções, e nesse sentido Clausius foi absolutamente brilhante, sua entropia é clara e útil. Tais observações são necessárias como um desagravo às críticas possivelmente equivocadas de Truesdell, cáustico em sua obra sobre a história da Termodinâmica³, ao questionar a matemática elementar utilizada por Clausius e contemporâneos. Limitado por seu preciosismo teórico e reducionista, Truesdell não alcançou a dimensão tangível da entropia como parâmetro associado ao desempenho de processos reais, e chegou a sugerir que a entropia seria impossível de ser definida!

What is entropy? Heads have split for a century trying to define entropy in terms of other things. Entropy, like force, is an undefined object, and if you try to define it, you will suffer the same fate as the force-definers of the seventeenth and eighteenth centuries: Either you will get something too special, or you will run around in a circle.⁴

A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA COMO UM AXIOMA

Em 1909 o matemático alemão Constantin Carathéodory apresentou as Leis da Termodinâmica desde uma perspectiva generalizada e independente de máquinas térmicas, propondo princípios a partir dos quais são derivadas as demais relações. Seu trabalho é especialmente interessante na axiomatização da Segunda Lei, começou definindo equilíbrio, estados e coordenadas termodinâmicas, para estabelecer que:

Na vizinhança de qualquer estado de equilíbrio de um sistema (de qualquer número de coordenadas termodinâmicas), existem estados que são inacessíveis por processos adiabáticos reversíveis. (Axioma de Carathéodory para a Segunda Lei da Termodinâmica)

1 Müller, I (2007). *A History of Thermodynamics*, Springer Verlag, Berlin.

2 Bejan, A., Tsatsaronis, G. (2021). *Purpose in Thermodynamics, Energies*, 14, 408.

3 Truesdell, C. (1980). *The Tragical History of Thermodynamics*, Springer Verlag, New York.

4 Truesdell, C. (1966). *Six Lectures on Modern Natural Philosophy*, Springer Verlag, New York.

Com rigor formal e auxílio das equações diferenciais pfaffianas para expressar as variáveis de estado, sem mencionar necessariamente conceitos como calor e temperatura desde o princípio, Carathéodory obteve as propriedades entropia e a temperatura absoluta^{1,2}. Esses axiomas satisfazem os mais exigentes em formalismo matemático ao mesmo tempo em que reforçam os conceitos fundamentais da irreversibilidade e da existência de limites físicos nos processos de mudança de estado.

Generalizando o axioma de Carathéodory e introduzindo o tempo, pode ser imaginado um diagrama de possibilidades e impossibilidades, balizado pela Segunda Lei da Termodinâmica, esquematizado na Figura 5³.

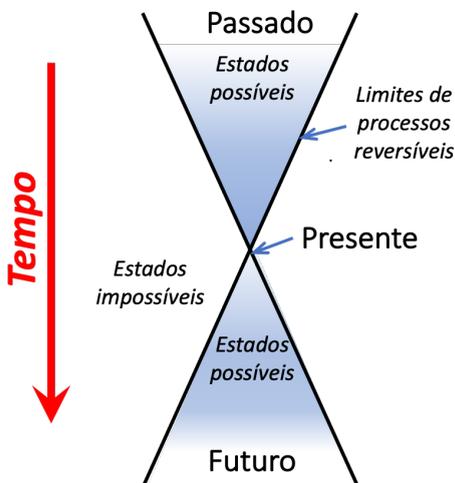


Figura 5 - Diagrama de possibilidades e impossibilidades

Neste diagrama, o presente instantâneo e fugaz é a eterna fronteira entre o passado e o futuro, que se alargam a medida em que se afastam do presente, que segue sempre em direção ao futuro. O presente só poderia ter sido alcançado desde estados (ou situações)

1 Souza, Z. (1972). Axiomas de Carathéodory, in Fundamentos da Termodinâmica Clássica, Centro de Mecânica, Departamento de Mecânica, Escola Federal de Engenharia de Itajubá.

2 Silva Jr, P.F. (2021). Sobre a Dedução do Axioma de Carathéodory da Segunda Lei da Termodinâmica dos Princípios de Clausius e Kelvin, Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol. 43.

