



Fundamentos de cinética e introdução ao cálculo de reatores

Fundamentos de cinética e introdução ao cálculo de reatores

Natália Maira Braga Oliveira

© 2017 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Alberto S. Santana

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Cristiane Lisandra Danna

Danielly Nunes Andrade Noé

Emanuel Santana

Grasiele Aparecida Lourenço

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Paulo Heraldo Costa do Valle

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Elcimar da Silva Nóbrega

Roberta Lopes Drekenner

Editorial

Adilson Braga Fontes

André Augusto de Andrade Ramos

Cristiane Lisandra Danna

Diogo Ribeiro Garcia

Emanuel Santana

Erick Silva Griep

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Oliveira, Natália Maira Braga
O48f Fundamentos de cinética e introdução ao cálculo de
reatores / Natália Maira Braga Oliveira. – Londrina : Editora e
Distribuidora Educacional S.A., 2017.
208 p.

ISBN 978-85-522-0177-9

1. Cinética química. 2. Reatores químicos. 3. Reações
químicas. I. Título.

CDD 660.2994

2017

Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 – Londrina – PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 Lei de velocidade e equilíbrio químico	7
Seção 1.1 - Cinética de reações químicas e sistemas reacionais	9
Seção 1.2 - Leis de velocidade de reações	19
Seção 1.3 - Reações reversíveis	33
Unidade 2 Estequiometria e conversão	49
Seção 2.1 - Estequiometria – conceitos básicos e reações múltiplas	51
Seção 2.2 - Quantificação do progresso de reação	63
Seção 2.3 - Velocidade de reação em função da conversão	79
Unidade 3 Reatores químicos: balanço molar e dimensionamento	99
Seção 3.1 - Reatores químicos – contextualização	101
Seção 3.2 - Tipos de reatores químicos	115
Seção 3.3 - Equações de projeto de reatores ideais	131
Unidade 4 Determinação de parâmetros cinéticos	151
Seção 4.1 - Definição de parâmetros cinéticos e método diferencial	153
Seção 4.2 - Método integral	169
Seção 4.3 - Reatores contínuos para aquisição de dados cinéticos	189

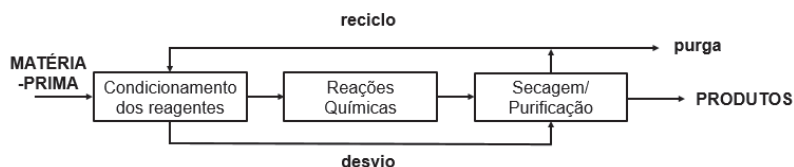
Palavras do autor

Fundamentos de Cinética e Introdução ao Cálculo de Reatores é uma disciplina essencial para a Engenharia Química. Os reatores químicos, geralmente, são o coração das indústrias químicas. Por isso, é fundamental que todo engenheiro químico tenha conhecimento das etapas que envolvem cálculos de reatores, já que o sucesso econômico de um processo está frequentemente vinculado a essas etapas. Assim, para projetar e dimensionar reatores, primeiramente, precisa-se conhecer a velocidade das reações químicas que ocorrem em seu interior. Para ajudá-lo com essas questões, esta disciplina irá apresentar conceitos de cinética química e fornecer elementos básicos que serão aplicados em projetos de reatores.

O livro desta disciplina poderá ser utilizado como referência em seus estudos individuais. Por isso, é importante que você aproveite esta ferramenta para alavancar sua formação, no que diz respeito a essa importante parte da grade curricular.

Onde se encaixam os reatores químicos em um processo típico? Observe a Figura 1.1 para saber mais.

Figura 1.1 | Esquema representativo das etapas envolvidas em um típico processo químico



Fonte: elaborada pela autora.

Pela Figura 1.1, observa-se que, antes e após as etapas químicas, acontecem etapas de tratamento físico. Antes dos reatores, onde acontecem as reações químicas, ocorrem vários processos químicos, que são conhecidos como processos *upstream*. Nessas etapas, as matérias-primas são preparadas, condicionando os reagentes para entrarem no reator. Os tipos de processos encontrados no *upstream* são: moagem, desidratação, separação, filtração etc. Por outro lado, há etapas de processos conhecidas como *downstream*, responsáveis por tratar as espécies que saem dos reatores para a obtenção dos

produtos finais nas condições especificadas. Exemplos de processos *dowstream* são as etapas de filtração, destilação, adsorção, entre outras.

Na primeira unidade desta disciplina, será recordado o conceito de reação química, apresentando o conceito de cinética química. Serão descritos os tipos de reações e sistemas reacionais, além de conceituada a lei de velocidade, relacionando-se os fatores que a influenciam. Também serão conceituadas as reações reversíveis, apresentando os seus fundamentos teóricos e derivando as leis de velocidades que as descrevem. Na segunda unidade, será trabalhado o conceito de estequiometria das reações, considerando sistemas em que mais de uma reação ocorre. Além disso, você aprenderá a quantificar o progresso das reações químicas e a como usar essa variável para expressar concentrações das espécies envolvidas nas reações. Por fim, serão obtidas leis de velocidade em termos de conversão dos reagentes limitantes.

Na terceira unidade, serão apresentados os reatores químicos, incluindo questões sobre a sua importância e escalas. Serão descritos três tipos de reatores ideais, suas condições de idealidade e a obtenção de suas equações de projeto. Na quarta unidade, você aprenderá como analisar dados cinéticos obtidos em reatores batelada e contínuos, determinando os parâmetros cinéticos das reações químicas.

Pelo descrito, temos muito trabalho a fazer. Portanto, mãos à obra.



Viva com plenitude; amplie sua consciência, abra sua mente, porque, ampliadas ambas, a vida ganha vigor, entusiasmo, movimento e também grandeza. Uma grandeza que, sendo pequena em cada um, permite a quem o deseja, aumentá-la ilimitadamente à medida que aumenta seus conhecimentos. (PECOTCHE, 2015).

Que este pensamento sirva de estímulo para que você se engaje em seus estudos!

Lei de velocidade e equilíbrio químico

Convite ao estudo

Nesta unidade, iniciamos o estudo apresentando conceitos básicos, que serão utilizados no decorrer do curso de Fundamentos de Cinética e Introdução ao Cálculo de Reatores. Para compreendermos a cinética de uma reação química e, conseqüentemente, sabermos projetar um reator, que é o coração de qualquer indústria química, precisamos conhecer o que é a lei de velocidade e saber equacionar o equilíbrio químico.

Ao final da unidade, você estará apto a classificar as reações químicas e os sistemas reacionais quanto aos seus tipos, conhecerá o conceito de cinética química e as formas de expressar a velocidade das reações.

Para adquirir esses conhecimentos, imagine-se como Engenheiro(a) Químico(a), trabalhando em uma indústria que produz amônia. Trata-se de um importante processo produtivo, considerando o grande consumo desse insumo mundialmente. A amônia é um importante componente dos fertilizantes e exerce papel expressivo no mercado econômico mundial. Além disso, pode ser utilizada como explosivo e, por isso, grandes melhorias em seu processo de produção foram desenvolvidas no período da Segunda Guerra Mundial. Consideremos que você atua no departamento de projetos e trabalha intensamente na unidade produtiva. Sua equipe de trabalho ficou responsável por analisar especificamente o reator que produz amônia. Inicialmente é preciso conhecer bem como essa reação química ocorre e quais variáveis afetam sua velocidade. Para isso, busque responder às seguintes questões: trata-se de uma reação de que tipo? Ocorre em qual tipo de sistema? Quais condições de alimentação dos reagentes favorecem sua velocidade?

Assim, nesta unidade você irá recordar o que é uma reação química, aprenderá o que é a cinética de uma reação, em quais tipos de sistemas elas podem ocorrer – batelada ou contínuo, homogêneo ou heterogêneo – e quais fatores influenciam a velocidade de uma reação química. Além disso, aplicaremos os conceitos termodinâmicos de equilíbrio químico, necessários para conhecer a velocidade de reações reversíveis.

Seção 1.1

Cinética de reações químicas e sistemas reacionais

Diálogo aberto

Você, engenheiro(a) químico(a) em formação, já deve ter ouvido falar da produção de amônia. Já se perguntou como esse processo ocorre? Qual a importância de se produzir amônia em larga escala, em um contexto mundial?

Trata-se de uma reação comumente conduzida em sistema contínuo. As etapas preliminares, que condicionam os reagentes, são de fundamental importância para garantir um bom desempenho do reator. Você, como responsável pela unidade reacional, está com problemas, porque as etapas preliminares não estão sendo bem executadas, e precisará questionar os responsáveis pelo condicionamento dos reagentes. A princípio, quais condições de alimentação você exigiria que fossem controladas, no sentido de favorecer a cinética da reação? Caso o condicionamento dos reagentes continue não atendendo satisfatoriamente, você recomendaria alterar o tamanho do reator com o objetivo de acelerar a reação química?

Nesta seção, veremos os tipos de reações químicas, os tipos de sistemas reacionais e as variáveis que afetam a velocidade de uma reação química. Com isso, você estará apto a colaborar com seu grupo de trabalho para tomarem decisões iniciais, no sentido de melhorar a eficiência do reator, e, conseqüentemente, de toda a unidade de produção da fábrica.

Não pode faltar

Uma reação química ocorre quando um número detectável de moléculas de uma ou mais espécies perde sua identidade e adquire uma nova forma. O novo composto se caracteriza por possuir átomos diferentes ou em quantidades diferentes, ou, ainda, por ter havido uma mudança na configuração desses átomos.

A equação genérica que representa uma reação química é dada por: $A + B \rightarrow C + D$. Sendo A e B os reagentes; e C e D os produtos.

As reações podem ser de decomposição, combinação ou isomerização. Numa reação de decomposição, uma molécula quebra-se em moléculas menores, sendo do tipo: $A \rightarrow C + D$. Já em uma combinação, duas ou mais moléculas juntam-se para formar uma outra mais complexa, como: $A + B \rightarrow C$. Na isomerização ocorre apenas uma mudança de configuração na molécula, podendo ser representada por: $A \rightarrow C$.



Exemplificando

A reação entre nitrogênio e hidrogênio, em que esses dois reagentes juntam-se para formar amônia, é um exemplo de reação de combinação, representado por: $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$.

Um exemplo de reação de decomposição é a conversão de óxido sulfúrico em dióxido de enxofre e oxigênio, representada por: $2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$.

Como exemplo de isomerização, tem-se a reação que ocorre com moléculas de buteno, representado por: $cis - C_4H_8 \rightarrow trans - C_4H_8$.

A cinética de uma reação mede o quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumido para formar outra espécie química.



Assimile

Na cinemática da física, ao descrever o movimento dos corpos, a velocidade é definida como a variação de distância em relação ao tempo. Analogamente, na cinética química, a velocidade de uma reação é a variação de número de mols em um dado intervalo de tempo, para um dado volume reacional.

Da mesma forma que precisamos conhecer a velocidade de um carro para saber a distância que pode ser percorrida por ele em um determinado intervalo de tempo, conhecendo a cinética de uma reação química pode-se determinar quanto de reagente pode

ser processado em um dado volume de reator e tempo de reação. Portanto, precisamos conhecer a velocidade de uma reação química para projetar o reator em que ela irá ocorrer.

Assim, diz-se que a velocidade de consumo de uma espécie, por exemplo de hidrogênio, é o número de moléculas de H_2 que perde sua identidade química por unidade de tempo e volume, por meio da quebra e subsequente recomposição das ligações químicas durante o curso da reação. De modo que, para fins cinéticos, acompanha-se a variação da concentração dos reagentes ou produtos com o decorrer da reação. Portanto, a velocidade de uma reação química (r) é expressa em termos de mol por tempo e por unidade de volume, como em: $\frac{mol}{s.m^3}$.

O equipamento no qual ocorre uma reação é denominado reator químico, o qual pode operar descontinuamente ou continuamente. No caso de reatores descontínuos, dizemos que ele opera em modo "batelada". Primeiramente, o reator é carregado e aquecido até a temperatura de interesse; e em seguida, começa a reação química, após o término da qual o reator é descarregado e limpo. Ou seja, não há entrada nem saída de produtos ou reagentes em um reator batelada, enquanto a reação está ocorrendo. Já em um reator do tipo contínuo, há escoamento de reagentes e produtos constantemente, alimentando e sendo retirados do equipamento.



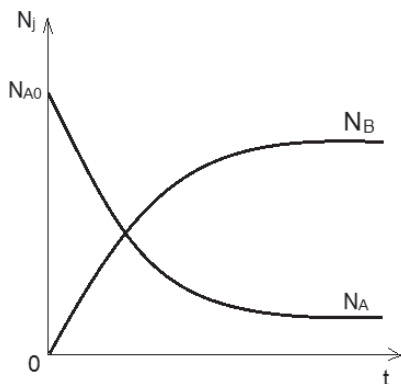
Reflita

Diariamente, temos contato com vários exemplos de reações químicas ocorrendo em seus respectivos reatores. Na cozinha de sua casa, quais utilidades domésticas são exemplos práticos de uso de reatores batelada? E no seu corpo, qual órgão você poderia classificar como um reator do tipo contínuo?

Para reatores em batelada, tem-se uma quantidade de reagentes no início da reação que diminui com o passar do tempo (t), enquanto a quantidade de produtos aumenta com o tempo – o que ocorre em um volume reacional V , como mostra a Figura 1.2, para uma reação do tipo $A \rightarrow B$. A quantidade de reagentes e produtos pode ser dada em número de mols, que aqui denominaremos, de forma

genérica, por N_j , que é o número de mols da espécie j . Na Figura 1.2, N_{A0} é o número de mols de reagente presentes no reator no início da reação, ou seja, em $t = 0$.

Figura 1.2 | Trajetórias mol-tempo para o reagente A e o produto B em um reator batelada

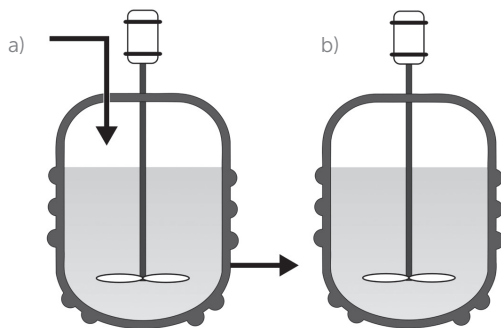


Fonte: elaborada pela autora.

No caso de reatores contínuos, há uma vazão molar de reagentes entrando e uma vazão molar de produtos saindo do reator, as quais denotaremos por F_j , que é dada em número de mols por unidade de tempo. Ao considerarmos as concentrações de tais correntes, as vazões também podem ser expressas em termos de volume por tempo, sendo v a vazão volumétrica que escoar pelo reator.

Os dois tipos de operação de reatores, modo contínuo e descontínuo, estão ilustrados na Figura 1.3.

Figura 1.3 | Exemplo de reatores operando no modo contínuo (a) e descontínuo (b)



Fonte: <<https://goo.gl/J2iaFv>>, <<https://goo.gl/NLMFSM>>. Acesso em: 7 jun. 2017.



Há também reatores que operam em modo híbrido, conhecidos como semibatelada ou semicontínuo. Neles, há uma variação no volume reacional, como pode ser visto no vídeo "Reator semi-batelada".

Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=J8cbNa1JZKI>>.
Acesso em: 07 jun. 2017.

Os reatores podem operar de maneira isotérmica, ou seja, quando ocorre uma troca de calor que garante uma temperatura constante no reator, ao longo da reação. Se ocorre troca térmica, diz-se que operam de maneira não adiabática. No entanto, os reatores podem operar sem trocar calor com o meio, e essa forma de operação denomina-se adiabática. Nesse último caso, provavelmente a temperatura reacional irá se alterar, já que as reações químicas, enquanto ocorrem, liberam ou consomem calor. Assim, os reatores podem operar isotermicamente, de maneira adiabática ou com outra sistemática de temperatura.

As reações também podem ser classificadas em homogêneas ou heterogêneas, dependendo da quantidade de fases envolvidas – as reações homogêneas envolvem apenas uma fase, enquanto reações heterogêneas envolvem mais de uma fase, por exemplo, uma reação entre líquido e gás, e, geralmente, acontece na interface entre as fases.

Considere que possam existir reações químicas que são muito lentas, mesmo a altas temperaturas. Para promover esse tipo de reações é necessária a "ajuda" de uma outra substância química, conhecida como catalisador. Essas reações são denominadas catalíticas, e os catalisadores são as substâncias que aceleram ou diminuem a velocidade das reações, ao promoverem um caminho reacional alternativo, com energia de ativação diferente, sem serem consumidos.

Um exemplo muito comum de reações catalíticas heterogêneas, na indústria química, são as do tipo gás-sólido. Como dito, o catalisador, que nesse caso é um sólido, é utilizado para promover algumas reações químicas, sem ser consumido, mas criando um caminho reacional mais favorável, o que faz com que a reação seja mais rápida. No caso das reações catalíticas heterogêneas do tipo gás-sólido, os reagentes estão em fase gasosa e a reação ocorre na superfície do

catalisador sólido, de maneira que as moléculas de gás precisam interagir com a superfície sólida do catalisador para que a reação aconteça.



Exemplificando

Nitrogênio e hidrogênio são praticamente inertes, de modo que, para reagirem, é necessário adicionar um catalisador ao meio reacional, que favoreça a formação de amônia. Comumente, são utilizados para essa reação catalisadores de ferro.

As reações homogêneas não catalíticas são, em sua maioria, em fase gasosa, enquanto as reações homogêneas catalíticas são, geralmente, em fase líquida. Um exemplo de reação química do tipo heterogênea catalítica, de grande importância comercial, é o craqueamento catalítico de petróleo; e um exemplo de reação heterogênea não catalítica é o ataque de superfícies sólidas por ácidos.

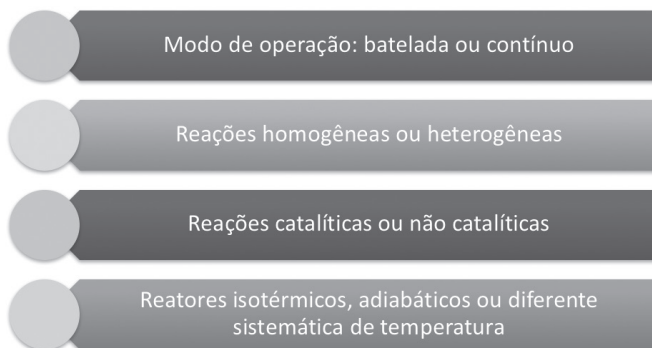


Assimile

A Figura 1.4 resume quais são os fatores importantes a serem considerados durante o desenvolvimento do projeto de um reator.

Figura 1.4 | Fatores importantes para o projeto de reatores

FATORES IMPORTANTES PARA O PROJETO DE REATORES



Fonte: elaborada pela autora.

Ou seja, as classificações das reações e os tipos de operação são informações muito relevantes de um processo químico.

A velocidade de uma reação catalítica heterogênea geralmente não é expressa em termos de volume de reator, mas sim em termos de massa de catalisador (r') ou de área superficial do catalisador disponível para reação (r''). Assim, as dimensões de r' , por exemplo, são $\frac{mol}{s \cdot g_{catalisador}}$.

Pelo exposto, é possível inferir que a velocidade de uma reação química depende das concentrações das espécies envolvidas, da pressão e da temperatura operacional além da presença ou não de catalisador, não dependendo, pois, do tipo de reator usado. No caso de sistemas heterogêneos, como mais de uma fase está envolvida, tem-se uma questão mais complexa do que quando se trata de sistemas homogêneos.

As reações podem ser muito rápidas, como as que ocorrem em um propulsor de foguete, ou podem ser muito lentas, como as reações que ocorrem em uma unidade de tratamento de esgoto. De modo que, em cada caso, o projeto de reatores é bem diferente.

A equação algébrica que expressa a dependência de r com essas variáveis é denominada "lei de velocidade". A lei de velocidade é somente uma função das propriedades dos reagentes e das condições de reação em um ponto do sistema reacional, ou seja, $r = f(T, C_j)$. Se a mistura no sistema reacional for perfeita e as condições de reação forem homogêneas em todo o volume do reator, r independará da posição no reator. No entanto, as propriedades dos reagentes e as condições de reação podem variar com a posição no reator e, se isso ocorrer, r será função da posição e variará de ponto a ponto no sistema.

A forma algébrica da lei de velocidade é determinada a partir de observações experimentais.

Sem medo de errar

Nesta seção, você aprendeu que as reações químicas podem ser, basicamente, de decomposição, de combinação ou de isomerização. A reação entre hidrogênio e nitrogênio é uma reação de combinação, em que os dois reagentes se juntam para formar uma molécula mais complexa, a amônia. Nessa reação, o arranjo de átomos das moléculas reagentes se modifica em quantidade, tipo e

configuração. A reação ocorre em fase gasosa, em reator contínuo, com alimentação constante de nitrogênio e hidrogênio além de saída constante de uma corrente rica em amônia. Essa reação não acontece espontaneamente na natureza e dificilmente ocorrerá, mesmo sob drásticas condições de pressão e temperatura, sendo necessário empregar um catalisador. Normalmente, utilizam-se catalisadores de ferro, mais especificamente ferro promovido por óxido de potássio.

A velocidade de uma reação química independe do tamanho do reator utilizado, sendo afetada pelas concentrações dos reagentes e pela temperatura de reação. No caso de reações em fase gasosa, pela lei dos gases ideais, sabe-se que a concentração de cada espécie é diretamente proporcional à sua pressão parcial.

Portanto, para melhorar as condições de reação, você precisa que as etapas de condicionamento dos reagentes sejam bem executadas, de maneira que os reagentes sejam alimentados no reator em condições adequadas para favorecer a velocidade da reação, no sentido de produzir amônia. Assim, as etapas de condicionamento devem garantir uma alimentação de reagentes com temperatura e concentrações adequadas.

Atuando diretamente na unidade do reator, você não precisaria se preocupar em alterar o tamanho do reator para acelerar a reação. Isso porque o volume reacional não altera a velocidade da reação química. Da mesma forma que panelas de pressão grandes ou pequenas podem levar o mesmo tempo para cozinhar feijão, o que varia é a quantidade de feijão que consegue-se cozinhar em cada uma das panelas. Ou seja, o volume reacional altera a quantidade de reagente que consigo processar, mas não altera a velocidade de processamento.

Avançando na prática

Produção de acetaldeído

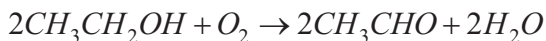
Descrição da situação-problema

Imagine-se como engenheiro(a) químico(a) atuante em uma indústria farmoquímica, no departamento de projetos, e que tem trabalhado no projeto de uma nova unidade produtiva. Seu grupo ficou responsável por realizar a análise do reator que irá produzir acetaldeído, que é intermediário para a síntese de um determinado medicamento. A decisão inicial foi obter acetaldeído a partir de

etanol. Assim, para começar a solucionar o seu problema, você precisa conhecer a reação. Pode-se obter acetaldeído a partir de etanol? Seria necessário outro reagente ser alimentado com etanol para obtermos o produto desejado? Trata-se de uma reação de que tipo: decomposição, combinação ou isomerização? Você recomendaria o uso de um reator contínuo ou batelada? Trata-se de uma reação homogênea ou heterogênea? Quais condições operacionais você precisaria controlar para favorecer a obtenção de acetaldeído?

Resolução da situação-problema

Propor um novo processo produtivo é um grande desafio. Isso porque envolve muitos custos e é necessário ser preciso em seu projeto para garantir que ele tenha uma execução economicamente viável. Obter acetaldeído a partir de etanol parece ser bem interessante, visto que o etanol é mais barato do que o acetaldeído, ou seja, você agregaria valor, além de atender à necessidade da indústria para a qual trabalha. Baseado em conhecimentos preliminares e em uma busca na literatura, sabe-se que a reação de oxidação de etanol produz acetaldeído e água, tratando-se de uma reação de combinação:



Portanto, juntamente com etanol, o reator deverá ser alimentado com oxigênio.

Provavelmente, a reação ocorrerá em temperatura tal que o etanol estará em fase gasosa, sendo do tipo homogênea, já que a baixas temperaturas a reação é muito lenta. No entanto, caso seja necessária a utilização de um catalisador, que comumente é um sólido, a reação será heterogênea.

Considerando que se trata de uma reação de oxigenação, alguns cuidados devem ser tomados para que não ocorra a combustão completa do etanol, formando gás carbônico e água. Talvez, o uso de um catalisador seletivo à formação de acetaldeído seja realmente necessário. Na literatura, é referenciado o uso de $\text{Cu} - \text{Cr} / \text{Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para essa reação.

Para haver uma produção maior de acetaldeído, a operação contínua será mais recomendável, pois a obtenção de produto seria constante

dessa forma. No caso de uma demanda pequena do produto, talvez seja mais viável operar em sistema batelada. Além disso, para favorecer a cinética da reação, a princípio seria recomendável utilizar concentrações elevadas de reagentes e uma temperatura mais alta.

Faça valer a pena

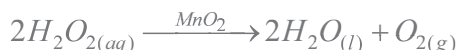
1. Considerando que as reações químicas fazem parte do nosso cotidiano, precisamos ampliar nossos conhecimentos sobre elas.

O ramo da ciência que trata da velocidade das reações químicas é a:

- a) aerodinâmica.
- b) termodinâmica química.
- c) cinética química.
- d) química.
- e) cinemática química.

2. É importante saber classificar as reações químicas, pois algumas de suas características repetem-se de acordo com essa classificação.

A reação química decorrente da solução aquosa de peróxido de hidrogênio (conhecido como água oxigenada) é dada pela equação a seguir:



Essa reação pode ser conduzida em uma garrafa PET, permitindo avaliar o seu avanço visualmente.

A reação apresentada e o sistema reacional podem ser classificados como:

- a) combinação homogênea e não catalítica em sistema contínuo.
- b) decomposição catalítica homogênea em sistema semibatelada.
- c) combinação heterogênea e não catalítica em sistema batelada.
- d) decomposição catalítica heterogênea em sistema semibatelada.
- e) isomerização homogênea e não catalítica em sistema contínuo.

3. Sabe-se que a velocidade de uma reação química pode ser afetada por algumas condições reacionais.

Os parâmetros de reação que favorecem a velocidade da reação são:

- a) alta concentração de reagentes e presença de catalisador.
- b) reator de grandes proporções e baixa temperatura.
- c) baixa concentração de produtos e reagentes.
- d) reator de pequenas proporções e alta concentração de reagentes.
- e) presença de catalisador e baixa temperatura.

Seção 1.2

Leis de velocidade de reações

Diálogo aberto

Na seção anterior, vimos a importância de se conhecer a cinética de uma reação química para o desenvolvimento de projetos de reatores. Nesta seção, aprofundaremos o conhecimento das expressões matemáticas usadas para descrever como as velocidades variam em função da temperatura reacional e das concentrações das espécies envolvidas na reação.

A unidade produtiva da indústria química em que você trabalha, responsável pela produção de amônia, está passando por um período de reajustes para otimizar seu funcionamento, no qual você tem dedicado seus esforços. Nesse sentido, você observou que ambos os reagentes, nitrogênio e hidrogênio, têm sido alimentados no reator sem controladores de pressão. Considerando que a formação de amônia é uma reação do tipo elementar, é possível saber a influência da concentração de cada um dos reagentes na velocidade da reação.

No entanto, na fábrica há apenas um bom controlador de pressão, capaz de garantir alta pressão. Esse controlador poderá ser usado para uma das correntes reagentes. Para o outro reagente, você deverá manter uma pressão mais baixa, dada a dificuldade de ajustar essa variável sem um controlador adequado.

Diante dessa situação, a pressão de qual dos dois reagentes você recomendaria controlar?

Elabore um relatório para seu gestor, justificando sua escolha.

Não pode faltar

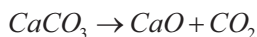
Na seção anterior, aprendemos algumas das classificações das reações químicas. Prosseguindo com esse tema, aprenderemos que uma outra forma de classificação dessas reações refere-se à molecularidade, ou seja, procede de acordo com o número de moléculas envolvidas na reação, que colidem entre si para formar os produtos.

Uma reação monomolecular é aquela em que há apenas uma molécula reagente. Como exemplo de reações monomoleculares há as reações de decomposição e também as de decaimento radioativo. Reações bimoleculares são aquelas em que há duas moléculas reagindo – são as mais comuns. As reações termomoleculares, em que há três moléculas reagentes, têm pouca probabilidade de ocorrerem, por ser pouco provável que ocorra a colisão de três moléculas simultaneamente. Geralmente, a reação global se dá por um caminho, ou seja, um mecanismo, que envolve uma série de etapas elementares bimoleculares. São consideradas reações elementares aquelas que ocorrem em uma única etapa.

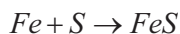


Exemplificando

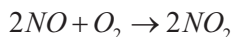
Um exemplo de reação monomolecular é a decomposição de carbonato de cálcio para formar óxido de cálcio e gás carbônico, como mostra a equação a seguir:



A reação entre ferro e enxofre para formar sulfeto de ferro é um exemplo de reação bimolecular, conforme equação a seguir:



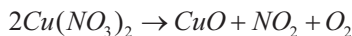
Como exemplo de reação termomolecular, tem-se a oxidação de óxido nítrico para formar dióxido de nitrogênio:



Reflita

Reações de decomposição podem ser do tipo bimolecular?

Considere o exemplo a seguir como ajuda para a sua reflexão:



Essa reação trata da decomposição de nitrato de cobre decorrente da colisão de duas moléculas, para formar óxido cúprico, dióxido de nitrogênio e oxigênio.

Como vimos na seção anterior, a lei de velocidade de uma reação química relaciona a velocidade da reação (r) com as concentrações das espécies reagentes (C_i) e a temperatura (T). Portanto, pode-se representar r como uma função de T e C_i , como mostra a Equação 1.1, sendo i usado para designar as várias espécies envolvidas na reação.

$$r = f(T, C_i) \quad (1.1)$$

Essa função é de variáveis separáveis, podendo ser representada pelo produto de duas funções, uma de cada uma das variáveis. Portanto, uma função descreve a dependência da temperatura e a outra das concentrações, como mostra a Equação 1.2, a seguir.

$$r = k(T) \cdot g(C_i) \quad (1.2)$$

A função da temperatura, $k(T)$, definimos como sendo a velocidade específica da reação. A função das concentrações, normalmente é um produtório das concentrações elevadas a expoentes a soma dos quais é denominada ordem da reação, representada pela variável n .

Essa forma mais comum da lei de velocidade é conhecida como modelo da Lei de Potências. Nesse modelo, a parcela da lei de velocidades que é função das concentrações é dada pela Equação 1.3.

$$g(C_i) = \prod C_i^{\alpha_i} \quad (1.3)$$

Tais expoentes, representados na Equação 1.3 por α_i , são as ordens da reação em relação a cada reagente. A ordem global da reação, n , é igual ao somatório dos expoentes α_i , como mostra a Equação 1.4.

$$n = \sum \alpha_i \quad (1.4)$$

Assim, a lei de velocidade de acordo com o modelo da lei de potências é dada pela Equação 1.5, que é obtida substituindo-se a Equação 1.3 na Equação 1.2.

$$r = k(T) \cdot \prod C_i^{\alpha_i} \quad (1.5)$$

As ordens de reação em relação aos reagentes, α_i , são parâmetros cinéticos, que podem ser determinados experimentalmente. Para isso, conduz-se a reação variando a concentração dos reagentes e mensurando as velocidades de reação. Na Unidade 4, veremos métodos para análise e obtenção desses parâmetros cinéticos.

As reações também podem ser classificadas de acordo com sua ordem global. Assim, se $n = 1$, trata-se de uma reação de primeira ordem. Se a soma dos expoentes é igual a 2, diz-se que a reação é de segunda ordem. Para $n = 0$, tem-se uma reação de ordem zero; e assim por diante.

Além disso, se a ordem da reação em relação a cada reagente for igual ao coeficiente estequiométrico desse reagente, a lei de velocidade da reação será elementar.

Como já vimos, uma reação é dita elementar quando envolve uma única etapa. Nesse caso, suas ordens de reação com relação a cada espécie são iguais a seus respectivos coeficientes estequiométricos. No entanto, a reação pode não ser elementar, envolvendo uma série de etapas elementares, mas seguir uma lei de velocidade elementar.



Assimile

Considere a reação bimolecular genérica: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, na qual as letras maiúsculas representam as moléculas e as letras minúsculas representam os respectivos coeficientes estequiométricos. Se a lei de velocidade dessa reação for do tipo lei de potências, a velocidade de reação é dada por:

$$r = k(T) \cdot C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta}$$

Sendo α a ordem da reação em relação ao reagente A, e β a ordem da reação em relação ao reagente B, a soma de α e β é n , que é a ordem global da reação.

Se $\alpha = a$ e $\beta = b$, diz-se que a lei de velocidade da reação é elementar.

Quando a lei de velocidade do tipo lei de potências não possui expoentes iguais aos coeficientes estequiométricos dos reagentes, diz-se que ela é não elementar – podendo as ordens de reações serem números fracionários.

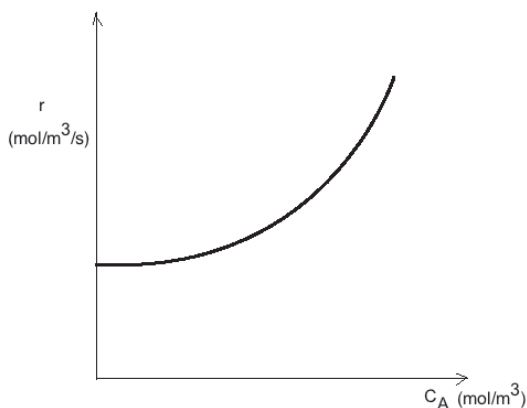
Além disso, a lei de velocidade é não elementar quando não é do tipo lei de potências. Nesse caso, são utilizadas expressões complexas para determinar r , em que não é possível separar as variáveis T e C_i , ou seja, r não é simplesmente um produto de duas funções, uma só dependente da T e outra só dependente de concentrações. Assim, para leis de velocidade que não seguem o modelo de lei de potências, não é possível determinar uma ordem global de reação. Em situações limites, por exemplo, quando a concentração de um dos reagentes é muito alta ou muito baixa, obtêm-se ordens de reação aparentes.

Leis de velocidade que não seguem o modelo da lei de potências são comuns para o caso de reações catalíticas.

Do exposto, conclui-se que a lei de velocidade de uma reação química não pode ser deduzida a partir dos seus coeficientes estequiométricos, devendo ser determinada experimentalmente ou a partir da literatura.

Considere o gráfico a seguir, representado pela Figura 1.5.

Figura 1.5 | Velocidade da reação em função da concentração do reagente A



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 1.5 representa a variação na velocidade de reação em função da variação na concentração da espécie reagente A para uma dada temperatura.



Reflita

Qual expressão matemática descreve a curva representada na Figura 1.5?

Pelo descrito, a equação que descreve a curva da Figura 1.5 é a lei de velocidade da reação, que é determinada por observações experimentais.

A lei de velocidade pode ser postulada pela teoria, no entanto, são necessárias observações experimentais que confirmem a equação proposta.

No caso de reações catalíticas heterogêneas do tipo gás-sólido, são mais comuns leis de velocidade em termos de pressões parciais, em vez de concentração dos reagentes. Isso porque, comumente, são medidas as pressões parciais de reagentes gasosos, em vez de suas concentrações. Considerando que os reagentes se comportam como gases ideais, a pressão parcial de um componente constituinte do gás é proporcional à sua concentração, e se relacionam de acordo com a Lei dos Gases Ideais, como mostra a Equação 1.6, na qual R é a constante universal dos gases.

$$P_i = C_i \cdot R \cdot T \quad (1.6)$$

Assim, quando se tratar de reagentes em fase gasosa, tanto para reações catalíticas como não catalíticas, a lei de velocidades comumente é expressa em função de T e de P_i .



Exemplificando

A reação bimolecular de combinação entre hidrogênio e bromo $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ ocorre em fase gasosa e é não elementar. Sua lei de velocidade é dada por:

$$r = \frac{k_1 \cdot P_{H_2} \cdot P_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + P_{HBr} / P_{Br_2}}$$

Portanto, trata-se de um exemplo de lei de velocidade não elementar em função de temperatura e de pressões parciais.

Outro aspecto observado é que a pressão parcial do produto influencia na velocidade da reação.

No caso de reações em fase gasosa, cujas leis de velocidade seguem o modelo de lei de potências, têm-se expressões como a mostrada na Equação 1.7.

$$r = k(T) \cdot \prod P_i^{\alpha_i} \quad (1.7)$$



Assimile

Caso a reação bimolecular genérica $aA + bB \rightarrow cC + dD$ esteja ocorrendo em fase gasosa e a lei de velocidades for do tipo lei de potências, a velocidade de reação será dada por: $r = k(T) \cdot P_A^\alpha \cdot P_B^\beta$.

Vamos observar agora a parte da lei de velocidade que é função da temperatura, ou seja, a velocidade específica de reação, começando pela sua unidade dimensional.

Como a unidade da velocidade de reação é $\text{mol} / (\text{volume} \cdot \text{tempo})$ e a unidade de concentração é $\text{mol} / \text{volume}$, analisando a Equação 1.5, tem-se que a unidade da velocidade específica de reação, $[k(T)]$, varia de acordo com a ordem da reação, como expresso pela Equação 1.8.

$$[k(T)] = \frac{[r]}{[C_i^{\sum \alpha_i}]} = \frac{\text{mol} / (\text{volume} \cdot \text{tempo})}{(\text{mol} / \text{volume})^n} = \frac{(\text{mol} / \text{volume})^{1-n}}{\text{tempo}} \quad (1.8)$$



Exemplificando

Se a reação é de ordem 0, $n = 0$, a unidade de k é igual à unidade de r , ou seja, $\text{mol} / (\text{volume} \cdot \text{tempo})$.

Mas se a reação é de ordem -1, $n = -1$, a unidade de k é $\text{mol}^2 / (\text{volume}^2 \cdot \text{tempo})$.



Refleta

Se a reação é de ordem 1,5, $n = 1,5$, qual é a unidade de k ?

Caso se trate de reações em fase gasosa, com a lei de velocidade dada em função de pressões parciais, a unidade da velocidade específica de reação, $[k]$, variará de acordo com a ordem da reação, como mostra a Equação 1.9.

$$[k(T)] = \frac{[r]}{[P_i^{\sum \alpha_i}]} = \frac{\text{mol} / (\text{volume} \cdot \text{tempo})}{[P]^n} = \frac{[C] / \text{tempo}}{[P]^n} = \frac{[C]}{[P]^n \cdot \text{tempo}} \quad (1.9)$$

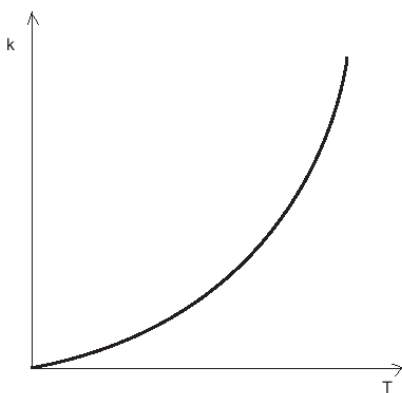
Conforme já mencionado, a velocidade específica de reação expressa a dependência da velocidade de reação com a temperatura. Essa dependência é dada pela Equação de Arrhenius (Equação 1.10).

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (1.10)$$

Na Equação 1.10, A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, que está relacionado com a frequência com que as moléculas reagentes colidem, cuja unidade é igual à da velocidade específica de reação. E_a é a energia de ativação da reação em J/mol ou cal/mol e representa a barreira energética que os reagentes precisam transpor para quebrar suas ligações químicas e formar os produtos. R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

A Equação de Arrhenius é de grande utilidade e permanece como fundamental no estudo da cinética química. Na Figura 1.6, tem-se uma representação gráfica dessa equação.

Figura 1.6 | Velocidade específica de reação em função da temperatura



Fonte: elaborada pelo autor.

A energia de ativação da reação (E_a) também é um parâmetro cinético da reação, sendo determinada experimentalmente, conduzindo a reação a diferentes temperaturas.

Linearizando a Equação de Arrhenius (Equação 1.10), obtém-se a Equação 1.11.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1.11)$$

A partir de dados de $1/T$ versus $\ln k$, fazendo uma regressão linear, é possível determinar os parâmetros cinéticos da reação: A e E_a , como mostra a Equação 1.11.

Além disso, pela Equação 1.11, observa-se que quanto maior a energia de ativação da reação, maior será a sensibilidade da velocidade específica de reação, e, consequentemente, da velocidade de reação pela variação de temperatura.



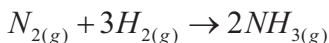
Pesquise mais

Há diversos trabalhos científicos publicados que consistem na determinação dos parâmetros da Equação de Arrhenius: energia de ativação e fator pré-exponencial, a partir de dados cinéticos. Recomendamos que você veja este exemplo prático, de parâmetros obtidos para a reação de sorção de dióxido de enxofre por calcários, os quais estão apresentados na Tabela 2 do artigo *Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário* (AVILA; CRNKOVIC; MILIOLI, 2007).

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500041&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 08 jun. 2017.

Sem medo de errar

A reação de produção de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio ocorre de acordo com a seguinte equação:



Observando os coeficientes estequiométricos da reação, como há quatro moléculas de reagentes envolvidos, provavelmente não se trata de uma reação elementar. A hipótese inicial de reação elementar deve ser descartada. Com certeza, a reação ocorre por um caminho, um mecanismo, que envolve uma série de reações elementares mono ou bimoleculares que resultam na reação global acima.

Assumindo que a lei de velocidade dessa reação gasosa, não elementar, segue o modelo da lei de potências, a velocidade da reação seria dada pela Equação 1.7, assumindo a seguinte forma:

$$r = k.P_{N_2}^{\alpha}.P_{H_2}^{\beta}$$

Como o coeficiente estequiométrico da reação em relação ao hidrogênio (3) é maior que o coeficiente em relação ao nitrogênio (1), provavelmente β será maior que α . Ou seja, a pressão parcial de hidrogênio afetará mais a velocidade da reação que a pressão parcial de nitrogênio. Além disso, será necessário alimentar mais hidrogênio que nitrogênio no reator, já que para cada molécula de nitrogênio reagir são necessárias três moléculas de hidrogênio.

Assim, considerando a limitação momentânea da fábrica, que possui apenas um controlador capaz de garantir alta pressão, esse deve ser utilizado na alimentação do hidrogênio. Assim, o nitrogênio será alimentado em baixa pressão, ou seja, abrindo a válvula do cilindro de nitrogênio o mínimo possível, considerando a dificuldade de ajustar P_{N_2} sem um controlador adequado.

Além disso, pensando em condições de segurança, essa decisão também é a mais adequada. Isso porque o hidrogênio é um gás altamente inflamável e é de suma importância controlar sua pressão. Já o nitrogênio é um gás inerte e sua manipulação causa menos perigo na operação da unidade produtiva.

No entanto, pode haver desperdício de nitrogênio, além de uma eficiência aquém da esperada na unidade produtiva. Portanto, recomenda-se que, assim que possível, a fábrica adquira mais controladores de pressão, possibilitando o controle adequado da pressão parcial dos reagentes na alimentação do reator e no interior do tanque reacional.

