METMAT

Cinética das Reações Químicas

Introdução

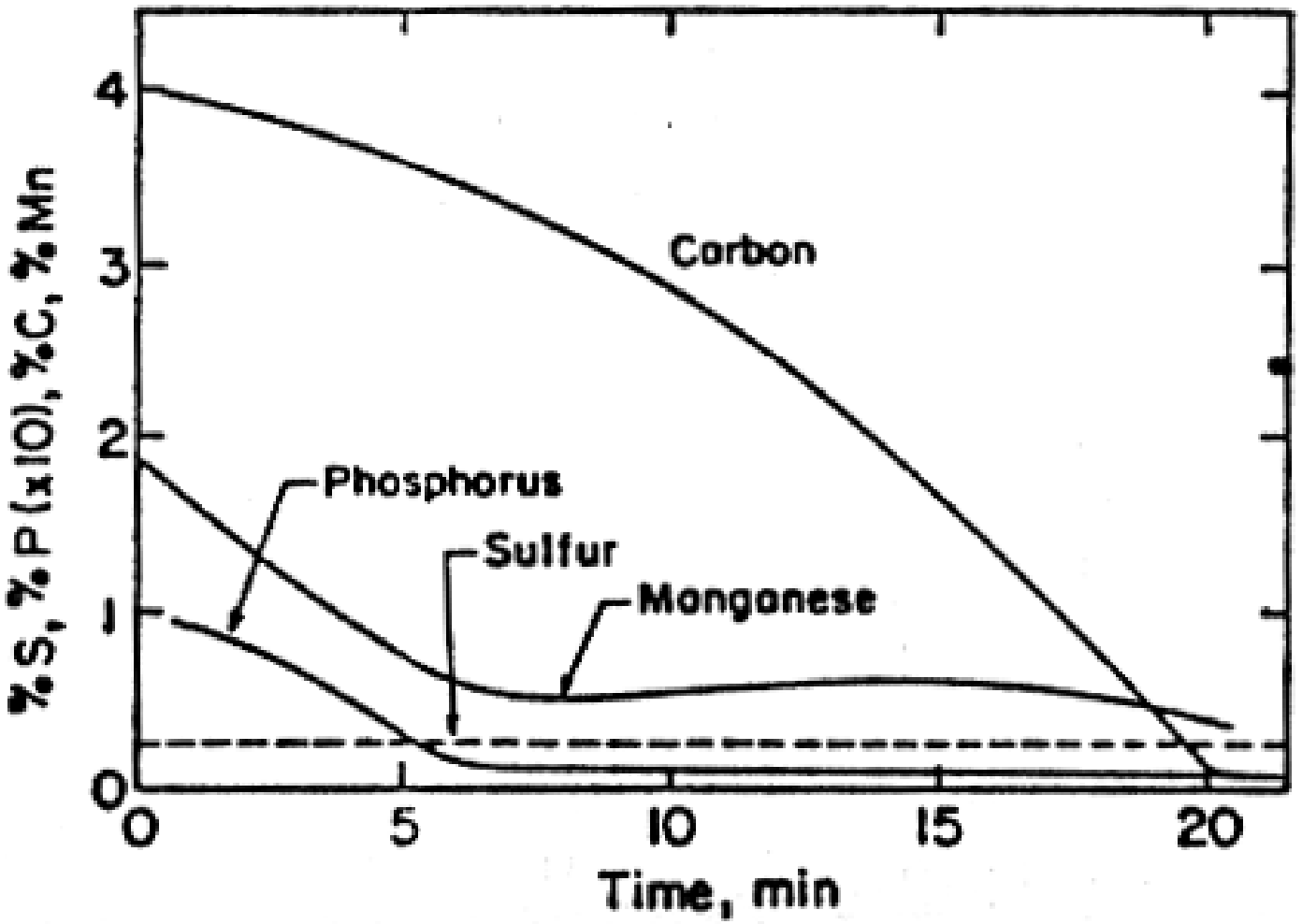
METMAT

INTRODUÇÃO

- Termodinâmica fornece informações sobre:
  - O estado de equilíbrio;
  - Formas de atuação no sistema;
  - Poucas informações sobre velocidade e;
  - Nenhuma informação sobre a forma como o equilíbrio será alcançado.