3 Sempre que penso nesse diagrama, imagino uma ampulheta... Essa ideia não é minha, creio que vi algo assim há anos, em um livro ou um artigo, sugerido por um pesquisador russo, que busquei em vão. Gostaria de citar o autor, mas não encontro, se existir. Às vezes acho que sonhei. Se algum leitor eventualmente souber ou descobrir, me avise por favor (LAHN).

dentro da região de “estados possíveis”. De modo análogo, desde o atual presente apenas poderão ser alcançados no futuro os “estados possíveis”. Fora da região de possibilidades, estão os estados que não podem ter dado origem ao presente, nem poderão resultar deste presente. Por exemplo, digamos que o leitor dessas notas está em sua casa, há uma hora poderia estar na rua, ou daqui a uma hora poderá estar na rua. Mas não poderia ter estado ou poderá estar na China em uma hora. E o limite entre as regiões possíveis e impossíveis corresponde aos estados alcançáveis mediante processos reversíveis.

Ainda que não sendo exatamente uma aplicação desse diagrama, mas relacionado a essas notas e delimitando possibilidades, é interessante constatar a evolução da eficiência exergética (levando em conta a Segunda Lei) das máquinas térmicas, desde Savery até as células de combustível (*fuel cells*), com uma curva que representa para as diversas tecnologias, o limite entre os máximos desempenhos possíveis e os impossíveis, a seu tempo¹.

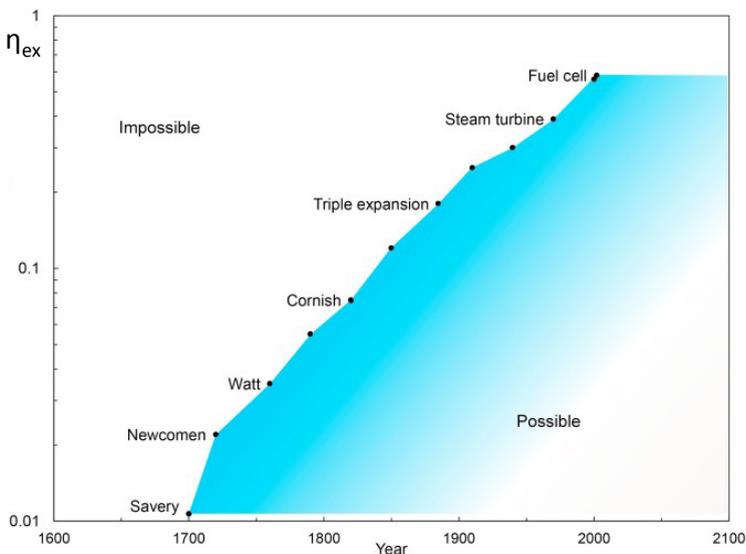


Figura 6 - Evolução da eficiência exergética dos ciclos de potência²

A SETA DO TEMPO

Certamente uma das consequências mais profundas e relevantes da Segunda Lei da Termodinâmica é a constatação de que o

¹ Bejan, A. (2018). *Thermodynamics today. Energy, Vol 160. Elsevier.*

² Bejan, A. (2018). *Thermodynamics today. Energy, Vol 160. Elsevier.*

tempo evolui inexoravelmente em direção ao futuro. De fato, como sintetiza a Desigualdade de Clausius, no mundo real a entropia tende sempre a aumentar, com as irreversibilidades dissipando potenciais transformadores da energia em calor, caminhando sempre do mais quente para o mais frio, até níveis inertes, que com razão denominamos “estado morto”. Em 1928 o astrônomo inglês Arthur Eddington vulgarizou essa ideia, demonstrando que desde níveis atômicos e microscópicos até em escala universal, o aumento da entropia rege os processos naturais, empregando o conceito de seta do tempo para expressar a ideia de que a passagem do tempo ocorre sempre do passado para o futuro, sem retorno¹.

