



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 01

1

PARTE 1 – BALANÇOS DE MATÉRIA EM SISTEMAS FÍSICOS

Conteúdo:

- Conceitos preliminares: base de cálculo; quantidade de matéria; concentração, fração e razão; vazão vs. Fluxo
- Vizinhança fronteira e volume de controle em balanços de massa e energia
- Processos batelada, contínuo e semi-contínuo
- Equações globais de conservação. Estados Estacionário e Transiente
- Balanços de massa: global e por espécies químicas em processos de mistura e separação; scale-up
- Conceito de nós. Balanços materiais em sistemas com Reciclo, by-pass e pruga

2

PARTE 2 – CINÉTICA QUÍMICA E CINÉTICA ENZIMÁTICA

Conteúdo:

- Fundamentos de estequiometria. Conceitos de conversão. Eficiência. Seletividade
- Balanços de matéria em sistemas macroscópico com reação química
- Cinética Química: Fundamentos. Velocidade de reação. Reação de 1ª. e 2ª. Ordem. Ordem Zero
Tempo de meia-vida
- Efeitos físicos e químicos sobre a velocidade de reação
- Equação de Arrhenius. Correlação: $k = f(T)$
- Sistemas multireacionais: Mecanismos de Reação
- Cinética Enzimática: Sistema Unirreacional Simples: Modelo de Michaelis-Menten
Ordem de reação em sistemas biocatalisados
- Inibição enzimática
- Noções de catálise

3

BIBLIOGRAFIA

- GOMIDE, R. **Estequiometria Industrial**. Edição do Autor. 3ª ed. 1984. 413p.
- HIMMELBLAU, D.M. **Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering**. 7th Ed. Upper Saddle River, Prentice-Hall, 2004. 1115p. + xvii + CD-ROM. ISBN 0-13-140634-5
- FELDER, R.M.; ROUSSEAU, R.W. **Elementary Principles of Chemical Processes**, 2nd Ed. New York. Wiley, 1986, 668p.
- REKLAITIS, G.V. **Introduction to material and Energy Balances**, New York, Wiley, 1983.
- Notas de aula

4

DATAS DE PROVA E CRITÉRIOS DE APROVAÇÃO

Datas das Avaliações: as datas foram definidas de acordo com o calendário do Biênio

P₁: 29.03.2019

P₂: 10.05.2019

P₃: 14.06.2019

P_s: 28.06.2019

Recuperação: 26.07.2019

Horário: 10h00 – 12h00

Media e frequência

$$\text{Média} = M = \frac{(1.P1 + 1,5.P2 + 2.P3)}{4,5} \geq 5,0$$

Onde: P = Notas de provas regulares da disciplina

Observação: A Prova Substitutiva (P_s) repõe o resultado de qualquer das avaliações anteriores usando por critério de substituição o de melhor média possível de aproveitamento.

Frequência: f \geq 70%

5

CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

6

CONCEITOS PRELIMINARES: BASES DE CÁLCULO

BASE DE CÁLCULO: referência de escolha **arbitrária** para que sejam realizados cálculos e determinações necessários à solução de um problema (por exemplo, de engenharia)

No que se refere ao seu conteúdo, a base de cálculo pode ser, por exemplo, um **INTERVALO DE TEMPO** (expresso em **horas, segundos**, etc.). Outra possibilidade, inclusive mais convencional é de adotar-se certa **QUANTIDADE DE MATÉRIA** (definida em **kg, mols**, etc.) de uma espécie química

Exemplo 1:

Fixar uma base de cálculo temporal de **t = 1h**, significa que as quantidades envolvidas no fenômeno em estudo (consumos, coprodutos, emissões, etc.) de matéria e energia serão estimados para um período de duração de **1h**

Exemplo 2:

Ter uma base de cálculo de quantidade de matéria correspondente a produção de **100 kg A**, significa que as demais quantidades envolvidas no fenômeno (mais uma vez, sob a forma de consumos, emissões, produtos, etc.) serão estimadas para que sejam obtidos **100 kg do produto A**

7

MÉTODO DE SELEÇÃO DE BASES DE CÁLCULO

A escolha de uma base de cálculo adequada tende, com alguma frequência, a simplificar a solução do problema. Este processo compreende as seguintes ações:

- i. Definição de uma quantidade;
- ii. Seleção de um agente envolvido no processo (por exemplo: corrente de matéria, ou energia, que entra ou sai de um sistema, um reagente, ou produto de certa transformação, ou mesmo, um índice de desempenho que se deseja determinar) ao qual a quantidade definida em (i) será atribuída;
- iii. Expressão da base de cálculo segundo uma unidade conveniente (por exemplo: litros, mols, kg, seg., etc.), de forma que esta possa ser harmônica com outros parâmetros do sistema/processo em análise

Uma forma cartesiana, ordenada e objetiva de proceder a seleção da base de cálculo consiste de responder as seguintes perguntas:

- 1) O que (= que parâmetro) quero determinar?
- 2) Que quantidade será mais conveniente para quantificá-lo?
- 3) Onde é mais conveniente colocar a base de cálculo?
- 4) Qual deve ser sua unidade?

8

BASES DE CÁLCULO

Problema:

A razão entre Carbono e Hidrogénio (C/H) ajuda a caracterizar a composição de uma família de combustíveis. Se a gasolina tipo 'A' for constituída de 80% em massa de Carbono, e 20% em massa de Hidrogénio, qual será a razão (C/H) desta mesma família quando expressa em termos de quantidade de matéria?

9

SOLUÇÃO

Dado que os percentuais de C e H foram estabelecidos em base mássica, ajudaria bastante na solução do problema se a base de cálculo a ser selecionada neste caso fosse expressa em unidades equivalentes. Assim, sugere-se, para tanto:

Portanto, Base de Cálculo: **BC = 100 kg**

Dessa forma,

Componente	quantidade (kg)	PM (kg/kmol)	Nº. de mols (Mols)
Carbono (C)	80	12,0	6,67
Hidrogénio (H)	20	1,00	20,0

Consequentemente, a relação C/H em base molar será de,

$$\left(\frac{C}{H}\right) = \left(\frac{6,67}{20}\right) = 0,33$$

10

MÉTODO DE SELEÇÃO DE BASES DE CÁLCULO

Algumas vezes, pode ser mais proveitoso e efetivo empregar uma base de cálculo UNITÁRIA (expressa sempre de forma adequada e conveniente em termos de unidades). Outra alternativa, também de uso frequente, consiste em aplicar bases de cálculo CENTESIMAIS

Por exemplo:

- i. Para sistemas líquidos e/ou sólidos é usual atribuir-se bases de cálculo de 1,0 ou 100 quilos (kg) ou libras (lb)
- ii. Por outro lado, para sistemas gasosos, expressar a base de cálculo em termos de QUANTIDADE DE MATÉRIA (= MOLAR), pode ser uma alternativa bastante eficiente. Neste caso, os valores fixados arbitrariamente seriam, por exemplo de: 1,0 mol, 100 mols, 1,0 kmol, etc.

Essas opções se justificam no fato de que as FRAÇÕES ou PERCENTAGENS resultantes da análise se igualam automaticamente ao número de quilos e libras (caso i), e de mols (caso ii) economizando uma etapa de cálculos e coibindo erros

11

CONCEITOS PRELIMINARES: QUANTIDADE DE MATÉRIA

QUANTIDADE DE MATÉRIA é o nome 'moderno' de número de mols.

Unidade de Quantidade de Matéria: Mol

1 Mol = quantidade de matéria de um sistema que contém tantas entidades elementares (moléculas, átomos, íons) quantos são os átomos contidos em 0,01201kg (ou seja, em 12,01 g) de Carbono 12 (SI) (padrão de medição)

Esse número de átomos = $6,02214 \times 10^{23}$ = Número de Avogadro

Isso quer dizer, na prática que:
1 mol = $6,02 \times 10^{23}$ unidades de
qualquer uma substância