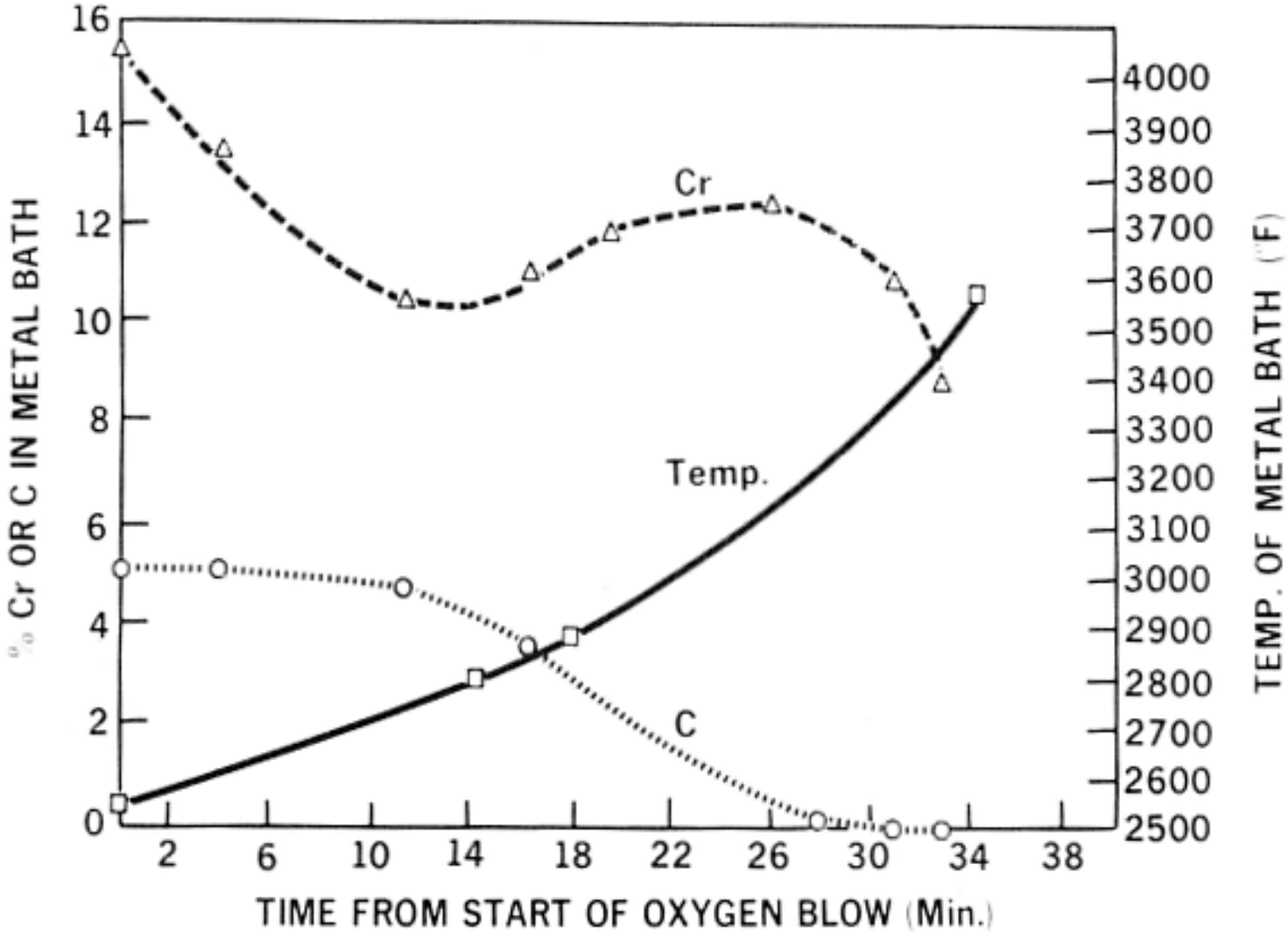
METMAT

INTRODUÇÃO



METMAT

INTRODUCÃO



Cinética das Reações
Introdução

- Físico-Química
  - Termodinâmica: composição final do sistema
  - Cinética:
    - variações no **tempo**; velocidade em função do **tempo**
    - Produção em velocidade otimizada

Rendimento da reação química → **Termodinâmica:** relação entre produtos e reagentes: K (Constante de Equilíbrio)

Tempo para atingir o rendimento → **Cinética:** mecanismo envolvido: k (Constante de Velocidade)

Cinética das Reações
Introdução

- Objetivos da Cinética
  - Quantificar a velocidade da reação *(teórica e/ou empiricamente)*
    - Depende das variáveis de processo *(ver adiante quais são)*.
    - Depende de resultados experimentais: o conhecimento da curva de produção em função do tempo permite previsões.
  - Determinar o mecanismo da reação *(conhecimento das <u>etapas reais</u> da reação ou quais os <u>estados</u> do sistema durante a reação)*
    - Depende de pesquisa científica. *Nem sempre é possível chegar ao mecanismo real.*
    - O conhecimento do mecanismo permite alterações no processo e sua otimização.

METMAT

- Processos em Metalurgia e Materiais:
  - Reações Químicas (e Eletroquímicas – PMT3305)
  - a condição ótima é obtida estudando-se as variáveis de processo que são:

1. Tipo de processo *(p.ex. pirometalurgia ou hidrometalurgia)*
2. Tipo(s) de equipamento(s) *(p.ex. BOF, FEA, panela,...)*
3. Forma e estado físico do reagente e do produto *(p.ex. sólido ou líquido; tamanho de partículas - finas ou grossas)*
4. **T; P; concentração dos reagentes** (taxa de fornecimento de reagente, quando variável)
5. Catalisadores

METMAT

– estas variáveis agem sobre:

- VELOCIDADE DA REAÇÃO
  - CATALISADOR: *altera a velocidade sem alterar o equilíbrio (altera o mecanismo: altera* **k** *sem alterar* **K***)*
  - TEMPERATURA : *difusão (transporte de massa); pode alterar o mecanismo (altera* **k** *e* **K***)*
  - CONCENTRAÇÃO DE REAGENTES : *altera a probabilidade de colisão entre reagentes em reações homogêneas; altera atividade (altera* **v** *sem alterar* **k** *e* **K***)*
  - INTERFACES: *sistemas heterogêneos (altera o mecanismo: altera* **k** *sem alterar* **K***)*

- EQUILÍBRIO DA REAÇÃO
  - TEMPERATURA: *altera as concentrações do equilíbrio (pois altera* ***K*** *!)*

Tipos de Reações

- HOMOGÊNEAS
  - uma única fase: sólida, líquida ou gasosa *(implica uniformidade de T, P e composição)*
  - variáveis: $c_{reagentes}$, T
- HETEROGÊNEAS
  - mais de uma fase: INTERFACE
  - variáveis: $c_{reagentes}$, T, tamanho da interface, parâmetros de Transferência de Calor e Transporte de Massa

Exemplos: Homogêneas

- Fase gasosa:

  $CO + ½\ O_2 = CO_2$

  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

- Fase líquida:
  - líquidos usando H^+ como catalisador.

Assunto abordado em outras disciplinas.

- Fase sólida:
  - decomposição espinodal: precipitação de fase α' em ligas Fe-Cr.