Além disso, considerando a influência da temperatura na velocidade específica e consequentemente, na velocidade da reação,

expressa pela Equação 1.10: $k(T) = A.\exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$, observa-se

que uma temperatura reacional maior favorece a velocidade da reação. Tal observação tem significado físico, uma vez que: aumentando a temperatura de um gás, por exemplo, aumenta-se a agitação das moléculas, suas colisões e a probabilidade de ocorrerem colisões efetivas. Assim, de maneira geral, o aumento da temperatura

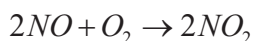
acelera as reações químicas. Trata-se de uma observação adicional, que pode ser incluída no relatório a ser enviado para seu gestor, sugerindo investigações futuras nesse sentido.

Avançando na prática

Velocidade da oxigenação de óxido nítrico

Descrição da situação-problema

Você é responsável pelo monitoramento de um reator que produz dióxido de nitrogênio a partir da oxigenação de óxido nítrico, conforme a reação:



A reação ocorre em fase gasosa e sabe-se que é elementar.

Os gases saem do cilindro, passam por reguladores de pressão e depois por válvulas agulha, para dosar a vazão dos gases reagentes que alimentam o reator. A unidade produtiva está passando por melhorias e há verba para aquisição de um medidor mássico de vazão, que é capaz de ajustar com precisão a vazão de um gás. Você recomendaria utilizar esse medidor na alimentação de qual dos dois reagentes?

Resolução da situação-problema

A reação descrita é termolecular, já que há três moléculas reagentes colidindo para formar o produto. Como é uma reação elementar, a lei de velocidades é dada por: $r = k \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}$.

Pela equação apresentada, tem-se que a pressão de óxido nítrico afeta mais a velocidade da reação e deverá ser maior do que a pressão de oxigênio. Portanto, o recomendável é utilizar o medidor mássico de vazão para controlar a vazão de óxido nítrico, enquanto a vazão de oxigênio é regulada pela válvula agulha. Além disso, temperaturas maiores irão favorecer a formação de dióxido de nitrogênio.

Faça valer a pena

1. As reações químicas, além de serem classificadas de acordo com o número de fases, podem ser classificadas de acordo com o número de moléculas reagentes.

Como podem ser classificadas as reações a seguir?



Assinale a alternativa correta.

- a) I – monomolecular, II – termolecular, III – monomolecular.
- b) I – monomolecular, II – termolecular, III – bimolecular.
- c) I – bimolecular, II – termolecular, III – monomolecular.
- d) I – bimolecular, II – bimolecular, III – termolecular.
- e) I – monomolecular, II – bimolecular, III – monomolecular.

2. Para projetar reatores químicos, é importante conhecer como as concentrações dos reagentes e a temperatura reacional afetam a velocidade de uma reação química. Para isso, é necessário determinar a lei de velocidade de cada reação.

A reação química representada genericamente por $2A + B \rightarrow C$ foi conduzida a 400 K. Monitorando a velocidade da reação em função das concentrações de A e B, obteve-se a seguinte lei de velocidade:

$$r = 20.C_A^{1,2}.C_B^{0,4}.$$

As concentrações dos reagentes foram expressas em mol / dm^3 e a velocidade da reação em $mol / dm^3 / h$.

Quais são os parâmetros cinéticos da reação, ou seja, a velocidade específica e a ordem da reação, respectivamente?

- a) $20 mol / (dm^3.h)$ e 1,6.
- b) $20 mol^2 / (dm^6.h)$ e 0,8.
- c) $20 dm^{1,8} / (mol^{0,6}.h)$ e 1,2.
- d) $20 dm^{1,8} / (mol^{0,6}.h)$ e 1,6.
- e) $20 1/h$ e 0,4.

3. A velocidade da reação é função da temperatura e essa dependência é devidamente explicada pela Equação de Arrhenius, dependendo do fator frequência (A) e da energia de ativação da reação (E_a).

Considere os dados a seguir:

- Equação de Arrhenius: $k = A.\exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right);$

- Em uma dada reação química, $A = 1,65 \text{ min}^{-1}$;

- Dado: $R = 1,987 \text{ cal} / (\text{mol} \cdot \text{K})$.

Para qual dos seguintes valores de E_a a velocidade de reação é mais sensível a variações de temperatura?

- a) $80 \text{ cal} / \text{mol}$.
- b) $120 \text{ cal} / \text{mol}$.
- c) $40 \text{ cal} / \text{mol}$.
- d) $60 \text{ cal} / \text{mol}$.
- e) $100 \text{ cal} / \text{mol}$.

Seção 1.3

Reações reversíveis

Diálogo aberto

Dando continuidade ao nosso estudo sobre as leis de velocidade, nesta seção trataremos das reações químicas que são reversíveis. Você recorda-se do conceito de equilíbrio termodinâmico estudado em outras disciplinas? Já havia pensado sobre a importância de conhecer a velocidade de reações químicas reversíveis?

Retomando nossa situação hipotética, imagine-se trabalhando em uma fábrica que produz amônia, atuando no departamento de projetos, na otimização da unidade produtiva. Após estudar sobre equilíbrio químico e reações reversíveis, você levantou a hipótese de a reação de produção de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio ser reversível.

Diante disso, você fez alguns testes e observou que a concentração de amônia no meio afeta a velocidade da reação. Além disso, você notou que à medida que a reação acontece, ocorre liberação de calor.

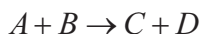
Seu gestor, dado o interesse em melhorar o rendimento do reator e sabendo da influência da temperatura na velocidade de reação, investiu em um controlador de temperatura na unidade de condicionamento dos reagentes.

Considerando suas observações, qual temperatura de alimentação dos reagentes você pensa ser a mais adequada: um valor alto, baixo ou intermediário?

Nesta seção, você aprenderá sobre reações reversíveis e equilíbrio químico, sobre a lei de velocidade dessas reações e sobre a influência da temperatura tanto para reações exotérmicas quanto para endotérmicas. Você irá adquirir conhecimentos que lhe permitam solucionar a situação-problema, fornecendo uma boa recomendação de temperatura de alimentação a seu gestor.

Não pode faltar

As reações químicas também podem ser classificadas quanto à reversibilidade, podendo ser reversíveis ou irreversíveis. Reações irreversíveis são aquelas que ocorrem somente em uma direção e prosseguem até que os reagentes se esgotem, como mostra a reação geral a seguir:



Já as reações do tipo reversíveis podem ocorrer nas duas direções, dependendo da concentração dos reagentes e dos produtos, além das condições de equilíbrio, que são determinadas pela termodinâmica. A reação geral, a seguir, representa uma reação química reversível:



Refleta

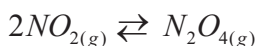
Pelo exposto, no caso de reações reversíveis, ocorre o consumo completo dos reagentes? Ou seja, a reação prossegue até que os reagentes se esgotem?

Na realidade, nenhuma reação é completamente irreversível: somente quando o equilíbrio é muito deslocado no sentido de formação dos produtos é que a reação é tratada como irreversível.



Exemplificando

Um exemplo de reação reversível é a que ocorre pela combinação de duas moléculas de óxido nítrico para formação de tetróxido de dinitrogênio:



O NO_2 é um gás de cor castanho-avermelhada, enquanto o N_2O_4 é incolor. No equilíbrio, eles se misturam, formando uma nuvem gasosa de cor castanho-claro, como mostra a Figura 1.7.

Figura 1.7 | Misturas gasosas de óxido nítrico e tetróxido de dinitrogênio



Fonte: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NO2-N2O4.jpg#filelinks>>. Acesso em: 8 jun. 2017.

No primeiro frasco da Figura 1.7 há maior concentração de NO_2 , e no segundo frasco há maior concentração de N_2O_4 .



Assimile

As reações reversíveis também podem ser classificadas quanto aos critérios vistos nas seções anteriores, podendo ser homogêneas ou heterogêneas.

Tem-se um equilíbrio homogêneo quando todas as espécies químicas envolvidas na reação estão na mesma fase.

A reação de decomposição de óxido sulfúrico, $SO_{3(g)} \rightleftharpoons SO_{2(g)} + O_{2(g)}$, é reversível homogênea em fase gasosa.

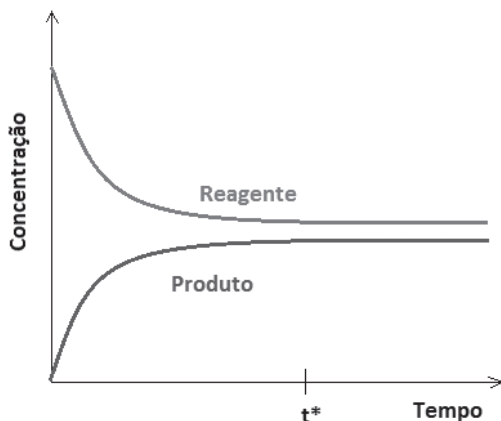
Um exemplo de reação reversível homogênea em fase líquida é a reação iônica $Fe^{2+}_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe^{3+}_{(aq)} + Cu^{+}_{(aq)}$, pois todas as espécies químicas são soluções aquosas.

Já o equilíbrio heterogêneo ocorre quando as espécies que participam da reação estão em estados físicos diferentes. Um exemplo é a reação de combinação $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$.

As reações reversíveis atingem uma condição de equilíbrio químico quando as velocidades das reações direta (formação dos produtos) e inversa (consumo dos produtos) são iguais. Trata-se de um equilíbrio

dinâmico, já que ambas as reações continuam ocorrendo, ou seja, as velocidades de formação e de consumo dos produtos são diferentes de zero. No entanto, a velocidade global da reação é nula, o que leva a concentrações constantes tanto dos reagentes quanto dos produtos, como mostra a Figura 1.8. Com a reação em equilíbrio químico, as concentrações só mudam quando a temperatura do sistema variar.

Figura 1.8 | Concentração em função do tempo para reações reversíveis



Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 1.8, tem-se a variação das concentrações dos reagentes e produtos em função do tempo, para uma dada temperatura, sendo t^* o tempo em que o sistema reacional atinge o equilíbrio químico.

Considere a reação genérica: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$. Se a reação é elementar e as velocidades específicas das reações direta e inversa são, respectivamente, k_1 e k_{-1} , tem-se que a velocidade da reação direta é dada por $r_1 = k_1 C_A^a C_B^b$ e a velocidade da reação inversa é dada por $r_{-1} = k_{-1} C_C^c C_D^d$. Assim, a velocidade líquida de reação é $r = r_1 - r_{-1}$ e a lei de velocidade da reação reversível é dada pela Equação 1.12.

$$r = k_1 C_A^a C_B^b - k_{-1} C_C^c C_D^d \quad (1.12)$$

Se definirmos a constante de equilíbrio (K_e) como a razão entre as velocidades específicas das reações direta e inversa, ou

seja, $K_e = k_1 / k_{-1}$, a Equação 1.12 pode ser reescrita em termos da constante de equilíbrio da reação, como expressa a Equação 1.14.

$$r = k_1 \left(C_A^a C_B^b - \frac{k_{-1}}{k_1} C_C^c C_D^d \right) \quad (1.13)$$

$$r = k_1 \left(C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c C_D^d}{K_e} \right) \quad (1.14)$$

Pela Equação 1.14, observa-se que para reações reversíveis a velocidade da reação depende da temperatura, das concentrações dos reagentes e também das concentrações dos produtos.

No equilíbrio químico, a velocidade global da reação é nula, ou seja, $r = 0$. Aplicando esse conceito na Equação 1.14 e rearranjando, como apresentado nas equações 1.15 e 1.16, obtém-se a Equação 1.17.

$$r = k_1 \left[(C_A)_e^a (C_B)_e^b - \frac{(C_C)_e^c (C_D)_e^d}{K_e} \right] = 0 \quad (1.15)$$

$$(C_A)_e^a (C_B)_e^b = \frac{(C_C)_e^c (C_D)_e^d}{K_e} \quad (1.16)$$

$$K_e = \frac{(C_C)_e^c (C_D)_e^d}{(C_A)_e^a (C_B)_e^b} \quad (1.17)$$

A Equação 1.17 é conhecida como a relação de equilíbrio termodinâmico, sendo $(C_j)_e$ a concentração da espécie j quando o sistema alcança o equilíbrio.

Segundo a Equação 1.17, a constante de equilíbrio de uma reação química pode ser calculada como o produtório das concentrações dos produtos, elevadas a seus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido pelo produtório das concentrações dos reagentes, elevadas a seus respectivos coeficientes estequiométricos.

A unidade de K_e será igual à unidade de concentração elevada a $(c + d - a - b)$, ou seja, $(\text{mol} / \text{volume})^{c+d-a-b}$. Caso $c + d = a + b$, ou a ordem da reação direta for igual à ordem da reação inversa, tem-se uma constante de equilíbrio adimensional.

No caso de reações químicas em fase gasosa, vimos que é mais comum expressarmos as concentrações das espécies envolvidas em termos de pressões parciais, de modo que a constante de equilíbrio será em termos de pressões parciais, como mostra a Equação 1.18.

$$(K_e)_p = \frac{(P_C)_e^c (P_D)_e^d}{(P_A)_e^a (P_B)_e^b} \quad (1.18)$$

Visto que a constante de equilíbrio é dada por uma razão de velocidades específicas, as quais variam com a temperatura conforme a Equação de Arrhenius (Equação 1.10), tem-se que K_e também é função da temperatura, como mostra a Equação 1.19.

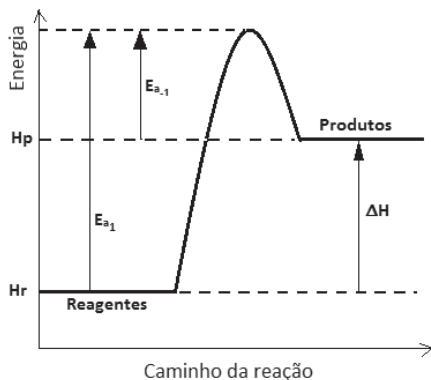
$$K_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{R.T}\right)}{A_{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a-1}}{R.T}\right)} = \frac{A_1}{A_2} \cdot \exp\left[-\frac{(E_{a1} - E_{a-1})}{R.T}\right] \quad (1.19)$$

Podemos definir a razão entre os fatores de frequência das reações direta e inversa como sendo a constante A_e . Já a diferença entre as energias de ativação das reações direta e inversa equivale à diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes, sendo a variação de entalpia da reação: $E_{a1} - E_{a-1} = H_p - H_r = \Delta H$.



A variação de entalpia da reação pode ser vista na Figura 1.9.

Figura 1.9 | Energia em função do caminho de reação



Fonte: elaborada pela autora.

Pelo apresentado na Figura 1.9, comprova-se que a diferença entre E_{a1} e E_{a-1} é a entalpia da reação.

No exemplo apresentado nessa figura, a entalpia dos produtos é maior do que a entalpia dos reagentes, portanto há um aumento de energia e o ΔH é positivo.

Sendo assim, a Equação 1.19 pode ser reescrita como mostra a Equação 1.20.

$$K_e = A_e \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R.T}\right) \quad (1.20)$$

Como as reações químicas envolvem formação, destruição ou rearranjo de ligações químicas, existe uma mudança na energia livre de Gibbs (G) e na entalpia do sistema. Da termodinâmica, tem-se que quando a reação está em equilíbrio ΔG é igual a zero, e a relação entre a constante de equilíbrio e a variação na energia livre de Gibbs é dada pela Equação 1.21.

$$\Delta G = -R.T.\ln(K_e) \quad (1.21)$$

De modo que a constante de equilíbrio químico pode ser expressa como uma função de ΔG , como mostra a Equação 1.22.

$$K_e = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R.T}\right) \quad (1.22)$$

Sabe-se que a variação na energia livre de Gibbs é dada por uma variação de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS) do sistema, como mostra a Equação 1.23.

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (1.23)$$

Substituindo a Equação 1.23 na Equação 1.22, obtém-se a Equação 1.24 para expressar a variação da constante de equilíbrio com a temperatura, a qual é similar à Equação 1.20.

$$K_e = \exp\left(-\frac{\Delta H - T.\Delta S}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R.T}\right) \quad (1.24)$$

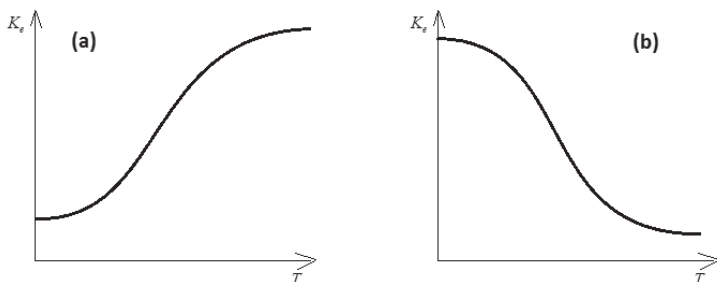
Sendo assim, o termo que independe da temperatura na Equação 1.24 pode ser igualado ao termo constante da Equação 1.20, de modo que $A_e = \exp(\Delta S / R)$.

Se a entalpia dos produtos é maior do que a entalpia dos reagentes (Figura 1.9), o ΔH da reação é positivo e a reação é dita endotérmica. Nesse caso, observando a Equação 1.20, um aumento de temperatura representa um aumento na K_e , como mostra a Figura 1.10(a). Quando a constante de equilíbrio de uma reação aumenta, a reação direta e, consequentemente, a formação de produtos é favorecida, como indica a Equação 1.17.

No entanto, se a entalpia dos produtos é menor do que a entalpia dos reagentes, o ΔH da reação é negativo, característico de reações

exotérmicas. Para reações exotérmicas, o aumento de T provoca uma diminuição na K_e , como representado na Figura 1.10(b). Constantes de equilíbrio menores representam um favorecimento do consumo dos produtos.

Figura 1.10 | Variação nas constantes de equilíbrio com a temperatura, para reações endotérmicas (a) e exotérmicas (b)



Fonte: elaborada pelo autor.



Pesquise mais

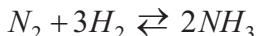
Para compreender melhor os conceitos termodinâmicos citados ao longo do texto, recomenda-se que você consulte o capítulo 15, "Equilíbrio em Reações Químicas - Equilíbrio Químico", do livro *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, indicado a seguir.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. Cap. 15. p. 505-551.

Do exposto, pode-se concluir que a termodinâmica trata dos sistemas em equilíbrio, indicando as condições em que a reação deve ser realizada e qual será a composição do sistema no equilíbrio. No entanto, a termodinâmica não indica meios que devem ser usados para vencer a inércia química e nem o tempo de duração da reação, sendo essas questões tratadas pela cinética química. Daí a importância de unir essas duas categorias de conhecimento, se é que podemos dividir conhecimento em categorias.

Sem medo de errar

Na literatura, tem-se que a reação de produção de amônia ocorre tanto no sentido de formação de amônia quanto no sentido de seu consumo, conforme representado a seguir:



Trata-se, portanto, de uma reação reversível. Você pode confirmar isso, alimentando amônia na entrada do reator e verificando se a presença do produto diminui a velocidade da reação química. Você, certamente, observará que sim.

Além disso, a quantidade de NH_3 comumente obtida no reator é sempre menor do que o esperado, não ocorrendo o consumo completo do reagente limitante, o que confirma a reversibilidade da reação.

Assim, a lei de velocidade da reação deve ser próxima ao que está representado na Equação 1.25.

$$r = k_1 \cdot \left[P_{N_2}^\alpha \cdot P_{H_2}^\beta - \frac{P_{NH_3}^\gamma}{(K_e)_P} \right] \quad (1.25)$$

Acompanhando o processo, você notou uma liberação de calor à medida que a reação ocorre. Isso indica que a entalpia dos produtos é menor do que a entalpia dos reagentes, ou seja, $\Delta H < 0$, sendo a reação exotérmica.

Assim, K_e diminui com o aumento da temperatura, de modo que o aumento da temperatura favorecerá a reação no sentido de consumo da amônia. No entanto, o aumento de T favorece a velocidade específica da reação direta, k_1 , ou seja, acelera a reação. Pode-se concluir que o aumento da temperatura acelera a reação, mas ela será limitada por uma condição pior de equilíbrio, com menor concentração de produto. Portanto, uma temperatura intermediária de reação será o recomendado. Com isso, os reagentes podem ser alimentados também em uma temperatura intermediária.

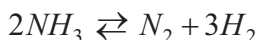
Decomposição de amônia para a obtenção de hidrogênio

Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma unidade de produção de hidrogênio a partir da reação de deslocamento de gás d'água (WGSR, *Water Gas Shift Reaction*), sendo a reação: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$. No entanto, a título de conhecer outras rotas de produção de hidrogênio, vocês resolveram testar a produção dele a partir de amônia. A primeira questão que surgiu é em relação à temperatura que a reação deverá ser conduzida. Trata-se de uma questão importante, uma vez que trabalhar com hidrogênio é sempre perigoso. Você ficou responsável por pesquisar sobre isso e fornecer uma sugestão ao seu gestor.

Resolução da situação-problema

A reação de decomposição da amônia é inversa de sua reação de produção e é dada por:



Nesse caso, a velocidade da reação será função das pressões parciais das espécies, como mostra a equação 1.26.

$$r = k_1 \cdot \left[P_{NH_3}^\gamma - \frac{P_{N_2}^\alpha \cdot P_{H_2}^\beta}{(K_e)_p} \right] \quad (1.26)$$

Como você já conhece a reação de produção de amônia, poderá aproveitar esse conhecimento para resolver a nova questão.

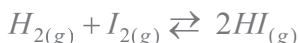
A reação de decomposição de amônia terá uma variação de entalpia igual ao oposto da variação de entalpia da reação de formação da amônia, já que $\Delta H = H_p - H_r$. Portanto, se a formação de amônia é uma reação exotérmica, a decomposição de amônia será uma reação endotérmica.

No caso de reações endotérmicas, vimos que o aumento da temperatura provoca um aumento na K_e , favorecendo a reação no sentido da formação de produtos.

Além disso, aumentar a T aumenta a velocidade específica da reação direta, acelerando a reação. Dessa forma, o aumento da temperatura favorece tanto a cinética quanto a termodinâmica da reação, de modo que o mais recomendável é trabalhar na maior temperatura possível. Essa temperatura será a máxima permitida, considerando as questões de segurança na operação do reator.

Faça valer a pena

1. Vimos que, quando as reações direta e inversa ocorrem simultaneamente, têm-se reações do tipo reversíveis, que são muito comuns na natureza. As reações reversíveis podem atingir a condição de equilíbrio químico quando a velocidade da reação direta iguala-se à velocidade da reação inversa. A reação de hidrogenação do gás iodo leva à formação de hidreto de iodo, conforme representado a seguir:



Tratando-se de reações elementares, qual a forma mais adequada de expressar a relação de equilíbrio termodinâmico?

$$a) (K_e)_P = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}}.$$

$$b) (K_e)_P = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2}.$$

$$c) (K_e)_P = \frac{P_{HI}}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}.$$

$$d) (K_e)_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}.$$

$$e) (K_e)_P = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}}.$$

2. A velocidade das reações reversíveis depende não apenas da temperatura e das concentrações dos reagentes, mas também das concentrações dos produtos.

A reação de combinação entre duas moléculas de benzeno é uma desidrogenação que leva à formação de fenilbenzeno, como mostra a equação a seguir:



Podemos representar o benzeno por B e o fenilbenzeno por F, de modo que a reação é simbolicamente dada por:



Se as reações direta e inversa são elementares, qual das alternativas a seguir apresenta a lei de velocidade correta da reação?

$$a) \ r = k_1 \left(C_B^2 - \frac{C_F C_{H_2}}{K_e} \right).$$

$$b) \ r = k_1 \left(C_B - \frac{C_F C_{H_2}}{K_e} \right).$$

$$c) \ r = k_1 \left(C_B - \frac{C_F^2}{K_e} \right).$$

$$d) \ r = k_1 \left(\frac{C_F C_{H_2}}{K_e} - C_B^2 \right).$$

$$e) \ r = k_1 \left(\frac{C_B^2 C_F C_{H_2}}{K_e} \right).$$

3. Como vimos, a constante de equilíbrio de uma reação química é função da temperatura e varia exponencialmente com ela.

Se a entalpia de uma reação é -18000 cal/mol e a sua constante de equilíbrio a 300 K é 15,5, qual é a expressão matemática que representa a variação de K_e com T .

Dado: $R = 1,987 \text{ cal/(mol.K)}$.

$$a) \ K_e = 1,77 \cdot 10^{27} \cdot \exp \left(-\frac{18000}{T} \right).$$

$$b) \ K_e = 2,02 \cdot 10^{14} \cdot \exp \left(-\frac{9060}{T} \right).$$

$$c) \ K_e = 1,19 \cdot 10^{-12} \cdot \exp \left(\frac{9060}{T} \right).$$

$$\text{d) } K_e = 4,55 \cdot \ln\left(\frac{9060}{T}\right).$$

$$\text{e) } K_e = 3,79 \cdot \ln\left(\frac{18000}{T}\right).$$

Referências

AVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Determinação dos parâmetros de Arrhenius da reação de sorção do dióxido de enxofre por calcário. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1275-1281, out. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500041&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 8 jun. 2017.

FOGAÇA, J. R. V. Equilíbrios químicos homogêneos e heterogêneos. **Brasil Escola**. Disponível em: <<http://brasilescola.uol.com.br/quimica/equilíbrios-químicos-homogeneos-heterogeneos.htm>>. Acesso em: 08 jun. 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. 853 p. Tradução de: Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr., Frederico W. Tavares.

HILL, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. New York: John Wiley & Sons, 1977. 594 p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2000. 563 p. Tradução de: Verônica M. A. Calado, Frederico W. Tavares.

PECOTCHE, C. B. G. **Bases para sua conduta**. 22. ed. São Paulo: Logosófica, 2015. 55 p. Tradução: colaboradores voluntários da Fundação Logosófica (em Prol da Superação Humana).

REATOR Semi-batelada. [S.l.], Betaeq, **YouTube**, 2014. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=J8cbNa1JZKI>>. Acesso em: 07 jun. 2017.

SILVA, R. da L. Decomposição de Peróxido de Hidrogênio, com auxílio de catalisador (Lâmpada Mágica). [Blog] **Química Ensina**, [S.l.], 2011. Disponível em: <<https://quimicaensinada.blogspot.com.br/2011/07/decomposicao-de-peroxido-de-hidrogenio.html>>. Acesso em: 08 jun. 2017.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Equilíbrio em Reações Químicas - Equilíbrio Químico. In: SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. Cap. 15. p. 505-551.

Estequiometria e conversão

Convite ao estudo

Na Unidade 2, aprofundaremos ainda mais o conhecimento da cinética das reações químicas. Avançaremos no estudo dessa parte da ciência, visando a obter bases sólidas para projetar reatores. Para isso, utilizaremos os conceitos que aprendemos na Unidade 1 somados aos conceitos de estequiometria e de conversão, sendo esses dois últimos os que enfocaremos nesta unidade. Como podemos mensurar o avanço de uma reação química? Será que podemos expressar as leis de velocidade que aprendemos na Unidade 1 em termos de outra variável em vez de concentrações das espécies envolvidas na reação? Esses novos conceitos da Unidade 2 são universais? Ou seja, são válidos para todos os tipos de reações que vimos: reversíveis ou irreversíveis, homogêneas ou heterogêneas, elementares ou não etc.?

Nesta unidade, nosso objetivo é aprender a expressar as leis de velocidade das reações químicas em função de uma nova variável que aprenderemos: a conversão, a qual é usada tanto para sistemas líquidos quanto para sistemas gasosos. Para isso, recordaremos o conceito de estequiometria e aprenderemos a obter as velocidades relativas e as velocidades líquidas de reação. Você aprenderá também a mensurar o progresso da reação por meio do conceito de conversão, permitindo obter leis de velocidade em função de conversão.

Tais conceitos são de aplicação muito prática na vida profissional de um(a) engenheiro(a) químico(a). Portanto, para visualizar o uso dos conhecimentos aqui apresentados, imagine que você trabalha em uma indústria química que produz ácido sulfúrico a partir de enxofre, oxigênio e água. O ácido sulfúrico é muito consumido por ter várias aplicações

industriais, sendo utilizado na fabricação de fertilizantes, no processamento de minérios, no refino de petróleo, entre outros usos. Uma das etapas do processo produtivo é a oxidação catalítica do dióxido de enxofre, produzindo trióxido de enxofre em um reator contínuo com o uso de catalisadores de óxido de vanádio. Atualmente, você está atuando nessa parte do processo produtivo, e seu trabalho consiste em propor melhorias para essa etapa, otimizando o funcionamento. Com os conhecimentos que você vem adquirindo sobre cinética química, você tem se capacitado para compreender essa reação química, as variáveis que a afetam e como conduzi-la da melhor forma. Seu gestor pediu que você solucionasse alguns pontos-chave: qual deve ser a composição da mistura reagente a ser alimentada no reator de forma a favorecer a cinética da reação? É recomendável alimentar algum dos reagentes em excesso? Para uma produção desejada de ácido sulfúrico e, conseqüentemente, de trióxido de enxofre, quanto de reagente deve ser alimentado ao reator? Qual a máxima conversão de reagente que pode ser obtida?

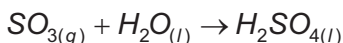
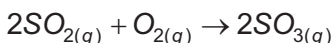
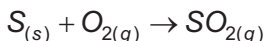
Para facilitar seu trabalho, nesta unidade você recordará o conceito de estequiometria, e aprenderá a relacionar as velocidades de reação das diversas espécies entre si e a obter a velocidade líquida para cada espécie. Aprenderá também a mensurar o progresso de uma reação química, utilizando a variável conversão. Assim, você poderá apresentar as concentrações de todas as espécies envolvidas na reação em função da conversão do reagente limitante e, com isso, expressar leis de velocidade em termos de conversão. Aprenderá também a mensurar a limitação termodinâmica, a qual estão sujeitas as reações reversíveis, quantificando a conversão de equilíbrio.

Seção 2.1

Estequiometria – conceitos básicos e reações múltiplas

Diálogo aberto

A produção de ácido sulfúrico a partir de enxofre, oxigênio e água consiste nas seguintes etapas:



Você está cuidando do reator que faz a oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, ou seja, a segunda etapa do processo produtivo. Nos seus estudos preliminares sobre essa reação, você identificou que se trata de uma reação reversível. Assim, além das questões cinéticas, há limitações termodinâmicas. Como a velocidade da reação é função das concentrações das espécies envolvidas na reação e da temperatura, é necessário haver um bom condicionamento dos reagentes, para garantir um desempenho satisfatório do reator e, consequentemente, a eficiência do processo produtivo. Tem-se praticado uma alimentação de oxigênio no reator em quantidades aleatórias, sem muito controle, a partir de uma mistura de ar sintético. Isso implica uma grande quantidade de nitrogênio entrando no reator juntamente com o oxigênio. Seu gestor, focado na otimização do processo, pediu que você investigasse a alimentação dos reagentes, sugerindo alterações que impliquem melhorias na eficiência do reator. Qual a proporção de alimentação dos reagentes que você recomenda para otimizar a reação? Além disso, é interessante manter a alimentação de oxigênio a partir de ar sintético? O ar sintético é bem mais barato que o oxigênio puro, porém, no ar sintético, cerca de 80% da mistura é N_2 . Quais problemas isso poderia apresentar? Reações paralelas e em série devem ser levadas em consideração quando estamos estudando um processo e possíveis interferentes. Consciente do nível de impacto que essas questões têm na melhoria de funcionamento da unidade, você se colocou a trabalhar.

Para auxiliá-lo na resolução desses problemas, nesta seção, veremos coeficientes estequiométricos, velocidades relativas de reação, a possibilidade de ocorrência de múltiplas reações e como quantificar velocidades líquidas de reação, fornecendo a você mais elementos para avaliar corretamente a solução da questão apresentada pelo seu gestor, possibilitando que você continue a contribuir com a empresa em que trabalha.

Não pode faltar

Na Unidade 1, aprendemos que reações químicas ocorrem quando uma ou mais substâncias, denominadas reagentes, convertem-se em outros compostos, denominados produtos. Na verdade, o que ocorre é um rearranjo dos átomos, já que, devido à lei de conservação das massas, eles não são criados nem destruídos em uma reação química.

Para expressar uma reação química qualitativamente e quantitativamente, recorre-se ao uso de coeficientes estequiométricos, que são os fatores que multiplicam as fórmulas das substâncias químicas na equação química. O uso desses fatores faz com que o mesmo número de átomos de cada elemento esteja presente tanto nos reagentes quanto nos produtos, atendendo à lei de conservação de massas. Dizemos, nesse caso, que a expressão da reação, a equação química, está balanceada.



Assimile

O termo “coeficiente estequiométrico” já havia sido utilizado na Unidade 1. Isso porque, quando a lei de velocidade de uma reação química é do tipo elementar, ela segue o modelo de lei de potências, e o expoente ao qual é elevada a concentração de cada reagente é seu respectivo coeficiente estequiométrico.

Portanto, os coeficientes estequiométricos de uma equação química balanceada fornecem o número relativo de moléculas (ou mols) de cada substância que participa da reação, seja como reagente ou produto.



Refleta

Pelo exposto, pode-se utilizar a equação química balanceada de uma reação para prever quanto de uma substância será formado para dada quantidade de determinada substância sendo consumida?

Como o que interessa é essa proporção estequiométrica, ou seja, a relação entre os números de mols das espécies envolvidas, às vezes é conveniente usar coeficientes estequiométricos fracionários, por exemplo, se quisermos que a equação corresponda ao consumo de 1 mol de determinado reagente.



Exemplificando

A seguir estão alguns exemplos de equações químicas balanceadas.

Formação de água: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$

Combustão de metano: $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(v)}$

Oxidação de ferro: $4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$

No caso da oxidação de ferro, se quisermos que a equação corresponda ao consumo de 1 mol de ferro, poderíamos representar a mesma reação química da seguinte forma: $Fe_{(s)} + \frac{3}{4}O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}Fe_2O_{3(s)}$.

Os coeficientes estequiométricos de uma reação podem ser designados pela letra grega “ni”: ν . Como cada espécie reagente ou produto tem seu próprio coeficiente estequiométrico, usamos o índice “ j ” para designar a espécie química à qual o coeficiente se refere. Portanto, ν_j é o coeficiente estequiométrico da substância j .

Por definição, os coeficientes estequiométricos dos reagentes são negativos, enquanto os coeficientes estequiométricos dos produtos são positivos. Assim, se $\nu_j < 0$, j é um reagente da reação, enquanto que, se $\nu_j > 0$, j é um produto da reação. Consequentemente, outra forma de representar qualquer reação química é a Equação 2.1, na qual A_j é usado para designar as n espécies envolvidas na reação.

$$\sum_{j=1}^n \nu_j \cdot A_j = 0 \quad (2.1)$$

Vimos, na Unidade 1, que a velocidade de uma reação química ($\mathbf{r}$) é a medida de quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumido para formar outra espécie química. Essa velocidade de reação pode ser expressa em termos de velocidade de consumo ou de produção de determinada espécie, ao multiplicarmos a velocidade de reação pelo coeficiente estequiométrico da espécie, como expressa a Equação 2.2.

$$\mathbf{r}_j = \nu_j \times \mathbf{r} \quad (2.2)$$

A variável $\mathbf{r}_j$ é denominada velocidade relativa de reação ou velocidade de reação em relação ao componente j . Sendo $\mathbf{r}_j$ a velocidade de consumo, caso j seja um reagente, ou a velocidade de produção, caso j seja um produto da reação.

Assim, considerando uma reação genérica do tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$, seus coeficientes estequiométricos são: $\nu_A = -a$, $\nu_B = -b$, $\nu_C = c$ e $\nu_D = d$. E a velocidade de consumo da espécie A ($\mathbf{r}_A$) é o número de moléculas de A que perdem sua identidade química por unidade de tempo e volume, por meio da quebra e subsequente recomposição das ligações químicas durante a reação, fazendo com que se produza outra espécie química no sistema reacional, de maneira que $\mathbf{r}_A$ é um número negativo. Ou seja, velocidades de consumo são negativas, e velocidades de produção são positivas.

Cabe ressaltar que a Equação 2.2 é válida para qualquer que seja a equação algébrica que representa a lei de velocidade da reação, seja ela elementar ou não elementar, de reações reversíveis ou não, homogêneas ou heterogêneas.

Comumente, expressa-se a lei de velocidade em relação ao reagente limitante, ou seja, em termos de velocidade de consumo do reagente limitante. Além disso, é comum representar a equação química balanceada para consumo de 1 mol do reagente limitante. Em outras palavras, o reagente limitante é utilizado como base de cálculo. Lembrando que o reagente limitante é o que limita a quantidade de produto produzida na reação, enquanto os outros reagentes estão em excesso. Para determinar qual é o reagente

limitante da reação, compara-se as quantidades dos reagentes alimentadas com a relação estequiométrica entre eles, a qual está expressa na equação química balanceada.

Aplicando esses conceitos para a reação genérica dada, se A é o reagente limitante, a reação pode ser reescrita como: $A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$. Se a lei de velocidade dela segue o modelo da lei de potências, tem-se que: $r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$ e as seguintes relações, expressas pelas Equações 2.3 a 2.7, são válidas.

$$r = \frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{-b/a} = \frac{r_C}{c/a} = \frac{r_D}{d/a} \quad (2.3)$$

$$-r_A = r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2.4)$$

$$-r_B = \frac{b}{a} \cdot r = \frac{b}{a} \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2.5)$$

$$r_C = \frac{c}{a} \cdot r = \frac{c}{a} \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2.6)$$

$$r_D = \frac{d}{a} \cdot r = \frac{d}{a} \cdot k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (2.7)$$



Exemplificando

Dada a reação química: $A + 2B \rightarrow 3C + D$, com velocidade de reação (r) igual a $10 \text{ mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})$, as velocidades relativas de reação, considerando a Equação 2.2, são:

$r_A = v_A \times r = -1 \times 10 = -10 \text{ mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})$ (velocidade de consumo do reagente A);

$r_B = v_B \times r = -2 \times 10 = -20 \text{ mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})$ (velocidade de consumo do reagente B);

$r_C = v_C \times r = 3 \times 10 = 30 \text{ mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})$ (velocidade de produção de C);

$r_D = v_D \times r = 1 \times 10 = 10 \text{ mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{s})$ (velocidade de produção de D).

Assim, as velocidades relativas das várias espécies envolvidas na reação se relacionam da seguinte forma:

$$r = \frac{r_A}{v_A} = \frac{r_B}{v_B} = \frac{r_C}{v_C} = \frac{r_D}{v_D}$$

$$r = \frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{-2} = \frac{r_C}{3} = \frac{r_D}{1}$$

$$r = -r_A = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_C}{3} = r_D$$

No entanto, raramente tem-se apenas a reação de interesse ocorrendo no reator químico. Normalmente, há várias reações ocorrendo ao mesmo tempo, com algumas desejáveis e outras não, tratando-se de múltiplas reações.

As reações que ocorrem no sistema podem ser independentes, ou seja, há mais de uma reação ocorrendo ao mesmo tempo, embora as substâncias que participam de uma reação não sejam nem reagentes e nem produtos da outra reação. Isso pode ser representado por: $A \xrightarrow{k_1} C + D$ e $B \xrightarrow{k_2} R + S$.

As reações múltiplas também podem ser do tipo competitivas, ou seja, elas ocorrem em paralelo. Em sistemas reacionais desse tipo, o reagente é consumido por duas rotas diferentes para formar produtos

diferentes. Por exemplo, $A \xrightarrow{k_1} C$ e $A \xrightarrow{k_2} D$. De modo que, se por algum motivo uma das reações for interrompida, a outra continuará ocorrendo.

Outro tipo de reações múltiplas são as reações consecutivas, as quais ocorrem em série. Nesse caso, o reagente forma um produto intermediário que reage outra vez para formar outro produto, como mostrado a seguir: $A \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$. Aqui, se a primeira reação for interrompida, a segunda não ocorrerá.

Caso ocorram no sistema tanto reações em paralelo como em série simultaneamente, diz-se que as reações são complexas. Como exemplo, tem-se: $A + B \xrightarrow{k_1} C + D$ e $A + C \xrightarrow{k_2} R$. Nesse exemplo, as reações são paralelas em relação ao reagente A e em série em relação a C .

Havendo reações múltiplas no sistema, para se ter a velocidade relativa de consumo ou formação de uma espécie, é necessário considerar a velocidade relativa àquela espécie em cada uma das reações. De modo que, somando-se as velocidades relativas de cada espécie j em cada reação i , tem-se a velocidade líquida de formação ou consumo daquela espécie, como mostra a Equação 2.8, na qual q é o número total de reações que ocorrem no reator.

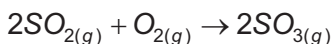
$$r_j = \sum_{i=1}^q r_{ij} \quad (2.8)$$



Pesquise mais

Pelo apresentado nesta seção da Unidade 2, uma vez definida a estequiometria de uma reação química, ao medir-se a concentração de uma das substâncias, reagente ou produto, pode-se relacionar essa quantidade com as concentrações dos demais componentes e determiná-las. Essas medidas podem ser feitas por diversas técnicas analíticas: titulometria, cromatografia gasosa, espectrofotometria etc. Você encontrará uma breve descrição dessas técnicas nas páginas 4 a 6 do capítulo Definições e estequiometria. (SCHMAL, Martin. Definições e estequiometria: Variáveis de medida. In: _____. **Cinética e Reatores: Aplicações na Engenharia Química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. p. 3-17.)

A reação catalítica entre dióxido de enxofre e oxigênio para a formação de trióxido de enxofre ocorre na proporção estequiométrica de 2 para 1 respectivamente. Ou seja, para cada duas moléculas de dióxido de enxofre alimentadas no reator, é necessária uma molécula de oxigênio, resultando na formação de duas moléculas de trióxido de enxofre. O oxigênio é obviamente mais disponível que o dióxido de enxofre, cujo fornecimento dependerá da primeira etapa do processo e, conseqüentemente, da quantidade de enxofre adquirida pela planta química. Assim, o ideal é expressar a equação química balanceada da reação de forma que o coeficiente estequiométrico do SO_2 seja 1, como segue:



Com os conhecimentos adquiridos, o ideal é alimentar os reagentes em proporção estequiométrica. Pelo exposto, você recomendará que oxigênio seja alimentado em quantidade molar equivalente à metade da vazão molar de SO_2 que entra no reator.

No caso de reações em fase gasosa, as concentrações das espécies reacionais são controladas por meio do monitoramento de suas pressões parciais. Isso porque a pressão parcial de qualquer gás é proporcional à sua concentração e, conseqüentemente, à sua vazão molar. Portanto, será necessário adquirir uma válvula para garantir o controle da pressão de oxigênio alimentada ao reator, alimentando O_2 com metade da pressão parcial de SO_2 .

Em relação ao fornecimento de oxigênio a partir de ar sintético, você observou, monitorando a composição química da corrente que sai do reator, que o nitrogênio não reage, ou seja, ele sai em quantidades idênticas às alimentadas. Isso permite a você concluir que a alimentação desse gás não leva à ocorrência de reações múltiplas e indesejadas.