O sentido unidirecional do tempo tem implicações em todos os campos do conhecimento humano, desde a cosmologia até a biologia, e tem sido explorado em densas reflexões filosóficas e religiosas e até em instigantes estórias, como O Curioso Caso de Benjamin Button, conto de Scott Fitzgerald publicado em 1922 (outra efeméride!) e filme dirigido por David Fincher em 2008, sobre um homem que nasce idoso e rejuvenesce à medida que o tempo passa. Impossível, jamais o tempo regredirá, a senescência é implacável. Assim disse Ilya Prigogine, laureado com o Nobel de Química em 1977 por seus estudos em Termodinâmica dos Processos Irreversíveis²:

Antes de Clausius, nenhum saber jamais afirmou a equivalência entre o que se faz e o que se desfaz, entre uma planta que cresce, floresce e morre e uma planta que renasce, rejuvenesce e retorna à semente primitiva.

Colocando limites tão rígidos, já temidos pelos gregos antigos ao afirmar que até Zeus devia obediência às Moiras, filhas da Noite e regentes dos destinos, a Segunda Lei da Termodinâmica induz temores ancestrais, de decadência e degeneração, como inspirados escritores expressaram o que passa na alma humana ao saber da seta do tempo:

(...) interrogávamos qual o destino do universo, e os oráculos da Termodinâmica nos respondiam: toda a forma existente se desfará numa labareda de calor; não há presença que se salve da desordem sem retorno dos corpúsculos; o tempo é uma catástrofe perpétua e irreversível³.

1 Eddington, A.S. (1928), *The Nature of the Physical World: Gifford Lectures*, Cambridge University Press.

2 Prigogine, I. (1988). *El Nacimiento del Tiempo*, Tusquets Editores, Barcelona.

3 Calvino, I. (1995). *Novas cosmiômicas*. Ed. Teorema, Lisboa.

Não obstante, podemos dormir em paz quanto ao fim do tempo, as estrelas ainda guardam hidrogênio suficiente para empurrar o tempo adiante por muito tempo, em nossa escala humana, capazes de suprir nosso planeta de enormes potenciais transformadores, além daqueles acumulados por eras geológicas em nosso subsolo, vindos da mesma estrela próxima. Mas é tão certo que houve um início, uma explosão inicial, como vai haver um fim, uma morte térmica. E nessa perspectiva, a verdadeira e única medida do tempo é a geração de entropia em processos reais, a única propriedade física não conservativa. Em um mundo ideal, onde os processos são reversíveis, o tempo é estacionário, relógios perdem sentido e não existe “antes” ou “depois”.

Enfim, nos belos versos do Rubayat, Omar Khayyam disse:

Move-se a mão que escreve, e tendo escrito, segue adiante;
Nem toda a tua Piedade ou o teu Saber a atrairão de volta,
para que risque sequer metade de uma linha;
Nem todas as tuas Lágrimas lavarão uma só de tuas Palavras.

DESENVOLVIMENTOS E APLICAÇÕES

Com base na Segunda Lei da Termodinâmica, um poderoso ferramental analítico vem sendo desenvolvido, com amplas aplicações, como se apresenta a seguir. A primeira aplicação relevante foi voltada para a determinação da disponibilidade termodinâmica, empregando a entropia na avaliação da capacidade teórica máxima de produzir trabalho útil a partir de um sistema qualquer em desequilíbrio com o ambiente. Esse tema foi explorado inicialmente por contemporâneos de Clausius, como Hermann von Helmholtz, Josiah Willard Gibbs e James Clerk Maxwell no final do século XIX, retomado por Joseph Keenan nos anos 30¹ e consolidado definitivamente por Zoran Rant em 1956, que propôs a exergia como variável termodinâmica para expressar a disponibilidade de trabalho útil, adotando o nome sugerido por Max Planck².

A exergia pode ser definida como o trabalho máximo que pode ser obtido através de um processo reversível de um sistema que se encontra em um estado inicial qualquer até que atinja o equilíbrio termodinâmico com o ambiente, geralmente admitido a 1 atm e 298 K (25°C)³. Naturalmente que, se o estado inicial já é a condição ambiente, não há trabalho a obter e a exergia é zero. Sem considerar reações químicas

1 Keenan, J.H (1932). *A Steam Chart for Second Law Analysis, Mechanical Engineering*, vol. 54, no 3.

2 Cimbleis, B. (1981). História dos Conceitos de Disponibilidade Termodinâmica, Ciência e Cultura, 33(6), SBPC, São Paulo.