Exemplos: Heterogêneas

- Sólido/Gás:
  - Óxidos de Me + CO; Coque + O_2
- Sólido/Líquido:
  - Reações Químicas (Sem transferência de carga elétrica): dissolução/deposição química
  - Com transferência de carga elétrica (PMT3305): corrosão, eletrodeposição, eletrorefino, *electroforming*
- Líquido/Líquido:
  - Metal/Escória
- Líquido/Gás:
  - Refino e purificação de Metais e Ligas

Exemplos: Heterogêneas

- **Sólido/Gás:**
  - Queima do coque:

    $C + O_2 = CO$ ou CO_2
  - Ustulação de PbS, ZnS, Cu_2S, NiS:

    $PbS + 3/2\ O_2 = PbO + SO_2$
  - Cementação (gasosa) de aço:

    $2CO = \underline{C}_{Fe,s} + CO_2$
  - Nitretação (gasosa) de aço:

    $N_{2(g)} = 2\underline{N}_{Fe,s}$
  - Gás com catalisador sólido:

    formação de H_2O a partir de H_2 e O_2 usando superfície de Pt.
    - Reação de Adsorção

Exemplos: Heterogêneas

- Sólido/Líquido sem transferência de elétrons:
  - Nitrocarbonetação de aços em banho de sais de cianeto
    - SEGUE OS MODELOS DE **Sólido/Gás**

- Sólido/Líquido com transferência de elétrons (PMT3305):

$$Fe + 2HCl = Fe^{+2} + 2Cl^{-} + H_2 \quad \text{(corrosão)}$$

$$Cu^{+2} + Fe = Cu_{s/Fe} + Fe^{+2} \quad \text{(eletrodeposição)}$$

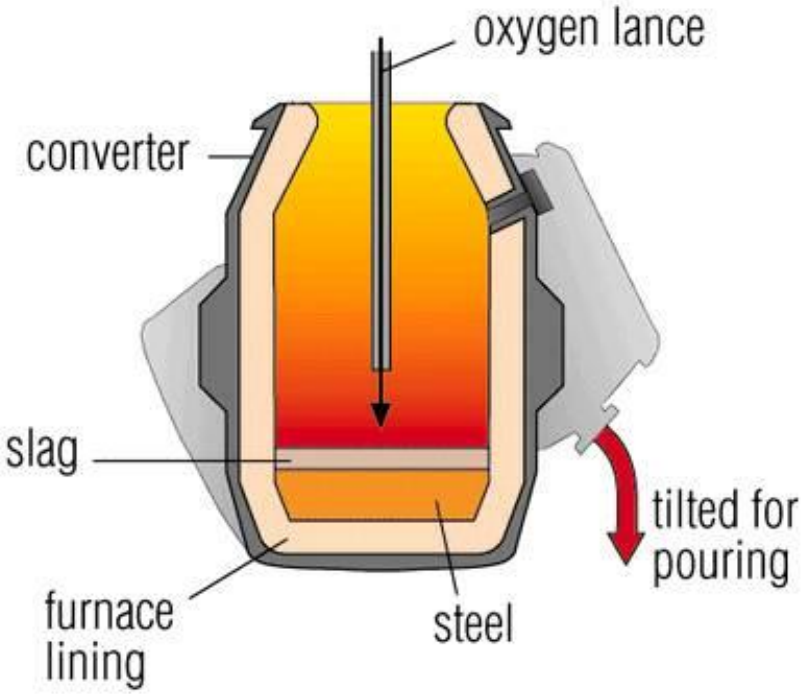
$$Cu^{+2} + 2e^{-} = Cu \quad \text{(hidrometalurgia)}$$

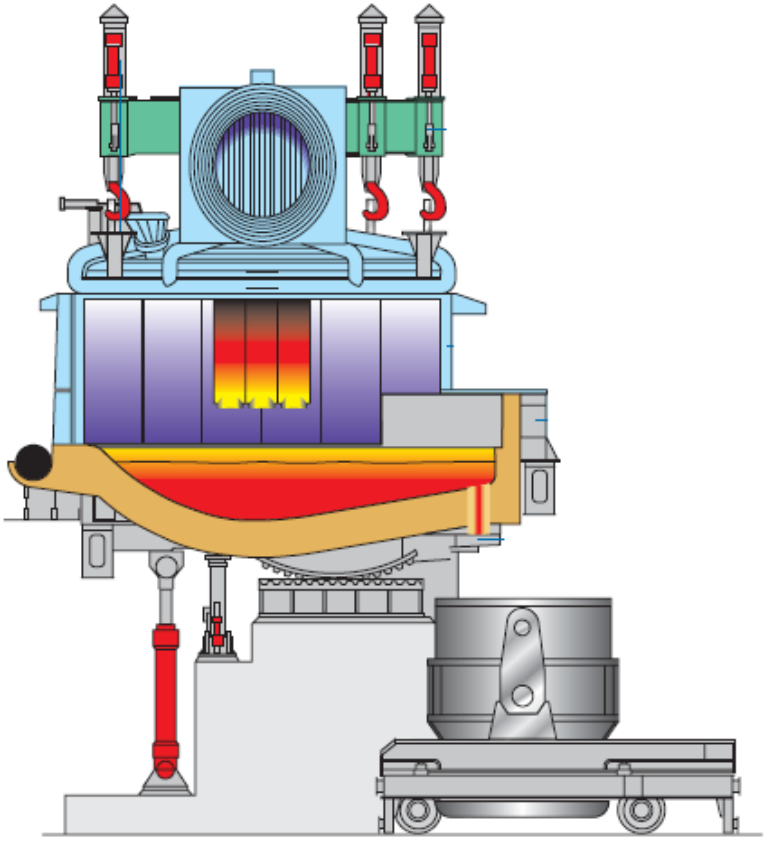
$$Al \text{ em } H_2SO_4 \rightarrow Al_2O_3 \quad \text{(anodização)}$$

Exemplos: Heterogêneas

- Líquido/Líquido:
  - Reações Metal / Escória com difusão
  - Reações Metal / Escória com transferência de elétrons (PMT3305)
- Líquido/Gás:
  - Descarburação do Gusa
  - Nitretação de aço ou outros metais: $N_{2(g)} = 2\underline{N}_{Fe,l}$
  - Remoção de hidrogênio do aço líquido usando argônio: $\underline{H}_{Fe,l} = H_{2,\text{dissolvido em Ar}}$
- Sólido/Sólido
  - Redução de óxidos de metais com mais de um reagente sólido: $FeO + C = Fe + CO$
  - Precipitação de fases sólidas: $\gamma = \alpha + Fe_3C$ em aços

