



METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

FORMAÇÃO DE BOLHAS

- **Velocidade terminal (v_{∞})**

- é dada pela lei de Stokes

$$v_{\infty} = \frac{2 \cdot g \cdot r_{bolha}^2 \cdot (\rho_{banho} - \rho_{bolha})}{9 \cdot \mu}$$

como $\rho_{bolha} \ll \rho_{banho}$

$$\rho_{banho} - \rho_{bolha} = \rho_{banho}$$

- **Com a distorção da bolha** $v_{\infty} = 0,72 \sqrt{g \cdot d_e}$

Exercício

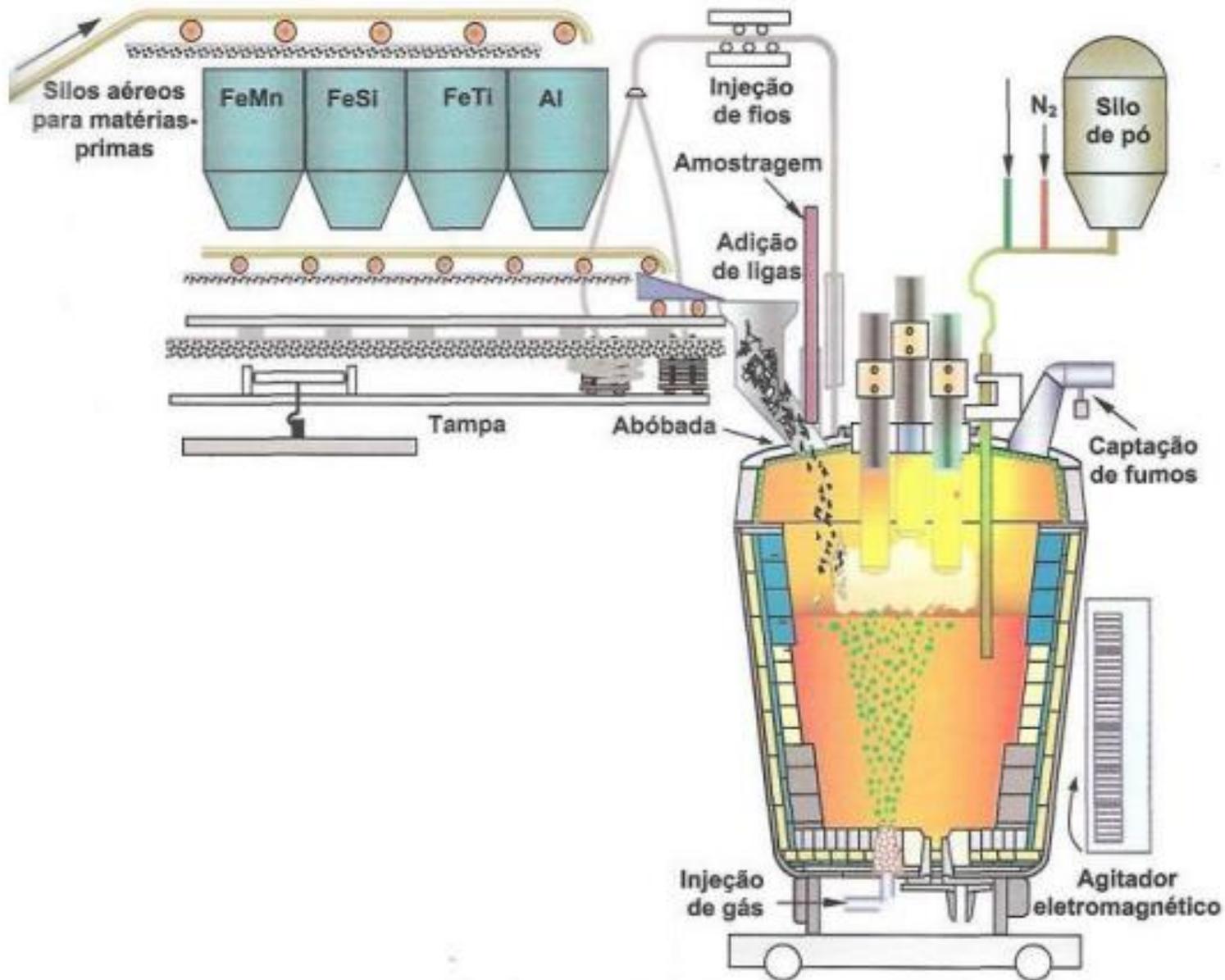
O aço a 1600°C de panela com 3 m de altura de metal líquido, é desoxidado pela injeção de Al em fio. O produto de desoxidação (alumina) tem um diâmetro médio de 2 μ m. Se a reação acontece no fundo da panela, determinar o tempo de flotação das inclusões. Dados: $\rho=3,97\text{g/cm}^3$; $\mu=10^{-2}\text{N.s/m}^2$

