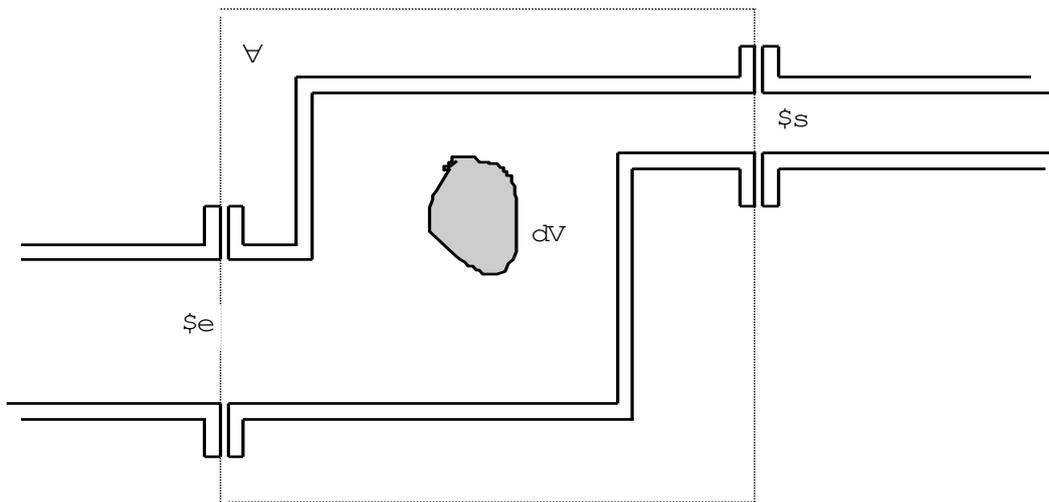


**EPUSP/PQI/DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA/PÓS-GRADUAÇÃO  
PQI-5820 : FUNDAMENTOS DE PROCESSOS EM ENGENHARIA QUÍMICA I**

**BALANÇOS DE CONSTITUINTES; REATORES IDEAIS]**

As equações de conservação macroscópicas (válidas para um volume de controle  $\nabla$ ) podem, obviamente, ser deduzidas a partir da integração das microscópicas (válidas para um elemento diferencial de volume  $dV$ ). A seguir apresentaremos, a título de exercício, esta integração genérica que, corresponde resumidamente ao processo inverso de sua dedução. Para um equipamento como o da figura abaixo a equação de conservação de uma propriedade  $\Phi$  para um elemento de volume  $dV$  qualquer é dada por:

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\text{div} \rho \vec{v} \phi}_{\text{fluxo convectivo}} = \underbrace{-\text{div} \vec{j}_{\Phi}}_{\text{fluxo difusivo}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{V_{\Phi}}}_{\text{geração ou produção}} \quad [1]$$



A sua integração para o volume de controle  $\nabla$  é:

$$\int_{\nabla} \rho \frac{D\phi}{Dt} dV = \int_{\nabla} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \int_{\nabla} \text{div} \rho \vec{v} \phi dV = \int_{\nabla} -\text{div} \vec{j}_{\Phi} dV + \int_{\nabla} \dot{\sigma}_{V_{\Phi}} dV$$

Usando o teorema de Gauss-Ostrogadskii ou teorema do divergente  $\int_{\nabla} \text{div} \vec{a} dV = \int_{\mathcal{S}} \vec{a} \cdot \vec{n} dS$

$$\int_M \frac{D\phi}{Dt} dm = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\nabla} \rho \phi dV + \int_{\mathcal{S}} \rho \vec{v} \phi \cdot \vec{n} dS = - \int_{\mathcal{S}} \vec{j}_{\Phi} \cdot \vec{n} dS + \int_{\nabla} \dot{\sigma}_{V_{\Phi}} dV$$

$$\frac{D}{Dt} \int_M \phi dm = \frac{\partial}{\partial t} \int_M \phi dm + \int_{\mathcal{S}} \rho \vec{v} \phi \cdot \vec{n} dS = - \int_{\mathcal{S}} \vec{j}_{\Phi} \cdot \vec{n} dS + \int_{\nabla} \dot{\sigma}_{V_{\Phi}} dV$$

$$= \boxed{\frac{D\Phi}{Dt} = \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \int_{\mathcal{S}} \rho \vec{v} \phi \cdot \vec{n} dS = - \int_{\mathcal{S}} \vec{j}_{\Phi} \cdot \vec{n} dS + \int_{\nabla} \dot{\sigma}_{V_{\Phi}} dV}$$

[2]

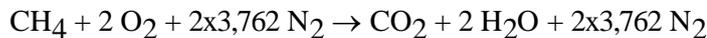
Esta equação é normalmente conhecida como "**Teorema de Transporte de Reynolds**" e relaciona a derivada Euleriana da propriedade  $\Phi$  para um volume de controle  $\nabla$  com a sua derivada Lagrangeana.

## Estequiometria

A primeira importante aplicação que faremos desta equação é para o caso de reatores químicos. Para tal é necessário caracterizar-se o termo de produção de massa de um constituinte. Ele é obviamente um termo de reação química que é normalmente caracterizada pela equação:

$$\sum_{i=1}^n v_i^* = \sum_{i=1}^n v_i M_i = 0 \quad \text{eq da reação química} \quad [3]$$

onde  $v_i^*$  é o coeficiente estequiométrico mássico do constituinte  $i$  presente no reator,  $v_i$  o coeficiente estequiométrico molar e  $M_i$  é a sua massa molecular. Ambos coeficientes são positivos para os produtos da reação química, negativos para os reagentes e nulos para os inertes. Por exemplo, para a reação de combustão de metano com ar, normalmente escrita como:



tem como coeficientes estequiométricos molares:

$$v_{\text{CH}_4} = -1; \quad v_{\text{O}_2} = -2; \quad v_{\text{CO}_2} = +1; \quad v_{\text{H}_2\text{O}} = +2; \quad v_{\text{N}_2} = 0$$

No exemplo acima a soma dos coeficientes estequiométricos molares é nula. Isto nem sempre ocorre, como no caso da síntese da amônia:  $1 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$

$$v_{\text{H}_2} = -3; \quad v_{\text{N}_2} = -1; \quad v_{\text{NH}_3} = 2 \quad \text{então:} \quad \sum_{i=1}^n v_i^* = 0 \quad \text{mas} \quad \sum_{i=1}^n v_i = -2 \neq 0$$

Quando isto ocorre é importante observar que o balanço de massa total expresso em gramas continua a se conservar mas o expresso em mols não mais. Apesar disso adotaremos neste curso sempre que houver reações químicas unidades molares para a massa de constituintes e portanto os coeficientes estequiométricos serão molares bem como as concentrações:

$$c_i = \rho_i / M_i \quad [\text{mols de } i/L]$$

O termo de produção  $\dot{\sigma}_{V_i}$ , ou taxa de produção do componente  $i$ ,  $r_i$ , pode então ser genericamente escrito em função de um termo cinético  $\mathfrak{R}$  [mols de reagente por unidade de tempo e por unidade de volume] denominado velocidade da reação química, que independe do constituinte e é definido por:

$$\dot{\sigma}_{V_i} = r_i = v_i \mathfrak{R}$$

Usando novamente a reação de síntese da amônia para exemplificar, teríamos:

$$\frac{r_{\text{N}_2}}{v_{\text{N}_2}} = \frac{r_{\text{H}_2}}{v_{\text{H}_2}} = \frac{r_{\text{NH}_3}}{v_{\text{NH}_3}} \quad \text{ou seja} \quad \frac{r_{\text{N}_2}}{(-1)} = \frac{r_{\text{H}_2}}{(-3)} = \frac{r_{\text{NH}_3}}{(+2)} = \mathfrak{R} = r$$

Se tivermos  $m$  reações químicas ocorrendo simultaneamente, então a taxa de produção do componente  $i$  fica dado por:

$$\dot{\sigma}_{V_i} = r_i = \sum_{j=1}^m v_{i,j} \mathfrak{R}_j \quad [4]$$

onde  $v_{i,j}$  é o coeficiente estequiométrico molar do componente  $i$  na reação  $j$ , e  $\mathfrak{R}_j$  é a velocidade da reação  $j$ .