Aciaria: exemplo de reação Líquido / Líquido: Me_l / Esc_l

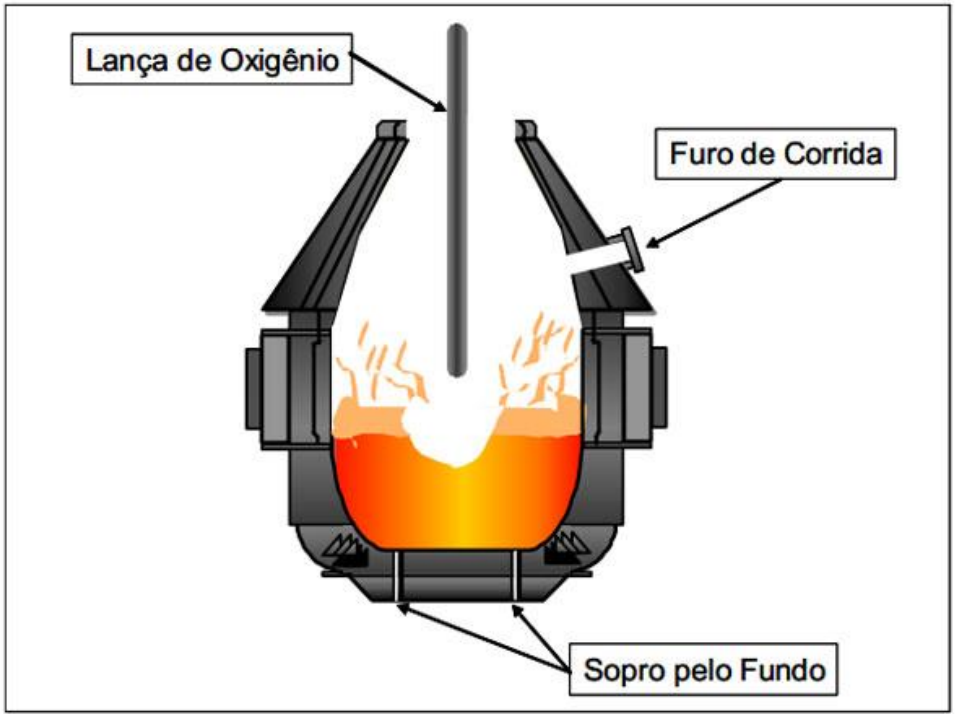


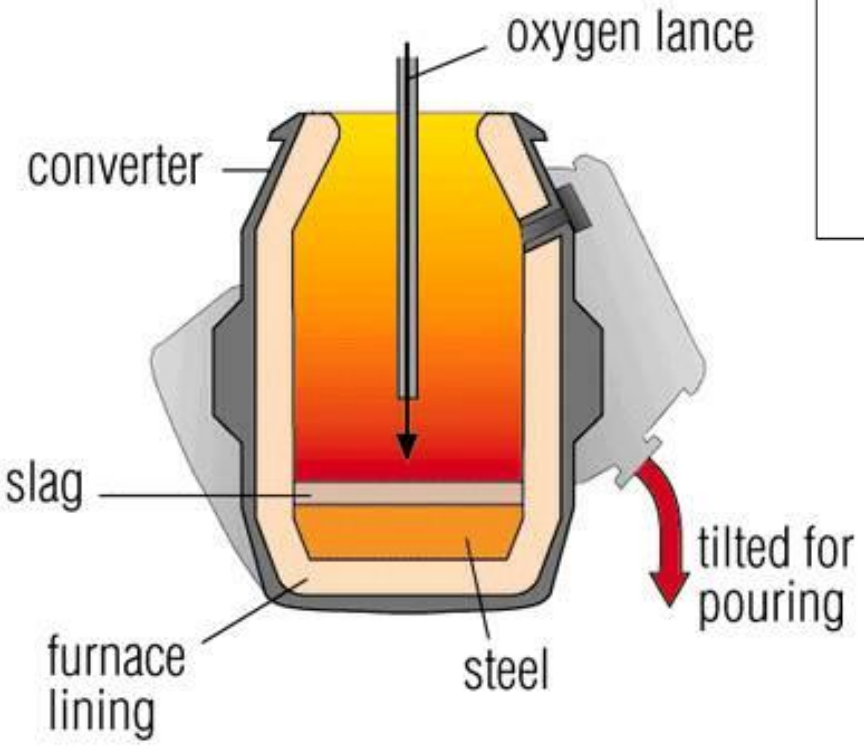


Exemplos: Heterogêneas

- Líquido/Líquido:
  - Reações Metal / Escória com difusão
  - Reações Metal / Escória com transferência de elétrons (PMT3305)
- Líquido/Gás:
  - Descarburação do Gusa
  - Nitretação de aço ou outros metais: $N_{2(g)} = 2\underline{N}_{Fe,l}$
  - Remoção de hidrogênio do aço líquido usando argônio: $\underline{H}_{Fe,l} = H_{2,\text{dissolvido em Argônio}}$
- Sólido/Sólido
  - Redução de óxidos de metais com mais de um reagente sólido: FeO + C = Fe + CO
  - Precipitação de fases sólidas: $\gamma = \alpha + Fe_3C$ em aços

Aciaria: exemplo de reação Líquido / Líquido / Gás: Me_l / Esc_l / Gás (Processo Linz-Donawitz ou LD ou Conversor a Oxigênio)





Exemplos: Heterogêneas

- Líquido/Líquido:
  - Reações Metal / Escória com difusão
  - Reações Metal / Escória com transferência de elétrons (PMT3305)

- Líquido/Gás:
  - Descarburação do Gusa
  - Nitretação de aço ou outros metais: $N_{2(g)} = 2\underline{N}_{Fe,l}$
  - Remoção de hidrogênio do aço líquido usando argônio: $\underline{H}_{Fe,l} = H_{2,\text{dissolvido em Argônio}}$

