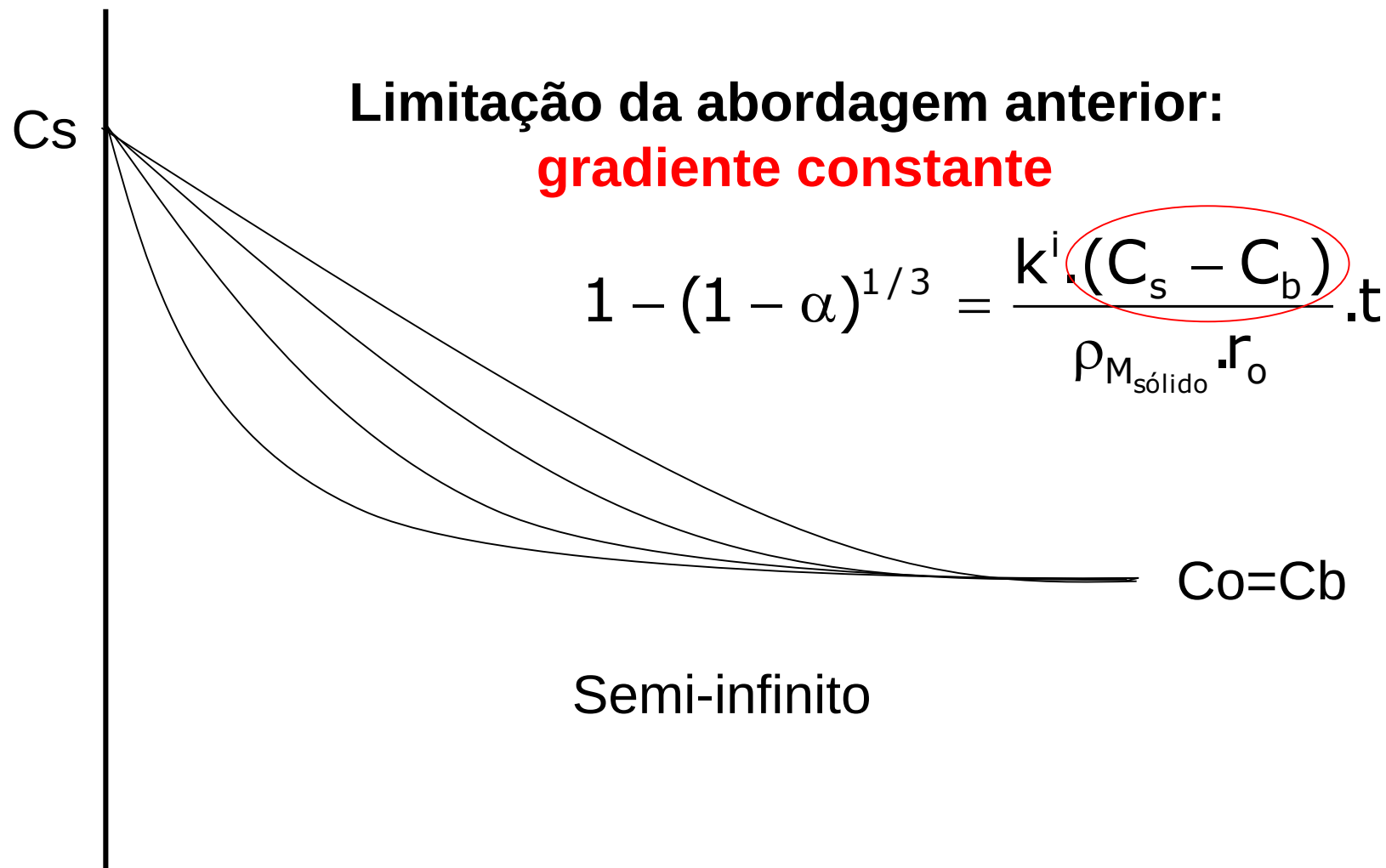




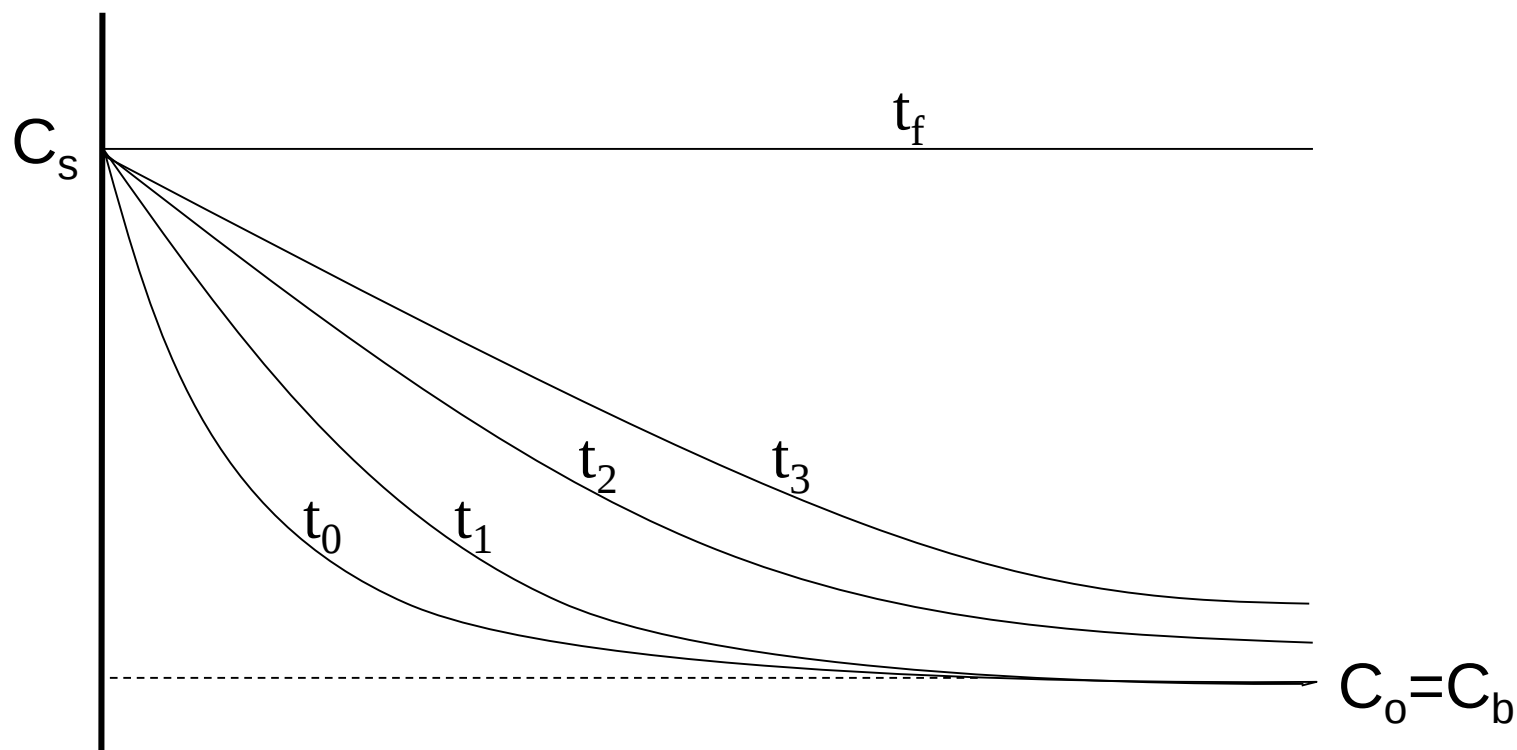
METMAT

Cinética das Reações Químicas

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO



VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA



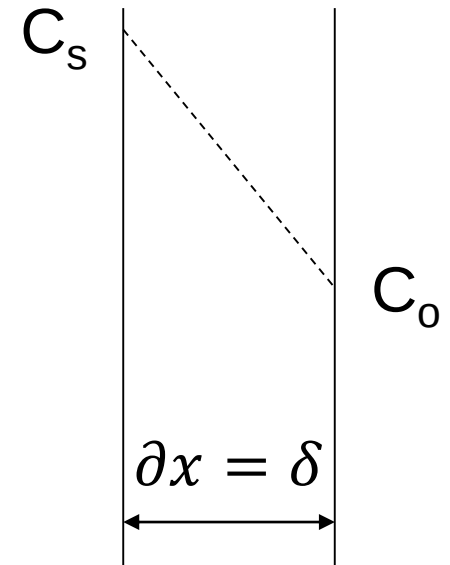
DIFUSÃO EM FASES FLUIDAS

CONTROLE POR DIFUSÃO

Gradiente
contrário ao
fluxo

$$Fluxo = J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

1ª lei de Fick



$$J = -\frac{D}{\delta} \cdot (C_t - C_s)$$

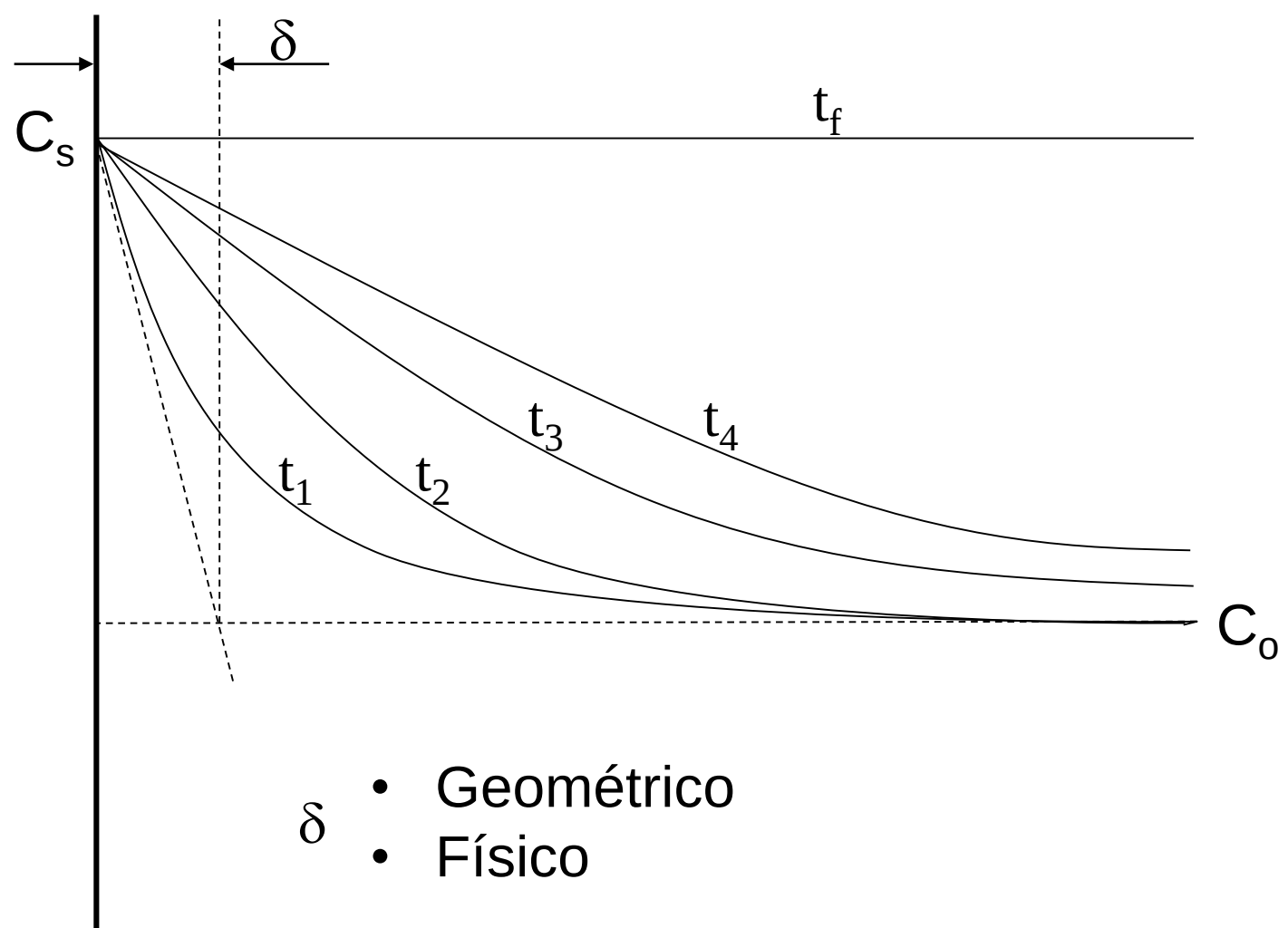
$$J = \frac{dn}{S \cdot dt} = \frac{d(\frac{m}{M})}{S \cdot dt} = \frac{d(\frac{\rho \cdot V}{M})}{S \cdot dt} = \frac{V \cdot d\rho_M}{S \cdot dt} = \frac{V \cdot dC}{S \cdot dt} = -\frac{D}{\delta} \cdot (C_t - C_s)$$

DIFUSÃO EM FASES FLUIDAS

$$\frac{V.dC}{S.dt} = -\frac{D}{\delta} \cdot (C_t - C_s) \Rightarrow \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{(C_t - C_s)} = -\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_t - C_s}{C_0 - C_s}\right) = -\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot t$$

Teoria da camada limite de Nerst



- Geométrico
- Físico

DIFUSÃO EM FASES FLUIDAS