$$v_{\infty} = \frac{2 \times 9,8 \times (1 \times 10^{-6})^2 \times (7.200 - 3.970)}{9 \times 10^{-2}} = 7,03 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

$$t = \frac{3}{7,03 \times 10^{-7}} = 4,26 \times 10^6 \text{ s} \equiv 1184,7 \text{ h} \equiv 49,4 \text{ dias!!!}$$



METMAT



FEA

**Etapa de Fervura
(boiling)**
Há uma queda no
teor de H do aço

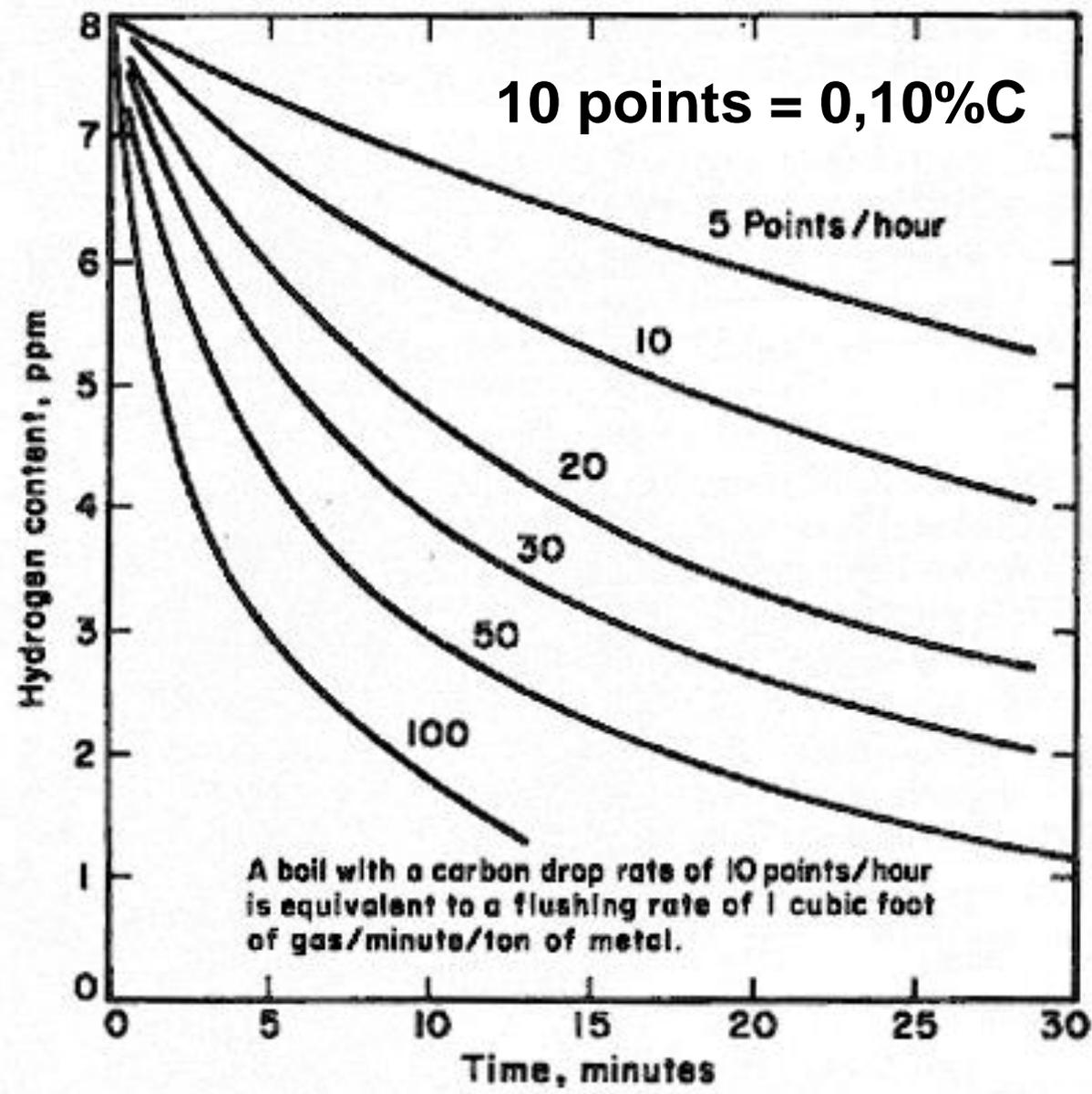


FIG. 23-11. Rate of hydrogen elimination during carbon boil.⁽³⁸⁾

Considerando o equilíbrio entre a bolha de gás e o H do líquido

Remoção de de H durante o boiling de CO como função da taxa de descarburização

$$\frac{1/2 \text{ H}_2}{11,2 \text{ L}} = \frac{\underline{\text{H}}}{1 \text{ g}}$$

$$dV_{\text{H}_2} = (d\%H/100) * m_{\text{metal}}(\text{g})$$

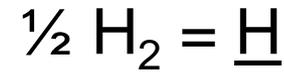
$$\frac{\underline{\text{C}}}{12 \text{ g}} + \frac{1/2 \text{ O}_2}{22,4 \text{ L}} = \frac{\text{CO}}{22,4 \text{ L}}$$

$$(d\%C/100) * m_{\text{metal}} = dV_{\text{CO}}$$

$$d(\%H) = (dV_{\text{H}_2} * 100) / (m_{\text{metal}} * 11,2)$$

$$d(\%C) = (dV_{\text{CO}} * 100 * 12) / (m_{\text{metal}} * 22,4)$$

$$\frac{d(\%H)}{d(\%C)} = \frac{2 \cdot dV_{\text{H}_2}}{12 \cdot dV_{\text{CO}}} = \frac{2 \cdot p_{\text{H}_2}}{12 \cdot p_{\text{CO}}}$$



$$K_H = (\%H)/(p_{\text{H}_2})^{1/2}$$

$$K_H = 2,46 \times 10^{-3} - 1600^\circ\text{C no Fe}$$