- Sólido/Sólido
  - Redução de óxidos de metais com mais de um reagente sólido: $FeO + C = Fe + CO$
  - Precipitação de fases sólidas: $\gamma = \alpha + Fe_3C$ em aços

- Bibliografia:
  - LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1972 (Copyright: 1972, 1962). Ou: LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition, United States of America, John Wiley & Sons, c1999. [541.124^L576c3]

- Leitura Complementar:
  - LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition, United States of America, John Wiley & Sons, c1999. [541.124^L576c3]
    - Chapter 1 – Overview of Chemical Reaction Engineering
  - DARKEN, L. S. *Kinetics of metallurgical reactions with particular referencee to the Open Hearth*. In: ELLIOT, J. F. editor The Physical Chemistry of Steelmaking, proceedings of the Conference *The Physical Chemistry of Iron and Steelmaking*, 28 may – 3 june, 1956. New York, MIT, Massachussetts Institute of Technology, c1958. [669.18^C76c]
  - SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics. International Student Edition.* Second Edition, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, LTD, 1970. [541.124 Sm61c2]

METMAT

Velocidade de Reação

Definição

METMAT

Velocidade de Reação: Definição

A, B, C,… são componentes de uma reação:

- Medir a velocidade em relação a B é:
  - medir a relação entre o número de mols de B transformados por unidade de tempo
  - velocidade <u>sempre</u> é um número <u>positivo</u>

$$v_B = \frac{dn_B}{dt} = \frac{\text{número de mols de B formados}}{\text{tempo}}$$

$\rightarrow$ quando B é produto : $v_B = \frac{dn_B}{dt}$

$\rightarrow$ quando B é reagente : $v_B = -\frac{dn_B}{dt}$

METMAT

Modos de Expressar a Velocidade: efeito do tamanho do sistema

NORMALIZAÇÃO DA VELOCIDADE

Cuidado com características do processo

- Um volume de 2 L produz 20 $mol.min^{-1}$ de produto por reação
- Um volume de 3 L produz 30 $mol.min^{-1}$ de produto por reação

  – Se a reação é a mesma, a velocidade também é a mesma.
  – O que mudou foi o **tamanho** do sistema.
  – Levando-se em conta o tamanho do sistema, a velocidade é a mesma:

10 $mol.min^{-1}.L^{-1}$

METMAT

Relação entre as velocidades tomando-se os diferentes componentes da reação

$$aA + bB \rightarrow cC$$

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c}$$

$$-\frac{dn_A}{V.dt.a} = -\frac{dn_B}{V.dt.b} = \frac{dn_C}{V.dt.c}$$

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$$

$$v_A = \frac{a}{b}v_B = \frac{a}{c}v_C$$

MODOS DE EXPRESSAR A VELOCIDADE
- Efeito Do Tamanho Do Sistema -

•Conforme o problema cinético, a velocidade pode ser expressa como:

•por unidade de **volume do fluido** reagente

$$v_B = \frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt} = \frac{(\text{número de mols de B formados})}{(\text{volume do fluido})(\text{tempo})}$$

•por unidade de **massa do sólido** em sistemas fluido/sólido

$$v_B^w = \frac{1}{w}\frac{dn_B}{dt} = \frac{(\text{número de mols de B formados})}{(\text{massa do sólido})(\text{tempo})}$$

• por unidade de área da **superfície interfacial** (de dois líquidos ou de sistemas fluido/sólido)

$$v_B^S = \frac{1}{S}\frac{dn_B}{dt} = \frac{(\text{número de mols de B formados})}{(\text{área})(\text{tempo})}$$

•por unidade de **volume do sólido** em sistemas fluido/sólido

$$v_B^{V_{Sol}} = \frac{1}{V_{Sol}}\frac{dn_B}{dt} = \frac{(\text{número de mols de B formados})}{(\text{volume do sólido})(\text{tempo})}$$

•por unidade de **volume do reator** (se diferente do volume do fluido)

$$v_B^{V_{reator}} = \frac{1}{V_{reator}}\frac{dn_B}{dt} = \frac{(\text{número de mols de B formados})}{(\text{volume do reator})(\text{tempo})}$$

Observação:

- v_B é função do **estado** do sistema
- A forma dessa relação funcional permanece a mesma independente do modo pelo qual a velocidade foi definida.
- Apenas as constantes de proporcionalidade e suas dimensões é que se alteram quando se passa de uma definição para outra.
- As definições de velocidade de reação estão relacionadas por:

$$V.\mathrm{v}_B = W.\mathrm{v}_B^{w} = S.\mathrm{v}_B^{S} = V_{sol}.\mathrm{v}_B^{V_{sol}} = V_{reator}.\mathrm{v}_B^{V_{reator}} = \frac{dn_B}{dt}$$

Procedimento para Análise Cinética: $A \rightarrow B$

V constante...

$$v_B = \frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = ...$$

resultado empírico: ajuste estatístico fornece a **equação cinética empírica**

comparar

modelo cinético: fornece a **equação cinética teórica**

METMAT

- Bibliografia:
  - LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1972 (Copyright: 1972, 1962).
    Ou: LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition, United States of America, John Wiley & Sons, c1999. [541.124^L576c3]

  - SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics. International Student Edition.* Second Edition, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, LTD, 1970. [541.124 Sm61c2]

METMAT

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Abordagens:
  - Empírica
  - Semi-empírica
  - Mecanística

$$aA + bB + ... = cC + dD + ...$$

$$\frac{1}{a}.(-\frac{dC_A}{dt}) = \frac{1}{b}.(-\frac{dC_B}{dt}) = \frac{1}{c}.(\frac{dC_C}{dt}) = \frac{1}{d}.(\frac{dC_D}{dt})$$

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Variáveis cinéticas:
  - Concentração
  - Volume
  - Perda ou ganho de massa
  - Propriedades elétricas/magnéticas
  - Dureza
  - ...