3 Flórez-Orrego, D.; Silva Ortiz, P. (2013). Exergia - Conceituação e Aplicação. Escola Politécnica, Universidade de Sao Paulo.

micas, que merecem um tratamento mais detalhado, a exergia física de uma substância em um estado termodinâmico qualquer i (ex_i), associada às diferenças de temperatura e pressão em relação ao meio ambiente, é dada pela diferença de entalpia (h) menos o produto da temperatura ambiente e a diferença de entropia (s), em relação ao ambiente:

$$ex_i = (h_i - h_0) - T_0 (s_i - s_0) \quad (11)$$

Enquanto a energia sempre se conserva nos processos reais de conversão energética, a exergia é destruída pelas irreversibilidades, que devem ser evitadas ou reduzidas. A exergia destruída é o mesmo que o trabalho perdido da equação (10), mas sua determinação não depende da determinação da geração de entropia. Assim, as análises exérgicas facilitam a aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica e são desenvolvidas geralmente na avaliação de processos e sistemas energéticos, permitindo inferir de maneira consistente as perdas reais e recuperáveis de energia, associadas à geração de entropia (ou destruição de exergia) e as perdas inevitáveis de energia, associadas à parcela reversível dos processos.

Um bom volume de trabalhos e estudos utilizando exergia foi realizado na Europa Oriental, especialmente na Alemanha Oriental e na Polônia durante os anos 60, e após a introdução dessa abordagem na literatura técnica em inglês, apenas em meados dos anos 80, com os livros de Ahern e Kotas¹, sua utilização se expandiu bastante, inclusive surgindo periódicos dedicados especificamente a publicar trabalhos nesse campo: *Exergy*, posteriormente incorporado à *Energy* (Elsevier) e *International Journal of Exergy* (InderScience Publishers). Pode-se afirmar que hoje a exergia está correta e definitivamente incorporada ao jargão dos estudos energéticos em todo o mundo.

A partir da análise exérgica e incorporando aspectos econômicos, foi desenvolvida a análise termo-econômica e suas variações, que ponderam os custos de equipamentos e de operação de sistemas energéticos considerando a geração de entropia (ou destruição de exergia), com amplas e consistentes aplicações no projeto e operação desses sistemas, em centrais de potência convencionais ou utilizando novas fontes energéticas, em sistemas frigoríficos, enfim todos os sistemas que de alguma forma envolvem calor e trabalho. Contribuíram de forma destacada para desenvolver e promover a análise termo-econômica Christos Frongopoulos, George Tsatsaronis, Antonio Valero e Michael R. Von Spakovsky, por seus trabalhos nesse campo, entre os

¹ Ahern, J.E. (1980). *The exergy method for energy systems analysis*, John Wiley & Sons, NY, 1980 e Kotas, T.J. (1985). *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*, Butterworths, London, 1985.

quais a proposição de um problema de referência CGAM (sigla com as iniciais de seus nomes), que serviu de paradigma e base de comparação das diferentes metodologias em termo-economia¹. Nessa mesma época Adrian Bejan e colaboradores abriram uma nova vertente de trabalhos orientando o projeto e a otimização de sistemas energéticos com base na redução da geração de entropia².

Deve ser ainda mencionada nessa breve revisão das aplicações e abordagens decorrentes da Segunda Lei da Termodinâmica a importante contribuição de Nicholas Georgescu-Roegen, que aproximou a Termodinâmica das Ciências Econômicas em sua obra *A Lei da Entropia e o Processo Econômico*, de 1971, criando a Economia Ecológica e o conceito do decrescimento econômico, baseando-se na Segunda Lei da Termodinâmica para revisar as funções de produção e destacar a existência de mudanças qualitativas e degradação dos recursos naturais em decorrência das atividades humanas³. De fato, os impactos ambientais podem ser avaliados pela geração de entropia.