## Cinética

Não há uma teoria geral para o equacionamento da velocidade de reação. No entanto existem modelos que, com alguma base termodinâmica, procuram estabelecer uma forma de apresentação de resultados experimentais, esta tentativa de cientificação é denominada "teoria cinética química" e pressupõe que a velocidade de reação seja dada por:

$$r = k^+ \prod_{\text{reagentes}} c_i^{-\nu_i} - k^- \prod_{\text{produtos}} c_i^{\nu_i} = \left[ 1 - \frac{k^+}{k^-} \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} \right] k^+ \prod_{\text{reagentes}} c_i^{-\nu_i} \quad [5]$$

A equação [5] é válida para as reações ditas "elementares", isto é, aquelas que ocorrem em uma única etapa de mecanismo reacional.

Como no equilíbrio químico a velocidade de reação é nula:

$$r^* = k^+ \prod_{\text{reagentes}} c_i^{*\nu_i} - k^- \prod_{\text{produtos}} c_i^{*\nu_i} = 0$$

então:

$$K^* = \frac{k^+}{k^-} = \frac{\prod_{\text{produtos}} c_i^{*\nu_i}}{\prod_{\text{reagentes}} c_i^{*\nu_i}} = \prod_{i=1}^n c_i^{*\nu_i}$$

onde  $K^*$  é a constante de equilíbrio da reação química. Em [5]:

$$r = \left[ 1 - \frac{1}{K^*} \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} \right] k^+ \prod_{\text{reagentes}} c_i^{-\nu_i} \quad [6]$$

Para reações irreversíveis,  $K^*$  tende a infinito, o termo entre colchetes da eq[6] tende a 1 e portanto a eq[6] torna-se:

$$r = k^+ \prod_{\text{reagentes}} c_i^{-\nu_i} \quad [6a]$$

No entanto a equação [6] ou a [6a] raramente pode ser admitida como real (apenas no caso denominado de reação elementar). Desse modo, a equação acima é tornada mais geral substituindo-se os valores dos coeficientes estequiométricos por parâmetros de ajustes matemáticos  $a_i$  que não necessitam ter nenhuma relação com os coeficientes estequiométricos:

$$r = k^+ \prod c_i^{a_i}$$

Os parâmetros  $a_i$  são chamados de ordens da reação, e são determinados empiricamente, isto é, com base em dados experimentais, e não precisam ser necessariamente iguais aos coeficientes estequiométricos.

A constante cinética  $k^+$  é também determinada experimentalmente. Arrhenius estabeleceu a sua variação com a temperatura T [Kelvin] segundo:

$$k^+ = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

onde  $k_0$  é o denominado fator pré-exponencial, E a energia de ativação da reação química e R a constante universal dos gases.

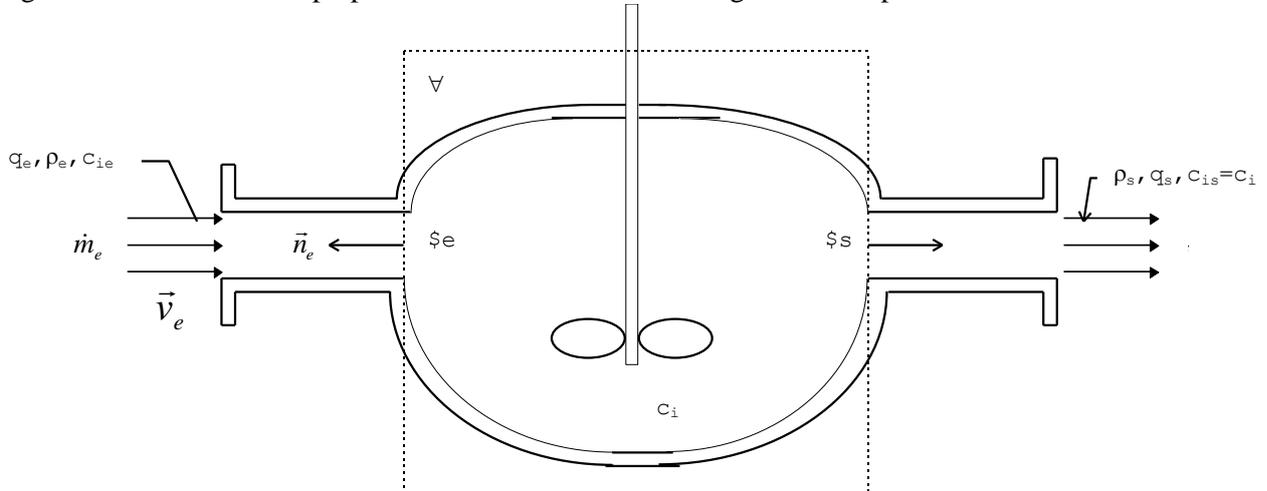
Resolvido experimentalmente a escrita do termo de produção, as eq[1] e [2] com  $\Phi = m_i$ ;  $\varphi = x_i$  [i=1,2,...,n] ficam então:

$$\rho \frac{Dx_i}{Dt} = M_i \frac{\partial c_i}{\partial t} + M_i \text{div} \vec{v} c_i = -\text{div} \vec{j}_\Phi + M_i v_i r \quad [7]$$

$$\frac{Dm_i}{Dt} = \frac{\partial m_i}{\partial t} + M_i \int_{\mathcal{S}} \vec{v} c_i \cdot \vec{n} dS = - \int_{\mathcal{S}} \vec{j}_i \cdot \vec{n} dS + M_i \int_{\mathcal{V}} v_i r dV \quad [8]$$

Existem dois tipos de reatores contínuos ideais; o de mistura perfeita CFSTR ou CSTR (Continuous Flow Stirred Tank Reactor), caracterizado pela completa homogeneidade de propriedades em todos os pontos do volume do reator (mistura perfeita) e o tubular PFR (Plug Flow Reactor), caracterizado por homogeneidade de propriedades apenas na direção radial, mas sem nenhuma mistura na direção axial. A descrição desses reatores e de seu equacionamento será desenvolvida neste curso como a que esta no cap.5 do Russell e Denn itens 5. a 5. pags. :

**CFSTR:** caracterizado por condições estacionárias e por uma homogeneidade de propriedades em todo o seu interior provocada por um auto grau de mistura mantido geralmente por um agitador, como na figura abaixo. Como suas propriedades são uniformes não há gradientes e portanto não há fluxos difusivos.



A eq[8] fica:

$$\frac{Dm_i}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial m_i}{\partial t}}_{=0} + M_i \int_S \vec{v} c_i \cdot \vec{n} dS = - \int_{S=0} \underbrace{\vec{j}_i}_{=0} \cdot \vec{n} dS + M_i \int_V v_i r dV$$

Como as velocidades de entrada ( $\vec{v}_e = -v_e \vec{n}_e$ ) e saída ( $\vec{v}_s = v_s \vec{n}_s$ ) são normais e uniformes às fronteiras do volume de controle elas podem sair da integral de superfície. O mesmo ocorre com as concentrações de entrada e saída. Já o termo de produção é função das composições que são uniformes em todo o volume de controle e pode sair da integral de volume. Assim, com  $n_i = m_i/M_i$ :

$$\begin{aligned} \frac{Dn_i}{Dt} &= c_{e_i} v_e \int_{S_e} -\vec{n}_e \cdot \vec{n}_e d\vec{S} + c_{s_i} v_s \int_{S_s} \vec{n}_s \cdot \vec{n}_s d\vec{S} = v_i r \int_V dV = \\ &= -c_{e_i} v_e S_e + c_{s_i} v_s S_s = -c_{e_i} q_e + c_{s_i} q_s = v_i r \forall \end{aligned} \quad [9]$$

A variação Lagrangeana reduziu-se apenas ao termo de produção, isto é, apenas à reação química. Admitindo que as vazões volumétricas de entrada e saída sejam constantes e iguais a q:

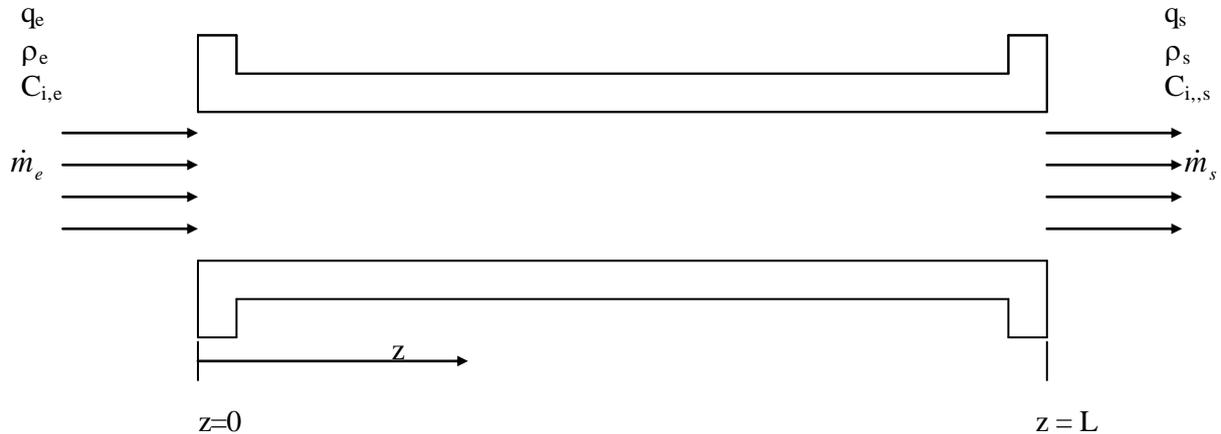
$$\frac{Dn_i}{Dt} = q(c_{s_i} - c_{e_i}) = v_i r \forall$$

rearranjando:

$$\frac{c_{s_i} - c_{e_i}}{v_i r} = \frac{\forall}{q} = \theta \quad [10]$$

Esta é a equação de projeto de um CFSTR na qual  $\theta$  é o denominado tempo de residência do reator.