$$\frac{d(\%H)}{d(\%C)} = \frac{2 \cdot p_{\text{H}_2}}{12 \cdot p_{\text{CO}}} \longleftarrow p_{\text{H}_2} = (\%H)^2 / 6,05 \times 10^{-6}$$

$$\frac{d(\%H)}{d(\%C)} = \frac{2 \cdot (\%H)^2}{12 \times 6,05 \times 10^{-6} \cdot p_{\text{CO}}}$$

$$p_{\text{CO}} \sim 1 \text{ atm } (p_{\text{H}_2} \sim 0)$$

$$\frac{d(\%H)}{dt} = 2,75 \times 10^4 \cdot (\%H)^2 \cdot \frac{d(\%C)}{dt}$$

$$\int_{\%H_i}^{\%H_f} \frac{d(\%H)}{(\%H)^2} = 2,75 \times 10^4 \cdot \int \frac{d(\%C)}{dt} \cdot dt$$

$$(1/\%H_f) - (1/\%H_i) = 2,75 \times 10^4 \cdot (\text{taxa de remoção de C}) \cdot \Delta t$$

$$\%H_i = 8 \text{ ppm}$$

$$\%H_f = 2 \text{ ppm}$$

$$(1/2 \times 10^{-4}) - (1/8 \times 10^{-4}) = 2,75 \times 10^4 \cdot 0,25\%C/h \cdot \Delta t$$

$$\Delta t = 0,454 \text{ h (27,3 min)}$$

FORMAÇÃO DE BOLHAS

Num processo de deshidrogenação de aço em panela, um borbulhamento de argônio é realizado por um plug poroso instalado no fundo da panela. Uma vazão de $1 \text{ m}^3/\text{min}$ é utilizada. Bolhas de 1 mm de diâmetro são formadas. Sabendo que a bolha consegue remover o seu volume a cada $4,5 \text{ s}$ e que o teor de H_2 objetivado é de $0,5 \text{ ppm}$, determinar o tempo mínimo para o processo. Dados: $\phi_{\text{panela}} = 3 \text{ m}$; $h_{\text{metal}} = 4 \text{ m}$; $\rho_{\text{Fe l}} = 7,2 \text{ g/cm}^3$; $\% \text{H}_2^{\text{inic}} = 4 \text{ ppm}$; $\eta_{\text{Fe}} = 10^{-2} \text{ N.s/m}^2$