No Brasil há uma ativa comunidade acadêmica interessada em exergia. A seguir se exemplificam aplicações práticas da Segunda Lei da Termodinâmica, desenvolvidas com auxílio da análise exérgica. A Figura 7 apresenta a nítida diferença dos fluxos de energia e exergia no ciclo térmico da central termelétrica de uma usina siderúrgica⁴, evidenciando as significativas diferenças entre esses fluxos de um mesmo processo. Por exemplo, a perda de energia mais importante ocorre no condensador, enquanto do ponto de vista exérgico a maior destruição de exergia ocorre na caldeira, devidas às irreversibilidades associadas à combustão e à transferência de calor, e onde por sua vez as perdas energéticas não parecem muito relevantes, por ser uma caldeira eficiente.

Outro exemplo de aplicação dos conceitos exérgicos, agora no sistema energético brasileiro como um todo, foi o Balanço de Energia Útil, BEU, com valores de 2019, apresentado no conjunto de estudos para o Plano Decenal de Eficiência Energética, desenvolvido no âmbito do programa Procel/Eletronbras⁵, em cooperação com a EPE.

1 Tsatsaronis, G., (editor) (1994). *Special Issue Invited Papers on Exergoeconomic, CGAM Problem. Energy, The International Journal, Vol. 19, No. 3.*

2 Bejan, A., Tsatsaronis, G., Moran, M., (1996). *Thermal Design and Optimization, John Wiley & Sons, New York.*

3 Georgescu-Roegen, N. (2012). *O decrescimento*, com apresentação e organização de Grinevald, J. e Rens, I., Editora Senac, São Paulo.

4 Donatelli, J.L.M.; Nogueira, L.A.H., (1990). *Análise Exérgica do Ciclo Térmico da Cia. Siderúrgica de Tubarão*, Anais do III Encontro Nacional de Ciências Térmicas, Associação Brasileira de Ciências Mecânicas, Itapema.

5 IX Estudos e Projetos (2020). *Atualização do Balanço de Energia Útil*, (coordenado pelo Prof. Horta Nogueira, L.A.), in *Consultoria para Elaboração do Plano Decenal de Eficiência Energética (PDEf)*, para PROCEL/Eletronbras e MME. Itajubá.

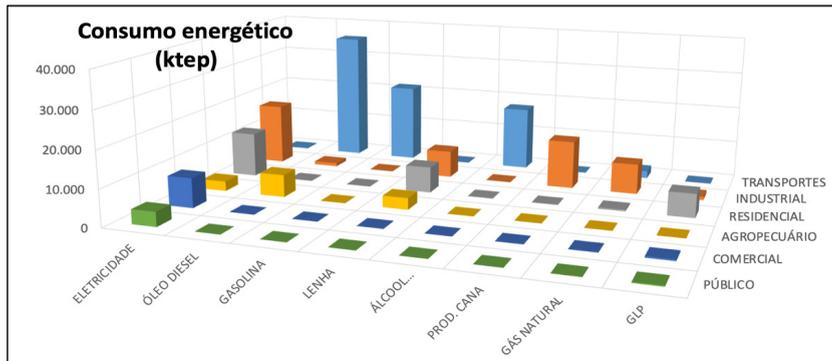


Figura 8 - Consumo de energia final no Brasil em 2019 por tipo de energético e setor socioeconômico (baseado em EPE, 2020)

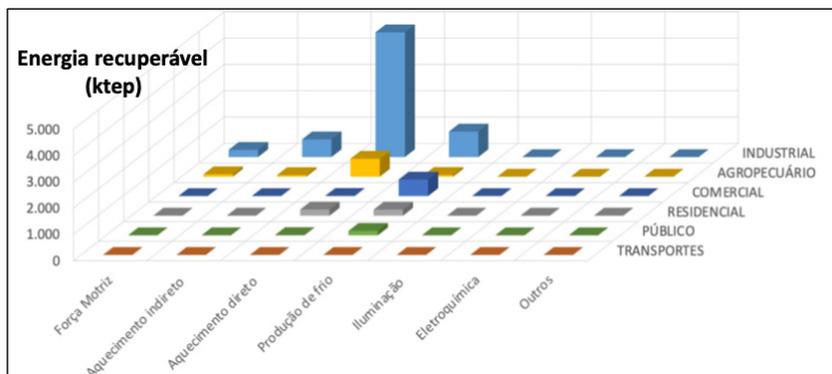


Figura 9 - Energia recuperável no Brasil em 2019 por uso energético final e setor socioeconômico (IX, 2020)