Um banho de Fe a 1600°C está contido num cadinho de grafita. Calcule o tempo necessário para a que o banho atinja um teor de C com metade e 99% da saturação a partir de um teor de 2%.

Dados: $m_{\text{Fe}}=10 \text{ kg}$; $\rho_{\text{Fe(l)}}=7 \text{ g/cm}^3$; $D=7,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$;
 $\%C_{\text{saturação}}=5,4\%$; $\phi_{\text{cadinho}}=5,5 \text{ cm}$; $\delta=10^{-2} \text{ cm}$

$$\ln\left(\frac{C_t - C_s}{C_o - C_s}\right) = -\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot t$$

$$\ln\left(\frac{0,5 \times 5,4 - 5,4}{2 - 5,4}\right) = -\frac{S}{V} \cdot \frac{7,8 \times 10^{-5}}{10^{-2}} \cdot t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t = -\frac{1}{0,74} \times \frac{10^{-2}}{7,8 \times 10^{-5}} \times \ln\left(\frac{0,5 \times 5,4 - 5,4}{2 - 5,4}\right)$$

$$\mathbf{T=39,94s}$$

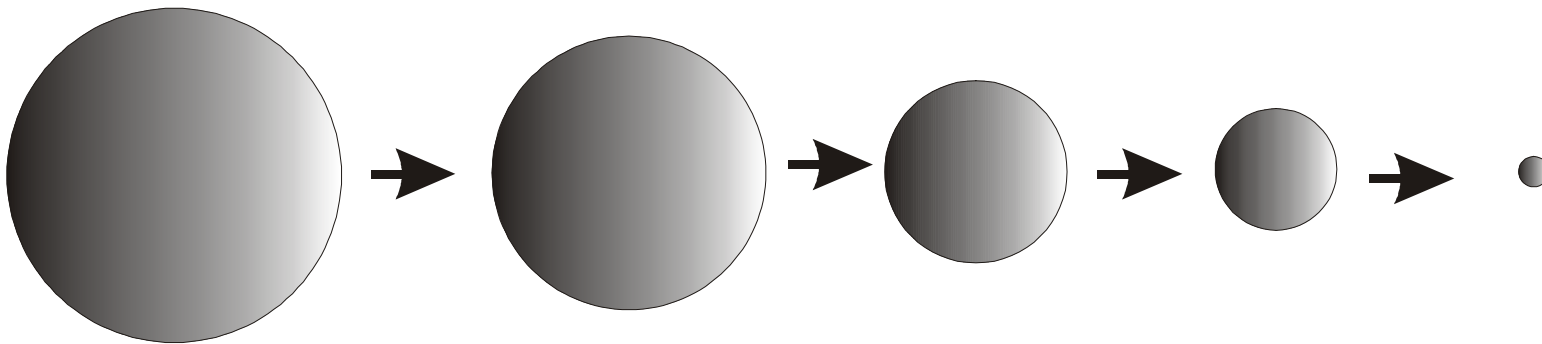
REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

- Condições:
 - Reação de 1ª ordem;
 - Reação irreversível do ponto de vista cinético: concentração nula dos reagentes gasosos na interface de reação;
 - Reação base:
$$\mathbf{A}_{\text{gás}} + \mathbf{bB}_{\text{sólido}} = \mathbf{cC} + \mathbf{dD} + \dots;$$
 - Se o produto de reação for um sólido, ele deve possuir uma densidade semelhante ao sólido B.