Além disso, sabe-se que se trata de uma reação exotérmica, de maneira que o calor gerado pela reação é retirado através de trocadores de calor, mas também é usado para aquecer as espécies reacionais, que deixam o reator em temperatura superior à de entrada. Considerando essa característica do sistema reacional que você pode observar, infere-se que o nitrogênio inerte alimentado seja uma

forma de controlar a temperatura reacional, já que ele absorve parte da energia gerada pela reação. Nesse sentido, sua recomendação é manter o fornecimento de oxigênio ao reator com uso de ar sintético, já que a retirada do nitrogênio, além de gerar custos de separação à montante do reator, poderia levar a um superaquecimento do reator e, conseqüentemente, a uma perda de controle da reação. A única desvantagem dessa reação com uso de excesso de nitrogênio inerte é o custo da separação à jusante do reator para fornecer SO_3 isento de SO_2 , O_2 e N_2 à terceira etapa do processo produtivo.

Avançando na prática

Produção de ácido nítrico

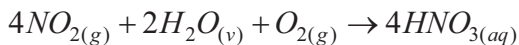
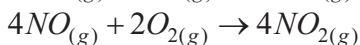
Descrição da situação-problema

Você agora está trabalhando em uma unidade produtiva de ácido nítrico, consumindo a amônia, cujo processo produtivo você conhece bem. São alimentados no reator amônia e oxigênio, a reação ocorre a 850°C e 5 atm, utilizando catalisadores de platina e ródio, sendo essa rota de produção conhecida como processo de Ostwald.

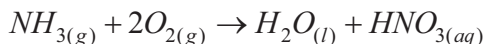
Seu gestor gostaria de saber qual proporção de alimentação dos reagentes você recomenda. Além disso, ele questionou se o oxigênio poderia ser fornecido à reação alimentando-se ar sintético ao reator.

Resolução da situação-problema

Você pesquisou e descobriu que, no processo de produção de ácido nítrico, ocorre uma sequência de reações que pode ser representada pelas três equações químicas a seguir:



De modo que a soma das três permite a obtenção da seguinte reação global:

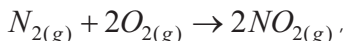
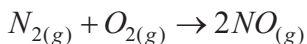


Pela equação global, tem-se que a proporção estequiométrica dos reagentes é dois mols de oxigênio por mol de amônia, sendo,

portanto, essa a proporção de alimentação dos reagentes que você deverá recomendar.

No entanto, como o oxigênio é reagente nas etapas de reação preliminares de formação de óxido de nitrogênio, talvez seja interessante utilizar um pouco de excesso desse gás. Isso porque altas concentrações de oxigênio favorecem as duas primeiras reações, e a velocidade da terceira reação depende da ocorrência das duas primeiras. Portanto, você poderá avaliar essa alternativa fazendo alguns testes no reator. Mas, independentemente de qual teste queira fazer, sempre o reagente limitante será a amônia.

Sobre a alimentação de oxigênio em corrente rica em nitrogênio (ou seja, a mistura de ar sintético), pode ser que não mude nada caso as condições reacionais não favoreçam o consumo de N_2 e ele seja inerte. No entanto, o N_2 alimentado poderá reagir com oxigênio se as condições reacionais favorecerem essa combinação, de forma que ocorrerão as seguintes reações de oxidação:

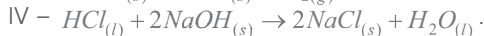
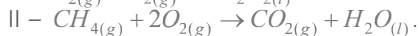
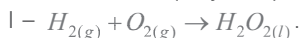


formando elevadas quantidades de óxidos de nitrogênio, os quais reagirão com água e oxigênio para formar o ácido nítrico desejado. Portanto, a alimentação de oxigênio utilizando-se de mistura de ar sintético é uma alternativa interessante de ser testada.

Faça valer a pena

1. É de suma importância que as reações químicas sejam expressas em equações balanceadas, pois assim será possível relacionar a proporção em que as diferentes espécies combinam entre si para formar outras.

Considere as equações químicas a seguir:



Quais dos itens acima contêm equações balanceadas?

- a) I e IV.
- b) II e III.
- c) I e III.
- d) II e IV.
- e) I e II.

2. No caso de reações reversíveis, a velocidade global de reação é dada pela velocidade da reação direta menos a velocidade da reação inversa. Além disso, conhecendo-se os coeficientes estequiométricos, que ditam a proporção em que os reagentes e produtos se combinam na reação, pode-se expressar essa lei de velocidade em termos de qualquer uma das espécies envolvidas na reação.

Dada a reação a seguir:



Se ambas as reações direta e inversa são elementares, qual alternativa apresenta a lei de velocidade da reação expressa em termos de consumo de A?

a) $-r_A = k_{1A} \cdot \left(C_A^2 - \frac{C_C \cdot C_D}{K_e} \right)$

b) $r_A = k_{1A} \cdot \left(C_A - \frac{C_C^{0,5} \cdot C_D^{0,5}}{K_e} \right)$

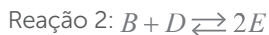
c) $r_A = k_{1A} \cdot \left(C_A^2 - \frac{C_C \cdot C_D}{K_e} \right)$

d) $-r_A = k_{1A} \cdot \left(C_A - \frac{C_C^{0,5} \cdot C_D^{0,5}}{K_e} \right)$

e) $-r_A = k_{1A} \cdot C_A^2 \cdot C_C \cdot C_D$

3. Sabe-se que as reações dificilmente ocorrem individualmente. Na maioria dos reatores, há múltiplas reações ocorrendo, de modo que, para determinar a velocidade líquida de consumo ou formação de determinada espécie, precisa-se fazer um somatório das velocidades relativas daquela espécie em todas as reações que estão ocorrendo no sistema.

Considere as seguintes reações complexas ocorrendo em determinado reator químico:



Qual das alternativas a seguir representa a velocidade de formação da espécie C se todas as reações são elementares?

a) $r_C = k_1 \cdot C_A \cdot C_B^2 - k_2 \cdot C_B \cdot C_D - k_3 \cdot C_A \cdot C_C$.

b) $r_C = k_1 \cdot C_A \cdot C_B^2 - k_3 \cdot C_A \cdot C_C$.

c) $r_C = k_1 \cdot C_A \cdot C_B^2 - k_{-1} \cdot C_C \cdot C_D - k_3 \cdot C_A \cdot C_C + k_{-3} \cdot C_F$.

d) $r_C = k_1 \cdot C_A \cdot C_B^2 - k_{-1} \cdot C_C \cdot C_D - k_3 \cdot C_A \cdot C_C$.

e) $r_C = k_1 \cdot C_A \cdot C_B^2 + k_3 \cdot C_A \cdot C_C$.

Seção 2.2

Quantificação do progresso de reação

Diálogo aberto

Sabe-se da importância de planejamento desde a economia doméstica: é necessário saber quanto se quer produzir de almoço para quantificar os ingredientes que serão utilizados. Se temos menos de algum desses ingredientes, ele limitará a quantidade de almoço que pode ser produzida. E a quantidade de todos os pratos segue uma proporção bem definida que qualquer boa cozinheira pode determinar. A cozinha de nossa casa é, pois, uma indústria química em miniatura, e muitas das práticas da indústria se assemelham às de uma cozinha.

Voltemos à nossa situação hipotética, em que você atua como engenheiro químico em uma planta química que comercializa ácido sulfúrico, sendo responsável pela unidade produtiva de trióxido de enxofre a partir da oxidação catalítica de SO_2 . Sabemos que o mercado consumidor de ácido sulfúrico é atrativo, e toda a quantidade produzida pela empresa que você trabalha é prontamente vendida. No entanto, seu gestor quer estabelecer uma meta anual de produção de 10.000 toneladas de ácido sulfúrico. Para chegar a esse valor de meta, como bom gestor, ele considerou os tamanhos dos reatores disponíveis na fábrica, os quais operam continuamente por 350 dias do ano, já que, durante 15 dias, há uma parada na fábrica para manutenção dos equipamentos e troca dos catalisadores. Como responsável pela unidade produtiva de SO_3 , o precursor do ácido, seu gestor atribuiu a você garantir a determinação das vazões molares que alimentarão os reatores para o cumprimento dessa meta. Para essa produção desejada de H_2SO_4 , qual vazão molar de SO_3 sua unidade deve produzir? Considere, para isso, que não há perdas de SO_3 , ao composto ser transportado de um reator para outro. Além disso, para produzir a quantidade de trióxido de enxofre necessária, quais deverão ser as vazões molares de SO_2 e O_2 entrando em sua unidade de produção? Você já observou que o máximo de SO_2 que o catalisador que você utiliza consegue converter, nas condições de operação do reator (T e P), é 70%.

Nesta seção, você aprenderá a mensurar o progresso de uma reação química, utilizando a variável conversão. Assim, você poderá apresentar as quantidades molares das espécies envolvidas na reação na saída do reator em função da conversão do reagente limitante, podendo solucionar de forma consciente as questões apresentadas pelo seu gestor, garantindo, dessa forma, o cumprimento da meta por ele estabelecida.

Não pode faltar

O progresso de qualquer reação química pode ser quantificado por meio da variável conversão, que aqui designaremos por X , sendo definida em termos do reagente limitante, o qual é utilizado como base de cálculo, de maneira que o primeiro passo é identificar qual é o reagente limitante da reação.

Na seção anterior, você recordou o conceito de reagente limitante como sendo aquele que determina a quantidade de produto que pode ser obtida em uma reação, enquanto os demais reagentes estão em excesso. Assim, ao relacionar as quantidades de reagentes alimentadas com os respectivos coeficientes estequiométricos para dada reação, identifica-se qual deles é o limitante, considerando para isso, obviamente, a equação química em sua forma balanceada.



Pesquise mais

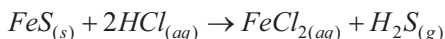
Atkins e Jones (2010) definem o reagente limitante de uma reação como o reagente que está em quantidade menor do que o necessário segundo a relação estequiométrica entre os reagentes. Para ver exemplos de como identificar o reagente limitante em uma dada reação, consulte: ATKINS, Peter; JONES, Loretta. Fundamentos: Reagentes Limitantes. In: _____. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução técnica de Ricardo B. de Alencastro. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. p. F95-F104.

Com base nesse conceito, são possíveis duas situações: ou os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica, ou um deles é alimentado em quantidade menor que a requerida pela estequiometria da reação e limita a quantidade de produto a ser formado.



Exemplificando

Considere a reação entre sulfeto de ferro(II) e ácido clorídrico para formação de cloreto de ferro(II) e sulfeto de hidrogênio, como mostra a equação química:



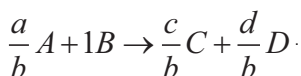
Se são alimentados no reator 40 mols de FeS e 60 mols de HCl , qual dos reagentes é o limitante?

Observa-se que a equação química dada está balanceada. Considerando a estequiometria da reação, se 40 mols de FeS fossem consumidos, seria necessário o dobro do número de mols de HCl , ou seja, 80 mols. Como só foram alimentados 60 mols de HCl , tem-se que ele é o limitante, enquanto o sulfeto de ferro(II) está em excesso.

Vimos, na Seção 2.1, que a lei de velocidade é comumente expressa em termos de velocidade de consumo do reagente limitante e que a equação química é balanceada para consumo de 1 mol do reagente limitante, prática que manteremos ao longo deste curso. Já a conversão é SEMPRE expressa em termos do reagente limitante. Se a mesma for definida, por engano, em termos de reagente em excesso, pode-se obter ao final da reação uma quantidade negativa do reagente limitante.

Dito isso, define-se a conversão de um reagente limitante j como sendo a razão entre a quantidade de j consumida pela quantidade de j alimentada. Ou seja, X é o número de mols de j que reagiram por mol de j alimentado no sistema.

Considerando-se a reação geral: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, na qual as letras maiúsculas representam as espécies químicas envolvidas na reação, e as letras minúsculas são seus respectivos coeficientes estequiométricos, se a espécie B é o reagente limitante, reescrevemos a equação química para que o coeficiente estequiométrico dessa espécie seja 1, da seguinte forma:



Se a reação ocorre em um sistema batelada, a conversão de **B** é dada pela Equação 2.9, como segue:

$$X = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} \quad (2.9)$$

Na Equação 2.9, N_{B0} é o número de mols de **B** presentes no reator no início da reação, ou seja, no tempo igual a 0, enquanto N_B é o número de mols de **B** presentes no reator ao final da reação. Ao subtrairmos a quantidade final da quantidade inicial ($N_{B0} - N_B$), tem-se o número de mols de **B** consumidos em um tempo de reação específico, que é dado por $N_{B0} \cdot X$.

Analogamente, no caso de um sistema reacional contínuo, pode-se determinar a conversão do reagente limitante para dado volume reacional. Recordando que, em sistemas contínuos, tem-se vazões molares (F_j) em vez de números de mols (N_j). Assim, para operação contínua e **B** sendo o reagente limitante, a conversão é definida pela Equação 2.10.

$$X = \frac{F_{B0} - F_B}{F_{B0}} \quad (2.10)$$

De maneira semelhante, na Equação 2.10, F_{B0} é a vazão molar de **B** na entrada do reator, F_B é a vazão molar de **B** na saída do reator, sendo ambas as vazões molares dadas em unidades de mol/tempo, e $F_{B0} \cdot X$ é número de mols de **B** consumidos por unidade de tempo.



Refleta

No caso de sistemas em batelada, a conversão aumenta com o aumento do tempo de reação, ou seja, o tempo em que os reagentes permanecem no reator. E no caso de sistemas contínuos, como pode ser obtida uma maior conversão dos reagentes?

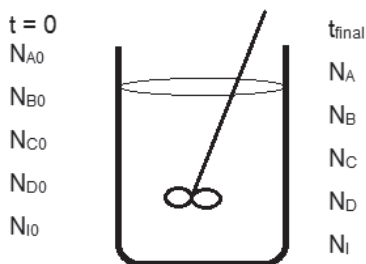


Considerando as definições de conversão apresentadas e recordando a classificação das reações em reversíveis e irreversíveis, tem-se que, no caso de reações irreversíveis, é possível converter completamente o reagente limitante, ou seja, a máxima conversão é 1. Em se tratando de reações reversíveis, não é possível converter completamente o reagente limitante, e a máxima conversão possível é denominada conversão de equilíbrio (X_e), a qual, como veremos na próxima seção, é função da temperatura.

De modo que, definida a quantidade consumida do reagente limitante, pode-se determinar quanto foi consumido dos demais reagentes e as quantidades de produtos formadas. Portanto, no caso de operação em batelada, os números de mols de todas as espécies, para dado tempo de reação, poderão ser definidos em função de conversão: $N_j = f(X)$. E, para sistemas contínuos, as vazões molares de todas as espécies, para dado volume de reator, também poderão ser definidas em função de conversão: $F_j = f(X)$.

A princípio, consideremos o caso de sistemas em batelada, como representado na Figura 2.1.

Figura 2.1 | Representação esquemática de um reator batelada



Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 2.1, observa-se que, no início da reação, além dos reagentes, podem estar presentes pequenas quantidades dos produtos da reação e também espécies inertes, as quais foram designadas por I .

No entanto, considerando que A é o reagente limitante, a equação química poderá ser representada por: $A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$. Se,

para dado tempo de reação, a quantidade consumida do reagente limitante é dada por $N_{A0} \cdot X$, as quantidades consumidas ou formadas de todas as demais espécies envolvidas na reação podem ser obtidas considerando seus coeficientes estequiométricos e serão iguais a $\nu_j \cdot N_{A0} \cdot X$. No exemplo da reação genérica, a quantidade que reage de **B** será $-(b/a) \cdot N_{A0} \cdot X$, sendo negativa porque, como trata-se de um reagente, o mesmo é consumido. De maneira similar, a quantidade de **C** formada será $(c/a) \cdot N_{A0} \cdot X$, e a quantidade formada de **D** será $(d/a) \cdot N_{A0} \cdot X$.

Para visualizar melhor as relações entre os números de mols, podemos elaborar uma tabela que denominaremos de estequiométrica, assim como no livro do Fogler (2013), como mostrado na Tabela 2.1 a seguir.

Tabela 2.1 | Modelo de tabela estequiométrica para sistemas em batelada

Espécie	Início (mols)	Reage (mols)	Final (mols)
A	N_{A0}	$-N_{A0} \cdot X$	$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X = N_{A0}(1 - X)$
B	N_{B0}	$-(b/a) \cdot N_{A0} \cdot X$	$N_B = N_{B0} - (b/a) \cdot N_{A0} \cdot X = N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{B0}}{N_{A0}} - \frac{b}{a} \cdot X \right)$
C	N_{C0}	$(c/a) \cdot N_{A0} \cdot X$	$N_C = N_{C0} + (c/a) \cdot N_{A0} \cdot X = N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{C0}}{N_{A0}} + \frac{c}{a} \cdot X \right)$
D	N_{D0}	$(d/a) \cdot N_{A0} \cdot X$	$N_D = N_{D0} + (d/a) \cdot N_{A0} \cdot X = N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{D0}}{N_{A0}} + \frac{d}{a} \cdot X \right)$
I	N_{I0}	0	$N_I = N_{I0}$
Total	N_{T0}	$\left(\frac{c}{a} + \frac{d}{a} - 1 - \frac{b}{a} \right) \cdot N_{A0} \cdot X$	$N_T = N_{T0} + \left(\frac{c}{a} + \frac{d}{a} - 1 - \frac{b}{a} \right) \cdot N_{A0} \cdot X$

Fonte: elaborada pela autora.

Na Tabela 2.1, a última coluna, designada por “Final”, que expressa a quantidade de mols no tempo t_{final} , é dada pela soma das colunas “Início” e “Reage”. Na coluna “Reage”, o sinal é negativo para as espécies que estão sendo consumidas e positivo para as que estão sendo produzidas. Essa tabela é utilizada para determinar o número

restante de mols de cada espécie no reator após $N_{A0} \cdot X$ mols de A terem reagido.

Definiremos a variação no número total de mols por mol de A reagido pela variável δ , como mostra a Equação 2.11.

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - 1 - \frac{b}{a} \quad (2.11)$$

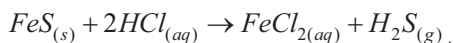
De modo que o número de mols no tempo final de reação é dado pela Equação 2.12.

$$N_T = N_{T0} + \delta \cdot N_{A0} \cdot X \quad (2.12)$$



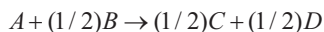
Exemplificando

Seja a reação do exemplo anterior:



Considere a alimentação de 40 mols de FeS e 60 mols de HCl no reator e um tempo de reação suficiente para converter 80% de ácido clorídrico.

Nesse caso, para assemelhar a reação dada à equação química geral que vimos, a mesma poderia ser reescrita como:



Sendo A o ácido clorídrico, B o sulfeto de ferro(II), C o cloreto de ferro(II) e D o sulfeto de hidrogênio.

A tabela estequiométrica para esse sistema reacional ficaria como representado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 | Tabela estequiométrica para reação entre HCl e FeS

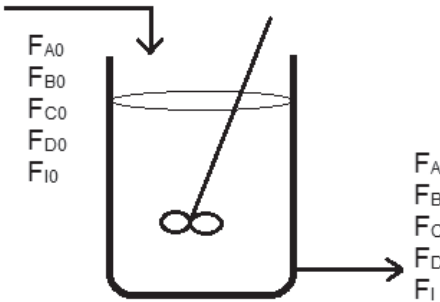
Espécie	Início (mols)	Reage (mols)	Final (mols)
HCl	60	$-60 \times 0,80$	$N_A = 60 \cdot (1 - 0,80) = 12$
FeS	40	$-(1/2) \times 60 \times 0,80$	$N_B = 60 \cdot \left(\frac{40}{60} - 0,5 \times 0,80 \right) = 16$
$FeCl_2$	0	$(1/2) \times 60 \times 0,80$	$N_C = 60 \cdot (0 + 0,50 \times 0,80) = 24$
H_2S	0	$(1/2) \times 60 \times 0,80$	$N_C = 60 \cdot (0 + 0,50 \times 0,80) = 24$
Total	100	$\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 - \frac{1}{2} \right) \times 60 \times 0,80$	$N_T = 100 - 24 = 76$

Fonte: elaborada pela autora.

De modo que foi possível determinar quanto de cada espécie estará presente no reator após 80% do ácido clorídrico que estava presente no início da reação ser consumido.

O mesmo pode ser feito para sistemas contínuos de reação, representados pela Figura 2.2, cujas vazões molares dos reagentes (A e B), produtos (C e D) e espécies inertes (I) estão representadas tanto na entrada quanto na saída do reator.

Figura 2.2 | Representação esquemática de um reator operando continuamente



Fonte: elaborada pela autora.

Para dado volume reacional, a quantidade consumida do reagente limitante, nesse caso o A , é dada por $F_{A0} \cdot X$, de maneira que as quantidades consumidas ou formadas de todas as demais espécies envolvidas na reação podem ser obtidas considerando seus coeficientes estequiométricos e serão iguais a $\nu_j \cdot F_{A0} \cdot X$, como apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 | Modelo de tabela estequiométrica para sistemas contínuos

Espécie	Início (mol/ tempo)	Reage (mol/tempo)	Final (mol/tempo)
A	F_{A0}	$-F_{A0} \cdot X$	$F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X = F_{A0}(1 - X)$
B	F_{B0}	$-(b/a) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_B = F_{B0} - (b/a) \cdot F_{A0} \cdot X = F_{A0} \cdot \left(\frac{F_{B0}}{F_{A0}} - \frac{b}{a} \cdot X \right)$
C	F_{C0}	$(c/a) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_C = F_{C0} + (c/a) \cdot F_{A0} \cdot X = F_{A0} \cdot \left(\frac{F_{C0}}{F_{A0}} + \frac{c}{a} \cdot X \right)$
D	F_{D0}	$(d/a) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_D = F_{D0} + (d/a) \cdot F_{A0} \cdot X = F_{A0} \cdot \left(\frac{F_{D0}}{F_{A0}} + \frac{d}{a} \cdot X \right)$
I	F_{I0}	0	$F_I = F_{I0}$
Total	F_{T0}	$\left(\frac{c}{a} + \frac{d}{a} - 1 - \frac{b}{a} \right) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_T = F_{T0} + \left(\frac{c}{a} + \frac{d}{a} - 1 - \frac{b}{a} \right) \cdot F_{A0} \cdot X$

Fonte: elaborada pela autora.

Assim, a Tabela 2.3 é utilizada para determinar a vazão molar de cada espécie na saída do reator após $F_{A0} \cdot X$ mols de A por tempo terem reagido.

Se a variação na vazão molar total por mol de A reagido por tempo é dada pela variável δ , como mostra a Equação 2.11, a vazão molar na saída do reator é dada pela Equação 2.13.

$$F_T = F_{T0} + \delta \cdot F_{A0} \cdot X \quad (2.13)$$

Pelo exposto, obtivemos expressões para número de mols ou vazões molares de todas as espécies envolvidas na reação em função de uma única variável: a conversão, a qual quantifica o progresso da reação. Como a concentração é função do número de mols para sistemas batelada (Equação 2.14) e da vazão molar para sistemas contínuos (Equação 2.15), podem-se determinar as concentrações de todas as espécies em função de conversão: $C_j = f(X)$.

$$C_j = \frac{N_j}{V} \quad (2.14)$$

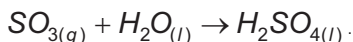
$$C_j = \frac{F_j}{v} \quad (2.15)$$

No entanto, se o volume reacional (V) ou a vazão volumétrica (v) variar à medida em que os reagentes são convertidos em produto, precisamos obter essas variáveis em função de X para, de fato, determinar $C_j = f(X)$. Essas questões serão abordadas em nossa próxima seção de estudos: Seção 2.3.

Na seção anterior e na Unidade 1, foram obtidas leis de velocidade em função da temperatura reacional e das concentrações das espécies j envolvidas na reação, ou seja, $r = f(T, C_j)$. No entanto, expressando as concentrações de todas as espécies em função de uma única variável, X , simplificaremos as equações das leis de velocidade, obtendo $r = g(T, X)$.

Sem medo de errar

Vimos, na Seção 1 desta unidade, que o ácido sulfúrico é produzido pela lavagem de trióxido de enxofre com água, como representado pela equação:



Se representarmos SO_3 por B , H_2O por W e H_2SO_4 por C , tem-se: $B + W \rightarrow C$.

Considerando que o trióxido de enxofre é o reagente limitante e com base na estequiometria da reação, tem-se que, para cada mol de SO_3 consumido, um mol de ácido é formado. Assim, se todo o trióxido de enxofre alimentado for consumido, ou seja, $X = 100\%$, a vazão molar de ácido na saída do reator será igual à vazão molar de SO_3 na entrada do reator, ou seja, $F_{B0} = F_C$.

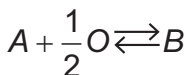
Se é desejada uma produção anual de 10.000 t de ácido sulfúrico, cuja massa molar é 98 kg/kmol, pode-se calcular o valor da vazão molar de C na saída do reator, que garantirá o cumprimento da meta anual estabelecida.

$$F_C = 10000 \frac{t}{ano} \times \frac{1}{350} \frac{ano}{dias} \times \frac{1}{24} \frac{dia}{h} \times \frac{1000}{1} \frac{kg}{t} \times \frac{1}{98} \frac{kmol}{kg} = 12,15 \text{ kmol/h}.$$

Portanto, para cumprimento da meta estabelecida pelo seu gestor, será necessário alimentar no reator que produz ácido sulfúrico 12,15 kmol/h de trióxido de enxofre. Isso implica que a unidade produtiva pela qual você é responsável terá de produzir esses 12,15 kmol/h de SO_3 .

A reação de produção de trióxido de enxofre a partir da oxidação catalítica de dióxido de enxofre é dada pela equação: $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SO}_{3(g)}$. Se ambos os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica, como você recomendou na primeira seção desta unidade, podemos expressar a conversão em termos de qualquer um dos reagentes. No entanto, como foi expresso na descrição da situação-problema, a conversão de dióxido de enxofre baseia-se nesse reagente para definir a conversão, e reescreve-se a equação química balanceada de modo que seu coeficiente estequiométrico seja 1. Além disso, a conversão do reagente é de 70%, ou seja, nem todo o dióxido de enxofre que entra no reator é consumido. No box *Assimile*, você viu que reações reversíveis têm uma máxima conversão possível, denominada X_e , a qual é menor que 100%. Portanto, provavelmente essa reação que você conduz é reversível. Assim, sendo reversível, além das questões cinéticas, precisam ser consideradas as limitações termodinâmicas da reação. No entanto, neste ponto do curso, basta conhecer o valor de X , que é 0,70.

Se representarmos o SO_2 por A e o O_2 por O , a equação química pode ser reescrita como:



Admitindo-se que a corrente que alimenta o reator é constituída apenas dos dois reagentes, **A** e **O**, pode-se elaborar a tabela estequiométrica para a reação (Tabela 2.4), utilizando como modelo a Tabela 2.3, já que é utilizado um reator contínuo.

Tabela 2.4 | Tabela estequiométrica para reação de oxidação catalítica de SO_2

Espécie	Início (mol/ tempo)	Reage (mol/tempo)	Final (mol/tempo)
$SO_2 = A$	F_{A0}	$-F_{A0} \cdot X$	$F_A = F_{A0}(1 - X)$
$O_2 = O$	F_{O0}	$-(1/2) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_O = F_{A0} \cdot \left(\frac{F_{O0}}{F_{A0}} - \frac{1}{2} \cdot X \right)$
$SO_3 = B$	F_{B0}	$(1) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_B = F_{A0} \cdot (0 + X)$
Total	F_{T0}	$\left(1 - 1 - \frac{1}{2} \right) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_T = F_{T0} + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot F_{A0} \cdot X$

Fonte: elaborada pela autora.

Com base na Tabela 2.4, sabe-se que $F_B = F_{A0} \cdot X$. Você já calculou o valor de F_B necessário para garantir a meta anual de produção de ácido sulfúrico e, conhecendo a conversão de **A** possível de ser alcançada no reator de oxidação catalítica, pode-se determinar F_{A0} :

$$F_{A0} = \frac{F_B}{X} = \frac{12,15}{0,70} = 17,36 \text{ kmol/h.}$$

Conhecendo F_{A0} e a razão de alimentação dos reagentes, pode-se determinar F_{O0} . Ou seja, se os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica, a vazão molar de alimentação de O_2 é metade da vazão molar de alimentação de SO_2 . Assim, F_{O0} é igual a 8,68 kmol/h. Determinando, assim, que 17,36 e 8,68

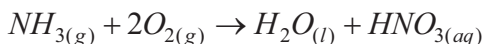
kmol/h de dióxido de enxofre e oxigênio, respectivamente, devem ser alimentados no reator de oxidação catalítica para garantir a produção da fábrica de 10.000 toneladas por ano de ácido sulfúrico.

Avançando na prática

Produção de ácido nítrico

Descrição da situação-problema

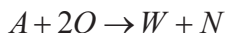
Uma empresa produtora de ácido nítrico a partir da oxidação de amônia recebe a amônia de um único fornecedor, que garante a qualidade (pureza) e a continuidade no fornecimento dessa matéria-prima a um bom preço quando comparado ao que é praticado no mercado. O contrato de compra e venda da amônia estabelece um fornecimento de 50.000 toneladas por ano, de modo que a capacidade de produção de ácido nítrico ficará limitada por essa quantidade de matéria-prima adquirida. Isso porque, como representado na equação a seguir, o outro reagente é o oxigênio, cuja disponibilidade não é problema para a empresa, que garante seu fornecimento sem restrições.



Optou-se por uma alimentação com excesso de oxigênio, cuja vazão molar de alimentação é 5 vezes a vazão molar alimentada de amônia. Sabe-se que é possível obter uma conversão de amônia de 90% no reator em que a reação de oxidação ocorre, o qual opera continuamente 340 dias por ano, parando 25 dias para manutenção. Nesse cenário, sua tarefa é prever a quantidade anual de ácido nítrico que a empresa produzirá. Isso porque essa informação é importante para o planejamento estratégico e para negociação com os possíveis compradores do ácido.

Resolução da situação-problema

A reação global que representa a produção de ácido nítrico a partir de amônia pode ser escrita da seguinte maneira:



Considerando os dados fornecidos no enunciado da situação-problema, tem-se que a amônia é o reagente limitante, enquanto

o oxigênio é o reagente em excesso. Com base na Tabela 2.3, que é modelo para sistemas contínuos, pode-se elaborar a tabela estequiométrica para a reação (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 | Tabela estequiométrica para reação de oxidação de amônia

Espécie	Início (mol/ tempo)	Reage (mol/tempo)	Final (mol/tempo)
A	F_{A0}	$-F_{A0} \cdot X$	$F_A = F_{A0}(1 - X)$
O	F_{O0}	$-2 \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_O = F_{A0} \cdot (5 - 2 \cdot X)$
W	F_{W0}	$1 \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_W = F_{A0} \cdot (0 + X)$
N	F_{N0}	$1 \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_N = F_{A0} \cdot (0 + X)$
Total	F_{T0}	$(1 + 1 - 1 - 2) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_T = F_{T0} - F_{A0} \cdot X$

Fonte: elaborada pela autora.

Se a quantidade de amônia recebida é 50.000 *t* por ano, pode-se calcular a vazão molar desse reagente que entra no reator, *F_{A0}*, considerando, para isso, a massa molar de amônia que é 17 kg/kmol.

$$F_{A0} = 50000 \frac{t}{ano} \times \frac{1}{340} \frac{ano}{dias} \times \frac{1}{24} \frac{dia}{h} \times \frac{1000}{1} \frac{kg}{t} \times \frac{1}{17} \frac{kmol}{kg} = 360,44 \text{ kmol} / h .$$

Pela Tabela 2.5, se são conhecidos os valores de *F_{A0}* e *X*, pode-se calcular *F_N*, que é a vazão molar de ácido nítrico na saída do reator:

$$F_N = F_{A0} \cdot X = 360,44 \times 0,90 = 324,40 \text{ kmol/h.}$$

A vazão molar de ácido nítrico pode ser convertida em unidades de vazão mássica, utilizando, para isso, seu valor de massa molecular, que é de 63 kg/kmol,

$$\dot{m}_N = 324,40 \frac{kmol}{h} \times 63 \frac{kg}{kmol} \times 0,001 \frac{t}{kg} \times 24 \frac{h}{dia} \times 340 \frac{dias}{ano} = 166.768 \text{ toneladas/ano.}$$

Portanto, se a empresa adquire 50.000 toneladas por ano de

amônia, ela poderá produzir anualmente aproximadamente 167 mil toneladas de ácido nítrico.

Faça valer a pena

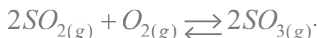
1. Considere a reação de troca iônica entre sódio e alumínio descrita a seguir:



Se a reação dada ocorre em um reator batelada, o qual contém inicialmente 90 mols de íon sódio, e são adicionados 50 mols de óxido de alumínio, qual é o reagente em excesso? Ao final da reação, ou seja, quando todo o reagente limitante tiver sido consumido, quanto de óxido de sódio será obtido?

- a) Sódio; 30 mols.
- b) Sódio; 45 mols.
- c) Óxido de alumínio; 150 mols.
- d) Óxido de alumínio; 45 mols.
- e) Sódio; 50 mols.

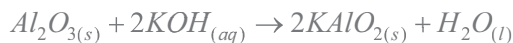
2. A reação entre dióxido de enxofre e oxigênio para formação de trióxido de enxofre é uma etapa importante no processo produtivo de ácido sulfúrico. Essa reação ocorre em fase gasosa em reatores contínuos e é representada por:



Considerando uma alimentação de 4 mols/s de SO_2 , 10 mols/s de O_2 e 80 mols/s de N_2 , quais são as vazões molares de todas as espécies na saída do reator para uma conversão de 70%?

- a) 0 mol/s de SO_2 ; 8 mols/s de O_2 ; 4 mols/s de SO_3 ; 80 mols/s de N_2 .
- b) 0 mol/s de SO_2 ; 0 mols/s de O_2 ; 14 mols/s de SO_3 ; 80 mols/s de N_2 .
- c) 1,2 mol/s de SO_2 ; 8,6 mols/s de O_2 ; 2,8 mols/s de SO_3 ; 80 mols/s de N_2 .
- d) 1,2 mol/s de SO_2 ; 8,6 mols/s de O_2 ; 1,2 mols/s de SO_3 ; 40 mols/s de N_2 .
- e) 1,2 mol/s de SO_2 ; 0,6 mols/s de O_2 ; 2,8 mols/s de SO_3 ; 80 mols/s de N_2 .

3. O óxido de alumínio possui caráter ácido e, ao entrar em contato com uma base, ocorre uma reação de neutralização, produzindo um sal e uma água. Considere a reação desse óxido com hidróxido de potássio, como representado a seguir, a qual está ocorrendo em um reator batelada.



Essa reação pode ser reescrita da seguinte forma: $A + 2B \rightarrow 2S + W$.

Considere que, inicialmente, em um reator de 2 litros estão presentes 5 mols de óxido de alumínio e 15 mols de hidróxido de potássio, além de haver no reator, inicialmente, 40 mols de água. Se depois de determinado tempo de reação (t_r) estão presentes no reator 7 mols de KOH , qual é a conversão da reação para esse tempo? Quantos mols de água estão presentes no reator em t_r ? Qual concentração de aluminato de potássio foi obtida?

- a) 80% de conversão; 44 mols; 4 mols/L.
- b) 100% de conversão; 45 mols; 5 mols/L.
- c) 53% de conversão; 44 mols; 4 mols/L.
- d) 53% de conversão; 40 mols; 10 mols/L.
- e) 80% de conversão; 50 mols; 5 mols/L.

Seção 2.3

Velocidade de reação em função da conversão

Diálogo aberto

Na empresa fabricante de ácido sulfúrico na qual você trabalha na unidade produtiva de trióxido de enxofre, está havendo um programa de melhoria. Você é responsável por sugerir uma mudança operacional em sua unidade que possibilite o aumento da eficiência dela e colabore com o programa da empresa como um todo. Afinal, quando sua unidade opera mais eficientemente, é possível aumentar a produção de ácido sulfúrico. Nesse sentido, seu gestor perguntou a você qual é a máxima conversão de dióxido de enxofre possível de ser obtida nas condições em que o reator tem operado. Ele também pediu a você para acrescentar à resposta uma análise crítica do valor obtido.

Você já conhece bem a reação e sabe que se trata de uma reação reversível e exotérmica, cuja variação de entalpia é $-98,8 \text{ kJ/mol}$, e

a lei de velocidade é dada por:
$$-r_{\text{SO}_2} = k_1 \cdot \left(P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} - \frac{P_{\text{SO}_3}}{K_e} \right).$$

O reator tem operado a 700 K e, nessa temperatura, a constante

de equilíbrio da reação é $3,00 \text{ atm}^{-0,5}$. A pressão na entrada do reator é de 12 atm , os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica e não há variação na vazão volumétrica.

Para colaborar com você na resolução da questão, nesta seção você aprenderá a expressar a lei de velocidade de uma reação química em função da conversão. E, com base nisso, você aprenderá também a quantificar a conversão de equilíbrio, no caso de reações reversíveis, que está relacionada à limitação termodinâmica, à qual estão sujeitos esses tipos de reações.

Não pode faltar

Na última seção, você aprendeu a expressar quantidades molares (N_j e F_j) em termos de conversão, a variável que quantifica o progresso da reação, dada pela letra **X**. Com base nisso, nesta seção,

you will learn to express concentrations and, finally, reaction velocities in terms of conversion.

As velocidades de reação que vimos até agora são funções de concentrações, como $-r_A = k \cdot C_A^n$. De maneira que, para expressar velocidades em termos de conversão, precisamos obter as concentrações em função de X .

Consideremos primeiro o caso de sistemas em operação batelada. Nesse caso, as concentrações são calculadas pela Equação 2.14.

$$C_j = \frac{N_j}{V} \quad (2.14)$$

Aplicando a Equação 2.14 para a espécie A no início da reação, tem-se que $C_{A0} = N_{A0} / V_0$.

Da tabela estequiométrica, se A é o reagente limitante, cujo coeficiente estequiométrico é a , tem-se a dependência de N_j com X , como mostra a Equação 2.16.

$$N_j = N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right) \quad (2.16)$$

Na Equação 2.16, se j é uma espécie reagente, ela será consumida, e v_j será negativo. No entanto, se j é um produto, v_j será maior que zero.

Substituindo a Equação 2.16 na 2.14, tem-se a concentração em função do volume e da conversão, como mostra a Equação 2.17.

$$C_j = \frac{N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{V} \quad (2.17)$$

Se a reação ocorre em fase líquida, na maioria dos casos, o volume reacional é constante, ou seja, $V = V_0$. Isso porque essas reações ocorrem em solução, e o solvente mantém o volume reacional do sistema constante. E como $C_{A0} = N_{A0} / V_0$, obtém-se a Equação 2.18.

$$C_j = \frac{N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{V_0} = C_{A0} \cdot \left(\frac{N_{j0} / V_0}{N_{A0} / V_0} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right) = C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)$$

(2.18)



Reflita

Considere o caso de reações de polimerização ocorrendo em fase líquida. Lembre-se que reações de polimerização são aquelas em que uma molécula inicial, o monômero, agrupa-se sucessivamente com outras, produzindo o polímero. Nesse caso, será que o volume reacional seria constante?

Portanto, a Equação 2.18 é válida para o caso de reações em batelada em fase líquida, mas também é válida para operações em fase gasosa em que não há variação no volume reacional, como ilustra a Figura 2.3.

Figura 2.3 | Reator batelada a volume constante



Fonte: Levenspiel (2015, p. 70).



Assimile

As reações em batelada em fase gasosa ocorrem a volume constante quando se utiliza um tanque fechado (selado), com medidores de pressão, como ilustrado na Figura 2.3. Pode haver, portanto, variação na pressão reacional para manter o volume constante.

Disso conclui-se que, para reações em batelada em fase gasosa, pode haver variação no volume reacional caso o tanque não seja selado, sendo fechado por um pistão, por exemplo. Assim, a medida de gás expande ou comprime, a tampa do tanque se movimenta, mantendo a pressão constante enquanto o volume varia.

Cabe destacar que, quando falamos de volume constante, referimo-nos ao volume da mistura reacional e não ao volume do reator. E a variação de volume é a causada pelo avanço da reação.



Pesquise mais

A bomba calorimétrica é um equipamento utilizado para medir o calor de combustão das substâncias. Trata-se de um equipamento de bancada muito utilizado, o qual é composto por um combustor, que nada mais é que um reator operando com volume reacional constante. Para compreender um pouco mais sobre esse equipamento e visualizar como uma reação em fase gasosa pode ocorrer a volume constante, sugerimos que você assista ao vídeo disponível em: <<http://www.emsintese.com.br/2009/funcionamento-de-uma-bomba-calorimetrica/>>. Acesso em: 16 jun. 2017.

No entanto, se a reação ocorre em fase gasosa, e o tanque reacional não é selado, devem-se considerar os casos em que há variação no volume da mistura reacional. Considerando que a mistura se comporta como gás ideal, pode-se utilizar a lei dos gases ideais. Essa lei pode ser aplicada para uma espécie j (Equação 2.19), mas também é válida para toda a mistura (Equação 2.20).

$$P_j \cdot V = N_j \cdot R \cdot T \quad (2.19)$$

$$P \cdot V = N_T \cdot R \cdot T \quad (2.20)$$

Sendo P_j a pressão parcial da espécie j e P a pressão total do sistema. Se estamos nos referindo ao tempo inicial de reação, a Equação 2.20 é dada em termos de pressão, volume e temperatura iniciais, como mostra a Equação 2.21.

$$P_0 \cdot V_0 = N_{T0} \cdot R \cdot T_0 \quad (2.21)$$

A Equação 2.20 pode ser dividida pela Equação 2.21, obtendo-se a Equação 2.22 que expressa como o volume reacional varia em função da temperatura, da pressão e da variação no número de mols.

$$\frac{P \cdot V}{P_0 \cdot V_0} = \frac{N_T \cdot R \cdot T}{N_{T0} \cdot R \cdot T_0} \rightarrow V = V_0 \cdot \frac{N_T}{N_{T0}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \quad (2.22)$$

Se você voltar à tabela estequiométrica de característica de sistemas reacionais operando em modo batelada (Tabela 2.1), você encontrará a expressão que mostra como o número total de mols (N_T) varia com a conversão, a qual está aqui expressa pela Equação 2.23.

$$N_T = N_{T0} + \delta \cdot N_{A0} \cdot X \quad (2.23)$$

Dividindo a Equação 2.23 por N_{T0} , obtém-se a Equação 2.24, na qual y_{A0} é a fração molar de A no início da reação.

$$\frac{N_T}{N_{T0}} = 1 + \frac{\delta \cdot N_{A0} \cdot X}{N_{T0}} = 1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X \quad (2.24)$$

Substituindo a Equação 2.24 na Equação 2.22, tem-se uma expressão que descreve a variação no volume reacional para reações em fase gasosa em reatores batelada em função de conversão, pressão e temperatura, como mostra a Equação 2.25.

$$V = V_0 \cdot (1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \quad (2.25)$$

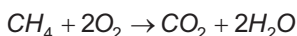
Se a reação é conduzida em operação isotérmica ($T = T_0$) e sem variação na pressão (isobárico, $P = P_0$), a Equação 2.25 pode ser simplificada. Assim, a variação no volume reacional será devida apenas à variação no número de mols, ou seja, quando a soma dos coeficientes estequiométricos dos produtos é diferente da soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes, tem-se $\delta \neq 0$.