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Matematização:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k.C_A^x.C_B^y.....$$

  - x+y+... = n = ordem da reação ($0 \leq n \leq 2$): indica o grau de dependência da composição
  - k = constante de velocidade

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k.C_i^n$$

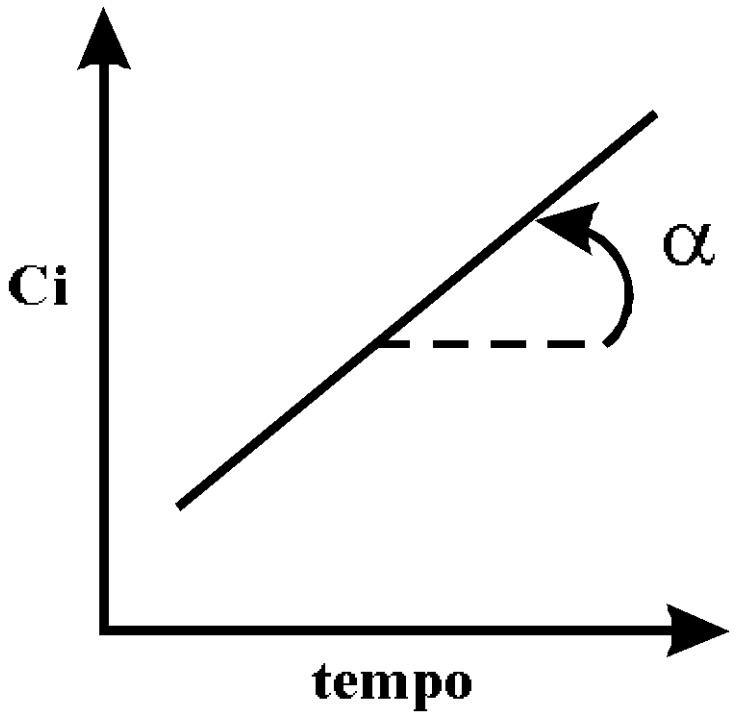
VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Reações de ordem nula

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k.C_i^0 = k \Rightarrow$$

$$dC_i = k.dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} dC_i = k.\int_0^t dt \Rightarrow$$

$$C_i^t - C_i^0 = k.t$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

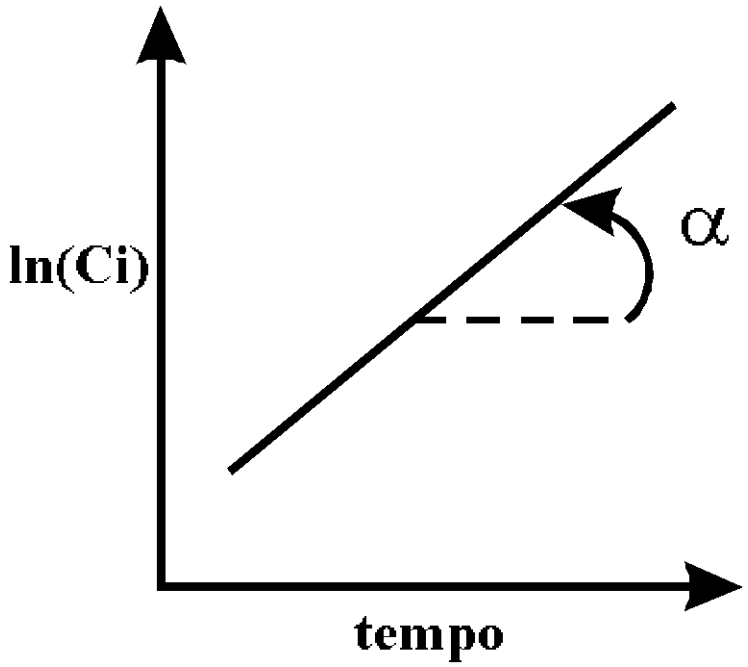
- Reações de primeira ordem

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k.C_i^1 \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{C_i} = k.dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i} = k.\int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\ln C_i^t - \ln C_i^0 = k.t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{C_i^t}{C_i^0}\right) = k.t$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

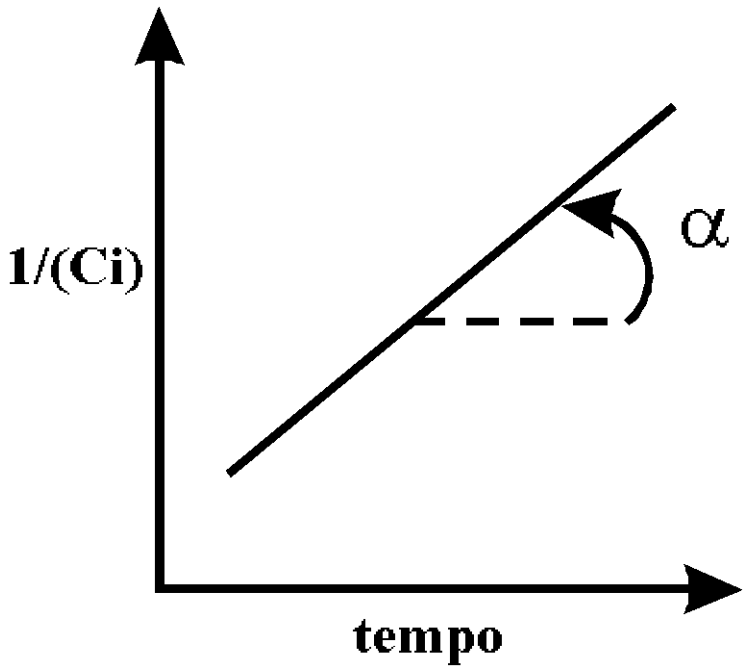
- Reações de segunda ordem

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k.C_i^2 \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{C_i^2} = k.dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i^2} = k.\int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{1}{C_i^0} - \frac{1}{C_i^t} = k.t \text{ ou}$$

$$\frac{1}{C_i^t} - \frac{1}{C_i^0} = -k.t$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Reações de segunda ordem (n = 2) em dois componentes, sendo 1 em cada