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

CONFIGURAÇÃO FÍSICA

Produto de reação é um gás ou um sólido friável
(não permanece na superfície da partícula)

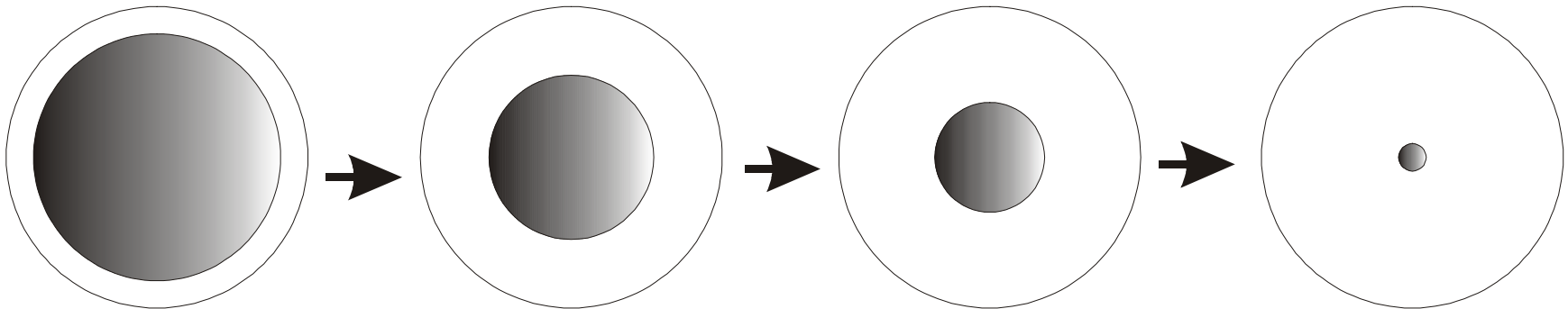


- Controle por:
 - Transporte de massa na camada gasosa
 - Reação química na interface

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

CONFIGURAÇÃO FÍSICA

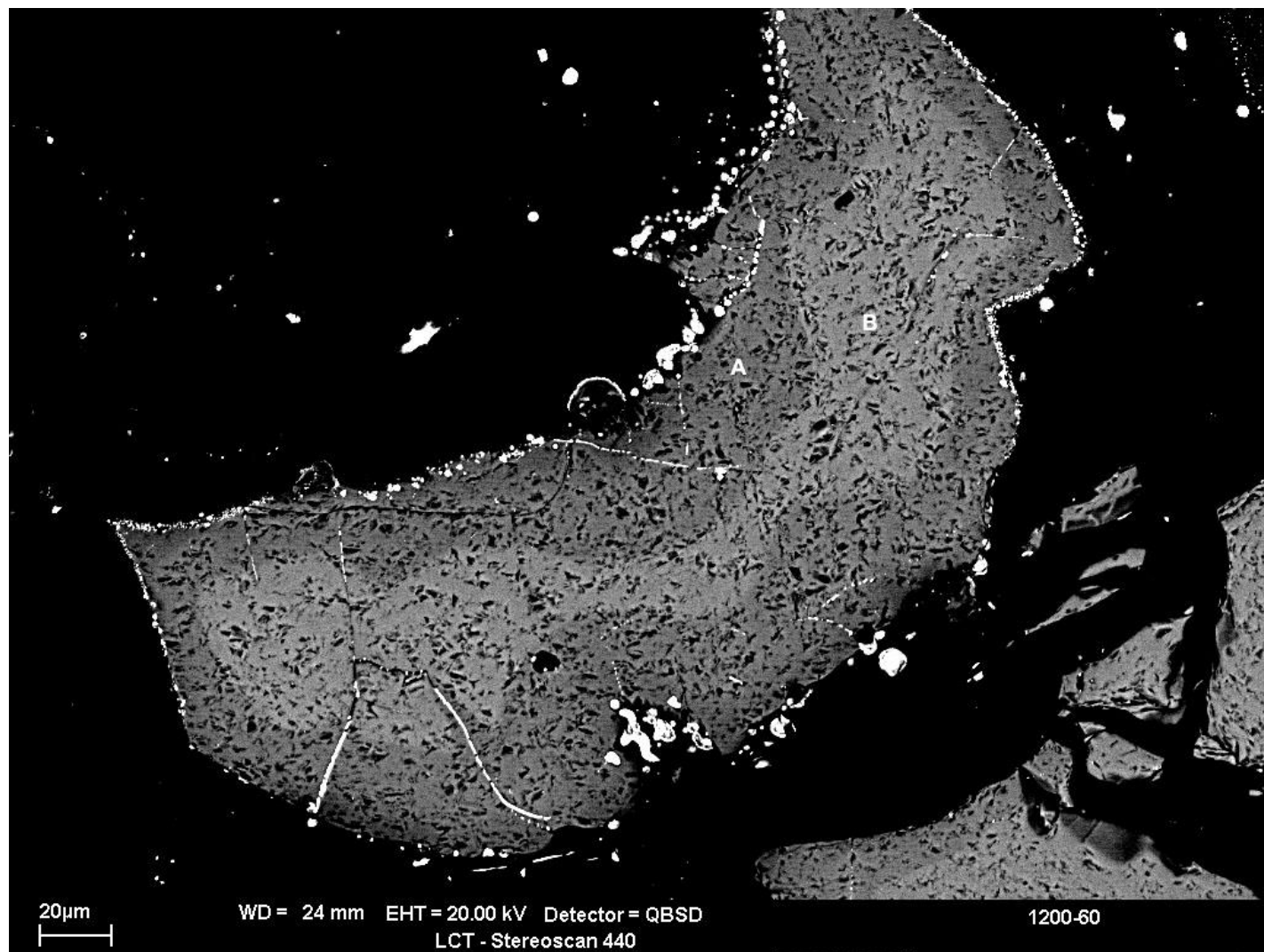
Produto de reação é um sólido não friável
(aderente à superfície)



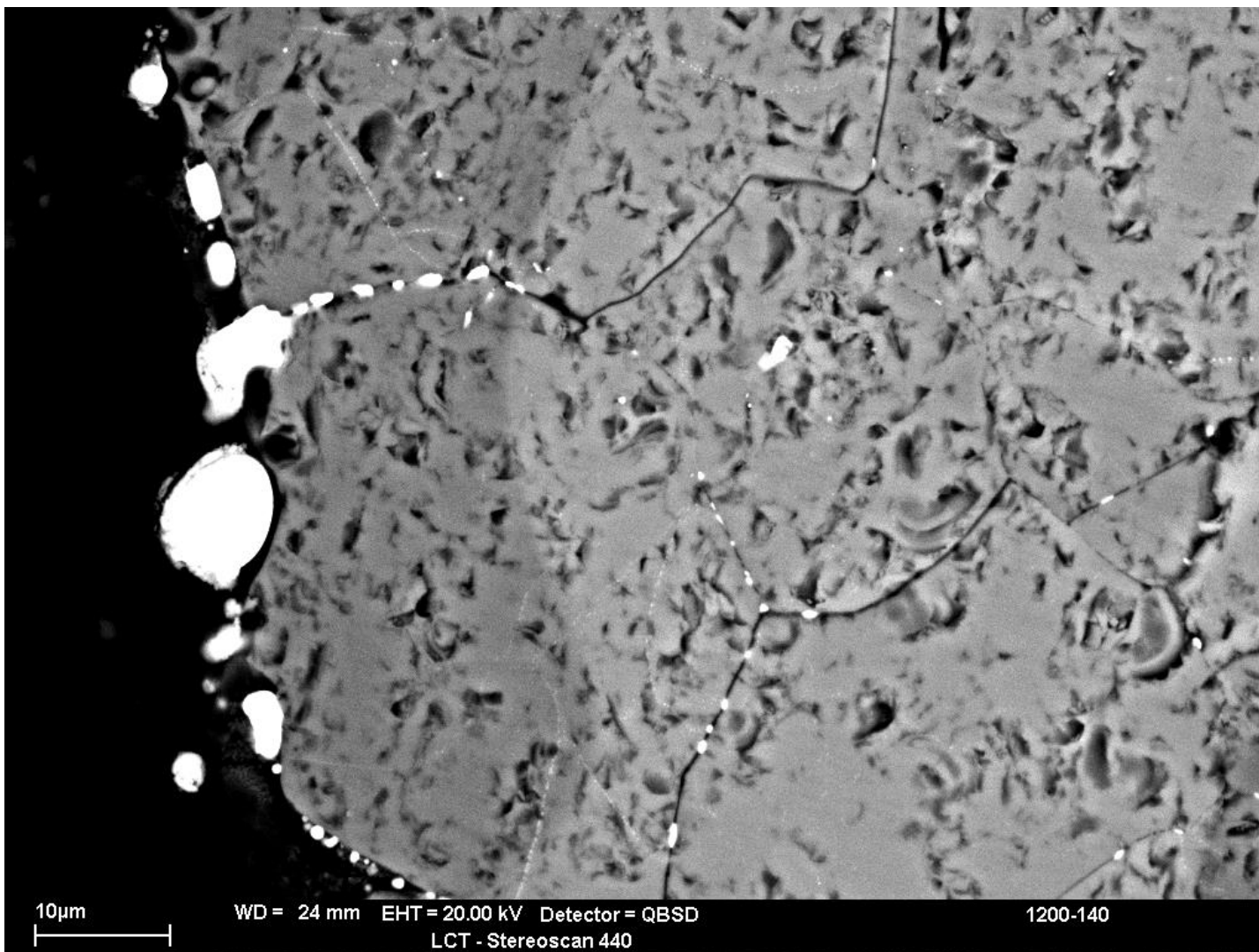
- Controle por:

