Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Engenharia Ambiental – 1º semestre - 2019

PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

Aula 08

BALANÇO MATERIAL NA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES

Problema:

Em uma fábrica de fertilizantes se produz um adubo denominado superfosfato. Essa obtenção se dá tratando-se fosfato de cálcio – 92% em massa de pureza – com ácido sulfúrico concentrado, de acordo com a reação

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

Em um teste realizado, foram misturados 500 kg de fosfato de cálcio com 260 kg de ácido sulfúrico, obtendo-se 280 kg de superfosfato $CaH_4(PO_4)_2$. Pede-se que sejam determinados:

a) Reagente limitante;
b) Porcentagem (%) de excesso de reagente;
c) Grau de conclusão da reação; e
d) Porcentagem (%) de conversão de fosfato de cálcio em superfosfato;

SOLUÇÃO

Quantidades **molares** das substâncias envolvidas:

$Ca_3(PO_4)_2$:

Massa Molar = 40 x 3 + 31 x 2 + 16 x 8 = 310 kg/kmol

Massa reagente = 500 kg

Massa efetiva = 500 x 0,92 = 460 kg [do total desse reagente, apenas 92% são de fato $Ca_3(PO_4)_2$]

n°. Mols = 460/310 = 1,48 kmol

Obs: os 8,0% de material adicional ao $Ca_3(PO_4)_2$ (chamados neste caso de impurezas de matéria-prima) podem, juntamento com outras causas, ser responsáveis pela reação se completar, ou mesmo, deixar de atingir 100% de rendimento

H_2SO_4:

Massa Molar = 1 x 2 + 32 x 1 + 16 x 4 = 98 kg/kmol

Massa reagente = 260 kg

n°. Mols = 260/98 = 2,65 kmol (colocados efetivamente no sistema)

SOLUÇÃO

$CaH_4(PO_4)_2$:

Massa Molecular = 40 x 1 + 1 x 4 + 31 x 2 + 16 x 8 = 234 kg/kmol

Massa reagente = 280 kg

n°. Mols = 280/234 = 1,196 kmol (produzidos efetivamente no sistema)

Relação Estequiométrica (= Relação Teórica)

H_2SO_4 / $Ca_3(PO_4)_2$ = **2 / 1**

Já, em termos práticos, a Relação Real

H_2SO_4 / $Ca_3(PO_4)_2$ = 2,65 / 1,48 = **1,79 / 1**

Assim sendo, pode-se concluir que há menos H_2SO_4 no sistema do que de fato se esperava em termos estequiométricos e assim, será esse o REAGENTE LIMITANTE

SOLUÇÃO

Cálculo da % de EXCESSO DE REAGENTE:

O reagente em excesso é o $Ca_3(PO_4)_2$. Portanto, o cálculo da % excesso por meio da equação:

$$\textbf{\% excesso de reagente} = \frac{\textbf{[quantidade real de reagente – quantidade estequiométrica de reagente]}}{\textbf{quantidade estequiométrica de reagente}} \cdot \textbf{100\%}$$

O H_2SO_4 é o reagente limitante. Em termos estequiométricos sabemos que, para a formação de superfosfato, ácido sulfúrico reage em uma proporção de 2:1 com o fosfato:

2 kmol H_2SO_4 $\xrightarrow{\text{devem reagir com}}$ 1 kmol $Ca_3(PO_4)_2$ logo,

2,65 kmol H_2SO_4 $\longrightarrow$ x kmol $Ca_3(PO_4)_2$

x = 1,325 kmol $Ca_3(PO_4)_2$ (este total corresponde à quantidade de fosfato de cálcio que reagiria estequiometricamente com os 2,65 mols H_2SO_4 presentes no sistema) Assim:

% excesso de reagente = [(1,48 – 1,325) / 1,325] x 100% = **11,7%**

SOLUÇÃO

Cálculo do GRAU DE CONCLUSÃO da reação:

O grau de conclusão da reação é a fração ou (%) do reagente limitante que é convertida em produtos. Logo, em termos estequiométricos:

1 kmol $CaH_4(PO_4)_2$ $\xrightarrow{\text{é gerado a partir de}}$ 2 kmol H_2SO_4

logo, a quantidade de superfosfato efetivamente produzida (280 kg, ou seja, 1,196 kmol) consumiu:

1,196 kmol $CaH_4(PO_4)_2$ $\longrightarrow$ y kmol H_2SO_4

y = 2,392 kmol H_2SO_4 (ou seja, dos 2,65 kmol de H_2SO_4 presentes no meio, reagiram apenas 2,392 kmol.

Assim,

Grau de Conclusão (%) = 2,392 / 2,65 x 100% = **90,3%**

Obs: Ou seja, de todo o H_2SO_4 presente no meio (= 2,65 kmol), reagiram efetivamente 2,392 kmol. Observe-se que mesmo sendo esse o reagente limitante do processo, houve sobra do mesmo após a reação ter sido concluída.

SOLUÇÃO

A porcentagem (%) de CONVERSÃO de superfosfato:

Conversão (%) corresponde à fração ou porcentagem da carga do processo (ou espécie química que a constitui) que se converte em produtos.

A quantidade de matéria de fosfato que reagiu para produzir o superfosfato é de 1,196 kmol, ou seja:

$$1 \text{ kmol } Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{\text{gera}} 1 \text{ kmol } CaH_4(PO_4)_2$$

Por outro lado, a quantidade de fosfato usada foi de 1,48 kmol.

Logo, a % de conversão de fosfato em superfosfato é:

(%) de conversão = 1,196 / 1,48 x 100% = **80,8%**

REAÇÕES QUÍMICAS – COMBUSTÃO

A combustão é um processo industrial em que combustíveis são queimados em presença de o_2, muitas vezes retirado do ar, que nesse caso é chamado comburente

A quantidade de ar empregada na combustão aparece em excesso, com relação àquela definida em termos estequiométricos. os produtos desta reação química constituem-se de: (i) uma mistura gasosa conhecida como gases de combustão (ou gás de chaminé, pelo fato de os mesmos seres escoado para o ambiente por essa via); e (ii) energia, que, de fato consiste do produto de interesse da transformação

O combustível industrial é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, ou seja, de compostos formados por Carbono (C) e Hidrogênio (H). Por conta disso, a fórmula geral do hidrocarbonetos é C_xH_y. Além desses, o combustível pode conter ainda possíveis contaminações de Enxofre (S).

Em termos estequiométricos, são exemplos de reações dessa classe:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$4\,H + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

REAÇÕES QUÍMICAS – COMBUSTÃO

Os gases de combustão serão formados por Dióxido de carbono (CO_2), Água (H_2O), Oxigênio (O_2) em excesso, e Nitrogênio (N_2) do ar que, admite-se, em condições normais de reação não irão se transformar, ou se o fizerem, se reverterão em quantidades que, para efeito de balanço, serão desprezíveis

O Monóxido de carbono (CO) poderá ser gerado nos casos em que não haja excesso de oxigênio, ou quando este for pequeno ($O_{2,exc} < 3,0\%vv$). Quando o combustível estiver contaminado por derivados sulfurado, os gases de combustão também conterão Dióxido de enxofre (SO_2)

Os gases de combustão são objeto de controle em muitos equipamentos de uso industrial como fornos e caldeiras (estas últimas usadas para produção de vapor). A análise da composição desse gás é feita via Aparelho de Orsat

A análise se inicia com a redução da temperatura do gás até níveis suficientes para que a água presente no meio se condense (uma parcela desprezível desta estará presente de qualquer forma, dado o equilíbrio químico estabelecido com os demais compostos da mistura, mas sem comprometer a precisão das determinações). Ou seja: a Análise de Orsat se restringe a gases secos