**PFR:** caracterizado por condições estacionárias e por uma homogeneidade de propriedades apenas na direção radial, como na figura abaixo. Como suas propriedades são uniformes em cada seção transversal, não há gradientes e portanto não há fluxos difusivos radiais. Admitiremos, inicialmente que não existam também fluxos difusivos na direção axial.



Considerando regime permanente e sem difusão axial, a equação [7] se simplifica:

$$\rho \frac{Dx_i}{Dt} = M_i \underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{=0} + M_i \text{div} \vec{v} c_i = -\text{div} \underbrace{\vec{j}_i}_{=0} + v_i M_i r$$

sendo o escoamento unidimensional e portanto  $\vec{v} = v_z \hat{k}$ :

$$\rho \frac{Dx_i}{Dt} = \frac{\partial}{\partial z} v_z c_i M_i = v_i M_i r$$

se a densidade e a velocidade forem constantes, cancelando a massa molecular:

$$\frac{Dc_i}{Dt} = v_z \frac{dc_i}{dz} = v_i r$$

que rearranjada:

$$\frac{dc_i}{v_i r} = \frac{dz}{v_z}$$

e integrada de  $z=0$  até  $z=L$ , e admitindo a seção transversal  $S$  constante:

$$\int_{c_{ei}}^{c_{si}} \frac{dc_i}{v_i r} = \int_0^L \frac{dz}{v_z} = \frac{l}{v_z} \int_0^L dz = \frac{L S}{q}$$

ou:

$$\int_{c_{e_i}}^{c_{s_i}} \frac{dc_i}{v_i r} = \frac{V}{q} = \theta$$

Esta é a equação de projeto de um PFR.

1°. exemplo: Num CFSTR de volume 600 litros ocorre a reação  $A \rightarrow B$  com  $r = kc_a$ ;  $k = 0,02/s$ ;  $q = 10$  litros/s;  $c_{ae} = 10$  gmoles de A/litro. Quanto vale  $c_{as}$ ?

solução:

$$c_{s_a} = \frac{qc_{e_a}}{q - v_a k V} = \frac{10 \times 10}{10 - (-1)0,02 \times 600} = 4,5 \frac{\text{gmoles}_a}{l}$$

2°. exemplo: Num PFR de volume 600 litros ocorre a reação  $A \rightarrow B$  com  $r = kc_a$ ;  $k = 0,02/s$ ;  $q = 10$  litros/s;  $c_{ae} = 10$  gmoles de A/litro. Quanto vale  $c_{as}$ ?

solução:

$$c_{s_a} = c_{e_a} e^{-\frac{kV}{q}} = 10 e^{-\frac{0,02 \times 600}{10}} = 3,0 \frac{\text{gmoles}_a}{l}$$

3°. exemplo: No exemplo anterior considere o PFR de 600 litros de volume com  $1 \text{ m}^2$  de secção transversal ocorrendo a reação  $A \rightarrow B$  com  $r = kc_a$ ;  $k = 0,02/s$ ;  $q = 10$  litros/s;  $c_{ae} = 10$  gmoles de A/litro. A difusividade de A na mistura reagente é agora um valor conservativamente alto  $D_a = 1 \text{ cm}^2/s$ . Equacione  $c_{as}$  e verifique se a difusão poderia ser desprezada.

solução:

A eq[1] unidimensional fica agora:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{=0} + \text{div } \vec{v} c_i = \frac{d}{dz} v_z c_i = -\frac{\text{div } \vec{j}_i}{M_i} + v_i r$$

e com:

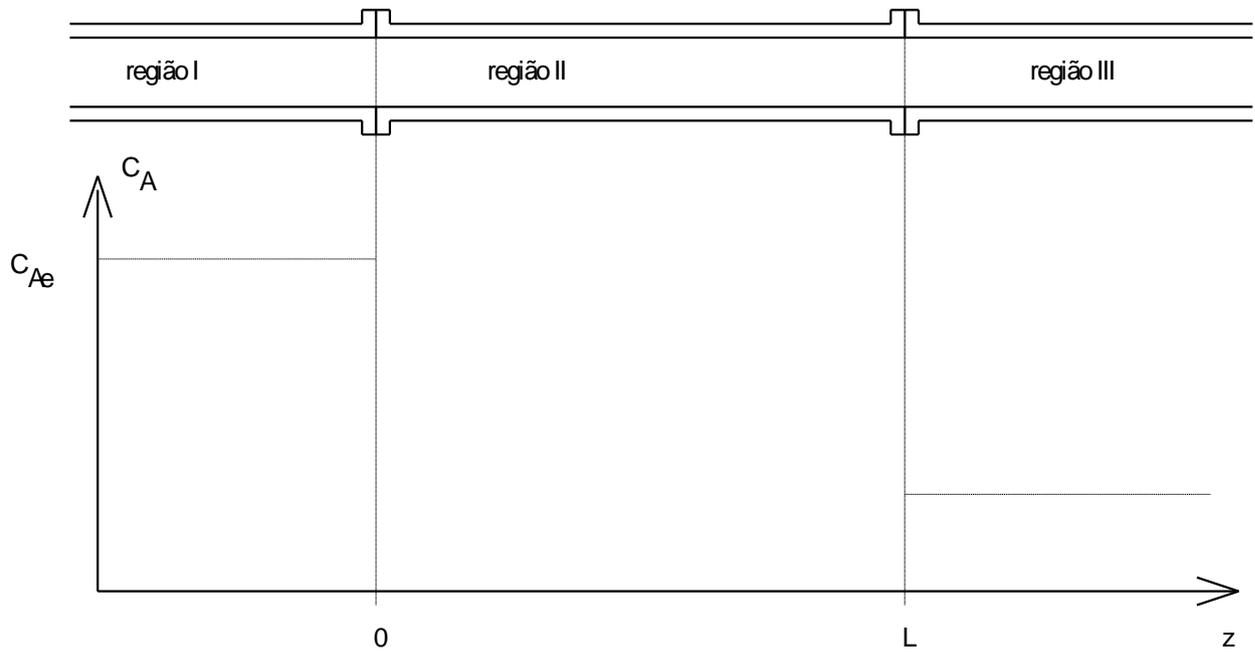
$$\vec{j}_i = -\rho D_i \text{grad} x_i = -D_i \frac{d}{dz} \rho_i = -D_i M_i \frac{dc_i}{dz}$$

então, para  $i=a$ :

$$\frac{d}{dz} v_z c_a = \frac{d}{dz} D_a \frac{dc_a}{dz} - r$$

e com propriedades constantes obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$-v_z \frac{dc_a}{dz} + D_a \frac{d^2 c_a}{dz^2} - kc_a = 0$$



com as condições de contorno:

|    |             |                               |   |
|----|-------------|-------------------------------|---|
| p/ | $z=-\infty$ | $c_I=c_e$                     |   |
|    | $z=0$       | $c_I=c_{II}$                  | ; $D_I \frac{dc_I}{dz} = D_{II} \frac{dc_{II}}{dz}$         |
|    | $z=L$       | $c_{II}=c_{III}$              | ; $D_{II} \frac{dc_{II}}{dz} = D_{III} \frac{dc_{III}}{dz}$ |
|    | $z=\infty$  | $c_{III}=\text{valor finito}$ |   |

regiões I e III:

$$D_a \frac{d^2 c_a}{dz^2} - v_z \frac{dc_a}{dz} = 0$$

$$\delta \left( \delta - \frac{v_z}{D_a} \right) = 0; \begin{cases} r = 0 \\ r = \frac{v_z}{D_a} \end{cases}$$