- Transporte de massa na camada gasosa
- Transporte de massa na camada de produto
- Reação química na interface

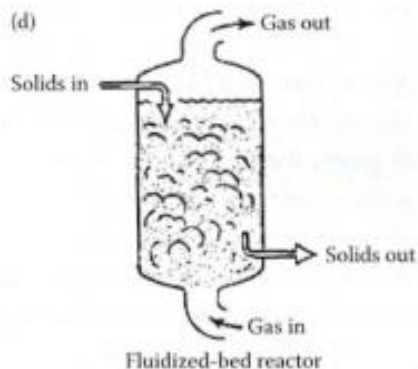
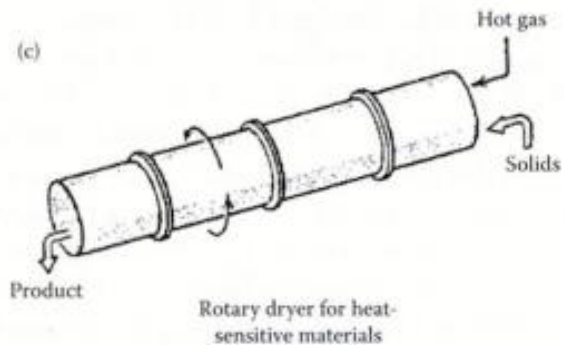
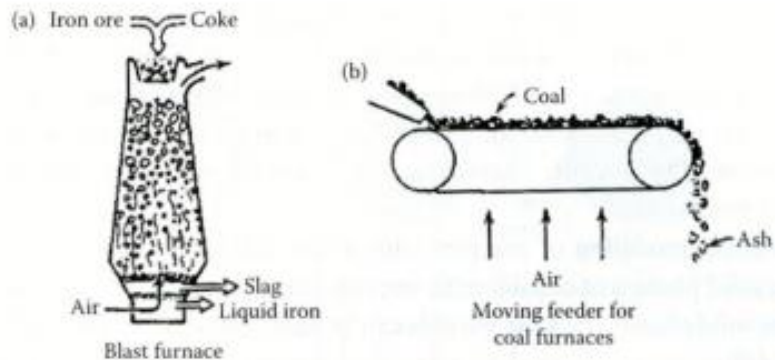
REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



EXEMPLOS

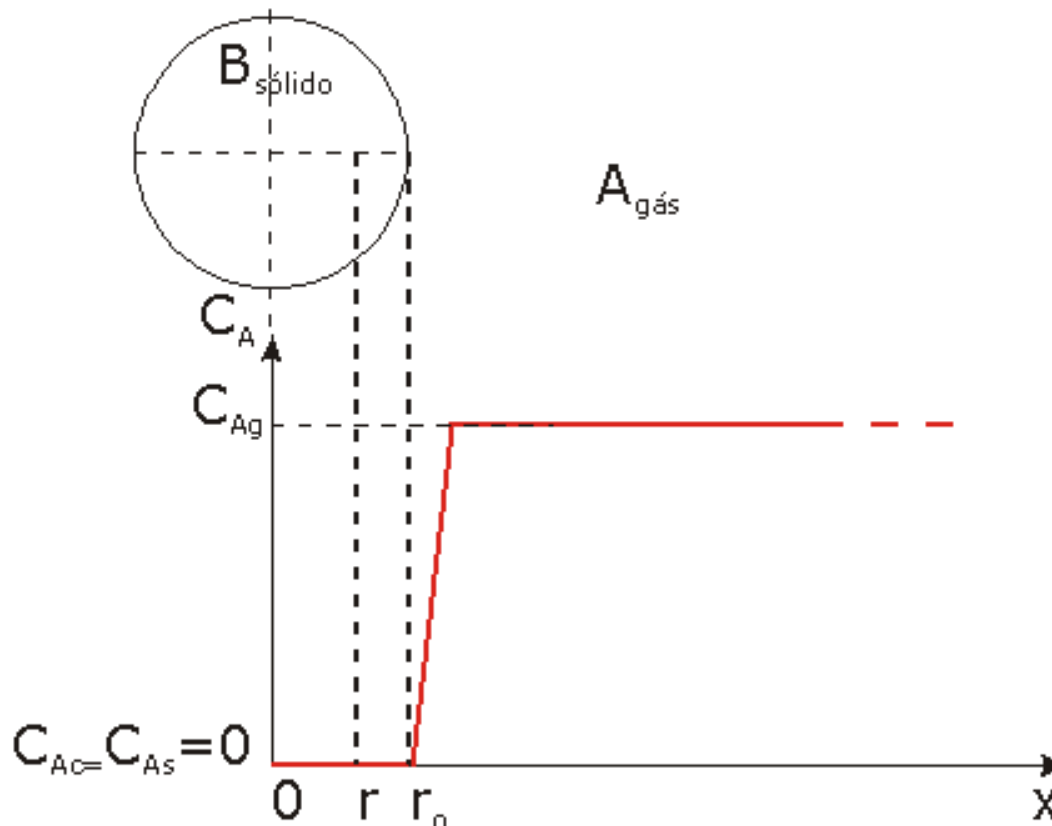
- $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- $CaC_2(s) + N_2(g) = CaCN_2(s) + C$
- $2 ZnS(s) + 3O_2(g) = 2 ZnO(s) + 2SO_2(g)$
- Reações de lixiviação

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

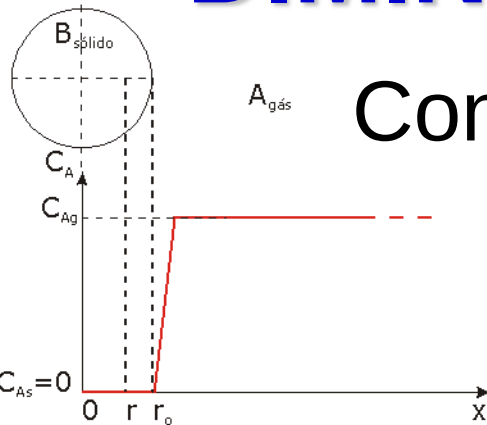
- **Tamanho variável:**
 - Transporte de massa no gás
 - Reação química
- **Tamanho constante**
 - Transporte de massa no gás
 - Transporte de massa na camada de produto
 - Reação química

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

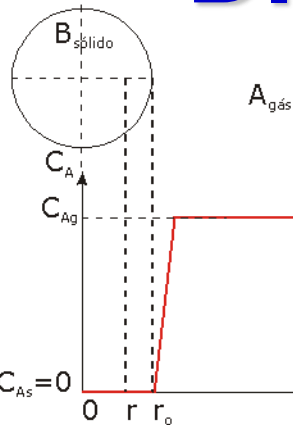
$$J_A = k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag})$$

$$A_{\text{gás}} + bB_{\text{sólido}} = cC + dD + \dots$$

$$J_A = \frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot dV}{dt}$$

$$J_A = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{M_B \cdot dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

$$Re = \frac{v \cdot \phi \cdot \rho}{\eta} \quad Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D}$$

$$k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

$$Sh = \frac{k^{TM} \cdot r}{D_{Ag}} \Rightarrow k^{TM} = \frac{2 \cdot D_{Ag}}{r}$$