A + B → produto

$$v_A = \frac{dC_A}{dt} = -k.C_A^1.C_B^1$$

$$\frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}}.\ln\frac{C_{A,t}.C_{B,0}}{C_{A,0}.C_{B,t}} = k.t$$

... para $C_{A,0} \neq C_{B,0}$

METMAT

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Resumo dos formatos das equações de velocidade

Ordem n	Forma diferencial	Forma integrada
0	$\frac{dC}{dt} = k$	$C = -C_o + k.t$
1	$\frac{dC}{dt} = k.C^1$	$\ln C = -\ln C_o + k.t$
n ≠ 1	$\frac{dC}{dt} = k.C^n$	$C^{1-n} = -C_o^{1-n} - k.(n-1)t$

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Num processo experimental de refino de aço sob vácuo para estudar a cinética de evaporação de Mn a 1590ºC obtiveram-se os seguintes resultados:

t(min)	**0**	**8**	**16**	**20**	**23**	**30**	**50**
Mn(%)	1.16	0.845	0.64	0.477	0.37	0.296	0.1

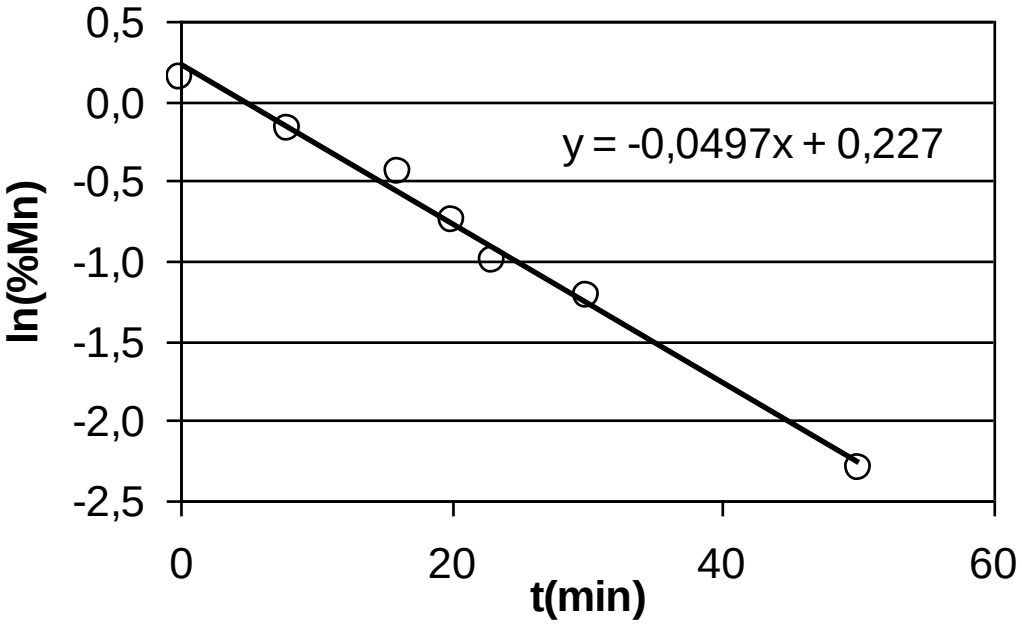
Tratando-se de uma reação que obedece a uma cinética de 1ª ordem, pede-se determinar:

a)A constante de velocidade da reação;

b)O tempo necessário para se atingir 0.05% de Mn partindo-se de uma concentração inicial de 1.0% Mn.

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

t(min)	0	8	16	20	23	30	50
ln(%Mn)	0,148	-0,168	-0,446	-0,740	-0,994	-1,217	-2,303



k = -0,0497 min^{-1}

$$\ln\left(\frac{C_i^t}{C_i^0}\right) = k.t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{0,05}{1}\right) = -0,0497.t \Rightarrow$$

t = 60,28 min

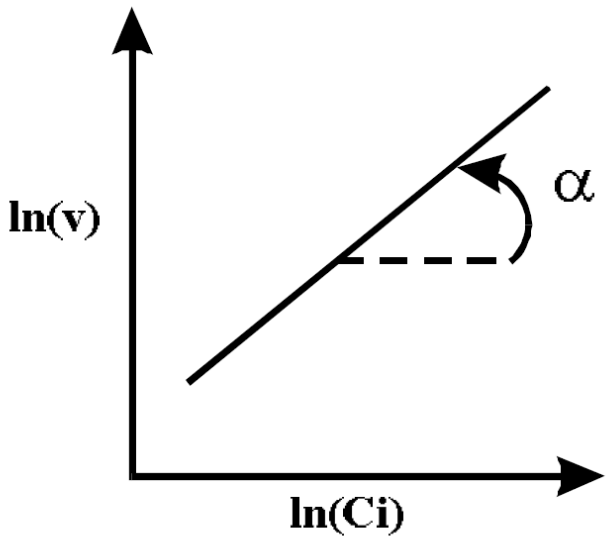
Determinação da ordem da reação

Método diferencial:

$v = k.C^n$, portanto

$\ln v = \ln k + n.\ln C$

Graficamente tem-se:



$\mathbf{tg\alpha = n}$

Determinação da ordem da reação

Método Integral:

- A metodologia anterior (há outros como o tempo de meia vida) é ainda uma "herança cultural" da época em que nem se pensava em ***TI***

- Na prática a ordem da reação é determinada por métodos estatísticos, escolhendo-se a ordem que melhor se ajusta aos dados experimentais. A escolha é determinada pela ordem que apresentar o maior valor de R^2 estatístico.

METMAT

1. Os dados cinéticos apresentados na tabela a seguir foram obtidos para a redução do **FeO** pelo **C** num sistema escória/ferro fundido, em temperatura constante. Trata-se, portanto, de reação heterogênea. Considere o ferro fundido com 4,5% C e que o consumo de carbono é mínimo, ou seja, o teor de C pode ser considerado constante durante o processo. Isso permite a definição da *constante de velocidade observada* (k_{obs}), onde os parâmetros mantidos constantes durante a reação podem ser agrupados à constante de velocidade (k) originando k_{obs}.