$$c_I = \alpha_0 e^{-0z} + \alpha_1 e^{\frac{v_z}{D_a} z}$$

$$c_{III} = \alpha_5 e^{-0z} + \alpha_6 e^{\frac{v_z}{D_a} z}$$

região II:

$$D_a \frac{d^2 c_a}{dz^2} - v_z \frac{dc_a}{dz} - k c_a = 0$$

$$\delta^2 - \frac{v_z}{D_a} \delta - \frac{k}{D_a} = 0; \quad r = \frac{v_z}{2D_a} \left[ 1 \pm \sqrt{1 + \frac{4kD_a}{v_z^2}} \right] = \frac{v_z}{2D_a} [1 \pm a]$$

$$c_{II} = \alpha_3 e^{\frac{v_z}{2D_a} [1+a]z} + \alpha_4 e^{\frac{v_z}{2D_a} [1-a]z}$$

$$\text{onde } a = \sqrt{1 + \frac{4kD_a}{v_z^2}}$$

Aplicando as condições de contorno:

$$\alpha_0 = c_{e_a}$$

$$\alpha_1 = \frac{c_{e_a}}{\alpha_2} (1+a) \left\{ (a-1)e^{-\frac{v_z La}{2D_a}} - (a-1)e^{\frac{v_z La}{2D_a}} \right\}$$

$$\text{onde } \alpha_2 = (1+a)^2 e^{\frac{v_z La}{2D_a}} - (1-a)^2 e^{-\frac{v_z La}{2D_a}}$$

$$\alpha_3 = \frac{2c_{e_a} (a-1)e^{-\frac{v_z La}{2D_a}}}{\alpha_2}$$

$$\alpha_4 = \frac{2c_{e_a} (a+1)e^{\frac{v_z La}{2D_a}}}{\alpha_2}$$

$$\alpha_5 = \frac{4ac_{e_a}}{\alpha_2} e^{\frac{v_z L}{D_a}}$$

$$\alpha_6 = 0$$

fornece finalmente:

$$c_I = c_{e_a} \left\{ 1 + \frac{(1+a)(1-a) \left[ e^{\frac{v_z La}{D_a}} - e^{-\frac{v_z La}{D_a}} \right] e^{\frac{v_z z}{D_a}}}{(1+a)^2 e^{\frac{v_z La}{2D_a}} - (1-a)^2 e^{-\frac{v_z La}{2D_a}}} \right\}$$

$$c_{II} = \frac{2c_{e_a}}{\alpha_2} e^{\frac{v_z z}{2D_a}} \left\{ (a-1)e^{-\frac{v_z a}{2D_a}(L-z)} + (a+1)e^{\frac{v_z a}{2D_a}(L-z)} \right\}$$

$$c_{III} = \alpha_5$$

para  $z=L$ ;

$$c_{II}(z=L) = \frac{4ac_{e_a}}{\alpha_2} e^{\frac{v_z L}{2D_a}}$$

para  $z=0$ ;

$$c_{II}(z=0) = \frac{2c_{e_a}}{\alpha_2} \left\{ (a-1)e^{-\frac{v_z aL}{2D_a}} + (a+1)e^{\frac{v_z aL}{2D_a}} \right\}$$

aplicando os valores numéricos:

$$L = \frac{V}{S} = \frac{0,6m^3}{1m^2} = 0,6m; \quad v_z = \frac{q}{S} = \frac{0,01m^3/s}{1m^2} = 0,01m/s$$

$$\frac{v_z La}{2D_a} = \frac{0,01 \times 0,6 \times 1,04}{2 \times 10^{-4}} = 31,2 \quad a = \sqrt{1 + \frac{4 \times 0,02 \times 10^{-4}}{0,01^2}} = 1,04$$

$$\alpha_2 = (1+a)^2 e^{31,2} - (1-a)^2 e^{-31,2} \cong (1+a)^2 e^{31,2}$$

$$c_{II}(z = 0,6m) = \frac{4ac_{e_a}}{(1+a)^2 e^{31,2}} e^{30} = \frac{4 \times 1,04 \times 10}{2,04^2} 0,301 = 3,01 \frac{\text{gmoles}_a}{l}$$

$$c_{II}(z = 0) \cong \frac{2c_{e_a}}{(1+a)} = 0,98c_{e_a}$$

o que demonstra que a difusão tem praticamente nenhuma influência em um PFR.

### Modelo de dispersão axial

O modelo de reator discutido no 3º exemplo considera a ocorrência de difusão axial, na mesma direção do escoamento. Este é conhecido por modelo de dispersão axial. Para regime permanente e reação de primeira ordem o balanço de massa do componente A assume a forma:

$$-v_z \frac{dc_A}{dz} + D_a \frac{d^2 c_A}{dz^2} - kc_A = 0$$

O termo de fluxo difusivo pode incorporar todos os mecanismos que causem mistura no sentido axial (p.ex. efeitos causados por flutuações devido a turbulências, perfis de velocidade não perfeitamente planos, a própria difusão molecular, etc.) e neste caso o parâmetro  $D_a$  é dito coeficiente efetivo de dispersão axial. Este termo representa uma correção para os desvios do escoamento pistonado (“plug-flow”).

Note que a presença deste termo no balanço de massa do componente A resulta em uma equação diferencial de 2ª ordem na variável  $z$ , e portanto a solução desta equação requer o estabelecimento de duas condições de contorno axiais.

Alternativamente à formulação apresentada no exemplo 3, o problema pode ser resolvido usando as seguintes condições de contorno, conhecidas por condições de Danckwerts:

$$z = 0 \quad c_A \Big|_{z=0} = c_{A,o} + \frac{D_a}{v_z} \frac{dc_A}{dz} \Big|_{z=0}$$

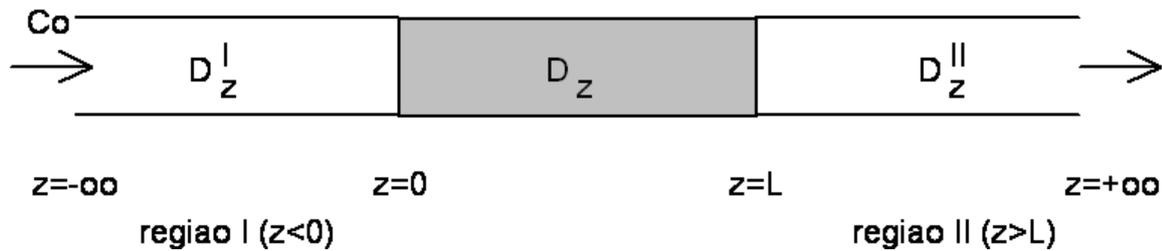
$$z = L \quad \frac{dc_A}{dz} \Big|_{z=L} = 0$$

Embora à primeira vista não pareçam intuitivas, estas condições de contorno podem ser deduzidas a partir da aplicação do balanço de massa nas regiões anterior ( $z < 0$ ) e posterior ( $z > L$ ) ao reator, ou seja, as regiões I e II da figura apresentada no 3º exemplo.

### Dedução das condições de contorno do problema com difusão e convecção na mesma direção

Considere um reator tubular de comprimento infinito, como mostrado na Figura. A parte de comprimento  $L$  que vai desde  $z=0$  até  $z=L$ , é o reator propriamente dito. Nesta região ( $0 < z < L$ ), o coeficiente de dispersão axial vale  $D_z$  e é onde ocorre a reação química, digamos  $A \rightarrow B$ , mas esta reação não ocorre na região anterior ao reator, ou região de entrada (região I,  $z < 0$ ) nem na região posterior (região II,  $z > L$ ). Uma situação real seria um recheio catalítico neste região, enquanto as demais partes I e II preenchidas com recheio inerte ou mesmo sem recheio. Ou podemos imaginar que a reação é fotoquímica e só ocorre na presença de luz, sendo o reator iluminado em  $0 < z < L$  mas escuro nas regiões I e II.

Na região de entrada ( $z < 0$ ) o coeficiente de dispersão axial é  $D_z^I$  e na região de saída ( $z > L$ ) o coeficiente de dispersão axial vale  $D_z^{II}$ , que podem ser iguais ou diferentes em relação a  $D_z$ .



A idéia geral é aplicar as equações de balanço de massa de A nas regiões I e II e “extrapolar os resultados para  $z=0$  (região I) e  $z = L$  (região II) para estabelecer as condições de contorno para a região do reator ( $0 < z < L$ ).