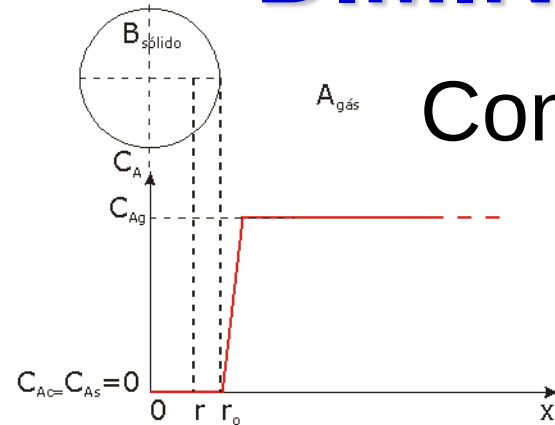
$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Correlação de Frössling

Para fluidos estagnados $Re=0$ e dessa forma $Sh=2$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



$$\frac{2.D_{A_g}}{r} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4.\pi.r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4.\pi.r^2 \cdot dr}{dt} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_{r_0}^r r \cdot dr = - \frac{2.D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{2} = - \frac{2.D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot t$$

ou

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{4.D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_0^2} \cdot t$$

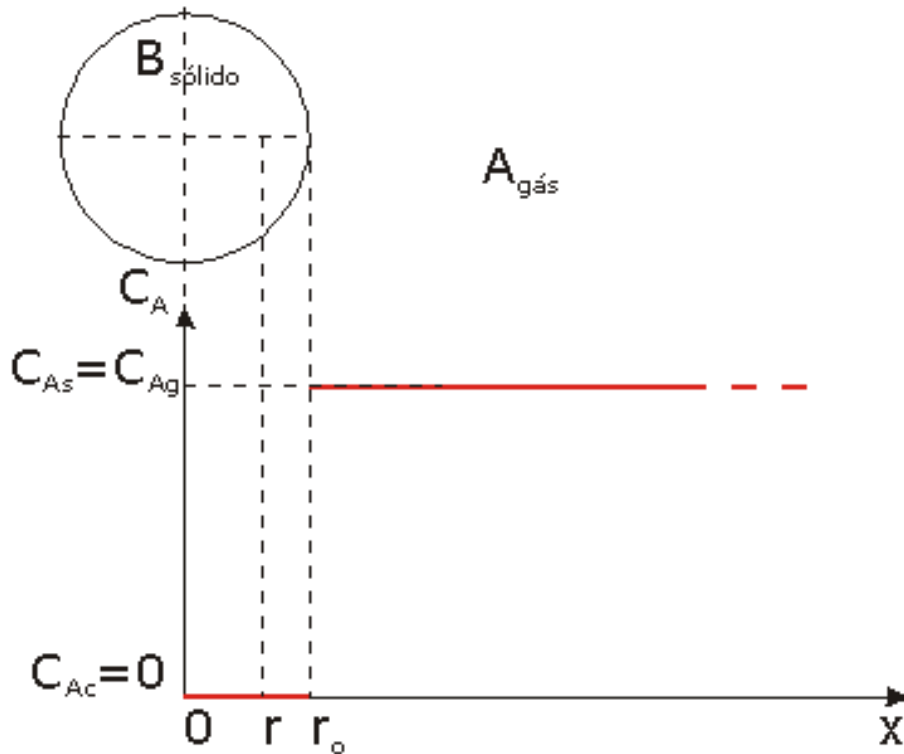
$$k_{cin} = \frac{4.D_A \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_0^2}$$

O tempo total de reação (τ) será ($\alpha = 1$):

$$\tau = \frac{\rho_{M_B} \cdot r_0^2}{4.D_A \cdot b \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{cin}}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por RQ na interface



$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{\text{cin}}^{\text{RQ}} \cdot t$$

$$k_{\text{cin}}^{\text{RQ}} = \frac{b \cdot k^{\text{RQ}} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

Para casa

- Derivar a equação de velocidade do slide anterior

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Calcule o tempo necessário para queimar completamente partículas de grafite de 10 mm de raio em um gás contendo 8% de O_2 a $900^\circ C$ sob controle por reação química ($k=30$ cm/s). Faça as hipóteses necessárias. Dados:

$$\rho_{\text{grafite}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Claramente, o modelo cinético que é compatível com o sistema, é o modelo da esfera diminuindo de tamanho já que o produto da reação é gasoso. Conseqüentemente a equação cinética é:

- $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{\text{cin}} \cdot t$ onde
- $k_{\text{cin}} = b \cdot k_{\text{RQ}} \cdot C_{\text{Ag}} / \rho_{\text{Mi}} \cdot r_o$
- para $\alpha = 1 \rightarrow t_t = \rho_{\text{Mi}} \cdot r_o / b \cdot k_{\text{RQ}} \cdot C_{\text{Ag}}$
- $\rho_{\text{Mc}} = 2,2/12 = 0,1833 \text{ mol/cm}^3$
- $r_o = 1 \text{ cm}$
- $k_{\text{RQ}} = 30 \text{ cm/s}$
- $b = 2$ (supondo a formação de CO)

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

- Supondo que o gás é ideal e utilizando uma base de cálculo de 100 moles de gás (o resultado final é independente da BC), tem-se uma $C_{O_{2g}}$ de:
 - 100 moles de gás $\rightarrow$ 8 moles de O_2
 - 100 moles de gás $\rightarrow$ ocupam $22,4 \times 10^5 \text{ cm}^3$
- Portanto: $C_{O_{2g}} = 8 / (22,4 \times 10^5) = 3,57 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$
 - $k_{cin} = 2 \times 30 \times 3,57 \times 10^{-6} / 0,1833 \times 1 = 1,17 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$
- Portanto: $t_t = 1 / (1,17 \times 10^{-3}) = \mathbf{855,74 \text{ s ou } 14 \text{ min}}$
- Uma outra forma de resolver o exercício é considerar a formação de CO_2 ao invés de CO . Neste caso a única diferença é que $b=1$. O tempo total de reação seria então de $\mathbf{1711,48 \text{ s ou } 28,5 \text{ min.}}$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Considerando agora a lei de Charles:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{2.240.000 cm^3}{273 K} = \frac{V_2}{1173 K} \Rightarrow V_2 = 9,62 \times 10^6 cm^3$$

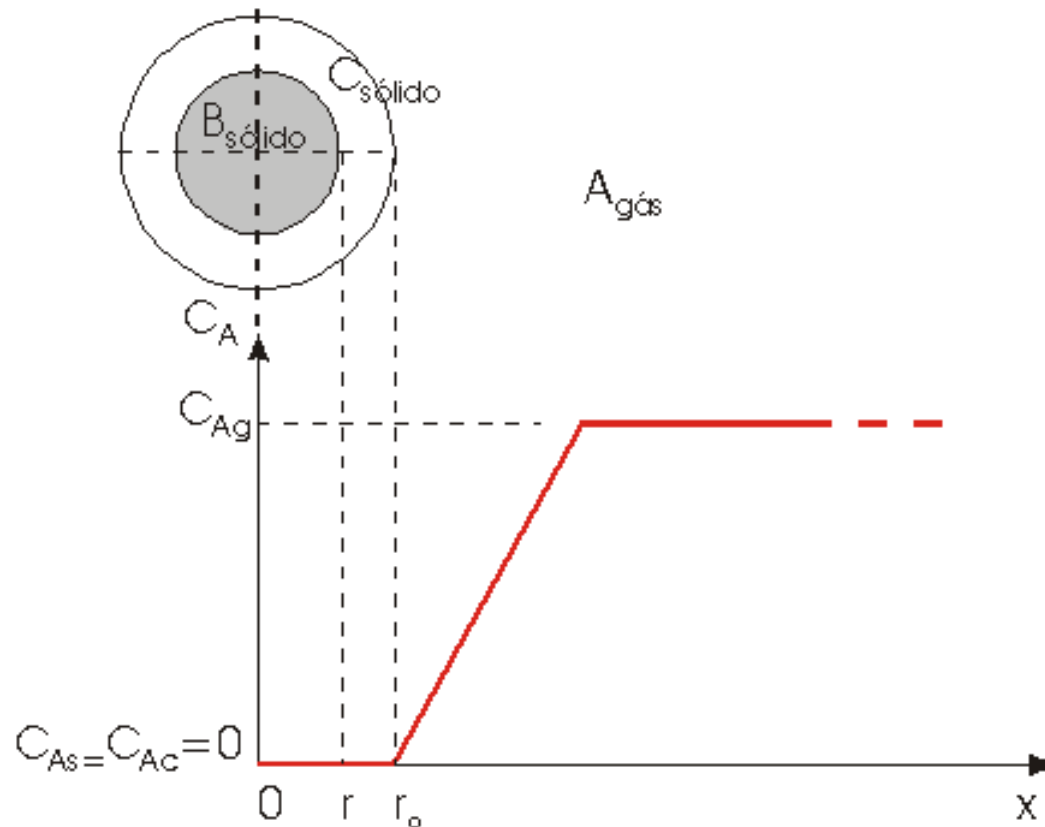
$$C_{O_{2g}} = \frac{8}{9,62 \times 10^6} = 8,32 \times 10^{-7} mol / cm^3$$