Conforme se apresenta na Figura 8, a distribuição do consumo de energia por energético utilizado e setor socioeconômico, a partir do Balanço Energético Nacional de 2020 (dados de 2019)¹, não explicita os potenciais técnicos de economia de energia. Esses potenciais são indicados na Figura 9 como “energia recuperável”, avaliados para os níveis de eficiência atuais, valorando-se as perdas de calor com auxílio

¹ EPE (2020). Balanço Energético Nacional 2020/ano base 2019, Empresa de Pesquisa Energética, Ministério de Minas e Energia, Brasília.

da Segunda Lei da Termodinâmica e sujeitos a condicionantes gerais de economicidade, escala e disponibilidade tecnológica. No contexto estudado, as perdas recuperáveis (atualmente não utilizadas) representaram cerca de 4% do consumo energético total e alcançam 8,5% nas indústrias, que respondem por 75% dessas perdas, concentradas especialmente nos subsetores siderúrgico/metalúrgico, cimento, cerâmica e vidro, por seus efluentes térmicos a temperaturas mais altas.

No setor de transporte as perdas de energia são elevadas, mas não foram consideradas recuperáveis devido às dificuldades técnicas para a instalação de sistemas de recuperação de calor em equipamentos não estacionários.

Em um cenário prospectivo, considerando a adoção de tecnologias mais eficientes nos processos finais de conversão energética, estimou-se uma redução superior a 10% das perdas energéticas nos setores socioeconômicos, com destaque para a indústria, que poderá reduzir as perdas em mais de 35%, caso adote as melhores práticas. Ainda que seja um estudo com um alto nível de agregação, o BEU permite uma maior compreensão do papel da energia e das possibilidades de promover seu uso eficiente.

Essas aplicações e exemplos fazem uso da Segunda Lei da Termodinâmica como formulada por Clausius, considerando essencialmente as variações de entropia, sem qualquer referência ao seu valor absoluto ou à sua relação com desordem, objeto do tópico a seguir.

BOLTZMANN E A CONFUSÃO SOBRE ENTROPIA

Atualmente, é comum se associar entropia à desordem. Uma rápida pesquisa na internet mostra que essa é a associação mais frequente quando se busca por “entropia”, lamentavelmente com a maioria das explicações e definições de entropia apresentadas ao grande público estando equivocadas ou mesmo totalmente erradas talvez possa se atribuir essa desinformação à relativa sofisticação do conceito de entropia e mesmo à falta de uma ideia mais tangível do que seria essa propriedade.

Por exemplo, sabemos e podemos sentir o que é temperatura e corrente elétrica, e existem termômetros e amperímetros, mas como a entropia é um parâmetro derivado do quociente (Q/T) em condições reversíveis, mesmo estando tabelada para as principais substâncias de interesse, não existem formas de medir diretamente a entropia, não existem “entropímetros” ou “entropiscópios”...



Figura 10 - A entropia no inconsciente coletivo¹

A rigor, não é errado associar-se o valor absoluto da entropia de um sistema, enquanto uma propriedade de estado, com a probabilidade desse sistema assumir diferentes estados, ou microestados na linguagem da Física. Essa conceituação de entropia, proposta por Ludwig Boltzmann, resultou seu laborioso trabalho teórico na criação da Mecânica Estatística no final do Século XIX, e permitiu concluir que para um gás ideal, a entropia pode ser dada por

$$S = k \ln W \quad (12)$$

onde k representa a constante de Boltzmann e $\ln W$ o logaritmo natural do número de microestados possíveis para o sistema. É possível mostrar que os sistemas físicos reais tendem naturalmente a aumentar o número de microestados possíveis e assim elevar sua entropia, confirmando a seta do tempo comentada no tópico anterior. Entretanto, à despeito de sua grande relevância na Física, tal abordagem é de escasso interesse e aplicação para a Engenharia da Energia, esca-