1 mol de CO_2 = $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de CO_2

1 mol de H = $6,02 \times 10^{23}$ átomos de H

1 mol Cl^- = $6,02 \times 10^{23}$ íons Cl^-

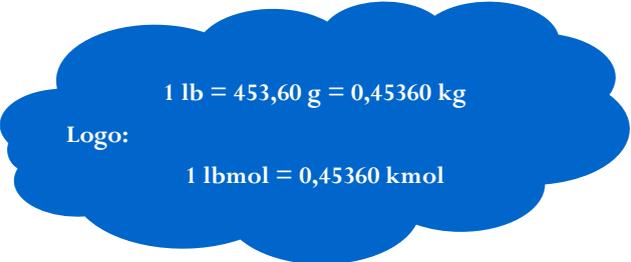
12

CONCEITOS PRELIMINARES: QUANTIDADE DE MATÉRIA

Países de língua inglesa costumam adotar a base de cálculo em libramol (=lbmol) como unidade de quantidade de matéria

1 lbmol = quantidade de matéria de um sistema que contém tantas entidades elementares quantos são os átomos contidos em 0,01201 lb de Carbono 12 (SI)

Nesse caso, o Número de Avogadro será: $453,5924 \times 6,02214 \times 10^{23} = 2,73160 \times 10^{26}$


$$1 \text{ lb} = 453,60 \text{ g} = 0,45360 \text{ kg}$$

Logo:

$$1 \text{ lbmol} = 0,45360 \text{ kmol}$$

13

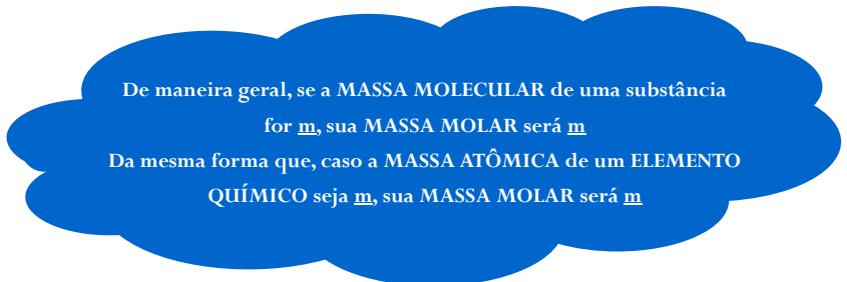
CONCEITOS PRELIMINARES: MASSA MOLAR

A MASSA MOLAR de uma amostra é determinada pela relação entre sua MASSA (**m**, medida em g, kg, etc.) e QUANTIDADE DE MATÉRIA (**N**, medida em mols, kmols, etc.). Os valores de **m** e **N** devem ser quantificados em unidades concordantes (ou seja, de mesmas **magnitudes**)!

Assim:

Massa Molar do Carbono: C = 12,01 g/mol (ou kg/kmol, ou lb/lbmol)

Massa Molar da Água: H₂O = 18,016 g/mol (ou kg/kmol, ou lb/lbmol)



De maneira geral, se a MASSA MOLECULAR de uma substância for **m**, sua MASSA MOLAR será **m**

Da mesma forma que, caso a MASSA ATÔMICA de um ELEMENTO QUÍMICO seja **m**, sua MASSA MOLAR será **m**

14

CONCEITOS PRELIMINARES: COMPOSIÇÃO

A expressão da COMPOSIÇÃO de certo material pode ocorrer de diferentes formas:

$$\text{Fração Mássica: } f_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad \% \text{ em Mássica: } f_i(\%) = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \cdot 100\%$$

$$\text{Fração Volumétrica: } \Phi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^k V_i} \quad \% \text{ em Volume: } \Phi_i(\%) = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^k V_i} \cdot 100\%$$

$$\text{Fração de Q. de Matéria: } x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \quad \% \text{ em Q. de Matéria: } x_i(\%) = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^k N_i} \cdot 100\%$$

15

CONCEITOS PRELIMINARES: RAZÃO

Em algumas situações é conveniente expressar a composição de uma mistura segundo a RAZÃO entre seus componentes

Para que seja determinada a razão deve-se de início estabelecer um COMPONENTE BASE (que pode ser chamado ainda de COMPONENTE DE REFERÊNCIA), a partir do qual será expressos os demais constituintes da mistura

$$\text{Razão em Massa: } F_i = \frac{\text{Massa do Componente } i}{\text{Massa do Componente Base (ou referência)}}$$

$$\text{Razão em Q. Matéria: } X_i = \frac{\text{Quantidade de Matéria do Componente } i}{\text{Quantidade de Matéria do Componente Base (ou referência)}}$$

16