Portanto, do exposto, conclui-se que operações em fase gasosa isotérmicas, sem variação na pressão e com $\delta = 0$, ocorrem, assim como as reações em fase líquida, sem variação no volume reacional.



Exemplificando

Considere a reação de combustão de metano ocorrendo em fase gasosa em um reator batelada:



Se a reação ocorre com pressão constante, e a temperatura também for mantida constante, ou seja, o calor liberado pela reação é totalmente retirado do sistema por um trocador de calor, não haverá variação no volume reacional. Isso porque, dada a estequiometria da reação, $\delta = 1 + 2 - 1 - 2 = 0$ e a Equação 2.25 pode ser simplificada para $V = V_0$.

Substituindo a Equação 2.25 na Equação 2.17, tem-se a Equação 2.26, que expressa C_j como uma função de X , P , T e das condições iniciais de reação para o caso de reações em batelada ocorrendo em fase gasosa.

$$C_j = \frac{N_{A0} \cdot \left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{V_0 \cdot (1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}} = C_{A0} \cdot \frac{\left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (2.26)$$

Além disso, no caso de reações em fase gasosa, conhecendo a composição molar da mistura reacional, a temperatura e a pressão do sistema, pode-se calcular a concentração de qualquer espécie a partir da lei dos gases ideais, rearranjando a Equação 2.19, como mostra a Equação 2.27.

$$P_j = \frac{N_j}{V} \cdot R \cdot T \rightarrow C_j = \frac{P_j}{R \cdot T} = \frac{y_j \cdot P}{R \cdot T} \quad (2.27)$$

Vimos na Unidade 1 que, para o caso de reações em fase gasosa, as leis de velocidade são comumente dadas em termos de pressões parciais em vez de concentrações. Assim, precisa-se de $P_j = f(X)$ para obter a lei de velocidade em função de conversão. Multiplicando ambos os lados da Equação 2.26 por $R \cdot T$ e considerando a relação dada pela Equação 2.27, obtém-se a Equação 2.28, a qual expressa a dependência de P_j com a conversão.

$$C_j \cdot R \cdot T = C_{A0} \cdot \frac{\left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$P_j = C_{A0} \cdot R \cdot T_0 \cdot \frac{\left(\frac{P_{j0}}{P_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} = P_{A0} \cdot \frac{\left(\frac{P_{j0}}{P_{A0}} + \frac{v_j}{a} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.28)$$

O mesmo raciocínio acima pode ser aplicado para o caso de sistemas reacionais contínuos. Nesse caso, tem-se F_j em vez de N_j e, em vez de volume, tem-se vazão volumétrica. Além disso, não nos referimos ao início e ao final da reação, e sim à entrada e à saída do reator, respectivamente. De maneira que $\mathbf{V}_0$ é a vazão volumétrica na entrada do reator, $\mathbf{V}$ é a vazão volumétrica na saída do reator, $\mathbf{F}_{A0}$ é a vazão molar de **A** na entrada do reator e $\mathbf{C}_{A0}$ é a concentração dessa espécie na corrente que contém a mistura reacional que entra no reator. Dito isso, o equacionamento desenvolvido pode ser aplicado para sistemas reacionais em operação contínua, e obteremos as Equações 2.29 e 2.30. Essas equações, juntamente com as obtidas anteriormente, estão apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 | Obtenção da concentração em função da conversão

		Operação em batelada		Operação contínua	
Definição de concentração molar		$C_j = \frac{N_j}{V}$	(Equação 2.14)	$C_j = \frac{F_j}{v}$	(Equação 2.15)
Quantidade molar		$N_j = N_{A0} \left(\frac{N_{j0}}{N_{A0}} + \frac{v_{jL}}{a} \cdot X \right)$	(Equação 2.16)	$F_j = F_{A0} \left(\frac{F_{j0}}{F_{A0}} + \frac{v_{jL}}{a} \cdot X \right)$	(Equação 2.29)
Fase líquida		$C_j = C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{j0}}{C_{A0}} + \frac{v_{jL}}{a} \cdot X \right)$			(Equação 2.18)
Fase gasosa	Concentração em termos de pressão parcial	$C_j = \frac{P_j}{R \cdot T} = \frac{y_j \cdot P}{R \cdot T}$			(Equação 2.27)
	Volume ou vazão volumétrica	$v = v_0 \cdot (1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$	(Equação 2.25)	$v = v_0 \cdot (1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}$	(Equação 2.30)
	Concentração em função de conversão		$C_j = C_{A0} \cdot \left(\frac{\frac{C_{j0}}{C_{A0}} + \frac{v_{jL}}{a} \cdot X}{(1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X)} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T}$		(Equação 2.26)
	Pressão parcial em função de conversão		$P_j = P_{A0} \cdot \left(\frac{\frac{P_{j0}}{P_{A0}} + \frac{v_{jL}}{a} \cdot X}{(1 + \delta \cdot y_{A0} \cdot X)} \right) \cdot \frac{P}{P_0}$		(Equação 2.28)

Fonte: elaborada pela autora.

Consideremos a reação genérica elementar $A + \frac{b}{a} \cdot B \rightarrow \frac{c}{a} \cdot C + \frac{d}{a} \cdot D$, cujo reagente limitante é **A**, a qual ocorre em um sistema contínuo sem variação na vazão volumétrica. Sendo uma reação do tipo elementar, sua lei de velocidade é dada pela lei de potências com expoentes iguais aos respectivos coeficientes estequiométricos (Equação 2.31).

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B^{b/a} \tag{2.31}$$

A Equação 2.31 é a lei de velocidades em função da temperatura e das concentrações das espécies reagentes.

Aplicando a Equação 2.18 (que é válida tanto para sistemas contínuos quanto para descontínuos, caso seja fase líquida ou fase gasosa sem variação no número de mols a **T** e **P** constantes) às espécies **A** e **B**, obtém-se **C_A** e **C_B** em função de **X** (Equações

2.32 e 2.33, respectivamente).

$$C_A = C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{A0}}{C_{A0}} + \frac{v_A}{a} \cdot X \right) = C_{A0} \cdot \left(1 - \frac{1}{1} \cdot X \right) = C_{A0} \cdot (1 - X)$$

(2.32)

$$C_B = C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} + \frac{v_B}{a} \cdot X \right) = C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b/a}{1} \cdot X \right) = C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} \cdot X \right)$$

(2.33)

Substituindo as Equações 2.32 e 2.33 na Equação 2.31, tem-se a lei de velocidade em função de conversão (Equação 2.34).

$$-r_A = k \cdot C_A \cdot C_B^{b/a} = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X) \cdot \left[C_{A0} \cdot \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - \frac{b}{a} \cdot X \right) \right]^{b/a}$$

(2.34)

A lei de velocidade expressa pela Equação 2.34 é um exemplo de como obter a $r = f(T, X)$. De maneira que o procedimento descrito acima pode ser aplicado a diferentes casos: operação contínua ou descontínua, fase gasosa ou fase líquida, considerando-se os respectivos equacionamentos.

Portanto, obtêm-se, assim, leis de velocidades em função da temperatura e da conversão. Isso porque aprendemos a usar as tabelas estequiométricas para expressar $C_j = f(X)$. Além disso, recorde que a dependência da lei de velocidades com a temperatura é dada por k , que é a velocidade específica de reação, e varia exponencialmente com T , de acordo com a Equação de Arrhenius.

As leis de velocidade que aprendemos a obter nesta seção permitem mensurar a variação na velocidade de reação devido ao progresso da reação, quantificada pela conversão do reagente limitante. Essas leis de velocidade são a base para o projeto de reatores, daí a importância de fixar bem os conhecimentos aqui aprendidos.

Consideremos agora o caso de reações reversíveis, sendo a reação genérica elementar dada por: $\frac{a}{b} \cdot A + B \rightleftharpoons \frac{c}{b} \cdot C + \frac{d}{b} \cdot D$, a qual ocorre em fase gasosa e cujo reagente limitante é **B**.

Se a velocidade específica da reação direta é k_1 e da reação inversa é k_{-1} , a constante de equilíbrio da reação, K_e , pode ser expressa pela razão entre k_1 e k_{-1} , como visto na Seção 1.3. Assim, tem-se a seguinte lei de velocidade para a reação (Equação 2.35), expressa em termos de velocidade de consumo do reagente limitante (**B**).

$$-r_B = k_1 \cdot P_A^{a/b} \cdot P_B^1 - k_{-1} \cdot P_C^{c/b} \cdot P_D^{d/b} = k_1 \cdot \left(P_A^{a/b} \cdot P_B - \frac{P_C^{c/b} \cdot P_D^{d/b}}{K_e} \right) \quad (2.35)$$

Igualando a Equação 2.35 a zero, obtém-se a relação de equilíbrio termodinâmico (Equação 2.36) em função das pressões parciais, na condição de equilíbrio, das espécies reacionais.

$$K_e = \frac{(P_C)_e^{c/b} \cdot (P_D)_e^{d/b}}{(P_A)_e^{a/b} \cdot (P_B)_e} \quad (2.36)$$

A partir da Tabela 2.6, utilizando a Equação 2.28 e adaptando-a para o caso de **B** ser o limitante, podem-se obter as pressões parciais de todas as espécies envolvidas na reação em função da conversão, como mostram as Equações 2.37 a 2.40, nas quais $\delta = \frac{d}{b} + \frac{c}{b} - 1 - \frac{a}{b}$.

$$P_A = P_{B0} \cdot \frac{\left(\frac{P_{A0}}{P_{B0}} - \frac{a}{b} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{B0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.37)$$

$$P_B = P_{B0} \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \delta \cdot y_{B0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.38)$$

$$P_C = P_{B0} \cdot \frac{\left(\frac{P_{C0}}{P_{B0}} + \frac{c}{b} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{B0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.39)$$

$$P_D = P_{B0} \cdot \frac{\left(\frac{P_{D0}}{P_{B0}} + \frac{d}{b} \cdot X \right)}{(1 + \delta \cdot y_{B0} \cdot X)} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.40)$$

Substituindo as Equações 2.37 a 2.40 na Equação 2.35, obtém-se a lei de velocidade em termos de conversão.

Sabe-se que, no equilíbrio, a velocidade de reação é igual a zero, e a conversão para essa condição é a conversão de equilíbrio X_e . Substituindo as Equações 2.37 a 2.40 na relação de equilíbrio termodinâmico (Equação 2.36), obtém-se a Equação 2.41.

$$K_e = \left(\frac{P_{B0} \cdot P / P_0}{1 + \delta \cdot y_{B0} \cdot X_e} \right)^\delta \cdot \frac{\left(\frac{P_{C0}}{P_{B0}} + \frac{c}{b} \cdot X_e \right)^{c/b} \cdot \left(\frac{P_{D0}}{P_{B0}} + \frac{d}{b} \cdot X_e \right)^{d/b}}{\left(\frac{P_{A0}}{P_{B0}} - \frac{a}{b} \cdot X_e \right)^{a/b} \cdot (1 - X_e)} \quad (2.41)$$

A partir da Equação 2.41, pode-se calcular a conversão de equilíbrio que, para dada alimentação dos reagentes e estequiometria de reação, é função da K_e e da pressão do sistema. Sendo K_e uma função da temperatura, como vimos na Seção 1.3, pode-se dizer que a conversão de equilíbrio é função da temperatura reacional.

Portanto, no caso de reações irreversíveis, a máxima conversão possível é 1,00 e independe da temperatura reacional. Já no caso de reações reversíveis, a máxima conversão possível vai variar com a temperatura.

No caso de reações exotérmicas, como K_e diminui com o aumento de T , X_e também será menor para temperaturas mais altas, de maneira que o aumento da temperatura favorece a cinética da reação, mas aumenta sua limitação termodinâmica. Já no caso de

reações endotérmicas, K_e aumenta com o aumento de T , fazendo com que X_e seja maior a temperaturas mais elevadas. Assim, nesse caso, o aumento da temperatura favorece tanto a cinética quanto a termodinâmica da reação. Disso, conclui-se que reações exotérmicas são preferencialmente conduzidas em temperaturas intermediárias, enquanto reações endotérmicas são conduzidas na maior temperatura possível, considerando as características do sistema reacional.

Sem medo de errar

A reação de oxidação catalítica de dióxido de enxofre para produção de trióxido de enxofre pode ser representada por $A + \frac{1}{2}O \rightleftharpoons B$.

Na qual, **A** representa o SO_2 , **O** representa o oxigênio molecular e **B** representa o SO_3 .

Para resolver a situação apresentada pelo seu gestor, primeiramente vamos recorrer à tabela estequiométrica da reação, a qual foi elaborada na seção anterior (Tabela 2.7), com conversão definida em termos do reagente **A**. Isso porque, como os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica, tanto faz a conversão ser definida em termos de **A** ou de **O**.

Tabela 2.7 | Tabela estequiométrica para reação de oxidação catalítica de SO_2

Espécie	Início (mol/tempo)	Reage (mol/tempo)	Final (mol/tempo)
$SO_2 = A$	F_{A0}	$-F_{A0} \cdot X$	$F_A = F_{A0}(1 - X)$
$O_2 = O$	F_{O0}	$-(1/2) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_O = F_{A0} \cdot \left(\frac{F_{O0}}{F_{A0}} - \frac{1}{2} \cdot X \right)$
$SO_3 = B$	F_{B0}	$(1) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_B = F_{A0} \cdot (0 + X)$
Total	F_{T0}	$\left(1 - 1 - \frac{1}{2} \right) \cdot F_{A0} \cdot X$	$F_T = F_{T0} + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot F_{A0} \cdot X$

Fonte: elaborada pela autora.

Considerando as vazões molares apresentadas na Tabela 2.4 e sabendo que, mesmo a reação ocorrendo em fase gasosa, não há variação na vazão volumétrica, ou seja, $v = v_0$, podem-se escrever as pressões de todas as espécies reacionais em função de conversão (Equações 2.42 a 2.44). Para isso, utilizam-se as Equações 2.18 e 2.27 como referência, sendo $F_{O_0} / F_{A_0} = 0,5$.

$$P_A = \frac{F_A \cdot R \cdot T}{v} = \frac{F_{A_0} \cdot (1 - X) \cdot R \cdot T}{v_0} = C_{A_0} \cdot R \cdot T \cdot (1 - X) = P_{A_0} \cdot (1 - X) \quad (2.42)$$

$$P_O = \frac{F_O \cdot R \cdot T}{v} = \frac{F_{A_0} \cdot (0,5 - 0,5 \cdot X) \cdot R \cdot T}{v_0} = \frac{C_{A_0} \cdot R \cdot T \cdot (1 - X)}{2} = \frac{P_{A_0}}{2} \cdot (1 - X) \quad (2.43)$$

$$P_B = \frac{F_B \cdot R \cdot T}{v} = \frac{F_{A_0} \cdot X \cdot R \cdot T}{v_0} = C_{A_0} \cdot R \cdot T \cdot X = P_{A_0} \cdot X \quad (2.44)$$

Se a alimentação é em proporção estequiométrica, $y_{A_0} = 1/(1 + 0,5) = 2/3$ e $y_{O_0} = 0,5/(1 + 0,5) = 1/3$. Sendo P_0 igual a 12 atm, $P_{A_0} = (2/3) \times 12 = 8$ atm.

Tratando-se de uma reação elementar, a lei de velocidades é dada pela Equação 2.45.

$$-r_A = k_1 \cdot \left(P_A \cdot P_O^{0,5} - \frac{P_B}{K_e} \right) \quad (2.45)$$

De maneira que, no equilíbrio, a velocidade da reação é nula ($-r_A = 0$), e a relação de equilíbrio termodinâmico em termos de conversão é dada pela Equação 2.46.

$$K_e = \frac{(P_B)_e}{(P_A)_e \cdot (P_O)_e^{0,5}} = \frac{P_{A_0} \cdot X_e}{P_{A_0} \cdot (1 - X_e) \cdot [(P_{A_0} / 2) \cdot (1 - X_e)]^{0,5}} = \frac{X_e}{2 \cdot (1 - X_e)^{1,5}} \quad (2.46)$$

Se na temperatura de reação (700 K) a constante de equilíbrio é $3,00 \text{ atm}^{-0,5}$, obtém-se, resolvendo a Equação 2.46, $X_e = 0,75$.

Portanto, na condição de operação do reator, a máxima conversão possível seria de 75% dos reagentes, sendo que o catalisador é capaz de garantir uma porcentagem dessa máxima conversão possível.

Analisando criticamente esse valor de máxima conversão possível obtido, não é uma máxima conversão baixa. No entanto, alterando a temperatura do reator, é possível diminuir a limitação termodinâmica e obter uma conversão máxima maior. Como se trata de uma reação exotérmica, a diminuição na temperatura aumentará o valor da constante de equilíbrio e, conseqüentemente, a conversão de equilíbrio. Portanto, sua recomendação é que a temperatura do reator seja reduzida um pouco, para aumentar a máxima conversão possível nele.

Dados o valor de K_e a uma temperatura e a variação de entalpia da reação, pode-se obter a expressão que fornece a dependência de K_e com T , como vimos na Seção 1.3, e que, nesse caso, é dada pela Equação 2.47.

$$K_e(\text{atm}^{-0,5}) = 1,27 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{98800}{8,314 \cdot T}\right) \quad (2.47)$$

Assim, a 600 K, $K_e = 50,7 \text{ atm}^{-0,5}$. Substituindo esse valor de constante de equilíbrio na Equação 2.46, obtém-se $X_e = 0,955$. Portanto, diminuindo a temperatura do reator em 100 K, aumenta-se a máxima conversão possível de 75 para 95,5%.

Produção de ácido nítrico

Descrição da situação-problema

Considere uma empresa produtora de ácido nítrico a partir da oxidação de amônia, como mostra a equação $NH_3 + 2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HNO_3$. A reação é conduzida em um reator contínuo, a 1150 K, e seu gestor tem achado baixa a conversão de amônia obtida, que está em torno de 50%. Trata-se de um processo catalítico, e o fornecedor do catalisador garante uma conversão de 95% da conversão de equilíbrio ($X = 0,95 \cdot X_e$). Portanto, seu gestor quer que você determine a conversão de equilíbrio da reação para avaliar o que está ocorrendo. A questão é: o que está ocorrendo é uma limitação termodinâmica ou o catalisador não tem sido suficientemente ativo? Caso seja uma limitação termodinâmica, ou seja, X_e baixo, qual alteração no processo você proporia para melhorar a eficiência? Sobre o processo, você sabe, pela temperatura em que a reação ocorre, que todas as espécies reacionais estão em fase gasosa. Além disso, a pressão operacional oscila, de modo a manter a vazão volumétrica constante. A reação é elementar, e os reagentes são alimentados em proporção estequiométrica, e na entrada do reator a pressão parcial de amônia (P_{A0}) é igual a 0,5 atm. A reação é exotérmica, com variação de entalpia igual a -77 kcal/mol. Sabe-se que a 1150 K, a constante de equilíbrio da reação é $2,27 \text{ atm}^{-1}$.

Resolução da situação-problema

Simplificando a equação química, podemos reescrevê-la como: $A + 2O \rightleftharpoons W + N$. Definindo a conversão em termos da amônia, o reagente A , pode-se construir a tabela estequiométrica e obter as vazões molares de todas as espécies em termos de conversão, como indica a Equação 2.29. Dividindo as vazões molares pelas vazões volumétricas e multiplicando por R e T , obtêm-se as pressões parciais de todas as espécies em termos de conversão. Como os reagentes foram alimentados em proporção estequiométrica, $P_{O_0} = 2 \cdot P_{A0} = 1 \text{ atm}$, assim, $P_A = P_{A0} \cdot (1 - X)$, $P_O = 2 \cdot P_{A0} \cdot (1 - X)$ e $P_W = P_{A0} \cdot X$.

Tratando-se de uma reação elementar, a relação de equilíbrio termodinâmico em termos de conversão é dada pela Equação 2.48.

$$K_e = \frac{(P_W)_e \cdot (P_N)_e}{(P_A)_e \cdot (P_O)_e} = \frac{(P_{A0} \cdot X_e)^2}{P_{A0} \cdot (1 - X_e) \cdot [2 \cdot P_{A0} \cdot (1 - X_e)]^2} = \frac{X_e^2}{4 \cdot P_{A0} \cdot (1 - X_e)^3} \quad (2.48)$$

Se, na temperatura de reação (1150 K), a constante de equilíbrio é $2,27 \text{ atm}^{-1}$, obtém-se, resolvendo a Equação 2.48, $X_e = 0,580$.

Portanto, na condição de operação do reator, a máxima conversão possível seria de 58,0% dos reagentes. Se o catalisador utilizado permite obter 95% da conversão de equilíbrio, $X = 0,95 \cdot X_e = 0,95 \cdot 0,58 = 0,551$, ou seja, devia ser obtida uma conversão de 55,1% no processo. Trata-se de uma conversão baixa, que diminui a eficiência do processo, gerando altos custos de separação na saída do reator. Portanto, os 50% de conversão que têm sido obtidos não são devido à inatividade do catalisador, e sim à limitação termodinâmica da reação.

Com os conhecimentos que você obteve, você sabe que, alterando a temperatura do reator, é possível diminuir a limitação termodinâmica e obter uma maior conversão, aproveitando melhor o catalisador. Como se trata de uma reação exotérmica, a diminuição na temperatura aumentará o valor da constante de equilíbrio e, conseqüentemente, a conversão de equilíbrio. Portanto, sua recomendação é que a temperatura do reator seja reduzida um pouco para aumentar a máxima conversão possível no mesmo.

Dados o valor de K_e a uma temperatura e a variação de entalpia da reação, pode-se obter a expressão que fornece a dependência de K_e com T , como vimos na Seção 1.3, e que, nesse caso, é dada pela Equação 2.49.

$$K_e(\text{atm}^{-1}) = 5,266 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(\frac{77000}{1,987 \cdot T}\right) \quad (2.49)$$

Assim, a 1000 K, $K_e = 355,8 \text{ atm}^{-1}$. Substituindo esse valor de constante de equilíbrio na Equação 2.48, obtém-se $X_e = 0,896$. Portanto, diminuindo 150 K da temperatura do reator, a máxima conversão possível

passa de 58 para 89,6%. De maneira que, com a utilização do catalisador, será convertida 85% da amônia alimentada ao reator, aumentando significativamente a eficiência do processo produtivo.

Faça valer a pena

1. Considere a reação de desidratação de etanol ocorrendo em um reator contínuo a elevadas temperaturas, de maneira que as espécies reagentes estão em fase gasosa. A reação é considerada irreversível, e sua lei de velocidade é do tipo elementar. E a pressão é mantida constante.



Qual das alternativas a seguir expressa corretamente a lei de velocidade da reação em função de conversão?

Considere que o etanol está representado pela letra A .

a) $-r_A = k \cdot \frac{C_{A0} \cdot (1 - X)}{1 + X}$.

b) $-r_A = k \cdot P_{A0}$.

c) $-r_A = k \cdot \left[\frac{P_{A0} \cdot (1 - X)}{1 + X} - \frac{P_{A0}^2 \cdot X^2}{K_e \cdot (1 + X)^2} \right]$.

d) $-r_A = k \cdot \frac{P_{A0}^2 \cdot (1 - X)^2}{(1 + X)^2}$.

e) $-r_A = k \cdot \frac{P_{A0} \cdot (1 - X)}{1 + X}$.

2. Dada a reação elementar $2A \rightleftharpoons R + S$ que ocorre em fase líquida em um reator batelada, pode-se determinar sua conversão de equilíbrio, a qual é função da constante de equilíbrio e, consequentemente, da temperatura reacional.

Qual das seguintes equações expressa a conversão de equilíbrio da reação?

a) $X_e = \frac{\sqrt{K_e}}{1 + \sqrt{K_e}}$.

b) $X_e = \frac{K_e}{1 - K_e}$.

c) $X_e = \frac{2 \cdot \sqrt{K_e}}{1 + 2 \cdot \sqrt{K_e}}$.

$$d) X_e = \frac{K_e}{1 + K_e}.$$

$$e) X_e = \frac{K_e^2}{(1 + K_e)^2}.$$

3. A conversão de equilíbrio representa a limitação termodinâmica à qual estão sujeitas as reações reversíveis. Como a conversão de equilíbrio é uma função da temperatura, é importante considerar a influência dessa variável tanto na cinética quanto na termodinâmica da reação.

Considerando as reações reversíveis, assinale verdadeiro ou falso para as afirmações a seguir.

I – () No caso de reações exotérmicas, o aumento da temperatura acelera a reação, no entanto, aumenta sua limitação termodinâmica.

II – () O aumento da temperatura acelera todas as reações químicas.

III – () Se a reação é endotérmica, o ideal é conduzi-la na menor temperatura reacional possível.

IV – () Dada uma reação cuja variação de entalpia é positiva, a diminuição na temperatura reacional aumenta a máxima conversão possível.

Qual das alternativas apresenta a resposta correta?

a) I – V, II – V, III – F, IV – F.

b) I – V, II – F, III – V, IV – F.

c) I – V, II – F, III – F, IV – V.

d) I – F, II – V, III – V, IV – F.

e) I – F, II – V, III – F, IV – V.

Referências

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução técnica de Ricardo B. de Alencastro. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 922 p.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Tradução de Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr., Frederico W. Tavares. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. 853 p.

HILL, Charles G. **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. New York: John Wiley & Sons, 1977. 594 p.

HOLZLE, Luís Roberto Brudna. **Funcionamento de uma bomba calorimétrica**. Disponível em: <<http://www.emsintese.com.br/2009/funcionamento-de-uma-bomba-calorimetrica/>>. Acesso em: 16 jun. 2017.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. Tradução de Verônica M. A. Calado; revisão técnica de Frederico W. Tavares. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2015. 563 p.

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores**: aplicação na engenharia química. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. 680 p.

Reatores químicos: balanço molar e dimensionamento

Convite ao estudo

Prezado aluno, avançamos agora para a segunda metade de nosso curso. Você já está conhecendo muitos aspectos importantes sobre a cinética das reações químicas e, nesta unidade, faremos uma introdução ao cálculo de reatores para que você possa compreender onde e como serão utilizados esses seus conhecimentos de cinética. Além disso, na Unidade 4, a próxima, veremos uma parte do estudo cinético que exige o conhecimento prévio de cálculo de reatores que veremos aqui. Portanto, “aperte os cintos” e vamos nessa.

Na Unidade 1, você aprendeu alguns conceitos sobre reatores químicos: para que servem e a classificação deles em contínuos e descontínuos. Nesta Unidade 3, retomaremos esses conceitos e os aprofundaremos. Ao final desta unidade, você saberá onde inserir seus conhecimentos de cinética no cálculo de reatores e estará preparado para encerrar o estudo cinético das reações químicas na Unidade 4.

Você conhecerá, nesta unidade, os principais tipos de reatores e os analisará, destacando, assim, suas características mais importantes, a partir das quais obteremos as equações de projeto desses reatores.

Para aplicar os conhecimentos aqui adquiridos, imagine que você trabalha em uma indústria farmoquímica, a qual produz acetaldeído a partir da oxigenação de eteno. O acetaldeído é um intermediário utilizado na síntese de determinado medicamento, com ação anestésica. Você, como engenheiro químico, foi alocado em um projeto de pesquisa e inovação que está estudando a viabilidade da produção de acetaldeído a partir da

combustão parcial de etanol, com uso de catalisadores sólidos. Os testes em pequena escala já foram realizados e apontaram para uma viabilidade econômica de produção do intermediário fármaco a partir dessa rota. Portanto, como você sugere que seja feito esse aumento de escala, visando à instalação de uma nova unidade produtiva? Viabilizado o aumento de escala, como aumentar a produção? O rendimento previsto não sendo obtido, o que você apontaria como causas?

Assim, para ajudá-lo a responder essas questões, nesta unidade, veremos, inicialmente, uma contextualização do uso de reatores químicos, retomando o conceito, a importância e os usos desses equipamentos. Em seguida, classificaremos os reatores em tipos, considerando suas condições de escoamento, destacando os reatores ideais mais comuns e, por fim, obteremos as equações de projeto desses reatores. Vamos nessa?

Seção 3.1

Reatores químicos - contextualização

Diálogo aberto

Pelo que vimos até aqui sobre reatores químicos, você já tem observado a importância desses equipamentos na indústria química. Dada a diversidade de produtos e processos químicos, imagine quantos tipos de reatores existem. No entanto, será que poderemos classificar os diversos reatores industriais com base em alguns poucos modelos de reatores ideais? E quanto a seus tamanhos ou escalas de produção, será que podemos classificá-los? Isso é o que veremos nesta seção, pois classificar os reatores químicos em alguns poucos tipos facilitará o estudo e o projeto deles.

Temos que muitos processos produtivos de produtos químicos já são conhecidos. No entanto, ainda há muito a ser desenvolvido, no sentido de identificar novas rotas de produção que sejam mais atrativas, aumentando a rentabilidade, a segurança ou diminuindo a poluição gerada. Nesse sentido, na indústria farmoquímica que você está trabalhando, seu objetivo é estudar a viabilidade e, se for o caso, futuramente projetar uma unidade produtiva de acetaldeído a partir de uma nova rota: combustão parcial de etanol.



Foram feitos testes em escala de bancada, em um reator tanque operando descontinuamente, no qual pode-se mensurar a cinética da reação e determinar sua lei de velocidade. A partir desses testes preliminares, foi possível quantificar a conversão e a seletividade da reação, observando um alto rendimento a acetaldeído com pequena quantidade de subprodutos formados, como gás carbônico. Seu gestor, entusiasmado com os bons resultados obtidos, quer avançar nesse estudo, pensando em futuramente instalar uma unidade produtiva com base nessa rota de produção. Com esse pensamento, ele incumbiu você, com sua equipe, de aprofundar o estudo da reação, obtendo mais informações para o projeto do reator em escala industrial. Qual rota de pesquisa você sugere para obter essas informações? Qual próximo passo você recomendaria? Além disso, ele perguntou a você quais informações vocês conseguiriam obter

ao implementar sua proposta. Isso porque ele terá de investir nessa pesquisa não só recursos de instalações físicas, como também recursos humanos.

Para auxiliá-lo a cumprir sua tarefa, nesta seção, você aprenderá sobre reatores químicos, usos e importância e a classificação deles quanto à escala de produção. Você também aprenderá como relacionar os conhecimentos já vistos de cinética e estequiometria ao cálculo de reatores.

Não pode faltar

Vimos, na Seção 1 da primeira unidade, que reator químico é o equipamento industrial no qual ocorrem as reações químicas? Assim, nesse tipo de equipamento, determinadas espécies moleculares são transformadas em outras espécies moleculares. Portanto, os reatores químicos têm como principal objetivo converter, em condições controladas, reagentes em produtos. Além das reações químicas, também ocorrem nos reatores, processos de transferência de massa, calor e momento. Se fizermos uma analogia das indústrias químicas com o corpo humano, os reatores químicos dessas indústrias seriam equivalentes ao nosso coração. Nos reatores, acontecem as transformações químicas que alimentam todo o restante da indústria e, visando à melhor operação deles, os demais recursos da indústria devem estar direcionados. Cabe ressaltar que o uso de reatores químicos ocorre nos mais diversos setores industriais: petroquímico, microeletrônica, alimentício, farmacêutico, cerâmico etc., podendo representar de 10 a 25 % dos custos de operação.



Assimile

Hill Jr. (1977) afirma que o reator químico, por ser o equipamento no qual a conversão da matéria-prima aos produtos desejados ocorre, é o único componente insubstituível do processo.

O projetista de um reator químico se preocupa em obter a máxima eficiência na condução daquela reação química de interesse, ou seja, serão realizados balanços de massa e energia no sistema reacional

visando ao aumento da produtividade e à redução de custos, por exemplo, busca-se a condição operacional que demande menos utilidades para troca térmica de forma a reduzir os custos energéticos. Assim, o projetista tentará encontrar alternativas para questões do tipo: aumentar a conversão dos reagentes, obter menos produto indesejado, utilizar um menor volume reacional, garantir a operação segura do equipamento etc.

Além disso, diz-se que o surgimento da profissão de engenheiro químico está relacionado aos progressos industriais que ocorreram no século XX, sendo um deles o desenvolvimento de reatores químicos operados de modo contínuo, a partir dos antigos reatores que operavam em batelada, além da necessidade de recuperar os reagentes não reagidos e realimentá-los ao reator. Esses avanços requereram conhecimentos específicos, não dominados por químicos e pelos demais engenheiros, surgindo, assim, a engenharia química, de maneira que esse fato histórico serve para ressaltar a importância do conhecimento dos reatores químicos em sua formação como engenheiro químico.



Pesquise mais

É importante que você conheça o histórico da engenharia química no mundo. Para aprender um pouco sobre a necessidade da criação dessa profissão diante dos avanços industriais e sobre os primeiros cursos de engenharia química no mundo, acesse:

UNIOESTE. **Breve histórico da engenharia química no mundo e no Brasil.** 2014. Disponível em: <<http://www.unioeste.br/eq/index.asp?pagina=historia-da-eq.asp>>. Acesso em: 29 jun. 2017.

Uma das características que distingue o engenheiro químico dos outros engenheiros é sua habilidade de analisar sistemas nos quais ocorrem reações químicas e aplicar os resultados de sua análise de uma forma que beneficie a sociedade. Nesse sentido, um profissional com formação em engenharia química é requisitado para escolher a configuração e o modo de operação do reator que forneçam o maior lucro, considerando, para isso, as restrições do mercado quanto aos custos da matéria-prima e do produto, os custos de capital e de

operação, considerações de segurança, necessidade de controle de poluição e restrições estéticas que podem ser impostas, por exemplo, pela gerência. Usualmente, há muitas combinações de condições operacionais, tamanhos e tipos de reatores que atendem às exigências, dada a lei de velocidade característica da reação e a capacidade de produção desejada. Segundo Hill Jr. (1977), o engenheiro químico é, então, responsável por balancear essas questões, respondendo a perguntas do tipo:

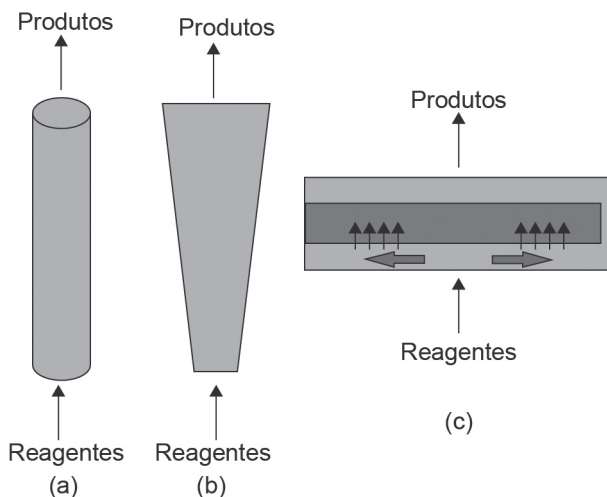
- Qual é a escala do processo? Qual capacidade de produção é necessária?
- Se um catalisador for utilizado, quais são as consequências com respeito à distribuição dos produtos, condições operacionais, tipo de reator mais adequado, economia do processo etc.?
- O processo deve ser contínuo ou descontínuo? Operação descontínua ou semicontínua seria vantajosa?
- Qual tipo de reator melhor atende às exigências do processo?
- Qual tamanho ou formato de reator que deve ser utilizado?
- A operação com reciclo é necessária para obter a conversão de matéria-prima desejada?
- Há alguma exigência de materiais de fabricação impostas pelas condições do processo? Os fluidos do processo são corrosivos?

Frequentemente, há uma considerável liberdade de escolha em termos de tipo de reator e condições reacionais que atendem a determinadas exigências. De maneira que o desenvolvimento de uma configuração ótima de processo, com elevado nível de detalhamento, necessita de ferramentas computacionais para ser obtido. No entanto, você aprenderá, nesta disciplina e nas subseqüentes de cálculos de reatores, conceitos utilizados no cálculo básico de projeto de reatores, que permitirão obter uma solução analítica, respondendo às perguntas apresentadas anteriormente com confiança e habilidade.

As reações industriais geralmente ocorrem em fase líquida ou gasosa, muitas vezes com o auxílio de um catalisador sólido, em reatores que podem operar de maneira contínua, semicontínua ou descontínua. Encontram-se nas unidades industriais, como fornos, caldeiras, tanques, colunas, balões, misturadores ou simplesmente tubos. Portanto, cada reator constitui um caso particular, mas, basicamente, eles são do tipo tanque ou tubular, dependendo do

formato de sua estrutura. Os reatores tubulares cilíndricos (Figura 3.1a) são os mais utilizados, mas há outras formas de reatores tubulares, podendo ser tronco cônicos (Figura 3.1b) ou cilíndricos com escoamentos transversais (Figura 3.1c).

Figura 3.1 | Formas de reatores tubulares: (a) cilíndricos; (b) tronco cônicos; (c) cilíndricos com escoamento transversal



Fonte: elaborada pela autora.

Os reatores catalíticos contínuos são os mais utilizados industrialmente em grande escala, pois permitem obter grandes quantidades de produtos. Nesse tipo de reator, podem haver sérios problemas de escoamento e de transferência de massa e calor, de maneira que o escoamento também dependerá da forma do reator, e, no caso de o escoamento ser ideal, o projeto do reator será facilitado.

O primeiro passo em um procedimento lógico de projeto de reatores envolve a determinação da lei de velocidade da reação, a qual deve ser investigada quanto a uma variedade de condições operacionais. De modo que o conhecimento da dependência da velocidade da reação com a composição, temperatura, velocidade do fluido e outras variáveis de processo que possam ser significantes, precisa ser avaliado por meio da obtenção de dados experimentais, os quais são essenciais para um adequado projeto de reator. A forma de obter esses dados experimentais e de como tratar os

dados obtidos serão estudados na próxima unidade, enquanto na Unidade 3, você aprenderá um pouco sobre reatores, o que lhe dará ferramentas para estudar a próxima unidade. Os reatores utilizados nesses experimentos, para obtenção dos dados cinéticos, são, a princípio, em escala de bancada ou escala piloto, de modo que os reatores podem ser classificados também quanto ao seu tamanho e à capacidade de produção.

Os reatores de bancada são os utilizados em laboratório e, devido ao seu tamanho, não há efeitos de fenômenos de transporte de massa e calor a serem considerados, permitindo-se, assim, mensurar efetivamente a cinética da reação, já que se aproximam das condições de idealidade, as quais veremos na próxima seção. Geralmente, esses reatores operam à temperatura constante e, além da cinética, permitem mensurar a seletividade da reação e otimizar as condições de operação das reações, catalíticas ou não.

A escala superior à de bancada é a piloto, na qual os reatores são significativamente maiores que aqueles utilizados em escala de bancada nos experimentos laboratoriais. Nos estudos em planta piloto, ao analisar os dados obtidos, pode ser difícil separar os efeitos cinéticos intrínsecos da reação de qualquer efeito de transferência de massa e calor. Assim, o uso de escala piloto é útil para a obtenção de dados mais próximos aos de um reator industrial, fornecendo informações que permitem projetar esse reator de maior escala. Portanto, em plantas pilotos, são feitos testes e a otimização dos processos.

Após a escala piloto, temos a escala industrial ou comercial, na qual não se pode evitar a influência dos efeitos de transferência de massa e calor, o que pode levar a uma diferença significativa entre a variação de composição no reator e a cinética intrínseca da reação química. Comumente, antes de finalizar o projeto de um reator em escala comercial, são utilizados ambos os estudos: em escala de bancada e em planta piloto. Nesse processo de ampliação de escala (*scale-up*), devido à conveniência e à economia, frequentemente, extrapolam-se os dados de estudos cinéticos obtidos em plantas piloto para as escalas das plantas químicas industriais.

Segundo Fogler (2013), a princípio, pode ser possível fazer um aumento de escala (*scale-up*) de um sistema reacional em bancada de laboratório ou em planta piloto, somente a partir do conhecimento de $-r_A$ em função de X . No entanto, para a maioria dos sistemas de

reatores industriais, um processo de aumento de escala não pode ser atingido dessa maneira porque o conhecimento de $-r_A$ é raramente, se existente, disponível para condições idênticas de operação.



Exemplificando

A seguir, estão algumas imagens de reatores nas três escalas mencionadas: de bancada (Figura 3.2a), piloto (Figura 3.2b) e industrial (Figura 3.2c).

Figura 3.2 | a) Biorreator em escala de bancada; b) Planta piloto com reatores tubulares; e c) Reator atômico em escala comercial

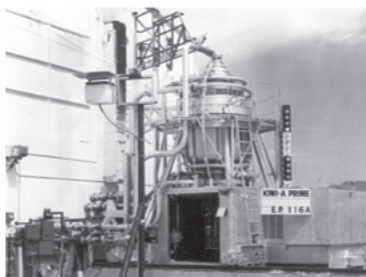
a)



b)



c)



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Autoclavable_bench-top_laboratory_bioreactor_&_fermenter,_Lambda_MINIFOR.jpg#filelinks>; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Clariter's_Pilot_Plant_in_Glewice.jpg>; <<https://flic.kr/p/qRV66i>>. Acesso em: 30 jun. 2017.

Citaremos aqui três exemplos de uso dos reatores químicos na indústria. O primeiro deles é na indústria petroquímica, o reator de craqueamento catalítico. Trata-se de um processo de quebra de hidrocarbonetos de maior peso molecular em outros de menor peso, permitindo obter, por exemplo, gasolina. Esse processo pode ser realizado com o uso de altas temperaturas, o craqueamento térmico, ou em temperaturas brandas com o uso de catalisadores:

o craqueamento catalítico fluidizado (fluid catalytic cracking, FCC). O reator utilizado nessa importante reação industrial está representado na Figura 3.3.

Figura 3.3 | Unidade de craqueamento catalítico fluidizado



Fonte: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gulf_Oil_Corp.,_-_1_F._C._C._Unit_\(8222024716\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gulf_Oil_Corp.,_-_1_F._C._C._Unit_(8222024716).jpg)>. Acesso em: 30 jun. 2017.

Outro exemplo do uso de reatores de grande importância industrial é na produção de amônia. Esse processo catalítico é conhecido como Processo Haber, em homenagem ao descobridor da rota de síntese, que recebeu o Prêmio Nobel em 1919 pela invenção. Trata-se de um dos principais processos catalíticos, devido ao alto consumo de amônia no mundo, principalmente para ser utilizada em fertilizantes (nitratos). A reação ocorre a altas pressões (entre 150 a 300 atm) e temperaturas (em torno de 750 K), utilizando catalisadores de ferro suportado em alumina (Al_2O_3) e promovido por óxido de potássio. Outro catalisador que vem sendo pesquisado para essa reação é de rutênio, promovido por cério e suportado em óxido de magnésio. Essa reação é fortemente exotérmica, de maneira que seu progresso leva a um aumento de temperatura e influencia desfavoravelmente a conversão de equilíbrio da reação. Assim, industrialmente, utilizamos resfriamento interestágio, ou seja, entre os estágios de leitos

catalíticos, para obtermos uma maior conversão dos reagentes. O processo desenvolvido por Haber levou pouco tempo para aumentar sua escala, devido ao grande interesse econômico na produção de amônia. Segundo Chagas (2007), em quatro anos, a BASF conseguiu transformar o aparelho de bancada de Haber (Figura 3.4), que produzia cerca de 100 g de amônia por hora, em um convertedor de 8 m, na fábrica de Oppau, produzindo 200 kg/h (uma ampliação de escala de 2.000 vezes).