O tempo para a queima total das partículas será:

$$\tau = \frac{0,1833 \times 1}{2 \times 30 \times 8,32 \times 10^{-7}} = 3672 s \text{ ou } 61,2 \text{ min ou } 1,02 h$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Controle por TM no gás

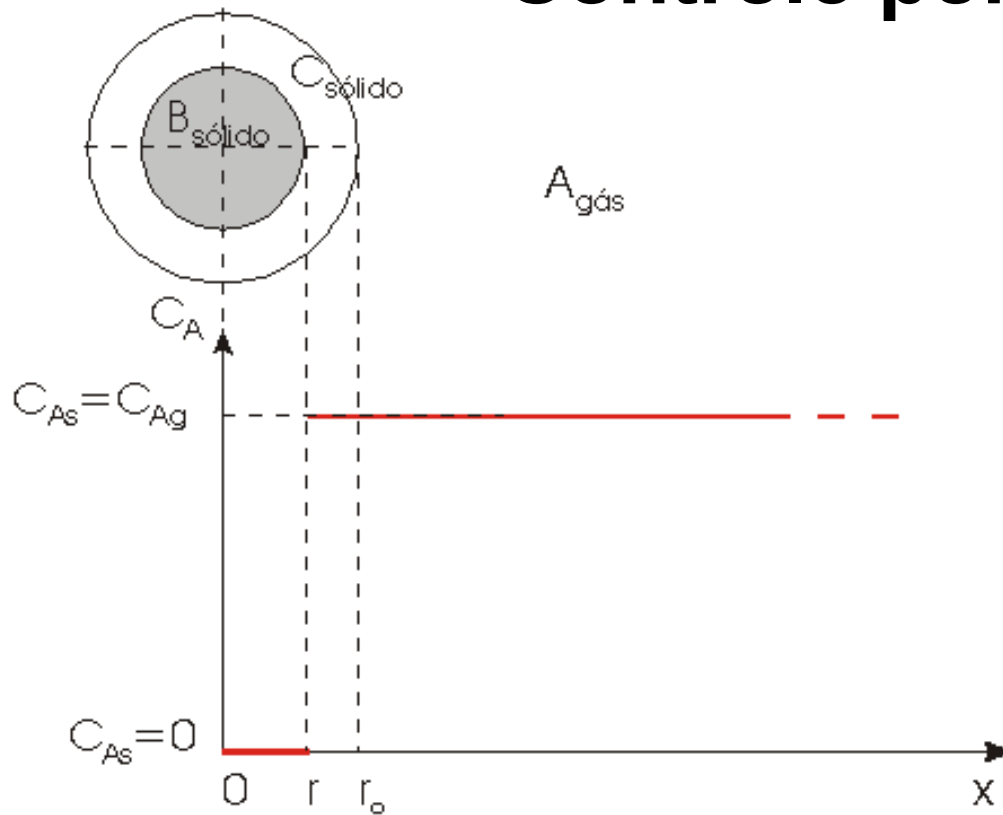


$$\alpha = k_{\text{cin}}^{\text{TMg}} \cdot t$$

$$k_{\text{cin}} = \frac{3 \cdot b \cdot k_g^{\text{TM}} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Controle por RQ na interface

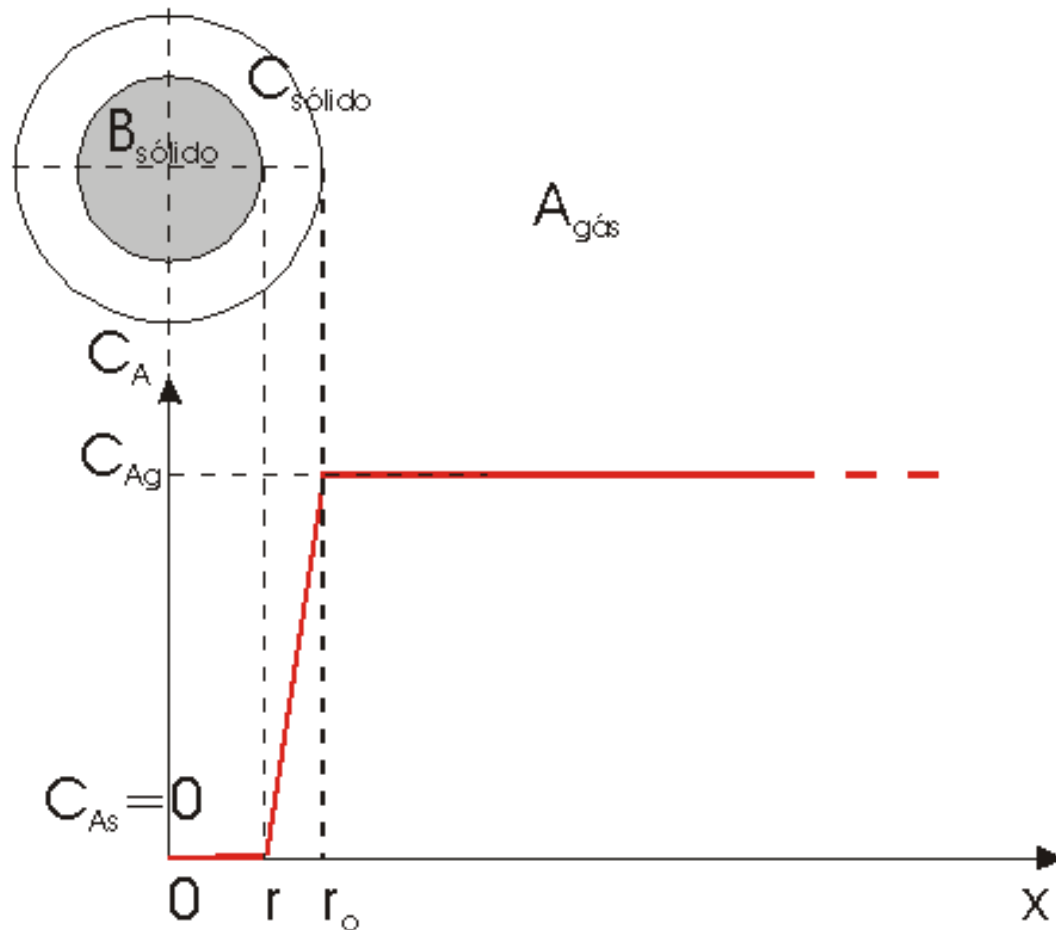


$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{\text{cin}}^{\text{RQ}} \cdot t$$