REVISÃO

Um cadinho contendo 171,3 g de Ag é colocado numa câmara de reação de um aparato de Sievert. A temperatura foi ajustada em 1050°C . A câmara foi evacuada e então preenchida com $50,9 \text{ Ncm}^3$ de Ar o qual mediu o volume “quente” (ou “morto”) da câmara. Um manômetro de Hg indicou neste momento uma pressão de 650 mm. A câmara foi então re- evacuada e preenchida com O_2 . Foram necessários $354,2 \text{ Ncm}^3$ para que a pressão atingisse 650 mm Hg. Calcule a correspondente solubilidade de O. (Lupis, VII, ex.9)

- Calcule a solubilidade do O a 1050°C sobre 1 atm de ar e 4 atm de O_2 se o e^{O}_{O} for igual a 0,09.
- A mesma câmara de reação foi usada com 150 g de Fe na temperatura de 1600°C . O volume morto a 650 mm Hg é agora igual a $47,5 \text{ Ncm}^3$. Se a solubilidade do N a 1 atm é de 0,045%, calcule o volume de N_2 necessário para que a pressão atinja 650 mm Hg.

REVISÃO

Numa experiência de redução carbotérmica de cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) os seguintes dados de perda de massa foram obtidos:

t (min)	m (g)	T (K)	t (min)	m (g)	T (K)	t (min)	m (g)	T (K)
0	99,6	1473	0	99,2	1573	0	93,5	1773
			12	97,0		10	83,9	
30	98,7		38	94,7		40	78,8	
48	98,3		70	92,7		60	77,6	
98	97,3		110	90,8		100	76,2	
148	96,4		150	89,2		150	75,2	
178	96,0		178	88,2		178	74,8	

Sabendo que, por ensaios preliminares, o produto de reação permanece na superfície da partícula e que o raio inicial da partícula tem um efeito importante na velocidade de redução, determinar:

- A energia de ativação do processo de redução;
- O tempo total de redução de uma partícula de 1 mm a 1400°C .

REVISÃO

Determine a quantidade de V_2O_3 (sólido) que se forma como resultado da adição de 2,5 kg de V por tonelada de aço baixo carbono a 1600°C contendo 0,06% de O. Também determine os teores finais de O e V. (Lupis, VII, ex.10)

Dados:

- ΔG° de formação do $V_2O_3(s)$ a 1600°C é igual a -185.850 cal/mol.
- O V funde a 2175°C com um calor de fusão de 5000 cal/mol.
- No Fe líquido a 1600°C o $\gamma^\circ_V=0,08$.
- Para a reação $0,5O_2 = \underline{O}$ $\Delta G^\circ = -28.000-0,69T$ (cal/mol)
- Usar somente os dados fornecidos



REVISÃO

Deseja-se estudar o processo de redução com gás redutor de um minério com diâmetro médio de partículas de 2 mm. Alguns ensaios em balança termogravimétrica foram realizados e os seguintes dados de fração de reação foram obtidos:

$\theta(^{\circ}\text{C})$	Tempo(minutos)			
	0	10	20	30
1000	0	0,15	0,27	0,41
1100	0	0,2	0,4	0,58
1200	0	0,3	0,5	0,7

Sabendo que o produto de reação permanece na superfície da partícula de minério, determinar:

- O mecanismo controlador do processo;
- A energia de ativação;
- O tempo total de redução para minério de 2 mm e de 0,5 mm de diâmetro médio.

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_{RQ}}{\rho_{Mi} \cdot r_0} * (C_S - C_b) * t \Rightarrow t_t = \frac{\rho_{Mi} \cdot r_0}{k_{RQ} * (C_S - C_b)}$$

$$\rho_{M_c} = \frac{2,2}{12} = 0,1833 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$r_0 = 0,025 \text{cm}$$

$$k_{RQ} = 1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$V_{banho} = \frac{12000}{7,2} = 1666,67 \text{cm}^3$$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

$$m_{iC} = 12 * 0,04 = 0,48kg \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n_{iC} = \frac{480}{12} = 40moles \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_b = \frac{40}{1666,67} = 0,024 \frac{mol}{cm^3}$$

$$m_{sC} = 12 * 0,054 = 0,648kg \Rightarrow$$

$$\Rightarrow n_{sC} = \frac{648}{12} = 54moles \Rightarrow C_s = \frac{54}{1666,67} = 0,0324 \frac{mol}{cm^3}$$

$$t_t = \frac{0,1833 * 0,025}{1 * (0,0324 - 0,024)} = 0,5455s$$