Figura 3.4 | Aparelho de bancada que Haber utilizou para desenvolver o processo de síntese da amônia



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Haber_Ammonia.JPG>. Acesso em: 30 jun. 2017.



Reflita

Considerando a época em que Haber descobriu a rota para produção de amônia, qual fator você entende que foi determinante para o rápido aumento da escala de produção?

Outro exemplo de reator cujo uso é muito difundido é o conversor catalítico do carro. Trata-se de um dispositivo antipoluição, localizado após o motor de combustão interna, sendo responsável por transformar gases poluentes liberados na queima dos combustíveis em gases não tóxicos. A combustão completa da gasolina e do etanol produz gás carbônico e água, no entanto, a combustão incompleta e as impurezas presentes nos combustíveis podem gerar substâncias bastante nocivas. Sendo, pois, um reator catalítico com aplicação ambiental, responsável

por converter gases tóxicos: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx) e hidrocarbonetos (HC) que não foram queimados em gás carbônico, nitrogênio e água, gases esses que não são nocivos para a atmosfera, para isso utilizamos, normalmente, catalisadores de platina, paládio e ródio.



Pesquise mais

Fotos de reatores industriais podem ser vistas no endereço eletrônico referenciado a seguir, o qual possui material complementar ao livro do Fogler (2013):

FOGLER, H. Scott; GURMEN, M. Nihat. **Essentials of chemical reaction engineering**: industrial reactor photos. 4. ed. 2007. Disponível em: <<http://www.umich.edu/~essen/html/01chap/frames.htm>>. Acesso em: 30 jun. 2017.

Como mencionado na primeira unidade, precisamos conhecer a cinética de uma reação e a sua estequiometria para projetar os reatores químicos. Portanto, os conhecimentos das Unidades 1 e 2 são utilizados para dimensionar esses equipamentos. Assim, dada a velocidade de consumo do reagente limitante em função da sua conversão, $-r_A = f(X)$, vários reatores e sistemas de reatores podem ser dimensionados, podendo-se quantificar o volume de reator ou o tempo de reação necessários para obter determinada conversão. De maneira que, nesta Unidade 3, veremos a forma de unir esses conhecimentos, assumindo que a lei de velocidade da reação é conhecida, ou seja, dado o tipo do reator, desenvolveremos sua equação de projeto, a partir da qual, conhecendo também a cinética da reação, poderemos mensurar o que o reator é capaz de fazer. E mais adiante, na Unidade 4, usaremos os conhecimentos das três unidades anteriores para determinar leis de velocidade da reação, ou seja, sua ordem e também os outros parâmetros cinéticos: fator de frequência e energia de ativação.

Sem medo de errar

Como os testes de bancada em um reator tanque operando descontinuamente foram satisfatórios, considerando os conhecimentos adquiridos nesta seção, você com certeza recomendaria mais testes em escala de bancada em um reator operando continuamente. A operação contínua permitirá coletar informações sobre o desempenho do catalisador utilizado e, se for o caso, testar também outros catalisadores. Isso porque a atividade do catalisador é função do tempo de reação e isso pode ser melhor analisado em uma operação contínua. Além disso, para avaliar de forma mais eficaz as condições de operação, o reator trabalhando continuamente favorece, pois podemos avaliar diferentes temperaturas reacionais e composições da mistura reagente sem ser preciso descarregar e limpar o reator, apenas alterando as condições de alimentação. Finalizada essa etapa, o próximo passo da pesquisa que você deverá recomendar é a instalação de uma planta piloto.

Nessa escala de operação, o reator funcionará mais próximo da realidade da condição industrial, permitindo realizar diversos testes e otimizar as condições ideais determinadas pelos ensaios de bancada. Simultaneamente aos ensaios de bancada, sua equipe deverá começar a investigação sobre a viabilidade econômica daquela rota que vocês vêm estudando. Várias questões precisaram ser analisadas nessa fase do projeto, como: qual será o preço de aquisição do etanol, o preço de venda do acetaldeído, a demanda pelo produto, como será adquirido o oxigênio e alimentado ao reator, qual o custo do catalisador utilizado, as condições de operação utilizadas apresentam qual tipo de periculosidade, como o acetaldeído formado será separado da água etc.

Portanto, resumindo, a rota de pesquisa que você sugerirá consiste em:

- Testes em escala de bancada no reator tanque operando continuamente.
- Avaliação de outros catalisadores, como prata suportada em hidróxiapatita e vanádio suportado em óxido de titânio.
- Instalação de uma planta piloto.
- Testes de otimização na planta piloto.

- Avaliação econômica preliminar.

Com essa rota de pesquisa que você propôs, você pode garantir ao seu gestor que as seguintes informações serão obtidas:

- Definição do catalisador a ser utilizado na reação.
- Definição das condições de operação da reação: temperatura e pressão parcial dos reagentes.
- Necessidade ou não de separação da mistura reacional na saída do reator.
- Proposta de um volume de reator, especificando seu formato e tipo de operação, assim como a escala de produção possível de ser obtida.
- Viabilidade econômica do processo.

Avançando na prática

Rota alternativa de produção de 1-propanol

Descrição da situação-problema

O álcool 1-propanol é normalmente produzido a partir da hidrogenação catalítica de propionaldeído ($C_3H_6O + H_2 \rightarrow C_3H_7OH$), sendo muito utilizado como solvente na indústria farmacêutica.

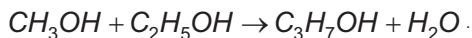
Na empresa farmoquímica em que você está trabalhando, tem surgido interesse na implementação de um processo produtivo de 1-propanol e, você, atuando no departamento de pesquisa e inovação, deve avaliar a rota convencional e propor uma nova rota de produção do 1-propanol. Inicialmente, sua tarefa é propor um plano de pesquisa e informar previamente ao seu gestor, além do plano de trabalho, quais seus objetivos e o que você entregará como resultado da pesquisa.

Resolução da situação-problema

O plano de pesquisa que você poderá propor consiste em:

- Instalação de uma unidade experimental de bancada, constituída por um reator tanque que pode ser operado de maneira contínua e descontínua.
- Testes preliminares no reator tanque descontínuo, avaliando a rota convencional de produção e uma rota alternativa, como o

acoplamento de metanol e etanol para obtenção do 1-propanol:



- A partir das conversões de reagentes obtidas e da quantidade de produtos desejados e indesejados obtidos, definir a rota de produção que será estudada.

- Operar o reator de maneira contínua para definir condições de operação: catalisador, temperatura de reação, razão de alimentação dos reagentes.

- Instalar uma planta piloto para otimizar as condições operacionais previamente definidas.

- Avaliar a viabilidade econômica da rota de produção em estudo.

- Recomendar a segurança das condições e cuidados a serem tomados.

O objetivo do seu plano de trabalho será propor uma rota de produção de 1-propanol que seja viável economicamente e garanta uma produção eficaz desse composto, atendendo à demanda da empresa em que você trabalha e de maneira segura.

Faça valer a pena

1. Para projetar reatores, além do seu tipo de operação, é preciso conhecer a cinética da reação que ele conduz. Nesse sentido, diversas escalas de tamanho são utilizadas para mensurar a cinética da reação e permitir um bom projeto de reatores.

Considerando as escalas de reatores comuns, assinale V para verdadeiro ou F para falso para as seguintes afirmativas:

I – () O aumento de escala permite identificar a cinética verdadeira da reação.

II – () Em reatores de planta piloto, é difícil separar os efeitos de transferência de massa dos efeitos cinéticos.

III – () Reatores em escala de bancada são menores que os utilizados em plantas pilotos.

Qual das seguintes alternativas contém todas as afirmações verdadeiras?

a) I, II e III.

b) I e II.

c) I e III.

d) II.

e) II e III.

2. Os reatores químicos são considerados o coração das plantas químicas, sendo responsáveis pela condução das reações e pela obtenção de diversos produtos.

A seguir, estão citados processos que ocorrem em uma unidade industrial. Alguns representam transformações de natureza física e outros representam transformações de natureza química. Qual alternativa menciona uma operação que é conduzida em reator químico?

- a) Extração de essência de maracujá.
- b) Solubilização de cloreto de sódio.
- c) Evaporação de água.
- d) Produção de água a partir de hidrogênio e oxigênio.
- e) Destilação de uma mistura de álcoois.

3. Para projetar reatores químicos, é preciso conhecer a cinética e a estequiometria das reações que ocorreram em seu interior.

Considerando a aplicação de conceitos cinéticos ao projeto de reatores, quais das seguintes afirmações são corretas?

I – Obter leis de velocidade em função das concentrações das espécies reagentes não é necessário para projetar reatores.

II – Conhecer a estequiometria das reações é importante para avaliar a influência das concentrações de todas as espécies reacionais na lei de velocidade e, consequentemente, no projeto do reator.

III – Conhecer a cinética e a estequiometria da reação permite mensurar a capacidade de conversão de dado tipo de reator.

IV – Projetar reatores consiste em separar as informações de entrada e saída do reator das características intrínsecas das reações: lei de velocidade e estequiometria.

- a) II e III.
- b) I e IV.
- c) I e III.
- d) II e IV.
- e) II, III e IV.

Seção 3.2

Tipos de reatores químicos

Diálogo aberto

Na seção anterior, você aprendeu sobre a importância e a relevância do uso de reatores químicos na indústria, vinculando isso à sua formação como engenheiro químico. Será que todos os reatores operam com o mesmo tipo de escoamento? Qual tipo de reator é mais adequado para determinada aplicação? Para solucionar os mais diversos tipos de problemas com os quais nos deparamos, podemos separá-los em categorias. Isso facilita o encontro de soluções adequadas para cada um deles. No estudo de engenharia das reações químicas, assim como em diversos outros estudos, também fazemos isso: agrupamos os casos parecidos em tipos para podermos sistematizar nosso estudo. Nesta seção, avançaremos um pouco mais, introduzindo novos conceitos e caracterizando os principais tipos de reatores.

Retomando nossa situação hipotética, você trabalha em uma indústria farmoquímica, estando vinculado ao desenvolvimento de uma nova unidade produtiva de acetaldeído. A pesquisa da rota de produção a partir da oxidação parcial de etanol já está em um estágio avançado, pois a reação já foi testada tanto em reatores em escala de bancada quanto em uma planta piloto. Foram definidas, então, as condições de operação do reator e as variáveis reacionais. A reação está sendo conduzida em um reator tanque descontínuo, reator batelada de 1.000 L, a 150 °C e pressão de 1 bar, com uso de catalisadores de vanádio suportado em óxido de titânio (HIDALGO et al., 2016). Tem sido obtido um bom rendimento de acetaldeído e com um custo atrativo quando comparado ao processo que tradicionalmente vinha sendo utilizado de produção a partir de eteno. De maneira que, para obter 93% de conversão de etanol, dada sua concentração molar inicial, são necessárias duas horas de operação. Nesse sentido, seu gestor, confiante no bom trabalho que você vem desenvolvendo, pediu a você que elaborasse uma proposta de alterações, visando aumentar a produtividade do sistema reacional. Quais sugestões você faria para atender ao pedido de seu gestor?

Seria possível alterar o modo de funcionamento do reator? Ou será necessário trocar o equipamento por outro maior ou em outro formato? Além disso, quanto tempo devem permanecer os reagentes nesse novo sistema reacional que você propôs?

É importante destacar que, na elaboração de sua proposta, você precisa justificar suas recomendações. Nesse sentido, o conteúdo abordado nesta seção lhe fornecerá elementos para fundamentar sua proposta. Você aprenderá sobre regimes de operação: estacionário e transiente, tipos de reatores ideais e suas características, tipos de reatores catalíticos e os conceitos de tempo e velocidade espacial.

Não pode faltar

Avançando em nosso estudo sobre os tipos de reatores químicos, outros dois conceitos que podemos utilizar para definir o modo de operação desses equipamentos são regime transiente e estado estacionário. A operação em estado estacionário, também conhecida como regime permanente, significa que as propriedades da mistura reacional (concentrações, temperatura e velocidade de reação) não variam com o tempo em qualquer ponto do reator, ou seja, as derivadas dessas variáveis em relação ao tempo são nulas. Nesse caso, as mudanças na composição não ocorrem na dimensão temporal, apenas na dimensão espacial. Segundo Hill Jr. (1977), é importante enfatizar que operação em estado estacionário não implica equilíbrio, pois equilíbrio significa, exclusivamente, ausência de variações líquidas com o tempo. Já a operação em regime transiente significa que ocorre variação com o tempo, ou seja, as propriedades da mistura reacional variam tanto na dimensão espacial quanto na dimensão temporal. Esses conceitos relacionam-se à nomenclatura contínuo e descontínuo que apresentamos anteriormente.

Reatores descontínuos operam em regime transiente, pois a concentração das espécies reagentes diminui com o tempo, enquanto as concentrações dos produtos aumentam com o tempo reacional, como apresentado na Figura 1.2 da Unidade 1. Portanto, reatores batelada, assim como os semicontínuos, são inerentemente sistemas em estado transiente, mesmo quando a mistura reacional é uniforme ao longo do reator. Já os reatores contínuos ideais operam em regime permanente ou estacionário, não havendo variação das propriedades da mistura reacional com o tempo.

Reações industriais em grande escala são quase que invariavelmente conduzidas em reatores contínuos, com reagentes entrando em uma extremidade do reator e os produtos saindo em outra. Usualmente, esses sistemas são projetados para operar em regime estacionário, mas invariavelmente operarão em regime transiente durante os períodos de partida e desligamento, o que já deve ser previsto na fase de projeto. Além disso, qualquer mudança nas condições de operação de um reator contínuo implica operação em regime transiente até que um novo estado estacionário seja atingido.

Os reatores ideais para reações homogêneas são basicamente de três tipos, classificados de acordo com a maneira de escoamento, a qual, no caso desses reatores, será escoamento ideal. Temos o reator ideal descontínuo, o reator batelada, que geralmente é um tanque, o qual, como já foi dito, opera em regime transiente. Os outros dois reatores ideais são contínuos, um tipo tanque e outro em formato tubular, os quais operam em regime permanente. Frequentemente, os reatores reais devem operar o mais próximo possível dos ideais, devido à facilidade em fazer o tratamento matemático, obter suas equações de desempenho e modelá-los. Além disso, o escoamento ideal é o melhor modo possível, ou seja, certamente fornecerá a maior conversão dos reagentes.

No reator batelada (Figura 3.5), não há entrada nem saída de reagentes ou produtos durante a reação. Consideramos que a operação dele garante uma mistura perfeita, de maneira que não há variação espacial de concentrações, temperatura e velocidade de reação. Isso significa que a velocidade de reação é a mesma em todos os pontos do reator. Para isso, o reator precisa ser construído de maneira tal que não apresente caminhos preferenciais, com sistema de agitação bastante eficiente para que a mistura seja homogênea. A forma de contato entre as moléculas depende da geometria do reator e da velocidade de agitação, evitando, com o ajuste de ambos os fatores, a formação de volume morto.

Figura 3.5 | Reator batelada homogêneo



Fonte: Fogler (2013, p. 8).

Os reatores batelada geralmente são usados para reações em fase líquida e quando a produção desejada é pequena, como na produção de remédios, em química fina, na obtenção de produtos naturais e em processos pouco conhecidos. Devido à sua flexibilidade de operação, também são utilizados quando se deseja produzir diferentes produtos no mesmo equipamento. Além disso, são muito úteis para estudar a cinética das reações, podendo ser feitas amostragens durante a reação, em diferentes tempos e após o seu término, determinando-se composições intermediárias e do produto final.



Exemplificando

Os fermentadores, muito utilizados nas usinas de açúcar e álcool, são exemplos de uso dos reatores batelada, sendo adequados, nesse caso, devido à necessidade de higienização em processos fermentativos.

Portanto, as vantagens do reator batelada são a flexibilidade, o baixo custo do equipamento e a facilidade de controle da operação. Enquanto as desvantagens são o alto custo de mão de obra e de operação, visto que o equipamento precisa ser carregado antes da reação, descarregado depois e limpo. Assim, o seu tempo de operação é a soma dos tempos de carregamento, condicionamento da mistura reacional (por exemplo, aquecimento até a temperatura de reação desejada), reação, descarga e limpeza.

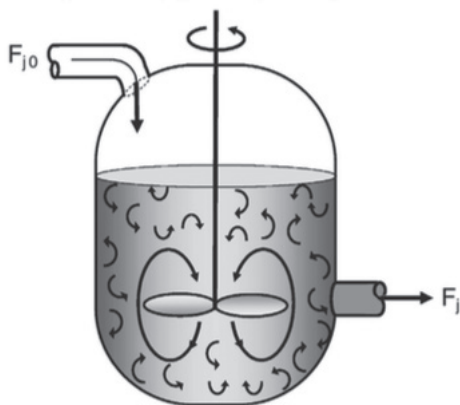


Se o reator batelada é utilizado para reações em fase gasosa, ele pode operar de duas formas: volume constante (Figura 2.3) ou pressão constante, como mencionado na Seção 3 da Unidade 2.

Diferentemente dos reatores batelada, os reatores contínuos são mais adequados para grandes escalas de produção, tanto para reações em fase homogênea quanto em fase heterogênea, por isso, são os mais utilizados industrialmente. Esses equipamentos possuem um custo menor de operação quando comparados aos reatores batelada, no entanto, requerem o uso de equipamentos de controle adequados, o que resulta em custos mais altos de instalação. Além disso, por exigirem um controle contínuo de precisão, necessitam de mão de obra qualificada.

Dos reatores com escoamento contínuo, um deles é o tanque agitado, conhecido pela sigla CSTR, que vem do nome em inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*, o qual está representado na Figura 3.6. É um tipo de reator muito utilizado na indústria, que opera em estado estacionário, ou seja, não há variações temporais das propriedades da mistura reacional e isso implica que não há acúmulo de material no tanque.

Figura 3.6 | Reator tanque contínuo homogêneo

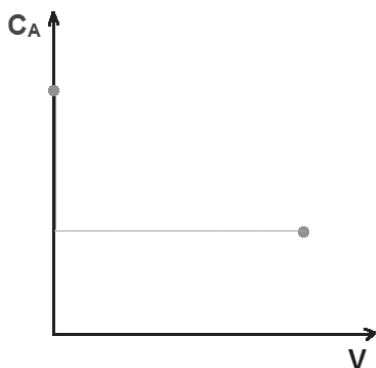


Fonte: Fogler (2013, p. 10).

Pela Figura 3.6, observa-se que o mesmo equipamento pode operar tanto como um reator batelada como um CSTR.

Além disso, considera-se que, no CSTR, assim como no reator batelada, a mistura é perfeita, não havendo variações espaciais na temperatura, nas concentrações e na velocidade de reação no tanque. Assim, a corrente de saída do reator contém as mesmas propriedades (C_j e T) da mistura no interior do tanque, como mostra a Figura 3.7, passando de um valor inicial para um valor final. O escoamento no tanque deve ser conhecido, não podendo ter caminhos preferenciais, de maneira que, quando todos os elementos de fluido ou moléculas têm o mesmo tempo de permanência no reator, tem-se a mistura perfeita característica tanto dos reatores tanque contínuo quanto batelada.

Figura 3.7 | Variação de concentração de uma espécie reagente A em um CSTR



Fonte: elaborada pela autora.

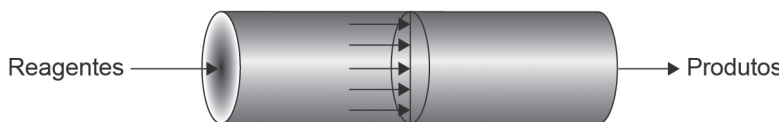
Como o CSTR opera na menor concentração de reagentes, ou seja, a da saída do reator, a velocidade de reação no tanque será baixa, considerando reações de ordem maior que 0. Por isso, precisamos de grandes tanques para alcançar altas conversões de reagentes, sendo essa a desvantagem desse tipo de reator. Em outras palavras, para dado volume de reator, obtemos menores conversões em um CSTR.

Comparando o reator tanque contínuo ao reator batelada, trata-se de uma operação mais barata, uma vez que o CSTR estará sempre produzindo, sendo que as paradas de manutenção ocorrem comumente após longos períodos de operação. Há casos em que o reator tanque contínuo só interrompe a operação para manutenção uma vez ao ano. Essa é uma das vantagens do uso do CSTR. Outra

vantagem desse tipo ideal é o controle da temperatura nesse tanque ser facilitado devido à sua configuração e ao seu modo de operação.

O outro tipo de reator que opera continuamente é o reator tubular de escoamento uniforme ou reator de fluxo empistonado, comumente designado pela sigla PFR, que também vem do nome em inglês: *plug flow reactor*. Sua representação esquemática está na Figura 3.8 a seguir.

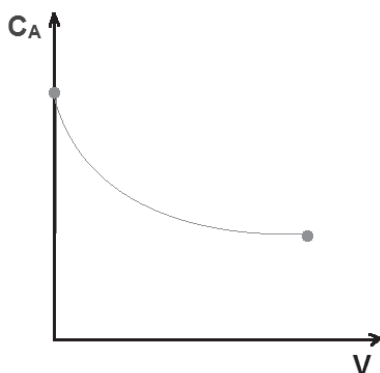
Figura 3.8 | Reator tubular do tipo fluxo empistonado



Fonte: Fogler (2013, p. 12).

Esse tipo de reator também opera em estado estacionário, não havendo acúmulo, o que significa variações temporais ao longo do tubo. Além disso, como o próprio nome diz, o escoamento deve ser turbulento para garantir o fluxo uniforme no perfil empistonado. Para caracterizar o pistão, o escoamento do fluido é igual numa seção transversal do tubo e uniforme ao longo do reator. Isso garante que não haja variações de velocidade, concentração, temperatura e velocidade de reação na direção radial do reator. No entanto, na direção axial, há variações de concentrações, o que implica variação na velocidade de reação ao longo do tubo, a menos que a reação seja de ordem 0. Portanto, nesse tipo de reator, os reagentes são consumidos à medida que avançam ao longo do comprimento do reator, conforme perfil ilustrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 | Variação de concentração de uma espécie reagente A em um PFR



Fonte: Elaborada pela autora.

Como a concentração dos reagentes diminui à medida que avança pelo reator, a velocidade de reação começa alta e vai diminuindo, considerando reações de ordem maior que zero. Isso garante que, no PFR, sejam obtidas as maiores conversões de reagentes por volume de reator, quando comparado ao CSTR. Já a desvantagem desse tipo de reator é o controle da temperatura, que é dificultado pelo perfil do equipamento, pois a temperatura varia ao longo do comprimento do reator.



A seguir, estão apresentadas fotos de reatores dos três tipos apresentados: batelada (Figura 3.10a), tanque contínuo agitado (Figura 3.10b) e tubular de fluxo empistonado (Figura 3.10c).

Figura 3.10 | Reatores (a) batelada utilizado para produção de metanfetamina; (b) tanque contínuo agitado (CSTR); e (c) tubular para produção de amônia

a)



b)



c)



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Louis_Jadot_Burgundy_wood_fermenters.jpg>; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chemical_reactor_CSTR_AISL_316.JPG#file>; <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chemical_reactor_CSTR_AISL_316.JPG>. Acesso em: 23 ago. 2017.

Além desses três tipos de reatores ideais utilizados para reações em fase homogênea, temos reatores catalíticos ideais, utilizados para reações em fase heterogênea, nos quais o escoamento depende do tipo das partículas de catalisador e da forma com que são dispostas no reator.

O reator catalítico mais utilizado industrialmente é o tubular recheado, conhecido como reator de leito recheado ou PBR (*packed bed reactor*), o qual é modelado de maneira similar ao PFR. Nesse reator, a massa de catalisador encontra-se empacotada ao longo do tubo.

O outro tipo de reator catalítico ideal é o reator de leito fluidizado, designado por FBR (*fluidized bed reactor*), o qual é modelado de maneira similar a um CSTR. No caso desse tipo de reator, o fluxo ascendente de reagentes é responsável por manter em suspensão as partículas do catalisador.

No caso dos reatores catalíticos, em vez de volume de reator, o que mais interessa é a massa de catalisador, e a velocidade de reação utilizada para projeto desses reatores é em unidades de mol por tempo por massa de catalisador.

Além dos conceitos já vistos, antes de passarmos para as equações de projeto dos reatores, precisamos definir alguns termos.

Um termo muito utilizado nas discussões sobre o desempenho de reatores contínuos é o tempo espacial. Trata-se de uma variável designada pela letra grega tau (τ), que se refere à extensão de tempo que um elemento da mistura reacional necessita para percorrer todo o reator, da entrada até a saída, sendo equivalente ao tempo de reação do reator batelada. O tempo espacial é definido como a razão entre o volume do reator (V) e a vazão volumétrica de entrada no reator (v_0) (Equação 3.1), dado em unidades de tempo. Assim, um tempo espacial de 10 minutos significa que, a cada 10 minutos, um volume reacional de alimentação é processado pelo reator.

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (3.1)$$



Assimile

Segundo Fogler (2013), o tempo espacial é o tempo necessário para processar um volume de fluido no reator baseando-se nas condições de entrada.

Na Equação 3.1, cabe ressaltar que o volume do reator é o volume fisicamente ocupado pela mistura reacional, não incluindo o volume ocupado pelos dispositivos de agitação e trocadores de calor.



Pesquise mais

Para você ter uma ideia da ordem de grandeza desses valores típicos de tempos espaciais para reatores industriais de acordo com a capacidade de produção, o tipo de reator e as condições operacionais de temperatura e pressão, recomendamos que você consulte duas tabelas no capítulo: Conversão e dimensionamento de reatores - algumas definições adicionais. In: FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. Cap. 2, p. 29-61, subcapítulo 2.6, p. 51-54.

Destacamos que o tempo espacial não é necessariamente igual ao tempo de residência médio (que é igual a V/v) de um elemento do fluido no reator. Variações no número de mols devido à reação, assim como variações na temperatura e na pressão, podem causar variações na vazão volumétrica.



Reflita

Do exposto, o tempo espacial é igual ao tempo médio de residência do fluido apenas se quais condições forem garantidas?

O tempo espacial é uma variável dependente do progresso da reação? Assim, para seu cálculo, é necessário conhecer a natureza das mudanças que ocorrem no interior do reator?

Enquanto isso, o recíproco do tempo espacial é conhecido como velocidade espacial (SV - *space velocity*), sendo igual a $1/\tau = v_0/V$. Para o tempo espacial, consideramos a vazão volumétrica de entrada; porém, para a velocidade espacial, outras condições de referência são frequentemente utilizadas. Assim, uma velocidade espacial de 10 min^{-1} implica que, a cada minuto, uma alimentação equivalente a 10 volumes de reator pode ser processada.

No caso de reações catalíticas heterogêneas, o termo velocidade espacial tem diferentes conotações, podendo, por exemplo, ser usado o termo velocidade espacial horária volumétrica (VHSV) para designar a razão entre a vazão volumétrica de alimentação de reagente gasosos pela massa de catalisador utilizado ($\text{VHSV} = v_0/W$).

Pelo que você aprendeu nesta seção, conhecendo os tipos de reatores e suas características, o reator batelada é indicado para produções menores. Isso porque ele tem um tempo de operação muito superior ao tempo de reação, o que inviabiliza a produção de grandes quantidades. Nesse sentido, sua primeira sugestão deverá ser a de equipar o tanque que a empresa possui para que ele possa operar de maneira contínua, ou seja, será necessário conectar tubulações a montante e a jusante do reator, além de controladores de fluxo, os quais permitirão a operação do reator em regime permanente. Com essa alteração, será possível ter uma produção contínua de acetaldeído, não havendo necessidade de carregar, descarregar e limpar o reator após cada duas horas de reação.

Como se trata de um reator catalítico, será necessário alimentar um fluxo tal de reagentes que garanta a suspensão das partículas de catalisador, de modo que ele opere como um reator de leito fluidizado (FBR).

Se o tanque possui 1.000 L, para operar com tempo espacial de duas horas, equivalente ao tempo de reação do reator batelada, a vazão volumétrica na entrada do reator deve ser de $0,5 \text{ m}^3 / \text{h}$. O cálculo para obter esse valor é feito utilizando a Equação 3.1, como mostrado a seguir:

$$\tau = \frac{V}{v_0} \rightarrow v_0 = \frac{V}{\tau} = \left(\frac{1000}{2} \cdot \frac{\ell}{h} \right) \cdot \left(\frac{1}{1000} \cdot \frac{\text{m}^3}{\ell} \right) = 0,5 \text{ m}^3 / \text{h}.$$

Portanto, com uma vazão volumétrica inicial de $0,5 \text{ m}^3 / \text{h}$, operamos o mesmo tanque de 1.000 L de maneira contínua com tempo espacial de 2 h, equivalente ao tempo de operação do reator batelada. No entanto, operando-o de maneira contínua, o tempo de operação, que antes era composto pelos tempos de carregamento, condicionamento dos reagentes, reação, descarregamento e limpeza, no caso da operação contínua passa a coincidir com o tempo de reação, otimizando o funcionamento do tanque reacional. Isso desde que $0,5 \text{ m}^3 / \text{h}$ seja suficiente para fluidizar o leito catalítico.

Caso futuramente queiramos aumentar a conversão dos reagentes, podemos fazê-lo apenas diminuindo a vazão volumétrica que entra no reator, que equivale a um aumento no tempo espacial. Portanto,

implementada a operação contínua do reator tanque, a segunda sugestão é avaliar o tempo espacial adequado de operação do reator para garantir a produtividade desejada e a máxima conversão possível de reagente. Isso será feito ajustando a vazão volumétrica de entrada no tanque, visto que seu volume reacional já é definido, pois no caso de reação em fase gasosa, como é essa, a mistura ocupará todo o volume do tanque, sendo utilizado o mesmo tanque disponível na planta, que antes operava como batelada.

Enfatizando, novamente, que a vazão volumétrica na entrada do reator deverá ser tal que garanta uma permanência dos reagentes em contato com o catalisador em tempo suficiente para atingir a conversão desejada. Além disso, a vazão volumétrica não poderá ser muito alta a ponto de arrastar as partículas de catalisador, nem muito baixa tal que não seja suficiente para garantir a sua suspensão. Nesse sentido, para atender satisfatoriamente a esses fatores, talvez seja necessário utilizar o recurso de alimentar um gás inerte junto à mistura reacional. A princípio, esse gás inerte poderá ser nitrogênio, que poderá vir com o oxigênio, em uma mistura comercial de ar sintético.

Mesmo se tratando de uma reação catalítica, fizemos os cálculos em volume de reator, que prontamente podem ser convertidos em massa de catalisador, com base na massa específica do vanádio suportado em óxido de titânio utilizado, sendo possível calcular também a velocidade espacial horária volumétrica (VHSV) característica.

Por fim, vimos que o reator tubular com fluxo empistonado, que no caso de reações heterogêneas é o reator de leito fixo, é o mais adequado para reações em fase gasosa, como é o caso da oxidação parcial de etanol para obtenção de acetaldeído. No entanto, para não ser necessário trocar o equipamento por outro tubular, inicialmente, é adequado apenas alterar o modo de operação do tanque já existente. Futuramente, se for necessário aumentar ainda mais a produção, podemos avaliar a troca do tanque por um tubo.

Produção de 1-propanol a partir do acoplamento de álcoois inferiores

Descrição da situação-problema

Na empresa farmoquímica em que você está trabalhando, há outra linha de pesquisa em andamento, na qual você também tem colaborado. Trata-se da instalação de uma nova unidade produtiva de 1-propanol para sua utilização como solvente, o qual será produzido a partir do acoplamento de metanol e etanol. Foi instalado um reator tanque, que tem sido operado em regime transiente, tratando-se de um reator batelada. Isso porque a reação foi testada com sucesso em escala de bancada e em planta piloto, permitindo definir as condições operacionais adequadas para sua condução em escala comercial. Definiu-se que ela deve ser conduzida em pressão atmosférica a 250 °C, com excesso de metanol (razão molar metanol:etanol de 4 para 1), utilizando catalisadores de óxidos metálicos mistos de cobre, magnésio e alumínio (BRAVO-SUÁREZ; SUBRAMANIAM; CHAUDHARI, 2013).

Dado o sucesso dos testes preliminares no reator batelada, seu gestor tem mostrado interesse em aumentar a produção de 1-propanol a partir dessa rota. Nesse sentido, ele solicitou que você sugira as mudanças que devem ser feitas na unidade produtiva para aumentar a quantidade de 1-propanol produzida, justificando-as com base no que você vem aprendendo sobre engenharia das reações químicas.

Resolução da situação-problema

Sua primeira sugestão, considerando as vantagens de um reator tanque contínuo (CSTR) quando comparado a um reator batelada sobre o qual você aprendeu, é alterar o sistema reacional para que ele opere de forma contínua. Isso porque o CSTR está sempre produzindo, necessitando de raras paradas para manutenção, o que garante uma maior produtividade, além de um menor custo de operação quando comparado a um reator batelada. Tratando-se de uma reação catalítica, na verdade, o reator será um reator de leito fluidizado (FBR), o qual se assemelha em projeto e operação a um

CSTR, sendo mais homogênea a temperatura e as concentrações no seu leito catalítico, dada sua característica de projeto: partículas de catalisador em suspensão.

Implementada a operação contínua, será necessário definir a vazão ótima de alimentação dos álcoois reagentes: metanol e etanol, e, conseqüentemente, o tempo espacial característico. Essa vazão deverá ser tal que garanta a fluidização do leito catalítico sem arraste dele, além de uma conversão adequada do reagente limitante: o metanol. Talvez seja necessária a alimentação de um gás inerte (hélio, nitrogênio ou argônio) para garantir a condição adequada de alimentação do reator.

Transferida a operação para regime permanente, em vez de transiente, podemos avaliar a troca do reator tanque por um reator do tipo tubular. No entanto, aqui será necessária uma avaliação mais aprofundada, considerando que será necessário adquirir outro tipo de reator. Portanto, essa sugestão será algo mais a longo prazo, sendo mencionada mais a título de possibilidade futura a ser avaliada que de viabilidade.

Faça valer a pena

1. Os reatores industriais são classificados basicamente em três tipos, sendo um deles o reator batelada.

Considerando as características típicas do reator batelada, qual das seguintes afirmações está correta?

- a) O reator batelada pode operar de maneira contínua, descontinua ou semicontínua.
- b) O reator batelada é indicado para produções em grande escala.
- c) Um dos reatores com menor custo de operação é o tanque operando como batelada.
- d) O reator batelada permite a produção de diversos produtos, ou seja, em cada batelada, o tanque pode ser utilizado para conduzir uma reação diferente.
- e) As reações em fase gasosa são as mais adequadas de serem conduzidas em um reator batelada.

2. Entre os tipos de reatores industriais, os contínuos, CSTR e PFR, são os mais utilizados, dadas as elevadas taxas de produção que eles permitem obter.

Considerando as características dos reatores tanque contínuo agitado e tubular de fluxo empistonado, classifique as seguintes afirmações em verdadeiro ou falso:

- I – () No CSTR, não há variações espaciais nem temporais na temperatura, nas concentrações das espécies reacionais e na velocidade de reação no tanque.
- II – () No PFR, o escoamento deve ser turbulento para garantir o fluxo uniforme do perfil empistonado, não havendo variações de velocidade, concentração, temperatura e velocidade de reação na direção radial do reator.
- III – () Para reações de ordem menor que zero, o reator PFR sempre garante maior conversão dos reagentes quando comparado ao CSTR.
- IV – () No CSTR, as concentrações e a velocidade de reação variam ao longo do reator, sendo menores na saída que no interior do tanque.
- a) I – V, II – F, III – V, IV – F.
- b) I – V, II – V, III – F, IV – F.
- c) I – F, II – F, III – V, IV – V.
- d) I – F, II – F, III – F, IV – V.
- e) I – V, II – V, III – F, IV – V.

3. Sabendo que o tempo espacial é uma característica do sistema reacional, assim como a velocidade espacial, é importante determinar essas variáveis, as quais serão utilizadas no projeto dos reatores contínuos.

Considere um reator tubular de $1,5 \text{ m}^3$ utilizado para conduzir uma reação de decomposição do reagente A, o qual é alimentado a uma vazão de $3 \text{ kmol} / \text{h}$ com concentração de $0,2 \text{ kmol} / \text{m}^3$. Quais são o tempo e a velocidade espaciais desse reator?

- a) $\tau = 6 \text{ h}$; $SV = 10 \text{ h}^{-1}$.
- b) $\tau = 10 \text{ min}$; $SV = 6 \text{ h}^{-1}$.
- c) $\tau = 6 \text{ min}$; $SV = 10 \text{ min}^{-1}$.
- d) $\tau = 10 \text{ h}$; $SV = 6 \text{ h}^{-1}$.
- e) $\tau = 6 \text{ min}$; $SV = 10 \text{ h}^{-1}$.

Seção 3.3

Equações de projeto de reatores ideais

Diálogo aberto

Projetar reatores, cujos usos, importância e características vimos anteriormente, consiste em determinar quanto tempo de reação ou qual volume reacional é necessário para obter determinada conversão de alterar: reagentes, assim como no seu planejamento financeiro. Se sua conta bancária fosse comparada a um reator batelada, conhecendo a velocidade média com que você consome dinheiro e quanto você possui inicialmente, podemos calcular o tempo necessário para reduzir sua reserva financeira a um valor final específico.

Pelo exposto, saber projetar reatores é um conhecimento de suma importância nas indústrias químicas e, considerando nossa situação hipotética, não seria diferente na indústria farmoquímica na qual você está trabalhando.

Na nova unidade produtiva de acetaldeído formado a partir da combustão parcial de etanol, projeto no qual você tem atuado, tem sido utilizado um reator tanque contínuo, como definido na seção anterior. No entanto, a conversão de etanol obtida tem sido inferior ao valor esperado de 93%. A que você atribui essa diferença entre o esperado e o real?

Além disso, devido ao sucesso da nova unidade produtiva quando comparada ao processo anterior de produção a partir de eteno, seu gestor decidiu investir mais, autorizando a compra de um reator tubular. Isso porque, o reator tubular é mais adequado para reações em fase gasosa. Assim, qual deve ser o volume do reator tubular para processar uma vazão molar de etanol igual ao dobro da que era processada no reator tanque, obtendo a mesma conversão de reagente? Qual será o tempo espacial nesse caso? Lembrando que, no caso do reator tanque contínuo de $1.000 \text{ } \ell$, τ era de 2,0 horas, o que equivale a uma vazão volumétrica na entrada do reator de $0,50 \text{ m}^3 / \text{h}$.

Com base nos resultados obtidos, compare a eficiência do reator tubular com o reator tanque previamente utilizado.

Como se trata de uma reação catalítica, o reator será do tipo leito fixo (PBR). No entanto, para o projeto, assumiremos que a perda de carga no tubo devido ao leito catalítico será desprezível, e a temperatura reacional será mantida constante. Além disso, o reator será operado em tais condições, que a vazão volumétrica será constante. Vamos modelá-lo como um PFR, já que a velocidade de reação foi quantificada em termos de volume reacional, considerando a massa específica do catalisador de vanádio suportada em óxido de titânio utilizado.

Você precisa agora definir o volume do reator tubular que será adquirido. Para isso, seu gestor lhe informou, com base nos estudos cinéticos preliminares desenvolvidos pela própria empresa, que a reação é de segunda ordem em relação ao etanol e de ordem zero em relação ao oxigênio; e, a 150°C , temperatura na qual a reação é conduzida, a velocidade específica de reação é de $9,5 \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{h})$.

O reator foi adquirido conforme sua recomendação de volume e colocado em operação, atingindo prontamente o estado estacionário. No entanto, a conversão obtida tem sido de 90%, um pouco menor que os 93% desejados. A que você atribui essa diferença?

Nesta seção, você aprenderá como são obtidas as equações de projeto dos reatores, considerando suas condições de idealidade e tomando como base a lei de conservação da matéria. Isso lhe será útil em seu trabalho, permitindo que você calcule o volume de reator necessário para obter a conversão de reagente limitante desejada e fornecendo-lhe elementos para justificar os resultados que têm sido obtidos na nova unidade produtiva de acetaldeído.

Sem medo de errar

Conhecidos os tipos de reatores ideais, veremos, nesta seção, como projetá-los. Para isso, tomaremos como base a lei de conservação de matéria, a qual pode ser expressa em unidade de massa ou mol.



Reflita

Quais são as variáveis de projeto dos reatores?



Exemplificando

Se a lei de conservação de matéria é expressa em termos de unidade de massa, tem-se o balanço de massa, que se baseia na seguinte afirmação: massa não pode ser criada nem destruída. Por exemplo, para ouro, não pode sair mais ouro que entrou em um reator. No caso do balanço de massa, a unidade dos termos da equação é massa por tempo.

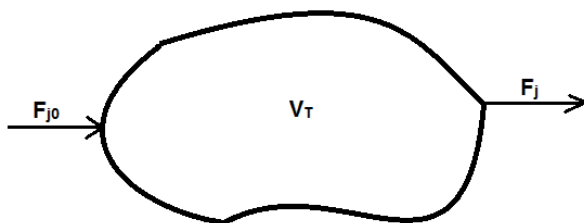
Já se o balanço material é em termos de mols, temos o balanço molar, cuja unidade é mol/tempo. Nesse caso, não se pode gerar ou consumir uma espécie atômica, mas, em uma reação química, podemos gerar ou consumir uma espécie molecular. Por exemplo, numa reação de decomposição de cumeno, a quantidade acumulada de cumeno é igual à sua vazão molar que entra no reator, menos a vazão molar dessa espécie que sai do reator, menos a taxa de cumeno consumida em mol por tempo.

Como o progresso das reações químicas é medido em termos de quantidade molar, vamos utilizar essa unidade de medida. Assim, com base na lei de conservação, a quantidade molar de uma espécie, reagente ou produto se conserva obedecendo à Equação 3.2, sendo que todos os termos desta Equação têm unidade de mol/tempo.

$$\text{ENTRADA} + \text{GERAÇÃO} - \text{CONSUMO} - \text{SAÍDA} = \text{ACÚMULO} \quad (3.2)$$

Dado um sistema de volume V_T , no qual está ocorrendo uma reação química (Figura 3.11), para uma espécie química j , temos que F_{j0} é a vazão molar que entra no sistema, F_j é a vazão molar que sai do sistema e r_j é a velocidade de formação de j . Sendo r_j dado em unidades de mol/(volume.tempo), ao multiplicar r_j por V temos a taxa de geração ou de consumo de j , dependendo se essa espécie é produto ou reagente.

Figura 3.11 | Sistema no qual é feito o balanço molar



Fonte: elaborada pela autora.