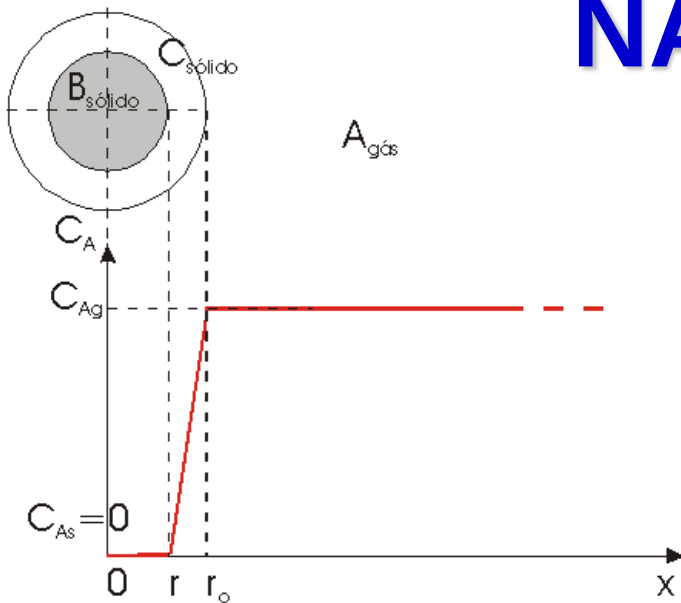
$$k_{\text{cin}}^{\text{RQ}} = \frac{b \cdot k^{\text{RQ}} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_o}$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Controle por TM no produto



MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO



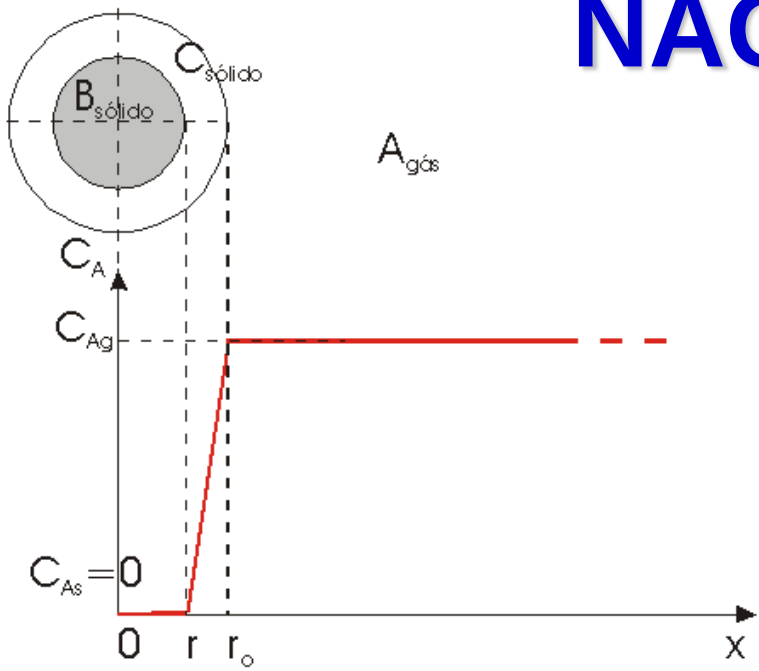
$$J_A = -\frac{dn_A}{S \cdot dt} = D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \Rightarrow$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = S \cdot D \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D \cdot \frac{dC_A}{dr} \Rightarrow$$

$$-\frac{dn_A}{dt} \int_{r_o}^r \frac{dr}{r^2} = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot \int_{C_{As}=C_{Ag}}^{C_{Ag}=0} dC_A \Rightarrow -\frac{dn_A}{dt} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot C_{Ag} \Rightarrow$$

$$-\frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \rho_{M_B}}{b \cdot dt} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot C_{Ag} \Rightarrow -r^2 \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) \cdot dr = \frac{b \cdot D \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO



$$1 - 3.(1 - \alpha)^{2/3} + 2.(1 - \alpha) = \frac{6.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}.t$$

ou

$$1 - 3.(1 - \alpha)^{2/3} + 2.(1 - \alpha) = k_{cin}^{TMp}.t$$

Equação de Ginstling-Brounshein

$$k_{cin} = \frac{6.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}$$

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

- Uma carga sólida consistindo de 20% de partículas com raio de 1 mm, 30% de partículas de 2 mm e 50% de partículas de 4 mm é alimentada num reator tubular rotativo. A carga reage com um gás de composição uniforme resultando em um produto sólido e não friável. Experiências mostraram que a conversão pode ser razoavelmente representada pelo modelo do núcleo não reagido com controle por transporte de massa na camada de produto e que o tempo para a conversão completa de partículas de 4 mm é de 4 horas. Encontre o tempo de residência no forno tubular para:
 - a) 75% de conversão;
 - b) 100% de conversão.

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

b) 100% de conversão.

É razoável imaginar que as partículas menores reagirão completamente antes das maiores, ou seja, o tempo total de conversão será determinado pelas partículas de 4 mm. Isto significa que o tempo total de conversão da mistura será de **4 h.**

a) 75% de conversão;

Neste caso há pelo menos duas formas de resolução: uma por tentativa erro e outra utilizando o solver do excel. Vamos resolver por tentativa e erro. Assim:

1ª tentativa: 100% de reação das partículas de 1mm.

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

Uma certa quantidade de partículas esféricas sólidas de um único tamanho é tratada por um gás num meio uniforme. O sólido é convertido formando um produto sólido não friável e aderente ao sólido original. Uma conversão de 7/8 demorou 1h enquanto que a conversão total demorou 2 h. Qual é o mecanismo controlador do processo?

- O k_{cin} pode ser calculado pelo tempo total de conversão. Assim:

$$k_{cin} = \frac{1}{t_{total}} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} = 0,5h^{-1}$$

- Os 3 possíveis mecanismos controladores do processo devem ser testados. Dessa forma para uma conversão de 7/8:

MODELO DO NÚCLEO NÃO REAGIDO

- Transporte de massa na camada gasosa:

$$\frac{7}{8} = 0,875 \neq 0,5.1 \quad \text{Não é}$$

- Transporte de massa na camada de produto:

$$1 - 3.\left(1 - \frac{7}{8}\right)^{2/3} + 2.\left(1 - \frac{7}{8}\right) = 0,5 = 0,5.1 \quad \text{OK!!}$$

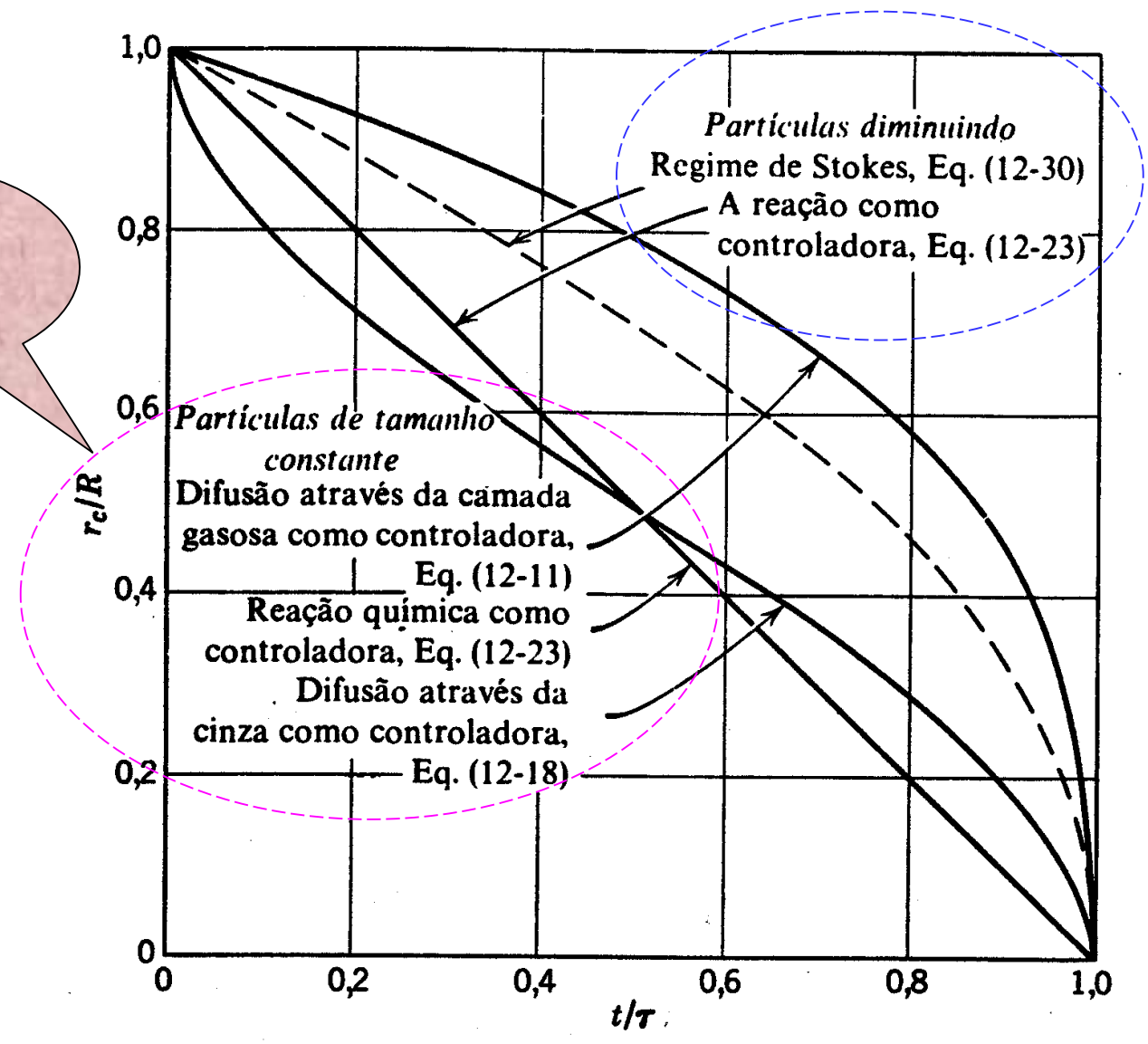
- Reação química na interface:

$$1 - \left(1 - \frac{7}{8}\right)^{1/3} = 0,5 = 0,5.1 \quad \text{OK!!}$$

Como discernir????

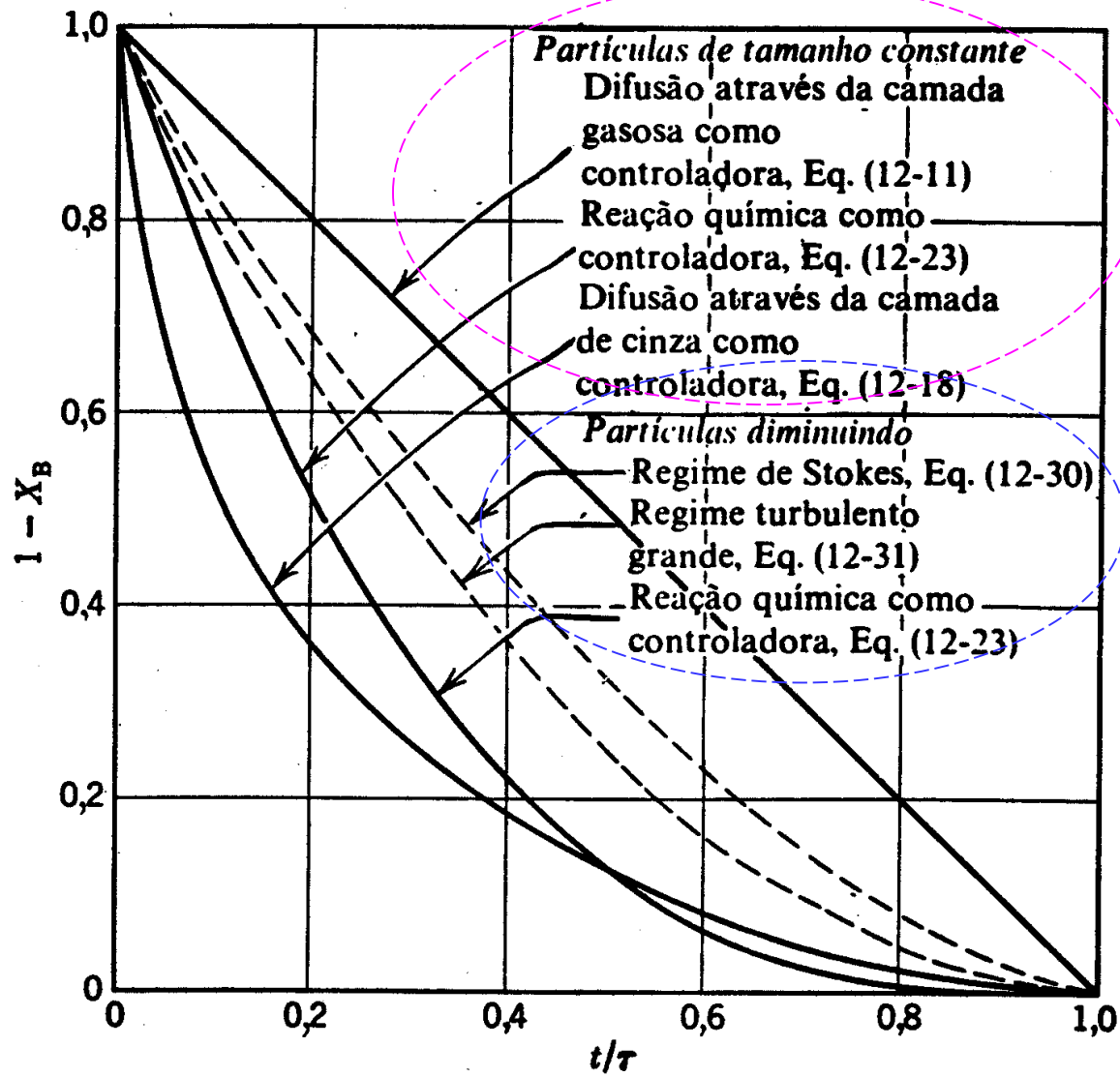
- **Temperatura:** os processos controlados por reação química são mais sensíveis a esta variável. Ensaaios em temperaturas diferentes podem distinguir
- **Tempo:** relações r/r_0 e $(1-\alpha)$ versus t/τ podem distinguir etapas controladoras. Problema: RQ e TMP
- **Tamanho da partícula:**
 - $t \sim r^2$
 - $t \sim r$
- **Movimentação do gás:**
- **Avaliação estatística:** melhor R^2

ou r/r_o



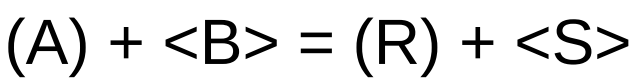
Progresso da reação de uma partícula esférica **densa** com fluidos circundantes em termos de tempo para a conversão completa e do raio do núcleo não reagido. (Levenspiel, Fig. 12.9)

ou $1-\alpha$



Progresso da reação de uma partícula esférica **densa** com fluidos circundantes em termos de tempo para a conversão completa e da fração convertida. (Levenspiel, Fig. 12.10)

Partículas sólidas esféricas de B são ustuladas isotermicamente num forno com um gás de composição química constante. O produto é não friável e se forma de acordo com a seguinte reação:



Através dos dados de conversão a seguir determine o mecanismo controlador da formação do sólido. Dados:

ϕ, mm	α	t, min	$[1 - 3.(1 - \alpha)^{2/3} + 2.(1 - \alpha)]. \frac{r_o^2}{t}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]. \frac{r_o}{t}$
1	1	4	0,0625	0,125
1,5	1	6	0,0938	0,125

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

RESUMO

Comportamento da partícula	Forma	Variável	Modo de transporte de massa		
			Difusão Gasosa	Difusão no Produto	Reação Química
Tamanho constante	Placa Plana	$g(\alpha)$	α	α^2	α
		k_{cin}	$\frac{b.k_g^{TM}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.L}$	$\frac{2.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.L^2}$	$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.L}$
	Cilindro	$g(\alpha)$	α	$\alpha + (1-\alpha).\ln(1-\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
		k_{cin}	$\frac{2.b.k_g^{TM}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$	$\frac{4.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}$	$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$
	Esfera	$g(\alpha)$	α	$1 - 3.(1-\alpha)^{2/3} + 2.(1-\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
		k_{cin}	$\frac{3.b.k_g^{TM}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$	$\frac{6.b.D.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}$	$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$
Tamanho variável (diminuindo)	Esfera	$g(\alpha)$	$1 - (1-\alpha)^{2/3}$	NÃO SE APLICA	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
		k_{cin}	$\frac{4.D_A.b.C_{Ag}.t}{\rho_{M_B}.r_o^2}$		$\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$

Pode cair na prova

Uma carga de um reator horizontal com fluxo gasoso de alta velocidade que atravessa o leito é (raio):

30% - 50μ

40% - 100μ

30% - 200μ

O tempo para a conversão completa de cada diâmetro de partícula é 5, 10 e 20 minutos, respectivamente. Encontre a conversão da carga se o tempo de residência no reator é de 8 minutos.

Obs