### Análise da região I ( $z < 0$ )

Na região I não ocorre reação química e o balanço de massa de A em regime permanente é:

$$-v_z \frac{dc_A^I}{dz} + D_z^I \frac{d^2c_A^I}{dz^2} = 0$$

cuja solução geral é

$$c_A^I(z) = K_2 + K_1 e^{(v_z/D_z^I)z}$$

Onde  $K_1$  e  $K_2$  são constantes de integração a serem determinadas. Aplicando a condição de contorno  $c_A^I(z \rightarrow -\infty) = c_{Ao}$ , determina-se  $K_2 = c_{Ao}$ , portanto a solução para  $z < 0$  é dada por

$$c_A^I(z) = c_{Ao} + K_1 e^{(v_z/D_z^I)z}$$

Fazendo agora um balanço no volume de controle delimitado entre  $z=0$  e  $z=0_+$ , chega-se a

$$\text{entra}|_{z=0_-} = \text{sai}|_{z=0_+}$$

$$(v_z c_A^I + J_A)|_{z=0_-} = (v_z c_A + J_A)|_{z=0_+}$$

$$(v_z c_A^I - D_z^I \frac{dc_A^I}{dz})|_{z=0_-} = (v_z c_A - D_Z \frac{dc_A}{dz})|_{z=0_+}$$

E substituindo  $c_A^I(z=0_-) = c_{Ao} + K_1$  e  $\frac{dc_A^I}{dz}|_{z=0_-} = K_1 \frac{v_z}{D_z^I} e^{(v_z/D_z^I)z}|_{z=0_-} = K_1 \frac{v_z}{D_z^I}$  resulta em

$$v_z(c_{Ao} + K_1) - D_z^I K_1 \frac{v_z}{D_z^I} = (v_z c_A - D_Z \frac{dc_A}{dz})|_{z=0_+}$$

$$v_z c_{Ao} = (v_z c_A - D_Z \frac{dc_A}{dz})|_{z=0_+}$$

$$\boxed{c_A|_{z=0_+} = c_{Ao} + \frac{D_a}{v_z} \frac{dc_A}{dz}|_{z=0_+}}$$

que é a condição de contorno de Danckwerts para  $z=0$ .

### Análise da região II ( $z > L$ )

De modo análogo, na região II também não ocorre reação química e o balanço de massa de A em regime permanente é:

$$-v_z \frac{dc_A^{II}}{dz} + D_z^{II} \frac{d^2c_A^{II}}{dz^2} = 0$$

cuja solução geral é

$$c_A''(z) = K_4 + K_3 e^{(v_z/D_Z'')z}$$

Onde  $K_3$  e  $K_4$  são constantes de integração a serem determinadas. Aplicando a condição de contorno  $c_A''(z \rightarrow +\infty) = \text{finito}$ , determina-se  $K_3 = 0$ , portanto a solução para  $z > L$  é dada por

$$c_A''(z) = K_2$$

Fazendo agora um balanço no volume de controle delimitado entre  $z=L_-$  e  $z=L_+$ , chega-se a

$$\text{entra}|_{z=L_-} = \text{sai}|_{z=L_+}$$

$$(v_z c_A + J_A)|_{z=L_-} = (v_z c_A'' + J_A)|_{z=L_+}$$

$$(v_z c_A - D_Z \frac{dc_A}{dz})|_{z=L_-} = (v_z c_A'' - D_Z \frac{dc_A''}{dz})|_{z=L_+}$$

E substituindo  $\frac{dc_A''}{dz}|_{z=L_+} = 0$  (pois  $c_A''(z) = K_2$ ) resulta em

$$v_z c_A|_{z=L_-} - D_Z \frac{dc_A}{dz}|_{z=L_-} = v_z c_A''|_{z=L_+} \Leftrightarrow \underbrace{D_Z \frac{dc_A}{dz}|_{z=L_-}}_{\leq 0} = v_z \underbrace{(c_A|_{z=L_-} - c_A''|_{z=L_+})}_{\geq 0} \quad (**)$$

Analisando o sinal da expressão (\*\*), supondo que A é um reagente que é consumido pela reação química, devemos necessariamente ter

$$\frac{dc_A}{dz}|_{z=L_-} \leq 0 \quad \text{e} \quad (c_A|_{z=L_-} - c_A''|_{z=L_+}) \geq 0$$

(ou o contrário disto, caso se suponha que A é um produto da reação química). Lembrando que  $D_Z$  e  $v_z$  são ambos positivos, conclui-se que para (\*\*) ser verdadeira,

$$\boxed{\frac{dc_A}{dz}|_{z=L_-} = 0}$$

que é a condição de contorno de Danckwerts para  $z=L$ .

## Balanço de massa (balanço molar) do componente A

### Balanço Macroscópico

volume de controle = todo o conteúdo do reator (volume V)

$$\underbrace{\frac{dn_A}{dt}}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{\frac{d(VC_A)}{dt}}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{q_e C_{Ae}}_{\text{entra}} - \underbrace{q_s C_{As}}_{\text{sai}} + \underbrace{R_{V_A} V}_{\text{geração ou produção}} \quad [1]$$

### Balanço Diferencial

volume de controle = elemento diferencial (p.ex. um cubo de volume  $\Delta V$  de dimensões  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ )  
genericamente colocado em qualquer ponto dentro do domínio

$$\underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\nabla \cdot (\vec{v} C_A)}_{\text{fluxo convectivo}} = - \underbrace{\nabla \cdot \vec{J}_A}_{\text{fluxo difusivo}} + \underbrace{R_{V_A}}_{\text{geração ou produção}} \quad [2]$$

(para mistura binária ou pseudobinária, e considerando  $\rho$  e  $D_A$  constantes)

**Coordenadas retangulares:**  $C_A = C_A(x, y, z, t)$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left[ \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_{V_A}$$

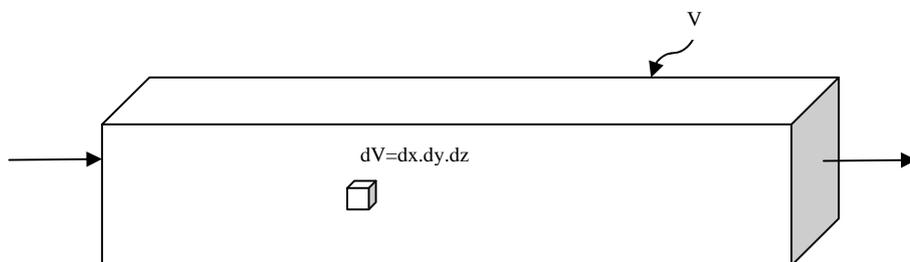
**Coordenadas cilíndricas:**  $C_A = C_A(r, \theta, z, t)$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_{V_A}$$

**Coordenadas esféricas:**  $C_A = C_A(r, \theta, \phi, t)$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi} = D_A \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \phi^2} \right] + R_{V_A}$$

(William M. Deen, Analysis of Transport Phenomena, Oxford Univ. Press, 1998)



## Aspectos importantes para a solução de problemas

### (1) **Domínio do problema.**

Domínio é a região do espaço onde o problema está sendo estudado. Identifique claramente qual é o domínio do problema. Verifique também se as variações que se quer calcular ou descrever matematicamente ocorrem em relação à posição espacial (em apenas uma dimensão ou em mais de uma dimensão) e/ou em relação ao tempo (problema em regime transiente ou em regime permanente)

### (2) **Tipo de equação de balanço (macroscópico ou diferencial)**

Determine qual o tipo de equação de balanço você deve aplicar ao problema (se o balanço diferencial ou o balanço macroscópico). Em geral, quando nos interessa calcular variações espaciais (perfis de concentração), quando no problema ocorrem variações ao longo da posição dentro do domínio, devemos usar o balanço diferencial.

Por outro lado, quando não há variações com a posição dentro do domínio (p.ex. volume perfeitamente misturado, ou perfeitamente agitado), usa-se o balanço macroscópico.

### (3) **Hipóteses simplificadoras**

Em geral, cada hipótese simplificadora corresponde à desconsiderar (cancelar, desprezar) um termo da equação de balanço. O enunciado do problema por vezes informa que um ou mais termos do balanço podem ser desprezados. Outras vezes, isto está implícito no enunciado, e devemos ler com cuidado, sempre associando as informações dadas à situação física do problema.

### (4) **Condições de contorno**

Lembrar sempre que o número de condições de contorno associadas a cada variável independente do problema (seja uma variável espacial  $x, y, z$ , seja o tempo  $t$ ), é definido pela maior derivada (em relação à variável independente considerada). P.ex., se existe uma derivada segunda em relação à coordenada espacial  $x$  ( $\partial^2 C_A / \partial x^2$ ), necessitam-se duas condições de contorno na variável  $x$ . Se existe uma derivada primeira em relação à coordenada temporal  $t$  ( $\partial C_A / \partial t$ ), o problema requer especificar uma condição de contorno em relação à variável  $t$ .