Aplicando a Equação 3.2 à espécie j , temos a equação geral do balanço molar (Equação 3.3) para qualquer espécie química que esteja entrando, reagindo, saindo e/ou se acumulando no interior do sistema de volume total V_T .

$$F_{j0} + \int_0^{V_T} r_j \cdot dV - F_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (3.3)$$

Os termos geração e consumo da Equação 3.2 estão representados na Equação 3.3 por $\int_0^{V_T} r_j \cdot dV$. Se j for um reagente, a espécie será consumida (r_j igual à velocidade de consumo), e esse termo será negativo. Enquanto que, se j for um produto, ele será gerado (r_j igual à velocidade de geração), e o termo será positivo.

A partir da Equação 3.3, podemos desenvolver as equações de projeto para os vários tipos de reatores industriais, permitindo determinar, assim, o tempo (no caso do reator batelada) ou o volume do reator (se ele for do tipo contínuo) necessários para converter uma quantidade específica de reagentes em produtos. Por isso, como afirma Fogler (2013), a Equação 3.3 é a equação básica para a engenharia das reações químicas.

Portanto, vamos aplicar a Equação 3.3 para os três tipos de reatores ideais, utilizados para reação em fase homogênea, que vimos na seção anterior.

No caso do reator batelada, em que não há entrada nem saída de reagentes ou produtos, como mostrado na Figura 3.5, os termos F_{j0} e F_j são nulos. Além disso, como a mistura é perfeita, a velocidade

de reação não varia ao longo do volume do reator, ou seja, r_j é constante em relação a V , podendo ser retirado da integral, de maneira que $\int_0^{V_T} r_j \cdot dV = r_j \cdot \int_0^{V_T} dV = r_j \cdot V_T$. Como r_j é uma função da temperatura (T) e de C_j , para r_j não variar em V , C_j e T devem ser constantes em todo o reator, ou seja, C_j e T variam com o tempo, mas são uniformes no reator. No mais, cabe ressaltar que, a princípio, você verá os casos de reatores isotérmicos, que operam com temperatura constante. Assim, a Equação 3.3 aplicada ao reator batelada ideal assume a forma expressa pela Equação 3.4.

$$r_j \cdot V_T = \frac{dN_j}{dt} \quad (3.4)$$

Isolando o tempo na Equação 3.4, que é o tempo de reação (menor que o tempo de operação), temos a Equação 3.5.

$$t = \int_{N_{j0}}^{N_j} \frac{dN_j}{r_j \cdot V_T} \quad (3.5)$$

A Equação 3.5 é a forma integral do balanço molar para um reator em batelada e permite calcular o tempo necessário para reduzir o número de mols de j de N_{j0} para N_j , caso j seja um reagente, ou o tempo necessário para formar N_j mols, caso j seja um produto.

Se o volume reacional for constante, ou seja, não varia com o tempo de reação, $\frac{dN_j}{V_T} = dC_j$, e a Equação 3.5 pode ser expressa em termos de concentração molar, como mostra a Equação 3.6.

$$t = \int_{C_{j0}}^{C_j} \frac{dC_j}{r_j} \quad (3.6)$$

Como C_j varia com o tempo, pela Equação 3.6, podemos calcular o tempo reacional necessário para a concentração molar variar de um valor inicial (C_{j0}) até um valor final, já que $r_j = f(C_j)$.

Vimos, na Unidade 2, como expressar a velocidade de reação em termos de conversão do reagente limitante (X). Isso porque

$r_j = f(T, C_j)$, e as concentrações de todas as espécies reacionais podem ser expressas em termos da variável X , de maneira que $r_j = g(T, X)$. Assim, a equação de projeto do reator batelada (Equação 3.5) pode ser expressa em termos de conversão, como descrito a seguir.

Se A é o reagente limitante, a conversão é dada pela Equação 3.7, que é equivalente à Equação 2.9.

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (3.7)$$

Isolando N_A na Equação 3.7, temos a Equação 3.8, que também pode ser obtida aplicando a Equação 2.16 ao reagente limitante.

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X = N_{A0} \cdot (1 - X) \quad (3.8)$$

Diferenciando a Equação 3.8 em relação ao tempo, obtemos a Equação 3.9, já que o número de mols de A inicialmente presentes no reator (N_{A0}) é uma constante em relação ao tempo.

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} = -N_{A0} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3.9)$$

Fazendo o balanço molar em termos da espécie reagente A , ou seja, se $j = A$ na Equação 3.5, e substituindo a Equação 3.9, temos a Equação 3.10.

$$t = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{r_A \cdot V_T} = \int_0^{X_f} \frac{-N_{A0} \cdot dX}{r_A \cdot V_T} = N_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A \cdot V_T} \quad (3.10)$$

Se o volume reacional não variar com o avanço da reação, isso significa que é constante, sendo $N_{A0} / V_T = C_{A0}$, e a Equação 3.10 pode ser escrita como mostra a Equação 3.11.

$$t = C_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} \quad (3.11)$$

Portanto, no caso do reator batelada, se a lei de velocidade é dada em termos de concentrações molares, utilizamos a Equação

3.5 para projetá-lo. No entanto, se a lei de velocidade é dada em termos de conversão do reagente limitante, aqui designado por A , utilizamos a Equação 3.10 para projetar o reator, podendo calcular o tempo reacional necessário para converter X_f do reagente limitante alimentado ao reator, já que a conversão é função do tempo que os reagentes passam no reator.

Vejamos agora o caso dos reatores contínuos: o tanque contínuo perfeitamente agitado (CSTR) e o tubular com escoamento empistonado (PFR). Ambos operam idealmente em estado estacionário (regime permanente), o que implica que não há acúmulo de matéria no reator e, portanto, dN_j / dt é igual a zero. Além disso, nos reatores contínuos, há fluxos molares entrando e saindo, de maneira que F_{j0} e F_j não são nulos.

No caso do CSTR (Figura 3.6), assim como no reator batelada, a mistura é perfeita: C_j e T variam com o tempo, mas são uniformes no reator. Assim, a velocidade de reação não varia ao longo do volume

do reator, r_j é constante em relação a V , de maneira que $\int_0^{V_T} r_j \cdot dV = r_j \cdot V_T$. Assim, no CSTR, não existem gradientes de temperatura,

concentrações e velocidade de reação. Por conseguinte, aplicando as condições de idealidade do reator tanque contínuo perfeitamente agitado à equação geral do balanço molar (Equação 3.3), obtemos a Equação 3.12.

$$F_{j0} + r_j \cdot V_T - F_j = 0 \quad (3.12)$$

Isolando V_T na Equação 3.12, obtemos a Equação 3.13.

$$V_T = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad (3.13)$$

A Equação 3.13 é a equação de projeto do CSTR e permite calcular o volume reacional necessário para que F_j varie de um valor inicial até um valor final, quando a espécie j está sendo consumida a uma velocidade $-r_j$.

O CSTR é modelado de tal forma, que as condições na corrente de saída (concentração e temperatura) são idênticas àsquelas no interior do tanque, sendo a velocidade de reação da Equação 3.13 avaliada nas condições de saída.

Da Equação 2.15, temos que a vazão molar da espécie j é dada pelo produto da vazão volumétrica e da concentração dessa espécie, $F_j = v \cdot C_j$. Tratando-se da vazão molar na saída do reator, a concentração é a do interior do tanque. Além disso, se a vazão volumétrica no reator é constante, $v = v_0$, a equação de projeto do CSTR pode ser escrita em termos de tempo espacial, como apresentado a seguir (Equação 3.14), considerando a definição de tempo espacial (Equação 3.1).

$$V_T = \frac{v_0 \cdot C_{j0} - v \cdot C_j}{-r_j} = \frac{v_0 \cdot (C_{j0} - C_j)}{-r_j} \rightarrow \frac{V_T}{v_0} = \tau = \frac{C_{j0} - C_j}{-r_j} \quad (3.14)$$

No caso de reatores contínuos, se A for o reagente limitante, a conversão, com base na vazão molar, é dada pela Equação 3.15, que é equivalente à Equação 2.10.

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (3.15)$$

Isolando F_A na Equação 3.15, temos a Equação 3.16, que também pode ser obtida aplicando a Equação 2.29 ao reagente limitante.

$$F_A = F_{A0} - F_{A0} \cdot X = F_{A0} \cdot (1 - X) \quad (3.16)$$

Fazendo o balanço molar do CSTR em termos da espécie reagente A , ou seja, se $j = A$ na Equação 3.13, e substituindo a Equação 3.16, temos a Equação 3.17.

$$V_T = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} = \frac{F_{A0} - (F_{A0} - F_{A0} \cdot X)}{-r_A} = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A} \quad (3.17)$$

Se a vazão volumétrica for constante, a Equação 3.17 pode ser escrita como mostra a Equação 3.18.

$$V_T = \frac{v_0 \cdot C_{A0} \cdot X}{-r_A} \rightarrow \tau = \frac{C_{A0} \cdot X}{-r_A} \quad (3.18)$$

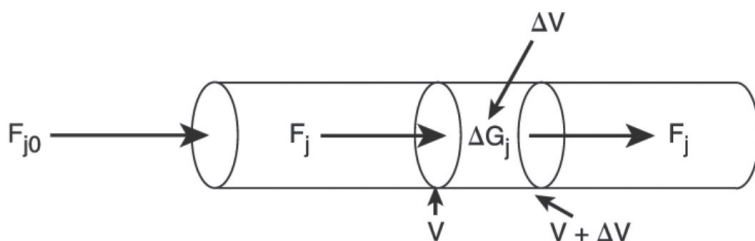
Do exposto, para o CSTR, se a lei de velocidade é dada em termos de concentrações molares, utilizamos a Equação 3.13 para projetá-lo. Entretanto, se a lei de velocidade for dada em termos de conversão do reagente limitante (A), utilizamos a Equação 3.17 para projetar o reator, calculando o volume reacional necessário para converter X_f do reagente limitante alimentado ao reator.

Já se o reator for contínuo do tipo tubular com fluxo empistonado (PFR), representado pela Figura 3.8, as concentrações das espécies reacionais e a temperatura variam ao longo do reator. Das condições de idealidade desse reator, como visto na seção anterior, C_j e T variam na direção axial, mas são uniformes na direção radial. Assim, a velocidade de reação r_j varia ao longo do volume do reator, e a equação geral do balanço molar (Equação 3.3) aplicada ao PFR é representada pela Equação 3.19.

$$F_{j0} + \int_0^{V_T} r_j \cdot dV - F_j = 0 \quad (3.19)$$

Aplicando a Equação 3.19 a um elemento de volume infinitesimal, $\Delta V \rightarrow 0$, como mostra a Figura 3.12, no qual a velocidade de reação é constante, obtemos a Equação 3.20.

Figura 3.12 | Balanço molar em um volume infinitesimal do PFR



Fonte: Fogler (2013, p. 12).

$$F_j|_V + r_j \cdot \Delta V - F_j|_{V+\Delta V} = 0 \rightarrow r_j \cdot \Delta V = F_j|_{V+\Delta V} - F_j|_V \quad (3.20)$$

Dividindo por ΔV , a Equação 3.20 pode ser escrita na forma diferencial, com base na definição de derivada, e tomando o limite quando ΔV tende a zero, como mostra a Equação 3.21.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (3.21)$$

A Equação 3.21 é a forma diferencial do balanço molar em estado estacionário para um PFR, na qual r_j é função de C_j e, consequentemente, de F_j . Essa equação pode ser reescrita na forma integral, como mostra a Equação 3.22.

$$V_T = \int_{F_{j0}}^{F_j} \frac{dF_j}{r_j} \quad (3.22)$$

A Equação 3.22 é a equação de projeto do PFR e permite calcular o volume reacional necessário para que F_j varie de um valor inicial até um valor final, quando a lei de velocidade da reação é conhecida.



Pesquise mais

A equação de projeto obtida para o reator tubular de escoamento empistonado (Equação 3.22) independe da forma do reator, podendo ser ele cilíndrico ou não, como mostrado por Fogler (2013). Além disso, nessa referência, temos o desenvolvimento da equação de projeto para o caso de um reator de leito com recheio, a partir da qual podemos calcular a massa de catalisador necessária para alterar a vazão molar de uma espécie química.

Fonte: FOGLER, H. Scott. Balanços molares: reatores com escoamento contínuo. In: FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. Cap. 1, p. 11-15. Tradução Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica Frederico W. Tavares.

Para o caso em que a vazão volumétrica no reator é constante, $v = v_0$, a equação de projeto do PFR pode ser escrita em termos de tempo espacial, como apresentado a seguir. Considerando a Equação 2.15 ($F_j = v \cdot C_j$) e a definição de tempo espacial (Equação 3.1), obtemos a Equação 3.23.

$$V_T = \int_{C_{j0}}^{C_j} \frac{v_0 \cdot dC_j}{r_j} \rightarrow \frac{V_T}{v_0} = \tau = \int_{C_{j0}}^{C_j} \frac{dC_j}{r_j} \quad (3.23)$$

Considerando as Equações 3.15 e 3.16 e aplicando derivada à Equação 3.16, obtemos a Equação 3.24.

$$dF_A = 0 - F_{A0} \cdot dX = -F_{A0} \cdot dX \quad (3.24)$$

Fazendo o balanço molar do PFR em termos da espécie reagente **A** na Equação 3.22 e substituindo a Equação 3.24, temos a Equação 3.25.

$$V_T = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A} = \int_0^{X_f} \frac{-F_{A0} \cdot dX}{r_A} = F_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} \quad (3.25)$$

Se a vazão volumétrica for constante, a Equação 3.25 pode ser escrita como mostra a Equação 3.26.

$$V_T = v_0 \cdot C_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} \rightarrow \tau = C_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} \quad (\text{Equação 3.26})$$

Portanto, se a lei de velocidade da reação que ocorre no PFR é dada em termos de concentrações molares, utilizamos a Equação 3.22 para projetá-lo. Enquanto que, se a lei de velocidade é dada em termos de conversão do reagente limitante (**A**), utilizamos a Equação 3.25 para projetar o reator, calculando o volume reacional necessário para obter determinada conversão (X_f) do reagente limitante alimentado.



Refleta

Existe semelhança entre as Equações 3.11 e 3.26? De acordo com seu entendimento, por que isso acontece?

No desenvolvimento apresentado, foram obtidas as equações de projeto dos três tipos de reatores ideais utilizados para conduzir reações em fase homogênea: batelada, CSTR e PFR, tanto em termos de concentrações molares quanto em termos de conversão. Isso foi feito a partir da equação geral do balanço molar (Equação 3.3), aplicando nela as condições de idealidade desses reatores.



Assimile

As equações de projeto dos reatores ideais utilizados para reações em fase homogênea são resumidas na Tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1 | Equações de projeto de reatores ideais

Tipo de reator	Equações em termos de concentração, $r_j = f(T, C_j)$		Equações em termos de conversão, $r_j = g(T, X)$	
Batelada	$t = \int_{N_{j0}}^{N_j} \frac{dN_j}{r_j \cdot V_T}$ (Equação 3.5)	$V_T \text{ constante}$ $t = \int_{C_{j0}}^{C_j} \frac{dC_j}{r_j}$ (Equação 3.6)	$t = N_{A0} \cdot \int_0^{x_f} \frac{dX}{-r_A \cdot V_T}$ (Equação 3.10)	$V_T \text{ constante}$ $t = C_{A0} \cdot \int_0^{x_f} \frac{dX}{-r_A}$ (Equação 3.11)
CSTR	$V_T = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$ (Equação 3.13)	$V \text{ constante}$ $\tau = \frac{C_{j0} - C_j}{-r_j}$ (Equação 3.14)	$V_T = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A}$ (Equação 3.17)	$V \text{ constante}$ $\tau = \frac{C_{A0} \cdot X}{-r_A}$ (Equação 3.18)
PFR	$V_T = \int_{F_{j0}}^{F_j} \frac{dF_j}{r_j}$ (Equação 3.22)	$V \text{ constante}$ $\tau = \int_{C_{j0}}^{C_j} \frac{dC_j}{r_j}$ (Equação 3.23)	$V_T = F_{A0} \cdot \int_0^{x_f} \frac{dX}{-r_A}$ (Equação 3.25)	$V \text{ constante}$ $\tau = C_{A0} \cdot \int_0^{x_f} \frac{dX}{-r_A}$ (Equação 3.26)

Fonte: elaborada pela autora.

No caso de reatores batelada, se o volume reacional variar com a conversão, substituímos a Equação 2.25 na Equação 3.10 para termos o tempo de reação necessário para obter determinada conversão. Já no caso de reatores contínuos, o volume reacional necessário para obter determinada conversão pode ser calculado substituindo a Equação 2.30, que expressa a variação na vazão volumétrica em função de X , nas equações de projeto do CSTR (Equação 3.17) e do PFR (Equação 3.25).

De modo que, o tamanho do reator, no caso de sistemas contínuos, e o tempo de reação, no caso de sistemas descontínuos, dependem da condição de alimentação do reator (F_{j0} ou N_{j0}), da cinética da reação, da temperatura do reator e da conversão desejada.



Pesquise mais

O volume dos reatores contínuos pode ser obtido utilizando um método gráfico, ao se plotar uma curva do recíproco da taxa ($-1/r_A$) em função da conversão do reagente limitante A . Esse gráfico também é conhecido como gráfico de Levenspiel e você pode estudá-lo em: LEVENSPIEL, Octave. Reatores ideais para reações simples. In: _____. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. Cap. 5. p. 74-98.

Com o conteúdo aprendido nesta seção, você tem elementos para projetar reatores ideais, dada a lei de velocidade da reação que ocorre. Isso será visto com mais profundidade e detalhamento no próximo curso de cálculo de reatores, destacando que nos interessa aqui, neste curso introdutório, que você conheça essas equações de projeto, as quais são necessárias para obtenção de dados cinéticos, da lei de velocidade da reação. Conteúdo esse que será visto na próxima unidade, já que cinética química é o foco deste curso.

Sem medo de errar

Pelas informações fornecidas pelo seu gestor, as quais foram obtidas pela sua equipe na fase anterior de pesquisa, nos testes em escala de bancada, a lei de velocidade da reação em termos de consumo do etanol (aqui designado por A) será dada pela Equação 3.27 a seguir.

$$-r_A = k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - X)^2 \quad (3.27)$$

No caso do reator tanque contínuo, a equação de projeto dele, em termos de conversão, é dada pela Equação 3.17. Substituindo a Equação 3.27 na Equação 3.17, obtemos a Equação 3.28, a partir da qual podemos determinar os valores de C_{A0} e F_{A0} , como mostrado a seguir.

$$V_T = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A} = \frac{F_{A0} \cdot X}{k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1-X)^2} = \frac{v_0 \cdot C_{A0} \cdot X}{k \cdot C_{A0}^2 \cdot (1-X)^2} = \frac{v_0 \cdot X}{k \cdot C_{A0} \cdot (1-X)^2} \quad (3.28)$$

$$V_T = \frac{v_0 \cdot X}{k \cdot C_{A0} \cdot (1-X)^2} = \frac{0,50 \times 0,93}{9,5 \cdot C_{A0} \cdot (1-0,93)^2} \cdot \frac{m^3 / h}{\frac{m^3}{kmol \cdot h} \times \left(\frac{kmol}{m^3} \right)} = (1000 \cdot \ell) \cdot \left(10^{-3} \cdot \frac{m^3}{\ell} \right)$$

$$\frac{10}{C_{A0}} \cdot m^3 = 1.000 \cdot m^3 \rightarrow C_{A0} = 10 \text{ kmol} / m^3$$

$$F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0 = 10 \times 0,50 = 5,0 \text{ kmol} / h$$

Ao colocar o reator tanque contínuo em operação, a conversão obtida pode ter sido menor que a de projeto porque a mistura pode não estar perfeita como considerado no projeto. Pode estar ocorrendo a formação de volumes mortos no reator, de maneira que o tempo de permanência no reator das diversas moléculas reagentes não é uniforme. Isso afeta a velocidade de reação e, conseqüentemente, a conversão dos reagentes. Portanto, para resolver esse problema, seria necessário avaliar a qualidade da mistura no tanque e, se fosse o caso de continuar utilizando esse reator tanque, instalar agitadores mais eficientes ou instalar outros dispositivos adicionais, como chicanas.

Para projetar o reator tubular, temos que a concentração molar inicial de etanol (A) é a mesma do reator tanque. Entretanto, como solicitado pelo seu gestor, a vazão molar de etanol na entrada do reator tubular será o dobro da usada anteriormente, ou seja, $10 \text{ kmol} / h$. Isso equivalerá ao dobro de vazão volumétrica (v_0): $1,0 \text{ m}^3 / h$. Assim, utilizando a equação de projeto do reator tubular (Equação 3.25) e a lei de velocidade da reação (Equação 3.27) obtemos a Equação 3.29, que pode ser utilizada para calcular o volume de PFR necessário para converter 93% do reagente limitante, o etanol.

$$V_T = F_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{(1-X)^2} = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2} \cdot \left(\frac{1}{1-X_f} - 1 \right) \quad (3.29)$$

$$V_T = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}^2} \cdot \left(\frac{1}{1-X_f} - 1 \right) = \frac{10}{9,5 \times 10^2} \cdot \left(\frac{1}{1-0,93} - 1 \right) = 0,14 \cdot m^3 = 140 \text{ } \ell$$

Esse volume reacional equivale ao seguinte tempo espacial, utilizando para cálculo a Equação 3.1.

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{0,14}{1,0} = (0,14 \cdot h) \cdot \left(60 \cdot \frac{\text{min}}{h} \right) = 8,4 \text{ min.}$$

Com base nos cálculos realizados, você encomendou a compra de um reator tubular com esse volume de 140 ℓ .

Comparando o volume e o tempo espacial de ambos os reatores, podemos analisar a eficiência deles. Pelo apresentado, para obter a conversão nominal de etanol de 93%, são necessários 1.000 ℓ de um reator tanque contínuo. No entanto, se for utilizado um reator tubular para obtermos a mesma conversão, processando o dobro de vazão molar do reagente, são necessários apenas 140 ℓ de volume reacional. Há uma redução de mais de sete vezes no volume reacional, mesmo processando o dobro de quantidade molar de reagente. Isso deixa claro que, para reações com cinética como a dessa, com ordem maior que zero, o reator tubular é mais eficiente. Ao compararmos os tempos espaciais, como houve essa redução no volume reacional, a cada 8,4 minutos, um volume reacional de alimentação é processado pelo reator tubular, enquanto são necessárias duas horas para processar um volume reacional de alimentação no caso do reator tanque contínuo.

Depois de adquirir o reator tubular e colocá-lo em operação, a conversão de etanol obtida tem sido de 90%, menor que os 93% esperados. Isso deve estar ocorrendo, provavelmente, devido a desvios da idealidade na operação do reator. Como vimos no desenvolvimento das equações de projeto, foram consideradas algumas condições de idealidade para obtê-las. Se o reator não operar nessas condições, seu desempenho fica comprometido. No caso do reator tubular, pode estar ocorrendo um fluxo que não é empistonado, por exemplo com perfil laminar. Nesse caso, há variações de velocidade, temperatura e concentração na direção radial, além de na direção axial, prejudicando o desempenho do reator e resultando em uma conversão de reagentes inferior ao valor nominal.

Podemos estar havendo também a formação de canais preferenciais de escoamento no leito catalítico, o que leva a uma inutilização de parte do volume reacional. Baseado nisso, podem ser instaladas placas porosas na entrada do reator para auxiliar em uma melhor distribuição do fluxo.

Uma forma de aumentar a conversão, aproximando-a do valor nominal, pode ser feita por meio de um pequeno ajuste na vazão volumétrica que entra no reator. Diminuindo v_0 , o tempo espacial aumenta, de maneira que as moléculas reagentes permanecem no reator por um tempo maior, sendo obtida uma maior conversão do reagente limitante.

Produção de 1-propanol em CSTR

Descrição da situação-problema

Considerando a unidade produtiva de 1-propanol da indústria farmoquímica, seu gestor pede a você que compare o valor nominal de conversão com o valor real que tem sido obtido de 87%. O volume reacional é de 230 ℓ e o tempo espacial do reator tanque contínuo é de 36 minutos, sendo a concentração inicial de etanol (A) de 7,5 mol / ℓ . Pelos estudos cinéticos realizados, a reação é de primeira ordem em relação ao etanol e de ordem zero em relação ao metanol, que é alimentado em excesso. Além disso, a 250 °C, que é a temperatura de operação, a velocidade específica de reação é 0,59 min^{-1} .

Calcule também qual seria o volume necessário se fosse utilizado um reator tubular para obter o mesmo valor de conversão nominal para a mesma condição de alimentação do reator. Considere, em seu desenvolvimento, que os reatores operam com vazão volumétrica constante, $V = V_0$.

Resolução da situação-problema

Conhecendo o volume do reator e o tempo espacial, calculamos a vazão volumétrica na entrada do tanque: $v_0 = V / \tau = 230 / 36 = 6,4 \ell / \text{min}$.

A lei de velocidade da reação em termos de consumo do etanol (reagente limitante) é dada por: $-r_A = k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X)$. Substituindo essa equação na equação de projeto do CSTR (Equação 3.17), podemos quantificar a conversão nominal que deveria ser obtida no tanque se ele operasse em condições ideais:

$$V_T = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A} = \frac{v_0 \cdot C_{A0} \cdot X}{k \cdot C_{A0} \cdot (1 - X)} = \frac{v_0 \cdot X}{k \cdot (1 - X)} \rightarrow \frac{X}{1 - X} = \frac{V_T \cdot k}{v_0} = \frac{230 \times 0,59}{6,4} = 21 \rightarrow X = 95 \%$$

A conversão obtida de 87% tem sido menor que o valor nominal de 95%, provavelmente devido a não idealidade da mistura no tanque. Isso prejudica o desempenho do reator, resultando nessa diferença, já que, para obtenção da equação de projeto do reator, consideramos mistura perfeita.

Se fosse utilizado um reator tubular para conduzir a reação, substituindo a lei de velocidade na equação de projeto do PFR (Equação 3.25), temos:

$$V_T = F_{A0} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} = \frac{v_0 \cdot C_{A0}}{k \cdot C_{A0}} \cdot \int_0^{X_f} \frac{dX}{1-X} = \frac{v_0}{k} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-X_f}\right) = \frac{6,4}{0,59} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-0,95}\right) = 32 \text{ } \ell.$$

Portanto, para mesma conversão nominal de 95%, com a mesma vazão volumétrica na entrada do reator contínuo, um tanque de 230 ℓ equivale a um tubo de 32 ℓ . Assim, substituir o tanque contínuo (CSTR) por um reator tubular com fluxo empistonado (PFR) corresponde a uma redução de mais de sete vezes no volume reacional, para o caso de uma reação de primeira ordem.

Faça valer a pena

1. Uma das formas da equação de projeto do reator batelada é a Equação

3.5: $t = \int_{N_{j0}}^{N_j} \frac{dN_j}{r_j \cdot V_T}$, que relaciona o tempo de reação com a variação no

número de mols, a velocidade da reação e o volume do reator.

Para uma reação elementar do tipo $A \rightarrow B$ conduzida em um reator batelada de 8 litros, com 100 mols de A presentes inicialmente, qual é o tempo de reação ao término do qual estão presentes 2 mols de A no reator? Sabemos que a velocidade específica de reação na temperatura em que ela ocorre é de $0,75 \text{ min}^{-1}$.

- $5,0 \text{ min}^{-1}$.
- 2,9 min.
- 6,1 min.
- 5,2 min.
- $0,012 \text{ min}^{-1}$.

2. O reator tubular de fluxo empistonado é muito utilizado para reações em fase gasosa, permitindo obter altas conversões de reagentes quando comparado a um tanque contínuo perfeitamente agitado de mesmo volume. Considere que seja utilizado um PFR para conduzir a seguinte reação elementar em fase gasosa:



Ela é conduzida de maneira isobárica e isotérmica a 500 K, temperatura na qual a velocidade específica de reação é $0,036 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$. Os reagentes

são alimentados em proporção estequiométrica, sendo $F_{A0} = F_{B0} = 71 \text{ mol} / \text{s}$, ambos com concentração inicial de $4,9 \text{ mol} / \text{dm}^3$.

Qual é o volume de reator necessário para obter 85% de conversão do reagente limitante?

- a) 7,8 min.
- b) 465 dm^3 .
- c) 465 s.
- d) 548 dm^3 .
- e) 310 dm^3 .

3. Os reatores contínuos ideais podem ser do tipo tanque perfeitamente agitado (CSTR) ou tubular com fluxo empistonado (PFR); o primeiro é mais adequado para reações em fase líquida, enquanto o segundo é mais adequado para reações em fase gasosa. No caso do CSTR, a velocidade de reação é uniforme no volume reacional, enquanto no PFR, a velocidade de reação varia à medida que a mistura reacional avança ao longo do reator. Considere a seguinte reação elementar: $A \rightarrow 2B + C$, a qual ocorre em fase líquida, com vazão volumétrica constante igual a $2,4 \text{ m}^3 / \text{h}$. Sabemos que, na temperatura em que a reação ocorre, $k = 0,67 \text{ h}^{-1}$. Desejamos reduzir a concentração de A de 15 para $1,5 \text{ kmol} / \text{m}^3$. Qual o volume necessário se for utilizado um CSTR? E se for utilizado um PFR?

- a) $V_{\text{CSTR}} = 13 \text{ m}^3$ e $V_{\text{PFR}} = 3,4 \text{ m}^3$.
- b) $V_{\text{CSTR}} = V_{\text{PFR}} = 32 \text{ m}^3$.
- c) $V_{\text{CSTR}} = V_{\text{PFR}} = 3,4 \text{ m}^3$.
- d) $V_{\text{CSTR}} = 8,2 \text{ m}^3$ e $V_{\text{PFR}} = 32 \text{ m}^3$.
- e) $V_{\text{CSTR}} = 32 \text{ m}^3$ e $V_{\text{PFR}} = 8,2 \text{ m}^3$.

Referências

BRAVO-SUARÉZ, J.J.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 455, p. 234-246, mar. 2013. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.025>>. Acesso em: 23 ago. 2017.

CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 240-247, fev. 2007.

FOGLER, H. S.; GURMEN, M. N. **Essentials of chemical reaction engineering**: industrial reactor photos. 4. ed. 2007. Disponível em: <<http://www.umich.edu/~essen/html/01chap/frames.htm>>. Acesso em: 30 jun. 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. 853 p. Tradução de Verônica Calado e Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica de Frederico W. Tavares.

HIDALGO, J. M. et al. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al₂O₃, (V)/TiO₂ and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 420, p. 178-189, ago. 2016.

HILL JR., C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. New York: John Wiley & Sons, 1977. 594 p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2000. 563 p. Tradução Verônica M. A. Calado; revisão técnica Frederico W. Tavares.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores**: aplicação na engenharia química. 3. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017. 680 p.

UNIOESTE. **Breve histórico da Engenharia Química no mundo e no Brasil**. 2014. Disponível em: <<http://www.unioeste.br/eq/index.asp?pagina=historia-da-eq.asp>>. Acesso em: 29 jun. 2017.

Determinação de parâmetros cinéticos

Convite ao estudo

Prezado aluno, chegamos à última unidade de estudo do nosso curso. Nela, você aprenderá como obter e analisar dados cinéticos para determinar os parâmetros cinéticos de uma reação química. E como isso se relaciona com o que já vimos? Na Unidade 1, você aprendeu o conceito de cinética química e sobre as leis de velocidade das reações. Já na Unidade 2, você aprendeu a quantificar o progresso das reações, com o conceito de conversão relacionado à estequiometria, de modo que modo que, ao final da segunda unidade, você sabia expressar a velocidade das reações químicas em função da conversão. Na Unidade 3, você aprendeu as equações de projeto dos reatores ideais e como utilizar a lei de velocidade para dimensionar reatores. No entanto, precisamos determinar as constantes que aparecem na lei de velocidade e que são características das reações, e isso é o que veremos nesta unidade.

Ao final desta unidade, você será capaz de analisar os dados cinéticos de uma reação química, os quais são obtidos experimentalmente, a fim de determinar os parâmetros cinéticos característicos dela. Portanto, ao final da unidade, você conhecerá não só a expressão algébrica da lei de velocidade de uma reação, como também as constantes dessa equação. Culminará, assim, nosso curso, com uma visão ampla sobre a cinética das reações químicas e uma introdução ao projeto de reatores.

Para visualizar a aplicação desse conteúdo, imagine que você está trabalhando em um instituto de pesquisa com foco em energias alternativas. Você foi alocado em um projeto que estuda o acoplamento de álcoois com menores cadeias carbônicas para a obtenção de álcoois com maiores cadeias

carbônicas e, conseqüentemente, maior conteúdo energético. Sua equipe ficou responsável por determinar a cinética da reação de síntese de isobutanol a partir do acoplamento entre metanol e n-propanol. Há um grande interesse em isobutanol, pois é um potencial aditivo para gasolina, além de poder ser utilizado como precursor de isobuteno.

Quais procedimentos sua equipe deverá realizar para determinar a cinética dessa reação? Como serão conduzidos os experimentos para obtenção dos dados cinéticos? A partir dos dados obtidos, qual método será utilizado para determinação dos parâmetros cinéticos?

Na primeira seção, você aprenderá o que são os parâmetros cinéticos e qual é o procedimento utilizado para sua determinação, além de aprender o método diferencial. Na segunda seção, você aprenderá o método integral de determinação dos parâmetros cinéticos. E na última seção, veremos como são obtidos dados cinéticos em reatores contínuos e como eles são analisados. Pelo visto, temos muito trabalho pela frente. Então, mãos à obra!

Seção 4.1

Definição de parâmetros cinéticos e método diferencial

Diálogo aberto

A humanidade, ao desenvolver suas atividades, demanda energia, daí a crescente busca por fontes alternativas aos combustíveis fósseis que, como sabemos, são finitos. O mundo tem passado por alguns dramas, e a degradação insustentável do meio ambiente é apenas um deles. Ao acompanharmos notícias quanto a isso, ficamos pensativos, não é mesmo? Você já se perguntou quais elementos sua formação tem lhe dado ou lhe dará para que você possa colaborar efetivamente na solução desses problemas? Há muito a ser descoberto e pesquisado!

E grande parte desse muito envolve reações químicas. Como vimos, para estudar as reações e projetar os reatores que as conduzirão, precisamos conhecer a cinética delas. Nesta seção, você aprenderá como determinar os parâmetros cinéticos de uma reação química, conhecimento esse que é fundamental para o desenvolvimento de novas rotas produtivas.

Interessado em fontes alternativas de energia, você conseguiu emprego em um instituto de pesquisa voltado para esse tema. Sua equipe ficou responsável por investigar a rota de produção de isobutanol a partir do acoplamento de metanol e n-propanol. Para isso, vocês contam com um reator de alta pressão, que opera em modo batelada, a volume constante, e que permite a coleta de amostras ao longo do tempo reacional, as quais poderão ser analisadas posteriormente por cromatografia.

Como já vimos neste curso, um dos primeiros passos na investigação de uma reação química é a determinação de sua cinética em reatores em escala de bancada, como é o caso do equipamento que vocês possuem.

Uma pesquisa prévia foi feita, recomendando a condução da reação a 30 bar de pressão e em temperaturas entre 180 e 210 °C (CARLINI et al., 2002). O objetivo é testar catalisadores de óxidos mistos de cobre, alumínio e magnésio nessa reação, sendo

que esses catalisadores já foram preparados por outra equipe de pesquisa e estão disponíveis para o uso de vocês. Espera-se que a reação se complete após 4 horas, ou seja, após esse tempo, espera-se que todo o reagente limitante tenha sido consumido.

Qual procedimento você recomenda que seja feito para determinação da lei de velocidade e dos parâmetros cinéticos dessa reação? O que são parâmetros cinéticos? Estará determinada assim a cinética da reação?

Para auxiliá-lo a resolver essas questões, você aprenderá, nesta seção, o conceito de parâmetros cinéticos e como é feita a aquisição e a análise de dados cinéticos. Essa análise é feita com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos da reação, podendo ser utilizados diversos métodos, sendo que o método diferencial e dos excessos você também aprenderá nesta seção.

Não pode faltar

Para iniciar, começaremos definindo o que são os parâmetros cinéticos, sobre os quais vamos concentrar nossos estudos nesta unidade.

Parâmetro é o termo utilizado para designar as constantes de uma equação matemática. E ao falar em cinética, estamos nos referindo à velocidade de uma reação química, que, como vimos, é expressa matematicamente pela lei de velocidades. Portanto, parâmetros cinéticos são as constantes da lei de velocidade característica de determinada reação química.



Reflita

Ao pesquisar a palavra “parâmetro” em um dicionário, encontramos entre as definições, a seguinte: “linha constante que entra na equação ou construção de uma curva, e serve de medida fixa para comparar as ordenadas e as abscissas”.

Qual a relação dessa definição com a definição de parâmetro cinético apresentada?

Disponível em: PARÂMETRO. In: DICIONÁRIO da língua portuguesa. Lisboa: Priberam, 2013. Disponível em: <<https://www.priberam.pt/dlpo/parâmetro>>. Acesso em: 28 jul. 2017.

Consideraremos uma dada reação, representada pela equação química geral: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, cuja lei de velocidade é dada pelo modelo da lei de potências (Equação 1.5), e a velocidade específica de reação varia com a temperatura segundo a Equação de Arrhenius (Equação 1.10). Assim, a lei de velocidade da reação, em termos da velocidade de consumo do reagente A, é dada pela Equação 4.1.

$$-r_A = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (4.1)$$



Assimile

Recorde que se $\alpha = a$ e $\beta = b$, a reação é dita elementar.

Na Equação 4.1, R é a constante universal dos gases, enquanto C_A , C_B e T são as variáveis independentes e $-r_A$ é a variável dependente, de modo que, modo que, os parâmetros cinéticos da reação, se sua lei de velocidade é dada pela Equação 4.1, são α , β , A e E_a .

Os parâmetros cinéticos são determinados a partir de dados experimentais, os quais são obtidos ao conduzir a reação variando C_A , C_B e T e quantificando $-r_A$.

Se os dados experimentais forem obtidos para uma única temperatura, a velocidade específica de reação será constante, já que

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \text{ de acordo com a Equação 1.10 (Equação de}$$

Arrhenius). Assim, pode-se determinar, a partir desses dados cinéticos, os parâmetros cinéticos k , α e β da reação.

Os dados cinéticos podem ser obtidos conduzindo a reação de interesse em reatores batelada ou contínuos. E, para tratar desses dados, podem ser utilizados vários métodos de análise: diferencial, das taxas iniciais, integral, do tempo de meia vida etc., todos com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos da reação. Cabe ressaltar que os cálculos serão baseados na equação de projeto característica do reator utilizado para coleta dos dados cinéticos, equação essa que vimos na unidade anterior.

Assim, nesta unidade, veremos alguns desses métodos, mais especificamente o diferencial e o integral, com o objetivo de ilustrar como é feita a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação utilizando seus dados cinéticos obtidos experimentalmente.



Pesquise mais

Para ilustrar como são outros métodos, por exemplo, da meia vida e das taxas iniciais, sugerimos que você consulte: FOGLER, H. Scott. Aquisição e análise dos dados cinéticos. In: FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. Cap. 5, p. 201-243. Tradução de Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica Frederico W. Tavares.

Os métodos de análise de dados cinéticos que veremos neste curso serão possíveis de serem resolvidos a partir de regressões lineares. Já os métodos de análise com base em regressões não lineares serão apenas mencionados aqui.



Exemplificando

Se a lei de velocidade da reação genérica de combinação entre A e B fosse dada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, comum no caso de reações heterogêneas, teríamos a velocidade de consumo de A como mostra a Equação 4.2.

$$-r_A' = \frac{k \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B)^2} \quad (4.2)$$

Nesse caso, seriam conduzidos experimentos variando P_A e P_B e quantificando $-r_A'$, permitindo, assim, a determinação dos parâmetros cinéticos: k , K_A e K_B por meio de uma regressão não linear.

Qual a relevância a relevância de determinar parâmetros cinéticos no contexto geral desta disciplina? Para projetar reatores, precisa-se conhecer não apenas a expressão matemática que descreve a cinética da reação (lei de velocidade), como também suas constantes. Assim,

determinada sua lei de velocidade, com os respectivos parâmetros cinéticos e utilizando a estequiometria da reação para relacionar as concentrações das espécies reagentes com a conversão do reagente limitante, pode-se obter a velocidade de consumo do reagente limitante em função da conversão. Com essa expressão, utilizando as equações de projeto dos reatores, pode-se dimensioná-los, quantificando o volume ou o tempo de reação necessário para obter determinada conversão. Portanto, pelo exposto, determinar parâmetros cinéticos é essencial para projetar reatores.

Na Unidade 3, utilizamos parâmetros cinéticos previamente determinados para ilustrar como é feito o projeto de reatores. Nesta unidade, faremos o inverso, utilizaremos as equações de projeto para determinar os parâmetros cinéticos.

Para análise dos dados cinéticos, um procedimento pode ser seguido, cujas etapas estão numeradas a seguir:

- 1- Postule uma lei de velocidade para a reação (por exemplo, lei de potências).
- 2- De acordo com o reator no qual foram obtidos os dados cinéticos, tem-se a equação de projeto correspondente.
- 3- Utilize um método para análise dos dados cinéticos.
- 4- Analise o coeficiente de correlação.

4.1. Se R^2 for próximo à unidade, os parâmetros cinéticos foram determinados.

4.2. Se R^2 for distante da unidade, recomeça-se o procedimento na Etapa 1, postulando outra lei de velocidade para a reação.

Dependendo de como é feito esse procedimento, tem-se os diversos métodos de análise de dados cinéticos, dos quais veremos alguns.

Tanto o método diferencial quanto o método integral, que veremos nesta unidade, são utilizados para tratamento de dados cinéticos obtidos em reatores batelada. Como vimos na unidade anterior, o reator batelada é adequado para determinação de parâmetros cinéticos devido à sua flexibilidade e à facilidade de coletar amostras em vários tempos de reação, o que é mais complicado de se fazer em reatores contínuos. Nesta seção, veremos o método diferencial, na Seção 2, estudaremos o método integral e, por último, na Seção 3, você aprenderá como tratar dados cinéticos obtidos em reatores contínuos.

Começaremos estudando o método diferencial. Para isso, consideraremos a reação $A \rightarrow R$, conduzida em um reator batelada a volume constante, cuja lei de velocidade segue o modelo da lei de potências, como mostra a Equação 4.3.

$$-r_A = k \cdot C_A^\alpha \tag{4.3}$$

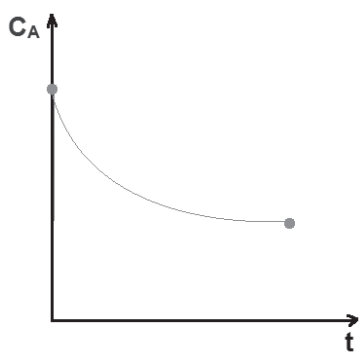
Os dados experimentais obtidos durante a reação isotérmica são como apresentados na Tabela 4.1 e representados pela Figura 4.1.

Tabela 4.1 | Dados cinéticos obtidos em um reator batelada operando isotermicamente

$t \text{ (tempo)}$	t_0	t_1	t_2	...	t_n
$C_A \text{ (mol / volume)}$	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}		C_{An}

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4.1 | Perfil de concentração do reagente em função do tempo de reação



Fonte: elaborada pela autora.