Pede-se:

(a) Qual é a reação do sistema e quais são as fases e seus respectivos constituintes?

(b) Mostre que a reação obedece a cinética de primeira ordem em relação ao FeO.

(c) Qual o teor de FeO após 5 min de reação?

FeO na escória (% massa)	20,00	11,50	9,35	7,10	4,40
Tempo (min)	0	1,0	1,5	2,0	3,0

a) Reação: $FeO + \underline{C} \rightarrow Fe + CO$

b) Se a quantidade de fase metálica seja muito maior que a de fase escória, ou seja, C_C = cte

$$v_{FeO} = \frac{dC_{FeO}}{dt} = k.C_C^x.C_{FeO}^y = k_{obs}.C_{FeO}^y$$

a) Reação: $FeO + \underline{C} \rightarrow Fe + CO$

- Fases: Escória – Metal – Gás
- Constituintes das Fases: FeO e outros óxidos; Fe; C; CO

b)

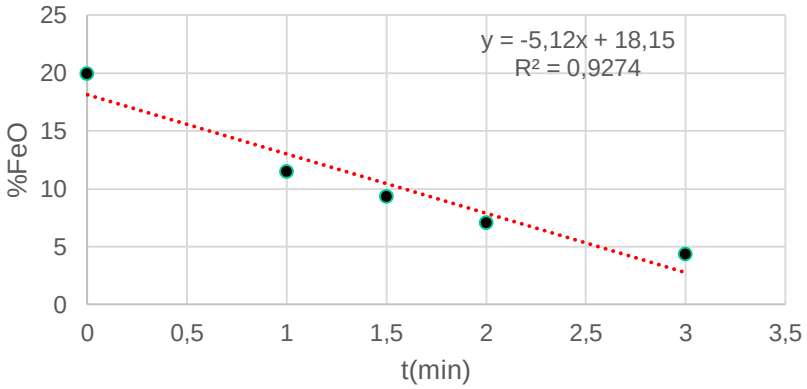
t(min)	0	1	1,5	2	3	Média
%FeO	20	11,5	9,35	7,1	4,4	
k(n=0)		8,50	7,10	6,45	5,20	
k(n=1)		0,55	0,51	0,52	0,50	**0,5208**
k(n=2)		-0,037	-0,038	-0,045	-0,059	
ln(%FeO)	2,995732	2,442347	2,235376	1,960095	1,481605	
1/%FeO	0,05	0,086957	0,106952	0,140845	0,227273	

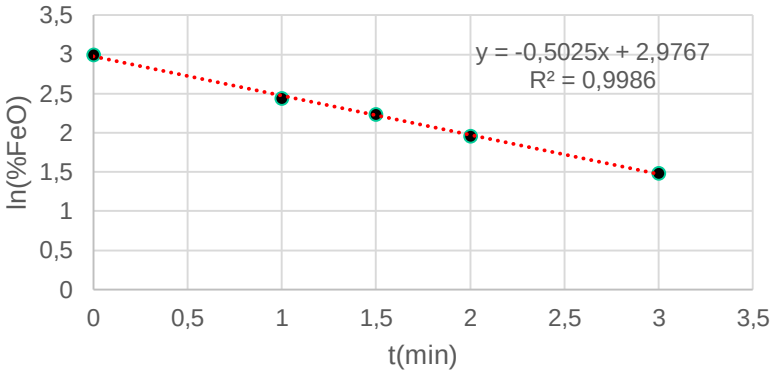
CUIDADO!!

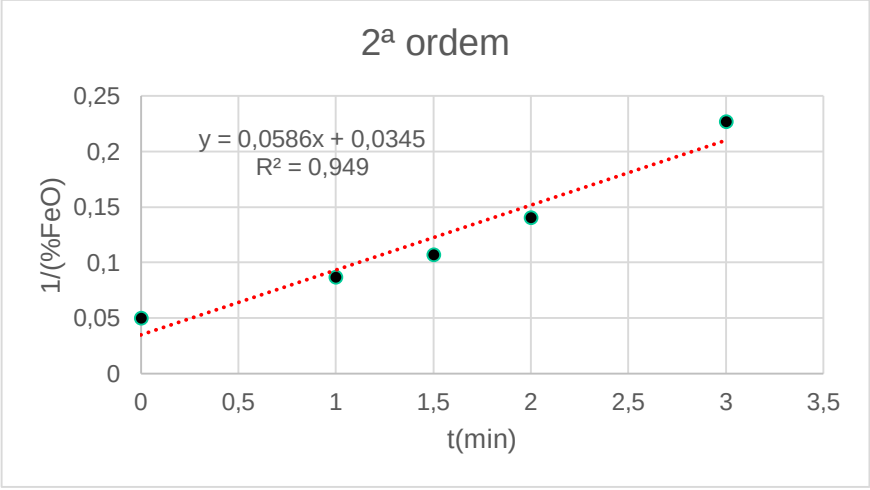
c) Se k = 0,5208 min^{-1}, então:

$$0{,}5208 = \frac{1}{5}\ln\frac{20\%}{C_{FeO}}$$

$$C_{FeO} = 1{,}48\%\ FeO$$







Graficamente k = 0,5025 min^{-1}, então:

$$0{,}5025 = \frac{1}{5}\ln\frac{20\%}{C_{FeO}}$$

$$C_{FeO} = 1{,}62\%\ FeO$$

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Para casa: Para a eliminação de Cu de uma sucata de aço, funde-se a sucata num forno à indução colocando o banho em contato com sulfeto de sódio. Num estudo cinético deste processo os seguintes dados foram obtidos:

t(min)	1	2	3	4	5
%Cu	0.062	0.0584	0.055	0.0522	0.05

Sabendo-se que a reação de decoperização é $2Cu_{Fe}$ + (Na_2S) = (Cu_2S) + 2Na, pede-se:

a) a ordem da reação;

b) a constante de velocidade;

c) a concentração inicial provável de Cu.