#### **Tipos mais comuns de condições de contorno**

Depois de derivar a equação diferencial que descreve o processo físico descrito no problema, é necessário completar o modelo matemático especificando as condições de contorno apropriadas.

*Do ponto de vista matemático*, existem três diferentes tipos de condições de contorno:

**c.c. do primeiro tipo:** o valor da solução é conhecido no contorno

p.ex.  $x = x_1$   $y = y_1$

**c.c. do segundo tipo:** o valor da derivada primeira é conhecido no contorno

p.ex.  $x = x_1$   $(dy/dx) = 0$

**c.c. do terceiro tipo:** nem o valor da solução nem o valor da derivada da solução são conhecidos no contorno, mas conhece-se uma relação entre o valor da solução e o valor da derivada no contorno.

p.ex.  $x = x_1$   $f(y, dy/dx) = 0$

Da análise da situação física do problema, as condições de contorno mais frequentemente encontradas são as seguintes:

(a) Especificar o valor da concentração mássica (ou molar) em uma dada superfície; por exemplo:

p.ex.  $z = 0 \quad C_A = C_{A0}$

Para uma reação instantânea ocorrendo em uma superfície no contorno do domínio, a concentração do reagente neste contorno será zero (pois ao encostar nesta superfície o reagente é imediatamente consumido pela reação instantânea).

(b) Especificar o valor do fluxo de massa (ou do fluxo molar) em uma dada superfície:

p.ex. em  $z = z_0 \quad N_{A,z} = N_{A0}$

Outros exemplos:

(b1) não há fluxo de massa através de uma superfície

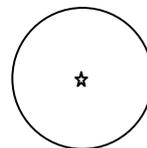
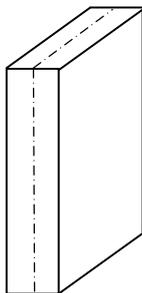
em  $z = z_0 \quad N_{A,z} = 0$

(b2) na parede de um tubo (de material impermeável à passagem de A)

em  $r = R \quad \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = 0$

(b3) num ponto, eixo ou plano de simetria, usa-se a condição de simetria (quando o perfil de concentração é simétrico em relação a um plano/eixo/ponto, o gradiente de concentração é zero no plano/eixo/ponto de simetria .... *por que ?*). P.ex. no centro de um tubo cilíndrico

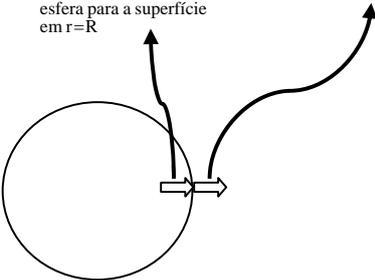
em  $r = 0 \quad \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=0} = 0$



- (c) Relacionar o fluxo de massa na interface entre duas fases com a diferença entre a concentração na superfície e a concentração no seio de uma das fases. Por exemplo, considere uma esfera de raio  $R$  de um sólido poroso imerso em um fluido, se estiver ocorrendo um processo de difusão do componente A contido nos poros do sólido para o fluido, a transferência da substância A da superfície do sólido para o fluido pode ser descrita por:

$$\text{em } r = R \quad N_A|_{r=R} = -D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = k_c (C_A|_{r=R} - C_{Ab})$$

fluxo de A vindo, por difusão, de dentro da esfera para a superfície em  $r=R$ 
fluxo de A saindo da superfície em  $r=R$  e se transferindo para o fluido



onde  $C_{Ab}$  é a concentração de A no seio do fluido (longe da interface, i.e., longed a superfície da esfera),  $k_c$  é o coeficiente de transferência de massa. A equação acima é análoga a da lei do resfriamento de Newton que define o coeficiente de transferência de calor  $h$  entre uma interface e um fluido.

- (d) Especificar o fluxo de massa na interface entre duas fases em função da taxa de reação química que ocorre em uma dada superfície. Por exemplo, considere que a espécie A é consumida na superfície de um catalisador segundo uma reação de primeira ordem  $R_A = -k'' C_A$

$$\text{em } z = z_1 \quad N_A|_{z=z_1} = -k'' C_A|_{z=z_1}$$

fluxo de A que chega na superfície em  $z=z_1$ 
taxa de reação de consumo de A na superfície em  $z=z_1$

- (e) Para o caso especial de problemas em que ocorre convecção forçada e difusão na mesma direção, como é o caso do problema do reator tubular com dispersão/difusão axial, nos contornos de entrada e de saída do fluxo, usam-se as condições de contorno de Danckwerts:

$$\text{em } z = 0 \quad C_A|_{z=0} = C_{A,feed} + \frac{D_A}{v_z} \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0}$$

$$\text{em } z = L \quad \left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=L} = 0$$

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**PQI-5820 Fundamentos de Processos de Engenharia Química I**  
**Lista de Exercícios sobre Balanços de massa em sistemas com reação química**

(1) (Fogler) A decomposição fotoquímica de bromo em solução aquosa pela luz solar foi estudada, colocando-se uma pequena quantidade de bromo em uma vasilha com água e deixada sob luz solar. Os seguintes dados foram obtidos a 25°C:

| tempo (min)         | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| ppm Br <sub>2</sub> | 2,45 | 1,74 | 1,23 | 0,88 | 0,62 | 0,44 |

ppm = partes por milhão em massa. Para soluções aquosas diluídas, 1 ppm = 1 mg/L

- Determine se a reação é de ordem zero, primeira ordem ou segunda ordem, e calcule a constante de velocidade de reação (em unidades de sua escolha)
- Admitindo as mesmas condições em que foi realizado o experimento, calcule a vazão de bromo (em lb/hr) que deve ser adicionada a um tanque contendo 25.000 gal de água, de modo a manter uma concentração de bromo de 1,0 ppm (concentração necessária para manter esterilizada a água)

(2) Os reagentes A e B foram carregados em quantidades equimolares ( $N_{A0} = N_{B0}$ ) em um recipiente aberto, perfeitamente agitado, e ocorre entre eles a reação em fase líquida, elementar, irreversível:



As espécies A, B e C permanecem no líquido, mas o componente D é altamente volátil e insolúvel no líquido, e se desprende do líquido imediatamente após se formar (D não acumula no tanque). A saída de D provoca, ao longo do tempo, uma diminuição da massa total de líquido presente dentro do reator. Dados:

massa molar de D =  $M_D = 100$  g/mol

concentração inicial de A =  $C_{A0} = 0,20$  mol/L

densidade do líquido (constante) =  $\rho = 1000$  g/L      constante cinética da reação =  $k = 0,1$  L/(mol.min)

- Quanto tempo levará para que tenha reagido 80% do número de mols de A inicialmente alimentado ao reator? (sugestão: inicie escrevendo os balanços molares para cada componente, e também o balanço de massa total de líquido no reator).
- Qual será o volume de líquido no reator nestas condições (% em relação ao volume inicial)?
- Se o composto D fosse solúvel no líquido, não evaporasse e permanecesse dissolvido, a conversão de 80% de A seria atingida antes ou depois do tempo calculado no item (a)? Por que? (pode ser respondido de modo qualitativo apenas).

[respostas: (a) 197,6 min; (b)  $V/V_0 = 0,984$ ; (c) 200 min]

(3) Um efluente líquido industrial, contendo uma espécie poluente, escoava continuamente através de uma lagoa de retenção, dotada de um sistema de agitação, onde ocorre a decomposição do poluente por uma reação de primeira ordem. O líquido é retido na lagoa por um tempo suficiente para que a concentração do poluente na saída seja igual a 1/7 do valor na alimentação. As novas exigências ambientais, no entanto, limitam a concentração do poluente na saída a, no máximo, 1/10 do valor na alimentação. O estagiário da empresa sugeriu timidamente que seja construída uma parede dividindo a lagoa ao meio, transformando-a em duas lagoas agitadas, de igual volume, conectadas em série. Você acha essa proposta sensata? Por quê? Calcule a concentração de saída do poluente, em relação ao valor da alimentação, para o novo sistema.