Vimos, na unidade anterior, que a equação de projeto do reator batelada é obtida a partir da Equação 3.4 ($r_j \cdot V_T = dN_j / dt$), que advém da equação geral do balanço molar (Equação 3.3). Se o volume reacional é constante, a Equação 3.4 pode ser reescrita como expresso pela Equação 4.4.

$$\frac{dN_j / V_T}{dt} = r_j \cdot V_T / V_T \rightarrow \frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (4.4)$$

Aplicando a Equação 4.4 à espécie reagente **A** e substituindo a lei de velocidade da reação (Equação 4.3), obtém-se a Equação 4.5.

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \quad (4.5)$$

A Equação 4.5 pode ser linearizada aplicando o logaritmo neperiano, obtendo-se, assim, a Equação 4.6.

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(k \cdot C_A^\alpha) = \ln(k) + \ln(C_A^\alpha) \rightarrow \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + \alpha \cdot \ln(C_A) \quad (4.6)$$

A Equação 4.6 é a equação de uma reta, sendo:

- $\ln(-dC_A / dt)$ a variável dependente.
- $\ln(C_A)$ a variável independente.
- $\ln(k)$ o coeficiente linear da reta.
- α o coeficiente angular da reta.

Portanto, tendo sido obtidos dados de C_A em função de t , como mostrado na Tabela 4.1, podem-se obter derivadas da concentração de A em relação ao tempo. Assim, pode-se fazer uma regressão linear dos dados de $\ln(-dC_A / dt)$ em função de $\ln(C_A)$. E, caso o coeficiente de ajuste (R^2) seja próximo da unidade, os parâmetros cinéticos (α e k) estarão determinados.



Pesquise mais

Para compreender os casos em que o volume reacional varia, você pode consultar sobre o método diferencial nas páginas 55-58 do capítulo Interpretação dos dados de reatores descontínuos: reator batelada com volume variável. In: LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2000. Cap. 3, p. 31-66. Tradução Verônica M. A. Calado; revisão técnica Frederico W. Tavares.

A dificuldade na utilização desse método, conhecido como diferencial, consiste justamente em determinar o termo dC_A / dt , que é a derivada de C_A em relação ao tempo. Se fosse conhecida a expressão algébrica dessa função, seria aplicado o conceito de derivada, e valores exatos de dC_A / dt seriam obtidos. No entanto, se essa expressão algébrica fosse conhecida, os parâmetros cinéticos seriam prontamente determinados ao comparar ela à lei de velocidade da reação, de modo que, geralmente, não se conhece $C_A = f(t)$, e dC_A / dt é obtido calculando a tangente da curva de C_A versus t em cada ponto, utilizando, para isso, métodos numéricos. Aqui, neste curso, calcularemos dC_A / dt como sendo aproximadamente igual a $\Delta C_A / \Delta t$, obtendo a Tabela 4.2 para cálculo dos parâmetros cinéticos. Assim, quanto menores forem os intervalos de tempo, mais próximo do valor real será essa aproximação. Isso nos leva a concluir que é aconselhável utilizar o método diferencial quando se tem muitos pontos experimentais. Cabe ressaltar que, para utilizar a Equação 4.6, o valor dessa aproximação da derivada será equivalente ao valor médio de concentração para aquele intervalo de tempo.

Tabela 4.2 | Análise dos dados cinéticos obtidos em um reator batelada pelo método diferencial

t (tempo)	t_0	t_1	t_2	...	t_n
C_A (mol / volume)	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}		C_{An}
$\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \left(\frac{\text{mol}}{\text{volume} \cdot \text{tempo}} \right)$	$\frac{C_{A1} - C_{A0}}{t_1 - t_0}$	$\frac{C_{A2} - C_{A1}}{t_2 - t_1}$		...	$\frac{C_{An} - C_{A(n-1)}}{t_n - t_{n-1}}$

Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

Ao utilizar o método diferencial para obtenção de parâmetros cinéticos, você precisará determinar a derivada da concentração de A em relação ao tempo, podendo utilizar, para isso, métodos numéricos. A descrição de alguns desses métodos você encontra em: FOGLER, H. Scott. Aquisição e análise dos dados cinéticos. In: _____. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. Cap. 5, p. 201-243. Tradução de Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica Frederico W. Tavares.

Caso se desejasse obter os parâmetros cinéticos de uma reação de combinação de dois reagentes, cuja lei de velocidade fosse como a Equação 4.1, seria necessário resolver uma regressão linear múltipla, ou seja, com mais de uma variável independente. Exemplos desse tipo não serão abordados neste curso. O que poderemos ver aqui é o caso de reações de combinação com um dos reagentes em excesso, tratando-se de um artifício para reduzir o número de parâmetros e evitar a necessidade do uso de regressão linear múltipla. Nesse caso, a concentração do reagente em excesso seria considerada constante, ou seja, sua variação com o avanço da reação seria considerada desprezível. Esse método de obtenção dos parâmetros cinéticos é conhecido como método do excesso e nele quantifica-se α e k' , sendo k' o produto da velocidade específica de reação pela concentração inicial do reagente em excesso, essa última elevada à ordem da reação em relação a esse reagente.



Exemplificando

Para exemplificar o método do excesso juntamente com o método diferencial, considere a reação de combinação genérica, em que a equação química é dada por $aA + bB \rightarrow cC + dD$, cuja lei de velocidade é dada pela Equação 4.1. Considerando que os dados cinéticos são obtidos em um reator batelada com volume reacional constante, utiliza-se a equação de projeto como apresentada na Equação 4.4. Substituindo a Equação 4.1 na Equação 4.4 aplicada ao reagente limitante A, obtém-se a Equação 4.7.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (4.7)$$

Sendo B o reagente em excesso, sua concentração é considerada constante e igual ao valor inicial: $C_B = C_{B0}$, assim, pode-se definir uma nova constante k' , como mostra a Equação 4.8.

$$k' = k \cdot C_{B0}^\beta \quad (4.8)$$

Considerando $C_B = C_{B0}$, a Equação 4.8 pode ser substituída na Equação 4.7, obtendo-se a Equação 4.9, que é similar à Equação 4.5.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha \quad (4.9)$$

De modo que a Equação 4.10 é a forma linearizada da Equação 4.9.

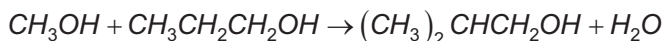
$$\ln(-dC_A / dt) = \ln(k') + \alpha \cdot \ln(C_A) \quad (4.10)$$

Ao determinar os parâmetros cinéticos, obtém-se o valor de k' . Portanto, se a concentração inicial do reagente em excesso e a ordem da reação em relação a esse reagente forem conhecidas, calcula-se a velocidade específica da reação: k .

Pelo exposto, o método do excesso pode ser utilizado por duas vezes para a mesma reação, permitindo, assim, quantificar a ordem da reação em relação a ambos os reagentes. Fazendo o experimento para o reagente A em excesso, determina-se a ordem da reação em relação a B. Em seguida, repete-se o experimento, alimentando o reagente B em excesso, permitindo, assim, obter a ordem da reação em relação ao reagente A. Assim, o método do excesso é um recurso utilizado com os demais métodos de análise, não só o diferencial, para os casos de reações com mais de um reagente.

Sem medo de errar

Para determinar a cinética de uma reação, você precisa obter a expressão matemática da lei de velocidade e determinar suas constantes que, como vimos, são definidas como parâmetros cinéticos da reação. Portanto, você recomendará o procedimento descrito na seção, adequando-o à reação que você está estudando, a qual é representada pela seguinte equação química:



O primeiro passo é postular uma lei de velocidade para a reação. A princípio, supomos que a lei de velocidade segue o modelo da lei de potências. Como a reação é bimolecular, designando o metanol pela letra A e o propanol pela letra B, sua lei de velocidade será dada pela Equação 4.1, de modo que os parâmetros cinéticos a serem determinados são: energia de ativação (E_a), fator de frequência (A), ordens da reação em relação ao metanol (α) e ao propanol (β).

O segundo passo é determinar a equação de projeto, de acordo com o reator utilizado. Como foi utilizado um reator batelada para coleta dos dados cinéticos e o volume reacional é constante, a equação de projeto é como expressa pela Equação 4.4.

Aplicando a equação de projeto à espécie A, e substituindo nela a lei de velocidade proposta (lei de potências), obtém-se uma equação como a Equação 4.7.

Para fazermos regressões lineares, utilizaremos o método diferencial e o método dos excessos, como descrito a seguir, sendo esse o terceiro passo do procedimento experimental.

a) A reação será conduzida a 200 °C, alimentando propanol em excesso, com razão de 10 mols de propanol para 1 mol de metanol. Serão coletadas amostras de 20 em 20 minutos, começando no tempo 0 até 4 horas de reação. As amostras coletadas serão analisadas no cromatógrafo, e serão quantificadas as concentrações tanto de metanol quanto de propanol em todos os tempos de reação. A partir dos valores de concentração de propanol, poderá ser confirmado se eles são aproximadamente constantes e próximos ao valor inicial. E, com os dados de concentrações de metanol, poderá ser elaborada uma tabela como a Tabela 4.2. Fazendo um ajuste linear desses dados à Equação 4.10, será obtido o valor de α , determinando a ordem da reação em relação ao metanol. Será obtido também o valor de k' para essa temperatura, que é igual a $k(200^\circ\text{C}) \cdot C_B^\beta$.

b) Em seguida, o experimento anterior será refeito sob a mesma temperatura, no entanto, alimentando metanol em excesso em vez de propanol. Assim, será determinado o valor de β , que é a ordem da reação em relação ao propanol, e o valor de k' , que, neste caso, é igual a $k(200^\circ\text{C}) \cdot C_A^\alpha$. Admite-se que a concentração do metanol é constante e aproximadamente igual a seu valor inicial ($C_A \approx C_{A0}$), o que poderá ser confirmado pelas medidas cromatográficas, de modo que, com o valor de C_{A0} e de α , esse último quantificado no experimento anterior, calcula-se a velocidade específica de reação (k) a 200 °C.

c) Quantificados α e β , ainda é preciso determinar A e E_a , e, para isso, são necessários valores de velocidade específica de reação a pelo menos três temperaturas diferentes. Assim, com o objetivo de determinar esses parâmetros com mais precisão, a reação será conduzida em outros quatro experimentos, semelhantes aos anteriores, no entanto, com alimentação equimolar dos reagentes, pois já se conhece α e β , nas seguintes temperaturas: 180, 190, 210 e 220 °C. Com os valores de k obtidos e suas respectivas temperaturas, podem-se determinar A e E_a por meio de uma regressão linear, utilizando a forma linearizada da Equação de Arrhenius, que vimos na Unidade 1 (Equação 1.11).

Por fim, o quarto passo do procedimento é analisar o coeficiente de correlação obtido, se R^2 for próximo da unidade, têm-se determinados os parâmetros cinéticos e, conseqüentemente, a cinética da reação é conhecida.

No entanto, caso R^2 seja distante da unidade, o procedimento de análise dos dados cinéticos precisará ser refeito, ou seja, não precisarão ser obtidos outros dados cinéticos, apenas será necessário tratar os já obtidos de outra forma, partindo de outra equação para a lei de velocidade no primeiro passo do procedimento. Uma segunda alternativa seria testar a lei de velocidade do modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 4.2), ajustando os dados cinéticos a ela por uma regressão não linear.

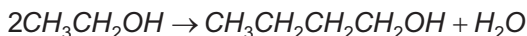
Seguindo esse procedimento, será conhecida a cinética da reação ao se determinar a expressão da lei de velocidade e suas constantes, aqui denominadas parâmetros cinéticos.

Avançando na prática

Cinética da reação de acoplamento de etanol

Descrição da situação-problema

No instituto de pesquisa em que você trabalha, uma nova frente de pesquisa tem sido formada para estudar o acoplamento de etanol para produção de butanol.



Como você participou do projeto anterior de determinação da cinética da reação de acoplamento entre metanol e propanol, você

foi designado a colaborar nesse novo projeto. Para investigar a rota de produção de butanol a partir do acoplamento de etanol, sua equipe conta com um reator batelada, que pode ser operado a alta pressão.

O reator possui uma saída para amostragem da mistura reacional ao longo do tempo de reação, e a composição dessas amostras pode ser quantificada em um cromatógrafo a gás que o instituto possui. O volume reacional é mantido constante e a lei de velocidade da reação segue o modelo da lei de potências.

Serão testados os mesmos catalisadores de óxidos metálicos mistos de cobre, alumínio e magnésio já preparados, a 30 bar de pressão e em temperaturas entre 180 e 210 °C. Espera-se que essa reação seja mais rápida, sendo consumido todo o reagente após 2 horas de reação.

Qual procedimento você recomenda que seja feito para determinação dos parâmetros cinéticos dessa reação? Quais são esses parâmetros cinéticos?

Resolução da situação-problema

Determinar a cinética de uma reação conhecendo a expressão matemática da lei de velocidade consiste em determinar as constantes dessa equação, que são denominadas parâmetros cinéticos. No caso da reação de acoplamento do etanol, a equação química pode ser simbolicamente representada por: $2A \rightarrow B + C$.

Assim, seguindo o procedimento descrito na seção para análise dos dados cinéticos, tem-se:

1) A lei de velocidade da reação segue o modelo da lei de potências: Equação 4.3. De modo que, os parâmetros cinéticos a serem determinados são: energia de ativação (E_a), fator de frequência (A) e ordem da reação em relação ao etanol (α).

2) Determina-se a equação de projeto do reator utilizado para coleta dos dados cinéticos, que, neste caso, é batelada com volume reacional constante: Equação 4.4. Aplicando a equação de projeto à espécie A, e substituindo nela a lei de velocidade, obtém-se uma equação como a Equação 4.5.

3) A forma linearizada da Equação 4.5 é a Equação 4.6, que será utilizada para análise dos dados cinéticos por meio do método diferencial. Para obtenção dos dados cinéticos, poderão ser feitos os seguintes experimentos:

a) A reação é conduzida a 180 °C, sendo coletadas amostras de 10 em 10 minutos, começando no tempo 0 até 2 horas de reação. As amostras coletadas serão analisadas no cromatógrafo para quantificar a concentração de etanol (C_A) em cada tempo de reação, podendo ser elaborada uma tabela como a Tabela 4.2. Fazendo um ajuste linear desses dados à Equação 4.6, será obtido o valor de α , determinando a ordem da reação em relação ao etanol. Se determinarmos $\alpha = 2$, trata-se de uma reação elementar. Será obtido também o valor de k para essa temperatura.

b) O experimento anterior será repetido 4 vezes para as demais temperaturas de reação, permitindo confirmar o valor de α e quantificar a velocidade específica de reação nas demais temperaturas: 190, 200, 210 e 220 °C. Com os valores de k obtidos e suas respectivas temperaturas, podem-se determinar A e E_a por meio de uma regressão linear, utilizando a forma linearizada da Equação de Arrhenius (Equação 1.11).

4) Por fim, o quarto passo do procedimento é analisar o coeficiente de correlação obtido. Certamente R^2 será próximo da unidade, já que havia a informação preliminar de que a lei de velocidade seguia o modelo da lei de potências.

Seguindo esse procedimento, será conhecida a cinética da reação, ao se determinar as constantes da lei de velocidade: A , E_a e α , aqui denominadas parâmetros cinéticos.

Faça valer a pena

1. Determinar a cinética de uma reação química é de suma importância para o projeto de reatores, sendo que determinar a cinética consiste em encontrar a expressão matemática da lei de velocidade e especificar suas constantes. Com esse objetivo, é necessário coletar dados cinéticos da reação de interesse e analisá-los.

Um dos métodos de análise dos dados cinéticos é o diferencial. Sobre esse método, assinale verdadeiro (V) ou falso (F) para as seguintes afirmações:

I – () O método diferencial é adequado quando foram coletados poucos dados cinéticos da reação.

II – () Os dados cinéticos tratados pelo método diferencial são coletados em reatores do tipo tanque contínuo perfeitamente agitado (CSTR).

III – () Se o volume reacional é constante, o procedimento do método consiste em encontrar a reta que representa os dados de $\ln(-dC_j / dt)$

versus $\ln(C_i)$.

Qual alternativa contém a resposta correta?

- a) I – F; II – V; III – F.
- b) I – F; II – F; III – F.
- c) I – F; II – F; III – V.
- d) I – V; II – F; III – V.
- e) I – V; II – V; III – V.

2. Considere a reação de decomposição de etanol (E) em produtos, como H_2 e CO , ocorrendo a $400^\circ C$ em um reator batelada a volume constante. A diminuição da concentração de E com o tempo de reação foi quantificada e está representada na Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 | Dados cinéticos da reação de decomposição de etanol

t (min)	0	20	40	60	80	100
C_E (mol / ℓ)	0,638	0,485	0,390	0,327	0,283	0,249

Fonte: elaborada pela autora.

A partir dos dados cinéticos da Tabela 4.3, determine a ordem da reação e sua velocidade específica a $400^\circ C$ utilizando o método diferencial de análise, sabendo que sua lei de velocidade segue o modelo da lei de potências:

- a) Reação de primeira ordem; k a $400^\circ C$ igual a $0,0252 \text{ mol} / (\ell \cdot \text{min})$.
- b) Reação de ordem zero; k a $400^\circ C$ igual a $2,04 \text{ mol} / (\ell \cdot \text{min})$.
- c) Reação de primeira ordem; k a $400^\circ C$ igual a $-3,68 \text{ min}^{-1}$.
- d) Reação de segunda ordem; k a $400^\circ C$ igual a $0,0252 \ell / (\text{mol} \cdot \text{min})$.
- e) Reação de segunda ordem; k a $400^\circ C$ igual a $-3,68 \ell / (\text{mol} \cdot \text{min})$.

3. Considere a reação de combinação, simbolicamente representada por $A + B \rightarrow C + D$, a qual foi conduzida em um reator batelada a volume constante para obtenção de dados cinéticos. Inicialmente, no tempo zero, a concentração dos reagentes era de $0,0100 \text{ mol} / \text{dm}^3$ de A e $0,150 \text{ mol} / \text{dm}^3$ de B. A lei de velocidade da reação segue o modelo da lei de potências, e a velocidade específica de reação varia com a temperatura segundo a Equação de Arrhenius. Foram feitas três bateladas de reação, nas temperaturas 350, 375 e 400 K , com duração de 1 hora cada. Os dados cinéticos obtidos estão apresentados na Tabela 4.4 a seguir. Preliminarmente, foram realizados outros experimentos, nos quais determinou-se a ordem da reação em relação ao reagente B como sendo igual a 2.

Tabela 4.4 | Dados cinéticos da reação de composição de A com B

$t \text{ (min)}$	$C_A \text{ (mol / dm}^3\text{)}$		
	T = 350 K	T = 375 K	T = 400 K
0	0,0100	0,0100	0,0100
10	0,00938	0,00796	0,00504
20	0,00879	0,00634	0,00254
40	0,00772	0,00401	0,000644
60	0,00678	0,00254	0,000163

Fonte: elaborada pela autora.

Com base nos dados cinéticos e nas informações apresentadas, determine os parâmetros cinéticos da reação utilizando o método diferencial:

- $\alpha = 1$, $\beta = 2$, $A = 8,00 \cdot 10^8 \text{ dm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$ e $E_a = 63,5 \text{ kJ / mol}$.
- $\alpha = 0$, $\beta = 2$, $k = 3,99 \text{ dm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$.
- $\alpha = 1$, $\beta = 0$, $k = 0,253 \text{ dm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$.
- $\alpha = 1$, $\beta = 2$, $A = 20,5 \text{ dm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$ e $E_a = 63,5 \text{ kJ / mol}$.
- $\alpha = 1$, $\beta = 1$, $A = 8,00 \cdot 10^8 \text{ dm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$ e $E_a = -7,64$.

Seção 4.2

Método integral

Diálogo aberto

Você deve estar satisfeito com seu novo emprego no instituto de pesquisa, não é mesmo? Dizemos isso porque fazer parte de projetos que de alguma forma colaboram para solução dos problemas energéticos da humanidade é algo grandioso. E esse deveria ser sempre o objetivo final do conhecimento: colaborar para a construção de dias melhores; nesse caso, menos destrutivos para o meio ambiente. Você também pensa assim?

Para isso, é necessário desenvolver novas formas de produzir, a partir de diferentes matérias-primas. Nesse cenário, vimos a importância do conhecimento sobre reações químicas na construção de novas rotas produtivas, sendo essencial o conhecimento da cinética dessas reações para projetar os reatores que as conduzirão.

Você continua trabalhando no projeto de pesquisa sobre a cinética da reação de metanol e n-propanol para produção de isobutanol. Seu gestor não gostou muito dos resultados obtidos anteriormente, com uso do método diferencial para análise dos dados cinéticos. Ele argumentou que as imprecisões na determinação do termo dC_A / dt podem ter levado à obtenção de valores de parâmetros cinéticos não confiáveis. Preliminarmente, determinou-se que a reação é de terceira ordem, sendo de segunda ordem em relação ao metanol ($\alpha = 2$) e de primeira ordem em relação ao n-propanol ($\beta = 1$). A recomendação do gestor foi que fosse utilizado outro método para análise dos seguintes dados cinéticos (Tabela 4.5), obtidos a partir de alimentação equimolar dos reagentes, sendo $C_{A0} = C_{B0} = 1,00 \text{ mol} / \text{dm}^3$. Assim como no planejamento experimental anterior, foi utilizado o reator batelada com volume reacional constante.

Tabela 4.5 | Dados cinéticos da reação de combinação entre metanol e n-propanol

	tempo (min)	0,00	20,0	40,0	60,0	120	180
$C_A \text{ (mol / dm}^3\text{)}$	T = 180°C	1,00	0,0742	0,0525	0,0434	0,0303	0,0248
	T = 190°C	1,00	0,0573	0,0406	0,0331	0,0230	0,0191
	T = 200°C	1,00	0,0449	0,0317	0,0256	0,0183	0,0150
	T = 210°C	1,00	0,0354	0,0251	0,0205	0,0145	0,0118

Fonte: elaborada pela autora.

Qual método de análise você recomenda que seja utilizado para análise dos dados cinéticos, com o objetivo de determinar com mais precisão os parâmetros cinéticos da reação? Utilize esse método para apresentar a energia de ativação da reação.

Nesta seção, você aprenderá outro método de análise de dados cinéticos, o integral, utilizado para tratamento de dados obtidos em reatores batelada. Esse método de análise, assim como o diferencial apresentado na seção anterior, destina-se à determinação dos parâmetros cinéticos e, conseqüentemente, da cinética da reação.

Não pode faltar

Na seção anterior, vimos no que consiste a análise de dados cinéticos para determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação química, com vistas a determinar sua cinética. Vimos também que o tratamento dos dados cinéticos obtidos experimentalmente pode ser feito utilizando vários métodos, sendo um deles o diferencial, que você aprendeu.

Nesta seção, detalharemos outro método para análise dos dados cinéticos: o método integral. Esse é um método de análise que, assim como o método diferencial, é utilizado para tratamento de dados cinéticos obtidos em reatores batelada. Portanto, o que difere ambos os métodos é o tratamento matemático dos dados. No entanto, a equação de projeto utilizada é a mesma, pois trata-se do mesmo reator.

Cabe recordar que a escolha do método é a terceira etapa do procedimento de análise dos dados cinéticos, que, como dissemos

na seção anterior, é o mesmo para todos os métodos, consistindo em basicamente quatro etapas.



Assimile

O procedimento para análise de dados cinéticos, descrito na seção anterior, consiste nas seguintes etapas:

Etapla 1: postular uma lei de velocidade para a reação (por exemplo, lei de potências).

Etapla 2: utilizar a equação de projeto correspondente ao reator no qual foram obtidos os dados cinéticos.

Etapla 3: optar por um método para análise dos dados cinéticos.

Etapla 4: analisar o coeficiente de correlação. Se R^2 for próximo à unidade, os parâmetros cinéticos foram determinados. Se R^2 for distante da unidade, recomeça-se o procedimento na Etapa 1, postulando outra lei de velocidade para a reação.

Diz-se que o método integral de análise é um método de tentativa e erro. Isso porque o método consiste em testar uma equação particular da lei de velocidade com uma ordem de reação específica, e, caso o ajuste não seja satisfatório, outra ordem de reação deve ser testada. Assim, aplica-se a lei de velocidade na equação de projeto do reator batelada e a integra, obtendo uma equação de concentração em função do tempo. Os dados cinéticos experimentais são então ajustados a essa curva de C_j versus t , se o valor de R^2 obtido for próximo da unidade, determinam-se os parâmetros cinéticos da reação. No entanto, se o coeficiente de ajuste for distante da unidade, é necessário supor outra ordem de reação, integrar novamente a equação de projeto, repetindo o procedimento.

Segundo Levenspiel (2000), o método integral é especialmente útil para ajuste de tipos simples de reação, como reações elementares, sendo também muito utilizado para reações cuja lei de velocidade segue o modelo da lei de potências. No entanto, para leis de velocidade que não seguem o modelo da lei de potências, o método integral não é comumente utilizado. Já Fogler (2013) afirma que o método integral é empregado com mais frequência para determinar a velocidade específica de reação, quando a ordem é conhecida.



Refleta

Pelo exposto, reflita sobre os nomes dos métodos, integral e diferencial. Há uma relação entre esses nomes e os procedimentos característicos de cada um dos métodos?

Para descrever o método integral, consideraremos a reação do tipo $A \rightarrow R$, cuja lei de velocidade segue o modelo da lei de potências, sendo dada pela Equação 4.3.

$$-r_A = k \cdot C_A^\alpha \quad (4.3)$$

Os dados cinéticos dessa reação foram obtidos experimentalmente em um reator batelada a volume constante, o qual opera isotermicamente. Esses dados são como os apresentados na Tabela 4.1 e representados na Figura 4.1.

Assim, a equação de projeto do reator é dada pela Equação 4.4 ($dC_j / dt = r_j$). Aplicando a essa equação a lei de velocidade da reação (Equação 4.3), tem-se a Equação 4.5.

$$- \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \quad (4.5)$$

Partiremos da Equação 4.5 para desenvolver o método integral, integrando-a para cada valor hipotético de α , até encontrar um valor de α tal que forneça um coeficiente de ajuste da equação integrada aos dados cinéticos próximo da unidade.



Lembre-se

Para utilizarmos o método integral de análise dos dados cinéticos, será necessário resolver algumas integrais. Recordando o que você aprendeu em Cálculo, as integrais que precisaremos resolver serão de um dos três tipos:

$$\frac{dx}{dt} = x + c$$

$$\frac{dx}{x} = \ln(x) + c$$

$$\int x^n \times dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (\text{válida para } n \neq -1)$$

Considerando esse terceiro tipo de integral, cabe destacar que se $n = -1$, teríamos uma integral do tipo anterior. Além disso, se $n = 0$, a solução é válida e teríamos uma integral como a do primeiro tipo.

Sendo C uma constante de integração usada quando temos integrais sem limites definidos. No desenvolvimento desta seção, teremos integrais definidas, não sendo necessária a constante de integração C.

Para desenvolvermos o método integral, consideraremos primeiro o caso em que a reação seja de primeira ordem, ou seja, $\alpha = 1$. Assim, substituindo esse valor de α na Equação 4.5, obtém-se a Equação 4.11, sendo t_r equivalente a t , que é o tempo de reação.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^1 \rightarrow -\frac{dC_A}{C_A} = k \cdot dt \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^{t_r} dt \quad (4.11)$$

Resolvendo as integrais da Equação 4.11, obtém-se a Equação 4.12.

$$\ln(C_A) - \ln(C_{A0}) = -k \cdot t_r \rightarrow \ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - k \cdot t_r \quad (4.12)$$

A Equação 4.12 pode ser expressa também na forma exponencial, como mostra a Equação 4.13.

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k \cdot t_r \rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k \cdot t_r) \rightarrow C_A = C_{A0} \cdot \exp(-k \cdot t_r) \quad (4.13)$$

A Equação 4.13 é uma expressão de como a concentração do reagente varia com o tempo para o caso de uma reação de primeira ordem conduzida isotermicamente, sendo, portanto, a equação da curva da Figura 4.1.

Já a Equação 4.12, por ser a forma linear da Equação 4.13, é a utilizada para ajuste dos dados cinéticos. Assim, a partir dos dados da Tabela 4.1, constrói-se a Tabela 4.6, como mostrada a seguir.

Tabela 4.6 | Tratamento dos dados cinéticos obtidos em um reator batelada para uma reação de primeira ordem, utilizando o método integral

t_r (tempo)	t_0	t_1	t_2	...	t_n
C_A (mol / volume)	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}		C_{An}
$\ln(C_A)$	$\ln(C_{A0})$	$\ln(C_{A1})$	$\ln(C_{A2})$		$\ln(C_{An})$

Fonte: elaborada pela autora.

Ajustam-se, então, os dados de $\ln(C_A)$ versus t_r da Tabela 4.6 à equação de uma reta, e o coeficiente de ajuste (R^2) obtido é analisado. Caso a reação seja de fato de primeira ordem, R^2 será próximo de 1, e o coeficiente angular da reta será igual a $-k$, permitindo quantificar a velocidade específica de reação à temperatura em que foram coletados os dados cinéticos. Além disso, a partir do coeficiente linear da reta, calcula-se o valor de C_{A0} , que é igual ao exponencial do coeficiente linear. O valor calculado da concentração inicial do reagente deve ser próximo ao valor experimental, sendo essa comparação um outro parâmetro, além do coeficiente de ajuste, para certificar se a reação é mesmo de primeira ordem. No entanto, se o valor de R^2 obtido for distante da unidade, a reação não é de primeira ordem, e o método integral precisa ser aplicado novamente, supondo outro valor para α .

Suponhamos agora que a reação seja de ordem zero, o que implica que $\alpha = 0$. Substituindo esse valor de ordem de reação na Equação 4.5, obtém-se a Equação 4.14, cuja forma integrada é a Equação 4.15.

$$- \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^0 \rightarrow -dC_A = k \cdot dt \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = -k \cdot \int_0^{t_r} dt \quad (4.14)$$

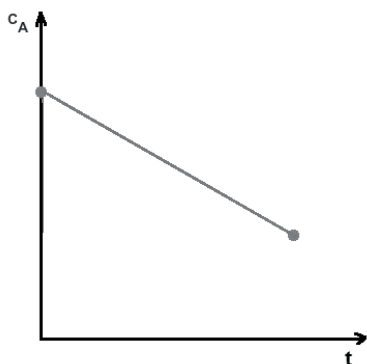
$$C_A - C_{A0} = -k \cdot t_r \rightarrow C_A = C_{A0} - k \cdot t_r \quad (4.15)$$



Será que as reações de ordem zero o são em todas as faixas de concentração? Ou somente em concentrações mais altas?

Portanto, se a reação for de ordem zero, a curva da Figura 4.1 seria dada pela Equação 4.15, tratando-se de uma reta decrescente, sendo melhor representada pela Figura 4.2.

Figura 4.2 | Perfil de concentração do reagente em função do tempo de reação, para uma reação de ordem zero



Fonte: elaborada pela autora.

Ajustando os dados cinéticos da Tabela 4.1 à Equação 4.15, significa que, se os dados de C_A versus t_r da Tabela 4.1 forem representados por uma reta, a reação é de ordem zero. Se esses dados se ajustam a uma reta, o coeficiente de ajuste (R^2) obtido é próximo da unidade, sendo o coeficiente angular da reta igual a $-k$, o que permite quantificar a velocidade específica de reação para dada temperatura. Além disso, o coeficiente linear da reta deve ser próximo ao valor de C_{A0} experimental. Entretanto, se o valor de R^2 obtido for distante da unidade, a reação não é de ordem zero, e o método integral precisa ser aplicado novamente, supondo outro valor para α .



Exemplificando

Segundo Levenspiel (2000), reações de ordem zero são aquelas cujas velocidades são determinadas por algum fator diferente da concentração dos reagentes, por exemplo, a intensidade de radiação para reações fotoquímicas ou a superfície disponível em certas reações gasosas catalisadas por sólidos, sendo importante, então, definir a velocidade de reações de ordem zero de maneira que esse outro fator seja incluído e considerado adequadamente.

Já vimos os casos de aplicação do método integral para reações de ordem zero e um, vejamos agora o caso de aplicação desse método para um terceiro valor de ordem de reação muito comum, que é 2. Assim, supondo que a reação seja de segunda ordem, substituímos o valor $\alpha = 2$ na Equação 4.5, obtendo a Equação 4.16, que pode ser integrada para obter a Equação 4.17.

$$- \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2 \rightarrow - \frac{dC_A}{C_A^2} = k \cdot dt \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = - k \cdot \int_0^{t_r} dt \quad (4.16)$$

$$- \frac{1}{C_A} - \left(- \frac{1}{C_{A0}} \right) = - k \cdot t_r \rightarrow \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k \cdot t_r \quad (4.17)$$

Na Equação 4.17, isolando C_A , obtém-se a expressão da concentração do reagente em função do tempo de reação, como mostra a Equação 4.18, de modo que esta equação é a representação matemática da curva da Figura 4.1, no caso de uma reação de segunda ordem sendo conduzida isotermicamente, a volume reacional constante.

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t_r} \quad (4.18)$$

Como a Equação 4.17 é do tipo linear, ela será utilizada para ajuste dos dados cinéticos, de maneira que, a partir dos dados cinéticos obtidos no reator batelada (Tabela 4.1), elaboramos uma tabela como a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 | Tratamento dos dados cinéticos obtidos em um reator batelada para uma reação de segunda ordem, utilizando o método integral

$t_r \text{ (tempo)}$	t_0	t_1	t_2	...	t_n
$C_A \text{ (mol / volume)}$	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}		C_{An}
$1/C_A \text{ (volume / mol)}$	$1/C_{A0}$	$1/C_{A1}$	$1/C_{A2}$		$1/C_{An}$

Fonte: elaborada pela autora.

Assim, ajustando os dados de $1/C_A$ versus t_r da Tabela 4.7 à equação de uma reta, obtém-se um coeficiente de ajuste (R^2) a ser analisado. Sendo a reação de segunda ordem, R^2 será próximo a 1, o coeficiente angular da reta será igual à velocidade específica de reação (k) na temperatura em que foi realizado o experimento para obtenção dos dados cinéticos, e o coeficiente linear da reta será o inverso da concentração inicial do reagente ($1/C_{A0}$), devendo o valor da concentração inicial do reagente obtido pelo ajuste ser próximo do valor experimental. Todavia, caso o valor de R^2 obtido seja distante da unidade, pode-se afirmar que a reação não é de segunda ordem, como foi suposto inicialmente.

Assim, a partir dos dados cinéticos da Tabela 4.1, obtidos em um reator batelada a volume reacional e temperaturas constantes, podem-se plotar três gráficos: $\ln(C_A)$, C_A e $1/C_A$, todos em função do tempo de reação (t_r). A curva que mais se aproximar de uma reta (cujo R^2 for mais próximo de 1) determina a ordem da reação, caso ela seja um destes valores inteiros: 1, 0 ou 2, respectivamente, os quais são os valores mais corriqueiros de ordem de reação.



Pesquise mais

Se o volume reacional varia no reator batelada, a análise dos dados cinéticos é feita considerando a equação de projeto do reator em termos de volume, como descrito o método integral nas páginas 55-58 do capítulo Interpretação dos dados de reatores descontínuos: reator batelada com volume variável. In: LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia**

das reações químicas. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2000. Cap. 3, p. 31-66, subcapítulo 3.2. Tradução Verônica M. A. Calado; revisão técnica Frederico W. Tavares.

Pela descrição feita, fica claro o procedimento do método integral, no qual faz-se um ajuste dos dados cinéticos para cada hipótese de ordem de reação. Contudo, para simplificar, podemos generalizar os casos em que a ordem da reação é diferente de 1, encontrando uma equação genérica. Portanto, considerando $\alpha \neq 1$, vamos separar as variáveis concentração e tempo na Equação 4.5, obtendo a Equação 4.19.

$$\frac{dC_A}{C_A^\alpha} = -k \cdot dt \quad (4.19)$$

Integrando a Equação 4.19 para valores de $\alpha \neq 1$, obtém-se a Equação 4.20.

$$\frac{C_{A0}^{-\alpha+1} - C_A^{-\alpha+1}}{-\alpha + 1} = k \cdot t_r \quad (4.20)$$

Isolando a concentração do reagente, obtemos a equação geral, para os casos em que $\alpha \neq 1$, que expressa $C_A = f(t)$, como mostra a Equação 4.21.

$$C_A^{1-\alpha} = C_{A0}^{1-\alpha} + (\alpha - 1) \cdot k \cdot t_r \quad (4.21)$$



Exemplificando

Podemos mostrar que a Equação 4.21 resulta na Equação 4.18 quando $\alpha = 2$, por exemplo.

Assim, substituindo $\alpha = 2$ na Equação 4.21, tem-se a Equação 4.17.

$$C_A^{1-2} = C_{A0}^{1-2} + (2-1) \cdot k \cdot t_r \rightarrow C_A^{-1} = C_{A0}^{-1} + k \cdot t_r \quad (4.17)$$

A qual pode ser rearranjada, como segue, resultando na Equação 4.18.

$$C_A^{-1} = C_{A0}^{-1} + k \cdot t_r \rightarrow \frac{1}{C_A} = \frac{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t_r}{C_{A0}} \rightarrow$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + C_{A0} \cdot k \cdot t_r} \quad (4.18)$$

Comprovando assim a generalidade da Equação 4.21.

De maneira que para $\alpha = 0$, pode-se partir da Equação 4.21 e obter a Equação 4.15.

A solução geral é útil, mais especificamente, para testar ordens de reação fracionárias, por exemplo $\alpha = 1,5$, pois como vimos na Unidade 1, as reações não elementares podem ser de ordens não inteiras, além de poderem ter ordens negativas também.



Assimile

Resumidamente, as equações a serem utilizadas são:

- Se $\alpha = 1$, o gráfico de $\ln(C_A)$ versus t_r é uma reta:

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp(-k \cdot t_r) \quad (4.13)$$

$$\ln(C_A) = \ln(C_{A0}) - k \cdot t_r \quad (4.12)$$

- Se $\alpha \neq 1$, o gráfico de $C_A^{1-\alpha}$ versus t_r é uma reta:

$$C_A^{1-\alpha} = C_{A0}^{1-\alpha} + (a - 1) k \cdot t_r \quad (4.21)$$

Já para o caso de reações com mais de um reagente, por exemplo, bimolecular do tipo $A + B \rightarrow C + D$, pode ser utilizado o método do excesso, assim como descrito na seção anterior. Nesse caso, a reação seria conduzida primeiramente com um dos reagentes em excesso, por exemplo, o B, e seria determinada a ordem da reação em relação ao outro reagente, o A. Em seguida, a reação seria conduzida novamente, agora com excesso de A, para determinar a ordem da reação em relação ao outro reagente, o B. Como dito na seção anterior, trata-se de um recurso a ser utilizado, o qual permite a diminuição dos parâmetros cinéticos a serem determinados.



Pesquise mais

Considerando a estequiometria da reação, os parâmetros cinéticos das reações com mais de um reagente podem ser determinados de outra forma que não o método do excesso, utilizando o conceito de conversão na aplicação do método integral. Para isso, aplica-se a equação de projeto do reator batelada em termos de conversão (Equação 3.10), como detalhado nas páginas 35-38 do capítulo Interpretação dos dados de reatores descontínuos. In: LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2000. Cap. 3, p. 31-66. Tradução Verônica M. A. Calado; revisão técnica Frederico W. Tavares.

Para determinação da energia de ativação da reação, a coleta dos dados cinéticos pode ser feita repetindo o experimento para diferentes temperaturas reacionais. Ao analisar esses diferentes conjuntos de dados cinéticos, quantifica-se a velocidade específica de reação (k) para diferentes valores de temperaturas (T), permitindo, assim, determinar a energia de ativação da reação e também o fator pré-exponencial, por meio do ajuste desses dados à forma linearizada da Equação de Arrhenius (Equação 1.11).



Pesquise mais

Você pode encontrar diversas publicações científicas sobre estudos cinéticos de reações, que ilustram o conteúdo que você vem aprendendo. Para estimular seus estudos, pesquise mais sobre a cinética da reação de oxidação de biodiesel e veja como determinar a energia cinética de

uma reação química em: GALVAN, Diego et al. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 244-248, 2014. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n2a09.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

Para finalizar esta seção, do exposto, tem-se que o método integral consiste em testar diversas ordens de reação até encontrar a adequada. Segundo Fogler (2013), podemos resumir esse método nas três etapas a seguir.

a) Arbitre o valor da ordem de reação e integre a equação do balanço molar.

b) Calcule a correspondente função da concentração que seja linear com o tempo. A seguir, plote-a para os dados, em função do tempo. Se a função plotada for mesmo uma reta, você provavelmente arbitrou o valor correto da ordem da reação.

c) Se a função plotada for não linear, arbitre outro valor para a ordem da reação e repita o procedimento.

Sem medo de errar

Os dados cinéticos da reação de acoplamento entre metanol (A) e n-propanol (B) da Tabela 4.5 foram obtidos experimentalmente em um reator batelada. Como foi visto, dados cinéticos coletados em reatores batelada podem ser tratados tanto pelo método diferencial quanto pelo método integral. No entanto, como a ordem da reação é conhecida, o ideal é utilizar o método integral, sendo, portanto, essa a sua recomendação. Caso seja obtido um bom coeficiente de ajuste (R^2) dos dados cinéticos à equação da reta obtida pelo método integral, pode-se determinar a velocidade específica da reação (k) e confirmar se os valores propostos para ordem de reação estão corretos. Com mais de três valores de k e suas respectivas temperaturas, determina-se a energia de ativação da reação.

Se a estequiometria da reação é de 1 para 1, ou seja, para cada mol de metanol que reage, é necessário 1 mol de n-propanol, e os dois reagentes são alimentados de maneira equimolar com volume reacional constante, a concentração final de ambos será igual. Isso quer dizer que $C_A = C_B$.

Sendo a lei de velocidade da reação dada pelo modelo da lei de potências, com ordem em relação ao metanol igual a 2 e em relação ao n-propanol igual a 1, a velocidade de consumo de metanol (A) é dada pela Equação 4.22.

$$-r_A = k \cdot C_A^2 \cdot C_B = k \cdot C_A^2 \cdot C_A \rightarrow -r_A = k \cdot C_A^3 \tag{4.22}$$

Substituindo essa lei de velocidade (Equação 4.22) na equação de projeto do reator batelada a volume constante (Equação 4.4) aplicada ao reagente A, tem-se a Equação 4.23.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^3 \tag{4.23}$$

Integrando a Equação 4.23, obtém-se a relação linear da Equação 4.24.

$$\frac{dC_A}{C_A^3} = -k \cdot t \rightarrow \left(\frac{C_A^{-2}}{-2} - \frac{C_{A0}^{-2}}{-2} \right) = -k \cdot t \rightarrow \frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{A0}^2} + 2 \cdot k \cdot t \tag{4.24}$$

Para determinação dos valores da velocidade específica de reação, considerando a relação linear acima (Equação 4.24), os dados da Tabela 4.5 podem ser tratados, obtendo-se a Tabela 4.8, como apresentada a seguir.