¹ Longhi, R., *Resistere al caos*, disponível em saintmartinpost.wordpress.com/tag/entropia/

pando do objetivo dessas notas explorar esse tópico. Existem boas referências desmistificando esse conceito, inclusive da lavra de Roger Penrose, Nobel de Física em 2020¹. Conforme postulou Walther Nernst in 1906, no que se conhece como a Terceira Lei da Termodinâmica, “a entropia de um sistema tende a zero quando sua temperatura tendo ao zero absoluto”², poderíamos dizer que de fato, a $-273,15\text{ °C}$ toda e qualquer substância deverá estar no estado sólido, com seus átomos dispostos em estruturas cristalinas, portanto mais de maneira bem ordenada que nos estados líquido e gasoso.

Seja como for, permanece vívida e popular a relação simplista e pouco clara entre entropia e desordem³. Quando Claude Shannon introduziu em 1948 sua Teoria Matemática da Informação, perguntou a John Von Neumann como poderia denominar a medida do grau médio de incerteza a respeito de fontes de informação, e teve como resposta:

Call it entropy. It is already in use under that name and besides, it will give you a great edge in debates because nobody knows what entropy is anyway.⁴

E assim surgiu a entropia da informação, que nada tem a ver com a entropia de Clausius...

COMENTÁRIOS FINAIS

O legado de Clausius é muito relevante. A consolidação da Termodinâmica, a ciência da energia, o desenvolvimento do conceito da entropia e da seta do tempo, não apenas proporcionaram poderosas e consistentes ferramentas para a modelagem, simulação, análise e otimização de processos e sistemas energéticos, como também ofereceram, ao introduzir um sentido no tempo e a ideia da irreversibilidade, uma nova visão dos limites e potenciais do desenvolvimento econômico e das relações entre a sociedade humana e o meio ambiente. Isso não é pouco.

Associar entropia superficialmente à desordem, como muita gente faz, é bastante popular, mas equivocado, cabe superar essa vi-

1 Penrose, R. (2010). *Cycles of Time: An Extraordinary New View of the Universe*, The Bodley Head Ed., London.

2 Bernstein, J. (2011) *An Entropic Story*, Stevens Institute of Technology, New Jersey.

3 Cabe aqui uma perspicaz observação do Prof. Alexandre Szklo (UFRJ), constatando que os conceitos de ordem e desordem têm significados diferentes nos universos das ciências físicas e das ciências humanas, essas últimas associando ordem à homogeneidade, igualdade, por seu caráter mais ético...

4 Schneider, E.D.; Sagan, D. (2006). *Into the Cool: Energy Flow, Thermodynamics, and Life*, University of Chicago Press.

são distorcida. Os túmulos de Clausius e Boltzmann oferecem uma ideia do prestígio diferenciado que esses cientistas têm desfrutado, de forma pouco alinhada à efetividade e relevância das respectivas contribuições ao bem-estar e desenvolvimento humano, e mais bem compatível com o nível de desinformação e opacidade sobre seu trabalho.



Rudolf Clausius, Bonn



Ludwig Boltzmann, Viena

Figura 11 - Túmulos dos cientistas que desenvolveram a entropia

A entropia, tal como presente no cerne dos trabalhos de Clausius, deve ser vista como algo simples, acessível e útil, como uma propriedade física cuja variação em processos de conversão de energia indica o nível de irreversibilidade e imperfeição, sinalizando as perdas energéticas reais e os potenciais energéticos com efetivas possibilidades de desenvolvimento e racionalização.

AGRADECIMENTO

Sou grato aos comentários e sugestões de Alexandre Szklo (UFRJ), José Goldemberg (USP), Silvio de Oliveira Jr. (USP) e Zulcy de Souza (UNIFEI), professores com quem compartilho o gosto pela Termodinâmica. Naturalmente que os eventuais equívocos são todos meus. Agradeço também à EPE e SBPE pela organização do seminário em março/2022 para discussão desse tema.