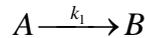
(4) Zeólitas são hidroxialumino-silicatos com variadas aplicações industriais (peneiras moleculares, catalisadores, etc.). Um tipo de zeólita pode ser obtida a partir da recristalização de aluminossilicato de sódio amorfo em solução aquosa de hidróxido de sódio. O processo pode ser descrito simplificado como uma reação na forma  $A \rightarrow Z$ , onde A é o sólido amorfo (aluminossilicato) e Z é a zeólita. A cinética deste processo foi estudada por Liu (*Chem. Eng. Sci.*, 24, p.57, 1969), que obteve a seguinte expressão, válida a 100°C:

$$A \rightarrow Z \quad (-r_A) = (r_Z) = \frac{0,625 \times 10^{-3} [OH^-]^{2,36} C_A C_Z}{0,36 C_Z + 1,36 C_A} \quad \left[ \frac{g}{L \cdot s} \right]$$

onde  $[OH^-]$  = concentração de íons hidróxido em (mol/L),  $C_A$  = concentração de sólido amorfo em (g/L) e

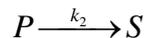
$C_Z$  = concentração de cristais de zeólita em (g/L). Determine o volume de um reator contínuo de mistura (CSTR) para produzir 2000 kg/dia de zeólita a partir de uma suspensão contendo 24 g/L de sólido amorfo. A conversão deve ser 98%. O reator será operado a 100°C e a concentração de hidróxido no reator será mantida constante e igual a 1,5 mol/L. [resposta: 11,5 m<sup>3</sup>]

(5) A esterilização é uma importante operação em muitos processos da indústria de alimentícia, e visa a destruição de microorganismos que poderiam deteriorar o produto durante seu armazenamento e transporte. O processo consiste em submeter o produto a altas temperaturas durante um período de tempo suficiente para que os microorganismos presentes sofram destruição devido à degradação térmica de seus componentes biológicos (um exemplo típico é a pasteurização de leite). Considere a esterilização de um alimento líquido. A destruição térmica dos microorganismos segue um cinética de primeira ordem, na forma:



onde A representa os microorganismos vivos e B os microorganismos mortos,  $N_A$  é o número de microorganismos vivos no instante t, e  $k_1$  a constante de velocidade. O alimento é considerado esterilizado quando a quantidade de microorganismos vivos for inferior a  $10^{-16}$  da sua quantidade inicial.

Porém, simultaneamente ocorre também uma reação indesejada de desnaturação de alguns nutrientes constituintes do alimento, também seguindo uma cinética de primeira ordem:



onde P representa os compostos nutrientes e organolépticos (que dão sabor, aroma, cor, etc.) e S os produtos de sua degradação.

Considere os dados apresentados na Tabela, referentes à esterilização de um alimento líquido em reator de batelada (Wang et al., Fermentation and Enzyme Technology, Wiley, 1979). A partir destes dados, determine os parâmetros da lei de Arrhenius ( $k_{o1}$ ,  $E_1$ ,  $k_{o2}$ ,  $E_2$ ).

| temperatura usada no tratamento térmico T (°C) | tempo necessário (em min) para $N_A/N_{A0}=10^{-16}$ | perda de nutrientes (%) |
|--|--|-------------------------|
| 100  | 843  | 99,99                   |
| 110  | 75   | 89                      |
| 120  | 7,6  | 27                      |
| 130  | 0,851  | 10                      |
| 140  | 0,107  | 3                       |
| 150  | 0,015  | 1                       |

(6) (adaptado de Fogler) A reação de isomerização de primeira ordem  $A \rightarrow B$  está sendo feita em um reator catalítico contendo  $1000 \text{ ft}^3$  de catalisador. O reator é alimentado com vazão  $2500 \text{ gal/h}$ , e a conversão é 37%. Um teste foi feito operando o reator nas mesmas condições mas com alimentação de  $1667 \text{ gal/h}$ , e nestas condições a conversão passou a ser 50%. Deseja-se construir uma segunda unidade para processar uma vazão de alimentação de  $5500 \text{ gal/h}$  nas mesmas condições do reator atual, mas atingindo uma conversão de 46%. Qual deve ser o tamanho deste novo reator (ou seja, o volume de catalisador necessário)? (resp.:  $2931 \text{ ft}^3$  de catalisador).

(7) A reação química em solução aquosa: **1 diacetil + 1 H<sub>2</sub>O → 1 aldeído + 2 álcool**

foi estudada em um reator CSTR de laboratório de volume 1 litro. A concentração de diacetil na solução que alimenta o reator é 1 mol/litro. Sabe-se que a reação é de ordem zero em relação ao aldeído, ao álcool e à água. Determinar a equação para a velocidade de reação e o valor de seus parâmetros (indique também as respectivas unidades) a partir dos dados abaixo fornecidos.

| ensaio | vazão de alimentação (litro/s) | temperatura (°C) | concentração de aldeído no efluente (mol/litro) |
|--------|--------------------------------|------------------|---|
| 1      | 0,5                            | 10               | 0,75  |
| 2      | 3,0                            | 10               | 0,50  |
| 3      | 3,0                            | 25               | 0,75  |

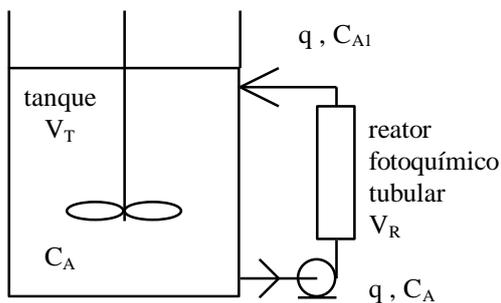
[resposta:  $k_o = 1,723 \times 10^{16} \text{ L/(mol.s)}$ ;  $E/R = 10073 \text{ K}$ ;  $n=2$ ]

(8) Um reator semibatelada (tipo tanque agitado, descontínuo alimentado) está inicialmente carregado com volume  $V_o$  de solução aquosa contendo reagente B na concentração  $C_{Bo}$ . A partir do instante  $t=0$ , passa-se a alimentar este reator com uma solução aquosa contendo o reagente A na concentração  $C_{Ae}$ . Dentro do tanque passa a ocorrer a reação  $A + B \rightarrow 2 D$ , elementar e irreversível, ou seja,  $r = k.C_A.C_B$ . A vazão volumétrica da corrente de alimentação,  $q$ , é controlada de maneira a manter dentro do reator uma concentração de A constante e especificada,  $C_A$ .

(a) Obtenha expressões que descrevam como variam o número de mols de B e o número de mols de D dentro do tanque ao longo do tempo,  $N_B(t)$  e  $N_D(t)$ .

- (b) Como deve ser variada a vazão de alimentação  $q(t)$  ?  
 (c) Como variará o volume de líquido dentro do tanque,  $V(t)$  ?  
 (d) Qual será o volume final de líquido no tanque  $V(t \rightarrow \infty)$ .

(9) Considere o esquema mostrado abaixo, representando um tanque de descontaminação para tratamento de efluentes líquidos de uma indústria, os quais contêm um composto orgânico tóxico, A. Este composto A pode ser decomposto fotoquimicamente. O reator fotoquímico de decomposição é do tipo tubular. Nas condições em que este reator é operado, a cinética da reação de decomposição ( $A \rightarrow$  produtos) é de segunda ordem,  $r_A = -k C_A^2$ . A reação ocorre apenas no reator tubular (ou seja, não ocorre reação no tanque). Antes da partida do sistema, o tanque foi carregado com uma solução com concentração inicial  $C_{A0}$ . A bomba de circulação pelo reator é então ligada e o sistema é deixado em recirculação com uma vazão de recirculação  $q$ , constante, até que a concentração do contaminante A se reduza a níveis satisfatórios. Admita que o reator tubular esteja em regime permanente em qualquer instante (esta hipótese se justifica pelo pequeno volume do reator tubular, comparativamente ao volume do tanque, e pela alta taxa de circulação do líquido), que o conteúdo do tanque é perfeitamente misturado, que todo o sistema opere isotermicamente, e que o reator fotoquímico seja tubular ideal.



- (a) Obter uma expressão para a concentração  $C_{A1}$  na saída do reator tubular, em função da concentração  $C_A$  no tanque.  
 (b) Obter uma expressão para a concentração  $C_A$  no tanque ao longo do tempo, e em função das demais grandezas fornecidas, a partir do instante em que a bomba que recircula o líquido é acionada.  
 (c) Quanto tempo passará até que  $C_A$  atinja 1% do seu valor inicial? Dados para o item (c):  
 $q = 200 \text{ L/min}$ ;  $V_T = 1000 \text{ L}$ ;  $V_R = 1 \text{ L}$   
 $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ ;  $C_{A1} = 0,01 \text{ mol/L}$   
 $k = 50 \text{ L/(mol} \cdot \text{min)}$

(10) Considere um gás A escoando com velocidade constante  $v_z$  em um tubo cilíndrico de raio R. Sobre a parede interna do tubo foi depositado uma camada finíssima de catalisador, onde ocorre a reação  $A \rightarrow B$ .