Tabela 4.8 | Tratamento dos dados cinéticos da reação de combinação entre metanol e n-propanol

	t (min)	0,00	20,0	40,0	60,0	120	180	240
T = 180°C = 453 K	C _A (mol / dm ³)	1,00	0,0742	0,0525	0,0434	0,0303	0,0248	0,0215
	1/(C _A ²)	1,00	182	363	531	1089	1626	2163
T = 190°C = 463 K	C _A (mol / dm ³)	1,00	0,0573	0,0406	0,0331	0,0230	0,0191	0,0166
	1/(C _A ²)	1,00	305	607	913	1890	2741	3629
T = 200°C = 473 K	C _A (mol / dm ³)	1,00	0,0449	0,0317	0,0256	0,0183	0,0150	0,0130
	1/(C _A ²)	1,00	496	995	1526	2986	4444	5917
T = 210°C = 483 K	C _A (mol / dm ³)	1,00	0,0354	0,0251	0,0205	0,0145	0,0118	0,0100
	1/(C _A ²)	1,00	798	1587	2380	4756	7182	10000

Fonte: elaborada pela autora.

Fazendo ajuste linear dos dados de $1/(C_A^2)$ versus t para cada uma das quatro temperaturas reacionais, obtêm-se os coeficientes apresentados na Tabela 4.9 a seguir. A partir do coeficiente angular, dividindo-o por **2**, obtêm-se a velocidade específica da reação (**k**), como mostra a Equação 4.24.

Tabela 4.9 | Resultados dos ajustes lineares dos dados cinéticos da reação de acoplamento entre metanol e n-propanol.

T (K)	R ²	Coeficiente angular	k (dm ⁶ / (mol ² · min))
453	0,9999	9,02	4,51
463	0,9996	15,2	7,60
473	0,9999	24,6	12,3
483	0,9990	41,2	20,6

Fonte: elaborada pela autora.

Atenção

A partir do coeficiente linear, pode-se calcular o valor de **C_{A0}** e compará-lo a 1,00 **mol / dm³**. No entanto, o valor obtido pelo ajuste linear pode ser diferente do real. Isso ocorre, nesse caso, porque os dois termos da equação linear (Equação 4.24), $1/(C_{A0}^2)$ e $2 \cdot k \cdot t$, são de diferentes ordens de grandeza, sendo o primeiro termo muito menor que o segundo. Utilizando um software, pode ser feito ajuste linear, definindo o coeficiente linear das retas, que, nesse caso, é igual a 1, obtendo assim novos coeficientes de ajuste e angular, mas com certeza serão valores bem próximos dos apresentados na Tabela 4.9.

Com os valores de velocidade específica de reação (**k**) em função de temperatura obtidos (Tabela 4.9), pode-se determinar a energia de ativação da reação, ajustando-os à forma linear da Equação de Arrhenius (Equação 1.11).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

(1.11)

Fazendo um ajuste linear dos dados de **ln(k)** versus **1/T**, obtêm-se um coeficiente de ajuste igual a 0,9995 e um coeficiente angular igual

a -11022 K. Multiplicando o coeficiente angular por $-R = -0,00831 \text{ kJ}/(\text{mol.K})$, obtém-se que a energia de ativação da reação é 91,6 kJ/mol.

Avançando na prática

Cinética da reação de acoplamento de etanol

Descrição da situação-problema

Sobre a reação de acoplamento de etanol com vistas à formação de butanol que vocês vêm pesquisando no instituto, determinou-se, a partir dos dados cinéticos coletados no reator batelada (Tabela 4.10) e utilizando o método diferencial de análise, que a reação é de primeira ordem. No entanto, seu gestor ficou com receio desse e dos demais parâmetros cinéticos calculados não serem confiáveis, considerando a imprecisão característica do método diferencial.

Tabela 4.10 | Dados cinéticos da reação de acoplamento de etanol obtidos em um reator batelada operando isotermicamente, com volume reacional constante

$t \text{ (min)}$		0,00	20,0	40,0	60,0	120
$C_A \text{ (mol / dm}^3\text{)}$	T = 453 K	1,00	0,769	0,591	0,455	0,207
	T = 463 K	1,00	0,683	0,466	0,318	0,101
	T = 473 K	1,00	0,580	0,336	0,195	0,0380
	T = 483 K	1,00	0,464	0,215	0,100	0,0100

Fonte: elaborada pela autora.

Seu gestor solicitou, então, que a ordem da reação e a energia de ativação da reação fossem quantificadas novamente, por outro método que não o diferencial, para confirmar os valores obtidos. Qual método você recomenda que seja utilizado? Utilizando tal método, a reação é mesmo de primeira ordem? E qual o valor de energia de ativação obtido?

Resolução da situação-problema

Trata-se de uma reação de um único reagente e de primeira ordem. Como é conhecida a ordem da reação, sendo necessário apenas confirmá-la, o método mais adequado para análise dos dados obtidos no reator batelada é o integral, sendo essa sua recomendação.

Substituindo a lei de velocidade da reação (Equação 4.3) na equação de projeto do reator batelada (Equação 4.4), obtém-se a Equação 4.5. Para reação de primeira ordem ($\alpha = 1$), integra-se a Equação 4.5, obtendo a Equação 4.12, à qual podem ser ajustados os dados cinéticos da Tabela 4.10. Portanto, fazendo $\ln(C_A)$ versus t , k é igual ao negativo dos coeficientes angulares das retas obtidas. Para todas as retas, obteve-se $R^2 = 0,9999$, bem próximo à unidade, confirmando, assim, que a reação é mesmo de primeira ordem. Os valores de k obtidos foram 0,0131, 0,0191, 0,0273 e 0,0384 min^{-1} , correspondentes, respectivamente a 453, 463, 473 e 483 K de temperatura reacional.

Com os valores de velocidade específica de reação (k) em função de temperatura obtidos, pode-se determinar a energia de ativação da reação, ajustando-os à forma linear da Equação de Arrhenius (Equação 1.11). Fazendo um ajuste linear dos dados de $\ln(k)$ versus $1/T$, obtém-se um coeficiente de ajuste igual a 0,9999 e um coeficiente angular igual a -7842 K. Multiplicando o coeficiente angular por $-R = -0,00831 \text{ kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, obtém-se que a energia de ativação da reação é 65,2 kJ/mol.

Faça valer a pena

1. Considere a seguinte reação: $A \rightarrow \text{produtos}$, a qual é conduzida em um reator batelada a volume e temperatura constantes para obtenção dos seguintes dados cinéticos:

Tabela 4.11 | Dados cinéticos da conversão de A em produtos obtidos em um reator batelada

$t \text{ (h)}$	0,0	0,080	0,15	0,30	0,50
$C_A \text{ (kmol / m}^3\text{)}$	7,4	3,5	2,4	1,4	0,92

Fonte: elaborada pela autora.

Determine a ordem e a velocidade específica da reação a 500 K, que é a temperatura em que a reação foi conduzida para coleta dos dados cinéticos:

- a) Segunda ordem, $k = 1,9 \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{h})$.
- b) Primeira ordem, $k = 3,9 \text{ h}^{-1}$.
- c) Segunda ordem, $k = 0,14 \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{h})$.
- d) Ordem zero, $k = 11 \text{ kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})$.
- e) Primeira ordem, $k = 5,4 \text{ kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

2. A reação bimolecular, cuja representação simbólica é do tipo $A + B \rightarrow R + S$, foi conduzida isotermicamente, a 400 K, em um reator batelada a volume constante para coleta de dados cinéticos. Os reagentes foram alimentados com concentrações iniciais de $1,5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ de A e $15 \text{ mol} / \text{dm}^3$ de B.

Sabendo que a ordem da reação em relação a B é 1, a qual foi determinada em estudos cinéticos preliminares, determine a ordem da reação em relação a A e a velocidade específica de reação a 400 K, a partir dos seguintes dados cinéticos obtidos:

Tabela 4.12 | Dados cinéticos da reação de combinação entre A e B obtidos em um reator batelada

$t \text{ (min)}$	0,0	5,0	10	20	30
$C_A \text{ (mol} / \text{dm}^3 \text{)}$	1,5	0,95	0,66	0,37	0,24

Fonte: elaborada pela autora.

Espera-se que α , a ordem da reação em relação ao reagente A, seja um dos três valores: 0,5, 1 ou 1,5.

- a) $\alpha = 1$; $k = 0,059 \text{ h}^{-1}$.
- b) $\alpha = 0,5$; $k = 0,0031 \text{ dm}^{1,5} / (\text{mol}^{0,5} \cdot \text{min})$.
- c) $\alpha = 1,5$; $k = 0,080 \text{ dm}^{4,5} / (\text{mol}^{1,5} \cdot \text{min})$.
- d) $\alpha = 1,5$; $k = 0,0053 \text{ dm}^{4,5} / (\text{mol}^{1,5} \cdot \text{min})$.
- e) $\alpha = 1$; $k = 0,0039 \text{ h}^{-1}$.

3. Uma reação de decomposição de determinado reagente, aqui designado por A, é de ordem zero, de modo que sua concentração varia com o tempo de reação conforme a seguinte equação: $C_A = C_{A0} - k \cdot t$, quando ela é conduzida em um reator batelada a volume e temperaturas constantes.

Para determinar a energia de ativação da reação, ela foi conduzida em três diferentes experimentos, cada um a uma temperatura, obtendo-se os seguintes dados cinéticos.

Tabela 4.13 | Dados cinéticos da reação de decomposição de A obtidos em um reator batelada.

$t \text{ (min)}$		0,0	10	20	35
$C_A \text{ (mol/ℓ)}$	T = 380 K	20	18	15	11
	T = 400 K	20	16	12	7,0
	T = 420 K	20	15	9,0	075

Fonte: elaborada pela autora.

Qual o valor de E_a obtido?

- a) 2,4 kJ/mol.
- b) 29 kJ/mol.
- c) 3500 J/mol.
- d) 0,26 $\text{mol} / (\ell \cdot \text{min})$.
- e) 7,8 $\text{mol} / (\ell \cdot \text{min})$.

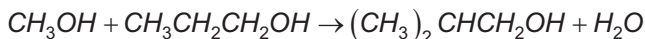
Seção 4.3

Reatores contínuos para aquisição de dados cinéticos

Diálogo aberto

O estudo cinético das reações químicas para projeto de reatores tem se mostrado um campo de atuação promissor. Trabalhar na pesquisa e no desenvolvimento de rotas de produção mais seguras, menos agressivas ambientalmente e mais econômicas é uma forma de colaborar com a humanidade. Você, futuro engenheiro químico, tem visualizado a importância desses conhecimentos para sua carreira? Será que, além do reator descontínuo, podem ser utilizados reatores contínuos para conduzir tais estudos cinéticos?

No instituto de pesquisa no qual trabalha, você estava atuando na investigação da cinética da reação de acoplamento entre metanol e n-propanol com o objetivo de produzir isobutanol, um potencial aditivo da gasolina e precursor do isobuteno. Estavam sendo utilizados óxidos metálicos mistos de Cu, Al e Mg como catalisadores, e o reator utilizado era batelada à alta pressão. Continuando a pesquisa sobre essa reação, surgiu a perspectiva de uso de um novo catalisador para a reação, composto por óxido de magnésio suportado em alumina, que se mostrou ativo e seletivo em condições mais brandas de pressão ao serem realizados testes preliminares. Nesse sentido, para a coleta de dados cinéticos da reação, sua equipe utilizou um microrreator tanque contínuo perfeitamente agitado, de 1ℓ , operando isotermicamente a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e à pressão atmosférica. Os reagentes foram alimentados de maneira equimolar, sendo o metanol representado por A e n-propanol por B, de modo que $C_{A0} = C_{B0} = 1,00\text{ mol} / \ell$. Alterando a vazão volumétrica na entrada do reator e mantendo-a constante, aguardou-se que a operação atingisse estado estacionário, e foram quantificadas as concentrações dos reagentes por cromatografia gasosa, sendo $C_A = C_B$, já que ambos foram alimentados com a mesma vazão molar e reagem na proporção estequiométrica de 1 para 1.



A literatura afirma que a lei de velocidade dessa reação não segue o modelo da lei de potências, sendo dada pela Equação 4.25 mostrada a seguir.

$$-r_A = \frac{k \cdot C_A \cdot C_B}{(1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B)^2} \quad (4.25)$$

Quais são os parâmetros cinéticos possíveis de serem determinados a partir dos dados cinéticos coletados experimentalmente? Qual o procedimento a ser utilizado para análise dos dados cinéticos e determinação de tais parâmetros? Descreva-o para apresentar ao seu gestor, permitindo, assim, que ele avalie o encaminhamento do trabalho de sua equipe.

Nesta seção, você aprenderá como analisar os dados cinéticos obtidos em reatores contínuos, assim como o uso de regressões não lineares para análise de dados cinéticos, dando-lhe ferramentas para propor o procedimento de que sua equipe de trabalho necessitará nesse novo desafio.

Não pode faltar

Você aprendeu, nas seções anteriores deste capítulo, dois métodos de análise de dados cinéticos, diferencial e integral, utilizados para tratamento de dados coletados em reatores descontínuos do tipo batelada, os quais operam em regime transiente. Trata-se de um reator muito utilizado para obtenção de dados cinéticos devido à sua flexibilidade e facilidade de operação, permitindo a coleta de diversas amostras em diferentes tempos reacionais.

No entanto, dados cinéticos também podem ser coletados em reatores contínuos, tanto em tanque contínuo perfeitamente agitado (CSTR) quanto em reator tubular com fluxo empistonado (PFR). Como esses reatores operam em regime estacionário, não havendo variações temporais, não é possível coletar diversas amostras em diferentes tempos de reação. De modo que amostras coletadas em qualquer tempo de reação teriam a mesma composição. Assim, para cada dado cinético coletado, é necessário alterar a condição de estado estacionário do reator contínuo, comumente feita por meio da alteração da condição de alimentação do reator, mais especificamente, alterando a vazão volumétrica na sua entrada, modificando, assim, o tempo espacial (Equação 3.1). Portanto, para cada dado cinético, é necessário esperar que o sistema atinja

estado estacionário novamente, correspondente à nova condição de alimentação. Obtêm-se, assim, dados de C_j em função de T .

O procedimento para análise dos dados cinéticos é o mesmo descrito na Seção 1 desta unidade, consistindo em quatro etapas. O que muda é, na segunda etapa, a equação de projeto do reator utilizado para coleta dos dados cinéticos.

Primeiramente, analisaremos o caso de dados cinéticos obtidos em reatores do tipo CSTR. Nesse sentido, consideraremos a reação $A \rightarrow R$ sendo conduzida em um reator tanque contínuo perfeitamente agitado, com vazão volumétrica constante e operação isotérmica. Trata-se de uma reação cuja lei de velocidade segue o modelo da lei de potências (Equação 4.3). Mantendo a concentração inicial de A igual em todos os experimentos, altera-se a vazão volumétrica na entrada do tanque em cada um deles, mantendo-a constante ($v = v_0$). Desse modo, obtêm-se diferentes condições de concentração no interior do tanque e, conseqüentemente, na sua saída, correspondentes a cada v_0 utilizado e, conseqüentemente, aos valores de T equivalentes.



Reflita

Por que as condições na saída do CSTR são iguais às suas condições de operação? Que condições são essas?

Esse procedimento para obtenção de dados cinéticos é idêntico para ambos os reatores contínuos: CSTR e PFR. De modo que os dados cinéticos obtidos em reatores contínuos são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 | Dados cinéticos obtidos em reatores contínuos operando isotermicamente

$T(\text{tempo})$	T_1	T_2	...	T_n
$C_A(\text{mol / volume})$	C_{A1}	C_{A2}		C_{An}

Fonte: elaborada pela autora.



Como variar o tempo espacial (τ) em reatores contínuos? É mais fácil testar vários volumes de reator ou variar a vazão volumétrica de entrada utilizando um mesmo reator?

Vimos, na Unidade 3, que a equação de projeto do CSTR, obtida a partir da equação geral do balanço molar (Equação 3.3), é dada pela Equação 3.12.

$$F_{j0} + \int_0^{V_T} r_j \cdot dV - F_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (3.3)$$

$$F_{j0} + r_j \cdot V_T - F_j = 0 \quad (3.12)$$

Se a vazão volumétrica no tanque é constante, a Equação 3.12 pode ser reescrita como expresso pela Equação 3.14.

$$\tau = \frac{C_{j0} - C_j}{-r_j} \quad (3.14)$$

Aplicando a Equação 3.14 à espécie reagente A e substituindo a lei de velocidade da reação (Equação 4.3), obtém-se a Equação 4.26, que relaciona os dados cinéticos obtidos em um CSTR.

$$-r_A = k \cdot C_A^\alpha = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau} \quad (4.26)$$

A Equação 4.26 pode ser linearizada como apresentado a seguir, levando à obtenção da Equação 4.27.

$$k \cdot C_A^\alpha = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau} \rightarrow \ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau}\right) = \ln(k \cdot C_A^\alpha) = \ln(k) = \alpha \cdot \ln(C_A) \quad (4.27)$$

Como mostra a Equação 4.27, $\ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau}\right)$ versus $\ln(C_A)$ é uma relação linear que permite determinar a ordem da reação (α), a partir do coeficiente angular, e a velocidade específica de reação (k) na

temperatura em que foram obtidos os dados cinéticos, a partir do coeficiente linear da reta.

Portanto, a partir dos dados da Tabela 4.14, elabora-se a Tabela 4.15 para fazer o ajuste linear e determinar os parâmetros cinéticos da reação.

Tabela 4.15 | Dados cinéticos obtidos em reatores contínuos operando isotermicamente

$T(\text{tempo})$	T_1	T_2	...	T_n
$C_A(\text{mol / volume})$	C_{A1}	C_{A2}		C_{An}
$\ln(C_A)$	$\ln(C_{A1})$	$\ln(C_{A2})$		$\ln(C_{An})$
$\ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau}\right)$	$\ln\left(\frac{C_{A0} - C_{A1}}{\tau}\right)$	$\ln\left(\frac{C_{A0} - C_{A2}}{\tau}\right)$		$\ln\left(\frac{C_{A0} - C_{An}}{\tau}\right)$

Fonte: elaborada pela autora.

A Tabela 4.15, como apresentada, é para o caso de todos os experimentos serem realizados com a mesma concentração inicial do reagente. No entanto, caso varie a concentração inicial de A, tem-se um C_{A0} equivalente a cada experimento, podendo ser acrescentada mais uma linha nas Tabelas 4.14 e 4.15 com essa informação.

Para determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial da reação, deverão ser coletados no mínimo três conjuntos de dados cinéticos, um para cada temperatura reacional, obtendo, assim, valores de velocidade específica de reação (k) em função da temperatura (T). Tais dados podem ser ajustados à forma linearizada da Equação de Arrhenius (Equação 1.11), permitindo quantificar o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E_a) da reação, como foi feito nos métodos diferencial e integral.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{1.11}$$

Descrito o procedimento para reações monomoleculares, vamos agora ao caso de reações bimoleculares do tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Para reações desse tipo, uma forma de determinar os parâmetros cinéticos

é coletar os dados cinéticos e analisá-los utilizando o método do excesso, como visto e descrito nas seções anteriores. Trata-se de um recurso para diminuir os parâmetros cinéticos da reação, permitindo determiná-los por regressão linear simples. Caso não fosse utilizado esse método, teriam de ser feitas regressões lineares múltiplas, com mais de uma variável independente. Cabe assinalar que, repetindo o método do excesso para mesma temperatura reacional, cada vez com um dos reagentes em excesso e em quantidade suficiente para que sua concentração seja considerada constante, pode-se determinar a ordem da reação em relação a ambos os reagentes e também a velocidade específica de reação. Também é um método interessante de ser utilizado quando já é conhecida a ordem da reação em relação a um dos reagentes e pretende-se determinar a ordem em relação ao outro reagente.

Ao utilizar o método do excesso para obtenção e análise de dados cinéticos de reações bimoleculares em um CSTR, o procedimento matemático é similar ao descrito acima para reações monomoleculares. O que diferencia é que, no método do excesso, obtém-se um k' em vez de k , sendo k' dado pela Equação 4.8 no caso de B ser o reagente em excesso.

Observa-se que o método de análise dos dados cinéticos obtidos em CSTR é, de certa forma, mais simples que os métodos integral e diferencial utilizado para dados cinéticos de reatores batelada e descritos nas seções anteriores. Isso porque, quando comparado ao método diferencial, não é necessário quantificar derivadas e, quando comparado ao método integral, não se trata de um método de tentativa e erro, fornecendo explicitamente os parâmetros cinéticos. Portanto, apesar de ser mais difícil a obtenção de dados cinéticos em reatores tanque contínuos do que em reatores batelada, a análise dos dados cinéticos e, consequentemente, a determinação dos parâmetros cinéticos é mais simples.

Os dados cinéticos também podem ser obtidos em reatores contínuos do tipo tubular com fluxo empistonado (PFR), assim como são obtidos nos reatores tanque contínuo. Para cada vazão volumétrica na entrada do reator (V_0), tem-se um tempo espacial equivalente, sendo obtidas diferentes concentrações de reagente na saída do tubo, após estabelecimento do regime estacionário de operação. Os dados cinéticos obtidos são tratados pelas mesmas quatro etapas já descritas, considerando a equação de projeto correspondente a esse reator.

Portanto, para compreender como é feita a análise de dados cinéticos obtidos em PFR, consideraremos a reação monomolecular: $A \rightarrow R$, cuja lei de velocidade segue o modelo da lei de potências (Equação 4.3). Utiliza-se um reator com vazão volumétrica constante e operação isotérmica, obtendo dados cinéticos como os apresentados na Tabela 4.14. Para tratar tais dados, consideraremos a equação de projeto do PFR, a Equação 3.21.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (3.21)$$

Se a vazão volumétrica é constante e igual ao seu valor na entrada do reator, a Equação 3.21 pode ser reescrita como mostra a Equação 4.28.

$$\frac{v_0 \cdot dC_j}{v_0 \cdot dt} = r_j \rightarrow \frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (4.28)$$

Observa-se que a Equação 4.28 é muito similar à equação de projeto do reator batelada a volume constante (Equação 4.4). A diferença entre elas é a variável tempo: enquanto para o reator batelada tem-se o tempo reacional (t), no caso do PFR tem-se o tempo de residência (T).

Do exposto, pode-se concluir que o tratamento de dados cinéticos obtidos em um PFR pode ser feito aplicando os mesmos métodos utilizados para tratamento de dados obtidos em um reator batelada: diferencial e integral.



Exemplificando

A aplicação do método diferencial para tratamento de dados cinéticos obtidos em um PFR pode ser feita como descrito a seguir.

Considerando a reação monomolecular de A formando R, a Equação 4.28 é usada para o reagente A, cuja velocidade de consumo é dada pela Equação 4.3, levando à obtenção da Equação 4.29.

$$-\frac{dC_A}{dT} = k \cdot C_A^\alpha \quad (4.29)$$

Linearizando a Equação 4.29, obtém-se a Equação 4.30, a qual é utilizada para determinação dos parâmetros cinéticos k e α .

$$\ln(-dC_A / d\tau) = \ln(k) + \alpha \cdot \ln(C_A) \quad (4.30)$$

Portanto, calculando os valores de $\ln(-dC_A / d\tau)$ versus $\ln(C_A)$, eles podem ser ajustados a uma reta, como mostra a Equação 4.30, para obtenção dos parâmetros cinéticos da reação.

Também pode ser utilizado o método integral para determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados obtidos em um PFR, arbitrando valores para α e testando os ajustes das equações obtidas. Para ilustrar esse procedimento, suponhamos que a reação seja de segunda ordem, $\alpha = 2$. Aplicando esse valor na Equação 4.29, tem-se a Equação 4.31.

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = k \cdot d\tau \quad (4.31)$$

Integrando a Equação 4.31 para concentrações de A variando do valor inicial ao valor final em função do tempo espacial, obtém-se a Equação 4.32.

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k \cdot \int_0^{\tau} d\tau \rightarrow \left(-\frac{1}{C_A} - \frac{-1}{C_{A0}} \right) = -k \cdot \tau \rightarrow \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k \cdot \tau \quad (4.32)$$

A Equação 4.32 obtida é semelhante à Equação 4.22 obtida para reação de segunda ordem em um reator batelada.

Ajustando os dados de $1/C_A$ versus τ a uma reta (Equação 4.32), pode-se certificar se a reação é de segunda ordem. Caso seja, têm-se determinados os seus parâmetros cinéticos.

Assim, o uso de PFR para obtenção de dados cinéticos não é comum, já que essa obtenção é mais difícil de ser feita que em um reator batelada e não oferece nenhuma vantagem na análise dos dados.



Assimile

Portanto, o melhor reator contínuo para obtenção de dados e determinação de parâmetros cinéticos é o CSTR, já que sua equação de projeto não envolve derivada como a equação do PFR.



Pesquise mais

Segundo Fogler (2013), enquanto o reator batelada é empregado principalmente para reações homogêneas, o reator diferencial é usado para reações heterogêneas sólido-fluido. Você pode encontrar uma descrição detalhada desse tipo de reator e seu uso para obtenção de dados cinéticos nas páginas 224-230 do capítulo Aquisição e análise dos dados cinéticos. In: FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. Cap. 5, p. 201-243. Tradução de Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr.; revisão técnica Frederico W. Tavares.

Mencionaremos agora o caso de reações com mais de um reagente, tendo os dados cinéticos sido obtidos sem a utilização de excesso de nenhum dos reagentes. Para isso, consideraremos a reação de combinação genérica representada pela seguinte equação química: $A + B \rightarrow R + S$, cuja lei de velocidade segue o modelo da lei de potências (Equação 4.33).

$$-r_A = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (4.33)$$

Se a obtenção de dados é feita em um CSTR com vazão volumétrica constante, sua equação de projeto é dada pela Equação 3.14. Aplicando essa equação ao reagente A e substituindo a equação de sua velocidade de consumo, obtém-se a Equação 4.34.

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta} \quad (4.34)$$

Rearranjando a Equação 4.34, obtém-se sua forma linearizada (Equação 4.35).

$$\ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau}\right) = \ln(k) + \alpha \cdot \ln(C_A) + \beta \cdot \ln(C_B) \quad (4.35)$$

Com base na Equação 4.35, para obter os parâmetros cinéticos da reação (k , α e β), é necessário fazer uma regressão linear múltipla, sendo $\ln(C_A)$ e $\ln(C_B)$ as variáveis independentes da reta e $\ln\left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau}\right)$ a variação dependente. Essa regressão pode ser feita por vários métodos, e um deles é o método dos mínimos quadrados, com o qual você provavelmente já está familiarizado.



Pesquise mais

O método dos mínimos quadrados consiste em minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, que são as diferenças entre o valor estimado e os dados observados. Para recordar o uso desse método, recomendamos que você consulte: CHAPRA, Steven C.; CANALE, Raymond P. Regressão por mínimos quadrados. In: _____. **Métodos numéricos para engenharia**. 7. ed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2016. Cap. 17. p. 402-430.

O método dos mínimos quadrados também é utilizado para regressões não lineares, as quais são necessárias quando a lei de velocidade da reação não segue o modelo da lei de potências.

Considerando a reação genérica de combinação entre A e B, sendo a lei de velocidade em termos da velocidade de consumo de A dada pela Equação 4.36.

$$-r_A = \frac{k_1 \cdot C_A^{\alpha_1}}{1 + k_2 \cdot C_A^{\alpha_2} \cdot C_B^{\beta}} \quad (4.36)$$

Para determinação dos parâmetros cinéticos dessa reação, que são α_1 , α_2 , β , k_1 e k_2 , utiliza-se o seguinte procedimento. Primeiro, calculam-se os valores de $-r_A$ correspondentes a C_A e C_B partindo da equação de projeto do reator utilizado para obtenção dos dados cinéticos:

- Equação 4.4 para reator batelada: $r_A = dC_A / dt$.

- Equação 3.14 para CSTR, $-r_A = (C_{A0} - C_A) / \tau$.
- Equação 4.28 para PFR, $r_A = dC_A / d\tau$.

Calculados os valores de $-r_A$, faz-se então um ajuste não linear dos dados experimentais de C_A , C_B e $-r_A$ à Equação 4.36, determinando os coeficientes (parâmetros cinéticos) por meio do método dos mínimos quadrados. Assim, serão buscados os parâmetros que minimizarão s^2 : a soma dos quadrados das diferenças entre as velocidades de reação determinadas experimentalmente (r_{im}), utilizando a equação de projeto do reator, e as calculadas pelo modelo (r_{ic}), utilizando, no caso, a Equação 4.36), como mostra a Equação 4.37 para N dados experimentais.

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (r_{im} - r_{ic})^2 \quad (4.37)$$

Se a Equação 4.36 for, de fato, a lei de velocidade da reação, será obtido um bom coeficiente de ajuste, ou seja, R^2 próximo à unidade, o qual pode ser calculado pela Equação 4.38, sendo $\bar{r}$ a média aritmética dos valores de r_{im} .

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (r_{im} - r_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N (r_{im} - \bar{r})^2} \quad (4.38)$$

Sobre o uso de regressão não linear para determinar parâmetros cinéticos a partir de dados obtidos em reatores batelada, tanto para reações com um só reagente quanto para reações com mais de um reagente utilizando o método do excesso, tem-se o seguinte procedimento. Ao ser utilizado o método integral de análise, testa-se primeiramente a ordem de reação 1, utilizando regressão linear, como descrito na seção anterior. Não sendo adequada a ordem 1, utiliza-se a equação geral obtida para $\alpha \neq 1$ (Equação 4.20 ou Equação 4.21) para fazer uma regressão não linear dos dados e determinar explicitamente os valores dos parâmetros α e k . A partir da Equação 4.21, obtém-se a Equação 4.39 para cálculo de C_A , que, nesse caso é C_{Aic} : a concentração de A calculada, correspondente ao tempo de reação i . A concentração de A obtida experimentalmente, equivalente ao

tempo de reação i , é denotada por C_{Aim} , de modo que, aplicando o método dos mínimos quadrados, os parâmetros cinéticos da reação são aqueles que minimizam s^2 calculado pela Equação 4.40.

$$C_{Aic} = [C_{A0}^{1-\alpha} + (\alpha - 1) \cdot k \cdot t_i]^{1/(1-\alpha)} \quad (4.39)$$

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (C_{Aim} - C_{Aic})^2 \quad (4.40)$$



Pesquise mais

Toda precaução na interpretação dos dados cinéticos é válida. No entanto, é necessário estar certo de que os dados cinéticos coletados experimentalmente são significativos. Você pode aprender mais sobre isso consultando as páginas 33-40 do capítulo Basic concepts in chemical kinetics – determination of the reaction rate expression. In: HILL Jr., Charles G. **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. New York: John Wiley & Sons, 1977. Cap. 3. p. 24-75.

Sem medo de errar

Para analisar os N dados cinéticos obtidos experimentalmente, é necessário considerar a equação de projeto do reator utilizado para coleta de tais dados. Como foi utilizado um CSTR com vazão volumétrica constante, a equação de projeto do reator é dada pela Equação 3.14, a qual pode ser aplicada à espécie reagente A, obtendo-se a Equação 4.41.

$$-r_A = \frac{C_{A0} - C_A}{\tau} \quad (4.41)$$

Além disso, como $C_A = C_B$, partindo da Equação 4.25, a velocidade de consumo de A pode ser calculada pela Equação 4.42.

$$-r_A = \frac{k \cdot C_A^2}{[1 + (K_A + K_B) \cdot C_A]^2} \quad (4.42)$$

Com base na Equação 4.42, à qual devem ser ajustados os dados cinéticos obtidos experimentalmente, os parâmetros cinéticos possíveis de serem determinados são: k e a soma de K_A e K_B . Portanto, com alimentação equimolar dos reagentes não é possível quantificar individualmente K_A e K_B , apenas a soma de ambos. Assim, para determinar esses parâmetros, confirmada que essa é a lei de velocidade da reação, deverão ser feitos novos experimentos, com alimentação dos reagentes em outras proporções molares, para coleta de outros dados cinéticos e determinação de K_A e K_B .

Pelo exposto, e considerando o conteúdo aprendido nesta seção, o procedimento para análise dos dados cinéticos obtidos experimentalmente, com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos da reação, é como descrito a seguir.

a) Converter os dados cinéticos de C_A em função de v_0 para $C_A = f(\tau)$, calculando os valores de tempo espacial equivalentes para cada vazão volumétrica de alimentação, já que o volume do reator é conhecido e igual a 1ℓ e $\tau = V / v_0$.

b) Para cada ponto experimental i , calcular a velocidade de reação obtida experimentalmente r_{im} a partir da equação de projeto do reator (Equação 4.41).

c) Calcular o valor médio de velocidade de reação $\bar{r}$, a partir da média aritmética dos valores de r_{im} , obtidos no passo anterior.

d) Fornecer uma estimativa inicial para os valores dos parâmetros cinéticos. Por exemplo, $k = 1 \ell / (mol \cdot min)$ e $K_A = K_B = 0,5 \ell / mol$.

e) Com os valores dos parâmetros cinéticos estimados (passo "d") e com os dados de C_A , para cada i ponto experimental dos N obtidos, calcular o valor de velocidade de reação pelo modelo cinético (r_{ic}), utilizando a Equação 4.42.

f) Calcular os quadrados das diferenças entre o valor medido e o calculado e entre o valor medido e sua média para cada ponto experimental i , como segue: $(r_{im} - r_{ic})^2$ e $(r_{im} - \bar{r})^2$.

g) Fazer o somatório dessas diferenças para os N dados cinéticos

obtidos experimentalmente: $s^2 = \sum_{i=1}^N (r_{im} - r_{ic})^2$ e $\sum_{i=1}^N (r_{im} - \bar{r})^2$.

h) Calcular R^2 pela Equação 4.38:
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (r_{im} - r_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N (r_{im} - \bar{r})^2}.$$

i) Alternar valores dos parâmetros cinéticos no passo "d" de modo a minimizar s^2 e, conseqüentemente, aproximar R^2 da unidade. Repetir esse procedimento, até que R^2 seja aproximadamente 1.

Assim, caso não seja possível aproximar R^2 da unidade, a Equação 4.25 não é a lei de velocidade da reação, sendo necessário utilizar outros modelos para calcular r_{ic} até que se encontre um que represente os dados cinéticos obtidos experimentalmente. No entanto, se existirem valores dos parâmetros cinéticos (k e $K_A + K_B$) tais que $R^2 \approx 1$, então esses serão os parâmetros cinéticos da reação, e a Equação 4.25 é, de fato, sua lei de velocidade. Nesse caso, serão necessários mais dados cinéticos, obtidos a partir da alimentação não equimolar dos reagentes, para determinar os valores específicos de K_A e K_B e não apenas a soma destes.

Cabe ressaltar que, para resolução dessa regressão não linear, é recomendável o uso de um software, por exemplo o Excel da Microsoft, que faça as iterações e leve a valores mais precisos dos parâmetros cinéticos.

Avançando na prática

Cinética da reação de acoplamento de etanol

Descrição da situação-problema

O novo catalisador de óxido de magnésio suportado em alumina também será testado na reação de acoplamento de etanol para a produção de butanol que vem sendo estudada. A reação será conduzida em um CSTR em escala laboratorial ($V = 1 \text{ l}$) para coleta dos dados cinéticos a 500°C e pressão atmosférica. Para isso, serão testadas diferentes vazões volumétricas (N) na entrada do reator e, para cada valor de V_0 testado, o qual será mantido constante,

aguarda-se que a operação do reator atinja estado estacionário para quantificar a concentração de etanol correspondente. E quanto à lei de velocidade dessa reação, espera-se que seja como proposto na literatura (Equação 4.43). Com base no exposto, descreva o procedimento a ser utilizado para análise dos dados cinéticos da reação e determinação de seus parâmetros cinéticos.

$$-r_E = \frac{k \cdot C_E}{1 + K_E \cdot C_E} \quad (4.43)$$

Resolução da situação-problema

Na análise dos dados cinéticos obtidos experimentalmente, utiliza-se a equação de projeto do reator em que foram coletados tais dados, nesse caso, um CSTR. Aplicando sua equação de projeto (Equação 3.14) à espécie reagente E, obtém-se a Equação 4.44, que é utilizada para cálculo de r_m equivalente a cada ponto experimental i , dos N obtidos. Enquanto a Equação 4.43 é utilizada para calcular r_c .

$$r_m = -r_E = \frac{C_{E0} - C_E}{\tau} \quad (4.44)$$

Assim, analisando os dados cinéticos, serão determinados os valores dos parâmetros cinéticos k e K_E . Para isso, utiliza-se o seguinte procedimento de análise:

a) Converter os dados de $C_E = f(v_0)$ para $C_E = f(\tau)$, já que $\tau = V / v_0$ e $V = 1 \ell$.

b) Para cada ponto experimental i , calcular r_{im} a partir da Equação 4.44.

c) Calcular $\bar{r} = \sum_{i=1}^N r_{im} / N$.

d) Fornecer uma estimativa inicial para k e K_E . Por exemplo, $k = 1 \text{ min}^{-1}$ e $K_E = 1 \ell / \text{mol}$.

e) Com os valores dos parâmetros cinéticos estimados (passo "d") e com os dados de C_E , para cada i dado cinético dos N obtidos, calcular r_{ic} , utilizando a Equação 4.43.

f) Calcular $(r_{im} - r_{ic})^2$ e $(r_{im} - \bar{r})^2$ para cada dado cinético i .

g) Fazer o somatório dessas diferenças: $s^2 = \sum_{i=1}^N (r_{im} - r_{ic})^2$ e $\sum_{i=1}^N (r_{im} - \bar{r})^2$.

h) Calcular R^2 pela Equação 4.38: $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (r_{im} - r_{ic})^2}{\sum_{i=1}^N (r_{im} - \bar{r})^2}$.

i) Voltar ao passo "d", alterando os valores de k e K_E até que s^2 seja mínimo e, consequentemente, até que R^2 se aproxime da unidade.

Caso não seja possível aproximar R^2 de 1, a Equação 4.43 não é a lei de velocidade da reação, sendo necessário testar outros modelos de lei de velocidade para calcular r_{ic} . No entanto, se existirem valores dos parâmetros cinéticos (k e K_E) tais que $R^2 \approx 1$, então esses são os parâmetros cinéticos da reação, e a Equação 4.43 é, de fato, sua lei de velocidade.

Faça valer a pena

1. Considere a reação de decomposição de A em produtos, a qual ocorre em fase líquida em um CSTR operando a 500 K. Os dados cinéticos coletados quando o reator atinge estado estacionário estão apresentados a seguir, para uma alimentação de A puro com concentração de $8,00 \text{ kmol} / \text{m}^3$.

Tabela 4.16 | Dados cinéticos da reação de decomposição de A obtidos em um CSTR

$\tau \text{ (h)}$	0,250	0,650	1,50	5,00
$C_A \text{ (kmol} / \text{m}^3 \text{)}$	6,00	5,00	4,00	3,00

Fonte: elaborada pela autora.

Com base nos dados apresentados, qual a ordem da reação em relação a A e sua velocidade específica de reação a 500 K?

- Ordem -3, $k = 2,98 \text{ (kmol} / \text{m}^3 \text{)}^4 / \text{h}$.
- Ordem 3, $k = 0,0392 \text{ m}^6 / (\text{kmol}^2 \cdot \text{h})$.
- Ordem 1, $k = -3,24 \text{ h}^{-1}$.
- Ordem 2, $k = 2,98 \text{ m}^3 / (\text{kmol} \cdot \text{h})$.
- Ordem 0, $k = 0,0392 \text{ kmol} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})$.

2. A reação, simbolicamente representada por $A \rightarrow B + C$, é conduzida em um PFR para obtenção de dados cinéticos. A operação ocorre sem variação

na vazão volumétrica ($v = v_0$) e é isotérmica, tendo sido testadas três temperaturas reacionais. O reagente A é alimentado puro com concentração de $0,0100 \text{ mol} / \ell$, e os dados cinéticos obtidos estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 4.17 | Dados cinéticos da reação de A para formar B e C obtidos em um PFR

τ (min)		35	150	530	3020
$C_A \text{ (mol} / \ell \text{)}$	T = 300 K	0,00978	0,00918	0,00787	0,00503
	T = 350 K	0,00902	0,00681	0,00377	0,000959
	T = 400 K	0,00622	0,00277	0,000978	0,000187

Fonte: elaborada pela autora.

Estudos preliminares da reação indicam que se trata de uma reação de segunda ordem. Com base nessa informação e nos dados cinéticos coletados, determine a energia de ativação da reação:

- $3,28 \cdot 10^5 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{min})$.
- 328 J/mol.
- 12,7 kJ/mol.
- $1,74 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{min})$.
- 40,2 kJ/mol.

3. Considere a reação de combinação, simbolicamente representada por $A + 2B \rightarrow C + D$. Sabe-se que sua lei de velocidade segue o modelo da lei de potências, sendo a reação de segunda ordem em relação a A, $\alpha = 2$. Deseja-se determinar a ordem da reação em relação ao reagente B (β).

Para isso, foram conduzidos experimentos em um CSTR, alimentando os reagentes em proporção estequiométrica e mantendo a vazão volumétrica no tanque constante ($v = v_0$). Foram obtidos cerca de 10 pontos experimentais, com informações de C_A e C_B em função do tempo espacial (τ). Qual das seguintes equações pode ser utilizada para fazer ajuste dos dados cinéticos obtidos por meio de regressão linear simples e quantificar a ordem da reação em relação a B?

a) $\ln \left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau} \right) = \ln(k) + \alpha \cdot \ln(C_A) + \beta \cdot \ln(C_B)$.

b) $C_B = (C_{A0} + C_{B0}) - k \cdot \tau$.

c) $\ln(C_B) = \ln(k) + \beta \cdot \ln(C_{B0})$.

$$\text{d) } \ln \left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau \cdot C_A^\alpha} \right) = \ln(k) + \beta \cdot \ln(C_B).$$

$$\text{e) } \ln \left(\frac{C_{A0} - C_A}{\tau} \right) = \ln(k) + \beta \cdot \ln(C_B \cdot C_A^\alpha).$$

Referências

CARLINI, Carlo et al. Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction: Part 1. Methanol/n-propanol condensation by using copper based catalytic systems. **Journal Of Molecular Catalysis: A: Chemical**, v. 184, p. 273-280, 2002.

CHAPRA, Steven C.; CANALE, Raymond P. **Métodos numéricos para engenharia**. 7. ed. Tradução de Helena Maria Avila de Castro; Revisão técnica de Antonio Pertence Júnior. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2016.

PARÂMETRO. In: DICIONÁRIO da língua portuguesa. Lisboa: Priberam, 2013. Disponível em: <<https://www.priberam.pt/dlpo/parâmetro>>. Acesso em: 28 jul. 2017.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Tradução de Verônica Calado e Evaristo C. Biscaia Jr.; Revisão técnica de Frederico W. Tavares. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

GALVAN, Diego et al. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel B100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 244-248, 2014. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n2a09.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

HILL JR., Charles G. **An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design**. New York: John Wiley & Sons, 1977.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. Tradução de Verônica M. A. Calado; Revisão técnica de Frederico W. Tavares. São Paulo: Blucher, 2000.

ISBN 978-85-522-0177-9



9 788552 201779 >