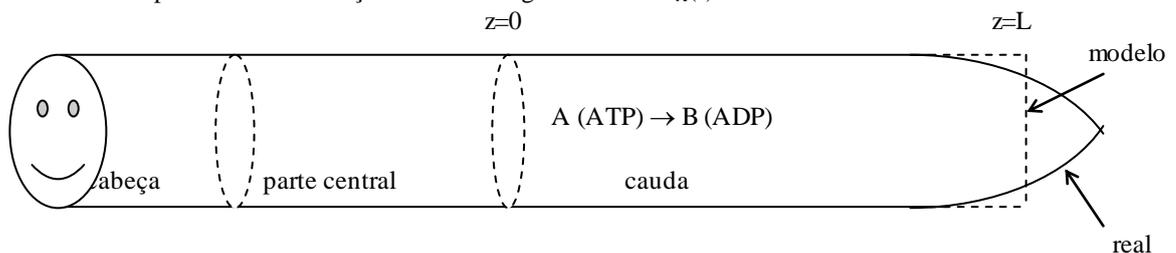
A cinética desta reação (mols de A reagido por unidade de tempo e por unidade de área da parede) é do tipo  $r_A = -k C_A$ . A reação ocorre unicamente na superfície (parede) do tubo.

- (a) Obtenha a equação diferencial e as respectivas condições de contorno que, quando resolvidas, permitam calcular o perfil de concentração de A em qualquer posição axial e radial dentro do reator de parede catalítica,  $C_A(z,r)$ , em regime permanente (não é necessário resolver a equação diferencial). Deixe claro as hipóteses adotadas no desenvolvimento do modelo.  
 (b) Considere o mesmo problema anterior, mas agora com a reação instantânea. O que muda na formulação do problema?

(11) (adaptado de Fogler, P11-6) A velocidade com que um pequeno animal se desloca dentro da água [J. Theor. Biol., 26, 11 (1970)] pode ser relacionada com a energia liberada pela hidrólise de ATP (adenosinatrifosfato, espécie A) dando ADP (adenosinadifosfato, espécie B), reação que ocorre na cauda do bicho:  $A \rightarrow B +$  energia (usada para movimentação). Esta reação pode ser considerada de ordem zero, isto é,  $r = k$ .

A adenosinatrifosfato (A) é produzida pelo metabolismo na parte central do corpo do bichinho, e sua concentração é mantida constante e igual a  $C_{A0}$  na base da cauda ( $z=0$ ). Este composto se difunde (com difusividade  $D_A$ ) através da cauda onde ocorre a reação de transformação em B, o qual se difunde de volta para a base da cauda. Não há fluxo de A através da extremidade da cauda ( $z=L$ ).

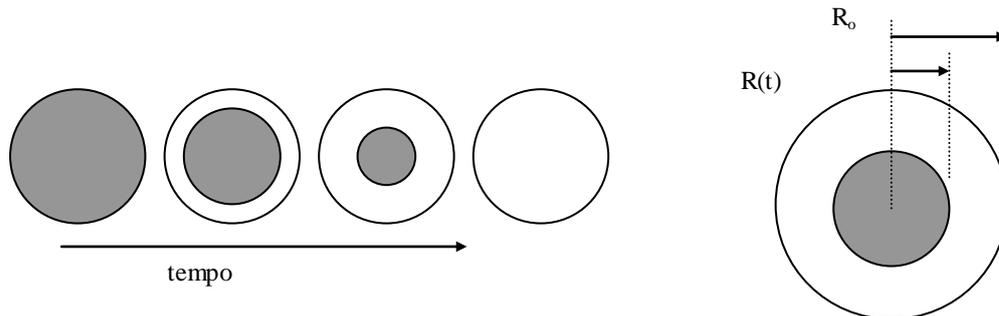
Determine o perfil de concentração de A ao longo da cauda  $C_A(z)$ .



(12) Uma bolinha de naftaleno (densidade 1,15 g/cm<sup>3</sup>, massa molar 128 g/mol) de diâmetro 1 cm está sublimando lentamente em um ambiente muito grande contendo ar a 1 atm e 15°C. Considere que a superfície da esfera de naftaleno se mantém nesta temperatura, e neste caso a pressão de vapor do naftaleno vale 0,0363 mmHg. A difusividade de vapor de naftaleno em ar é estimada em 0,0585 cm<sup>2</sup>/s. Calcule o tempo necessário para que o raio da esfera se reduza à metade do valor original.

(13) Uma partícula esférica de carvão pulverizado de raio inicial  $r_0=0,0125$  cm, queima no ar a 1370K e 1 atm. O ar (21% O<sub>2</sub> : 79% N<sub>2</sub>) se difunde para a partícula através de um filme estagnado. O oxigênio do ar reage instantaneamente com o carbono na superfície da partícula formando CO<sub>2</sub> que se difunde para fora. O nitrogênio inerte retorna junto com o CO<sub>2</sub>. Estimar a taxa de diminuição do raio da partícula no instante inicial. Dados: massa atômica do carbono = 12, densidade do carbono = 1,28 g/cm<sup>3</sup>, difusividade do O<sub>2</sub> na mistura gasosa  $D_{O_2, \text{gas}} = D = 1,55$  cm<sup>2</sup>/s; constante dos gases ideais  $R = 82$  atm.cm<sup>3</sup>/(gmole K)

(14) (modelo de núcleo não-reagido, “shrinking core model”) Um catalisador poroso pode sofrer, durante seu uso, uma desativação (i.e., perda de atividade catalítica) devido à formação de coque (carbono) dentro da matriz porosa, o que impede o acesso aos sítios catalíticos. Para promover a regeneração deste catalisador, procede-se uma queima controlada do carbono presente dentro da partícula (“pellet”), colocando-se o “pellet” em uma atmosfera onde a concentração de oxigênio é mantida constante e igual a  $C_{A_0}$ . A queima se dá de fora para dentro do “pellet”, isto é, inicia-se na superfície externa e uma “frente” de reação vai caminhando para as porções mais internas da partícula esférica de catalisador poroso, como mostrado na figura. Dessa maneira, em um dado instante  $t$  do processo de regeneração, existe, dentro do “pellet” esférico de raio  $R_0$ , um núcleo central de raio  $R$  contendo carbono ainda não queimado, cercado por uma camada periférica (de  $r=R$  até  $r=R_0$ ), onde o carbono já foi completamente removido. A reação de queima  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  é muito rápida, praticamente instantânea, e ocorre apenas na posição  $r=R$  (o oxigênio não penetra no núcleo), sendo o processo de queima limitado pela difusão do oxigênio através da camada periférica já queimada (difusividade efetiva =  $D_A$ ). Toda a partícula está à mesma temperatura.



(a) Apesar de que o núcleo contendo carbono vai tendo seu tamanho diminuído, isto ocorre muito lentamente, então podemos considerar que em qualquer instante o perfil de concentração de O<sub>2</sub> ao longo da camada já queimada está em estado estacionário (hipótese de estado pseudo-estacionário). Considere um “pellet” esférico de catalisador de raio  $R_0$ , parcialmente regenerado (sendo  $R$  = raio da região ainda não queimada). Na camada já queimada ocorre a difusão do oxigênio para dentro e a saída de gás carbônico para fora. Mostre que o perfil de concentração de oxigênio  $C_A(r)$  na camada já queimada ( $R < r < R_0$ ) é dado por:

$$C_A(r) / C_{A_0} = [(1/R) - (1/r)] / [(1/R) - (1/R_0)]$$

(b) Calcule o fluxo molar de oxigênio que chega na interface do núcleo não queimado,  $N_A(r=R)$

(c) Seja  $\rho_c$  = densidade molar do carbono (mols de carbono/cm<sup>3</sup> de carbono) e  $\Phi$  = fração volumétrica de carbono no catalisador desativado (cm<sup>3</sup> de carbono/cm<sup>3</sup> de partícula). A partir de um balanço de carbono mostre que a velocidade de retração do núcleo não queimado ( $dR/dt$ ) é dada por

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{D_A C_{A_0}}{\rho_c \Phi} \left( \frac{1}{R - (R^2/R_0)} \right)$$

(d) Obtenha uma equação relacionando o tempo  $t$  com a posição da “frente” de reação  $R(t)$ . Mostre que o tempo necessário para consumir todo o carbono é dado por:

$$t = \frac{\rho_c \Phi R_0^2}{6D_A C_{A_0}}$$