

PQI-5820 – Fundamentos de Processos em Engenharia Química I
São Paulo, SP, maio/2021

BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE

Reinaldo Giudici



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Glossário

- **Sistema:** parte restrita do universo, arbitrariamente especificada, sob consideração ou estudo.
- **Vizinhanças:** o resto do universo (todo o universo menos o sistema)
- **Fronteira:** limite que separa o sistema das vizinhanças
- **Sistema fechado** (sem escoamento): sem passagem de massa através da fronteira.
- **Sistema aberto** (com escoamento): existe passagem de matéria através das fronteiras (há entrada e/ou saída de massa)
- **Propriedade extensiva:** propriedade aditiva, proporcional ao tamanho do sistema, seu valor é a soma dos valores dos sub-sistemas (partes). Ex.: massa, volume, número de mols, etc.
- **Propriedade intensiva:** seu valor independe da quantidade de matéria ou do tamanho do sistema, não muda se o sistema for sub-dividido. Ex.: temperatura, pressão, densidade, concentração, etc.
- **Estado (variáveis de estado):** conjunto de variáveis (propriedades) que caracteriza um sistema.
- **Regime permanente (estado estacionário):** em cada ponto do sistema, as propriedades não variam com o tempo.
- **Regime transiente (estado não-estacionário):** as propriedades (pelo menos uma) variam com o tempo.
- **Balanço:** equação de conservação

Propriedade extensiva (Φ)

(proporcional ao “tamanho” do sistema)

ex.: massa, volume, número de mols, ...

Propriedade específica/intensiva (φ)

(não varia com o “tamanho” do sistema)

ex.: densidade, concentração, fração molar, ...

temperatura, pressão, índice de refração,

Propriedade extensiva (Φ) $\Phi = \int^m \varphi \cdot dm = \int^V \rho \cdot \varphi \cdot dV$
(proporcional ao “tamanho” do sistema)

Propriedade específica/intensiva (φ) $\varphi = \frac{\Phi}{m}$
(não varia com o “tamanho” do sistema)

Exemplos:

específica $x_i = \frac{m_i}{m} \left[\frac{g_i}{g} \right]$ $\tilde{x}_i = \frac{n_i}{n} \left[\frac{mol_i}{mol} \right]$ $C_i = \frac{n_i}{V} \left[\frac{mol_i}{L} \right]$

extensiva $m_i (g_i)$ $n_i (mol_i)$

Balanço macroscópico de uma propriedade genérica ϕ

Defina um volume de controle (V.C.)

$$\underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{acúmulo de } \Phi \\ \text{dentro do V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{derivada em relação ao tempo} \\ \frac{d}{dt}(\Phi)}} = \underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de entrada} \\ \text{de } \Phi \text{ no V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{vazão de } \Phi \\ \text{entrando no V.C.}}} - \underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de saída} \\ \text{de } \Phi \text{ do V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{vazão de } \Phi \\ \text{saindo do V.C.}}} + \underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{produção de } \Phi \\ \text{dentro do V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{taxa de "geração"} \\ \text{(ou consumo) de } \Phi \\ \text{dentro do V.C.}}}$$

$$\underbrace{\frac{d(\Phi)}{dt}}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{entrada}}}_{\substack{\text{vazão de} \\ \text{entrada}}} - \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{saída}}}_{\substack{\text{vazão} \\ \text{de saída}}} + \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{produção}}}_{\substack{\text{geração ou} \\ \text{produção}}}$$

$$\left[\frac{\text{unidades de } \Phi}{\text{unidades de tempo}} \right]$$

Balanço macroscópico de uma propriedade genérica Φ

Defina um volume de controle (V.C.)

$$\underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{acúmulo de } \Phi \\ \text{dentro do V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{derivada em relação ao tempo} \\ \frac{d}{dt}(\Phi)}} = \underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de entrada} \\ \text{de } \Phi \text{ no V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{vazão de } \Phi \\ \text{entrando no V.C.}}} - \underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de saída} \\ \text{de } \Phi \text{ do V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{vazão de } \Phi \\ \text{saindo do V.C.}}} + \underbrace{\left[\begin{array}{c} \text{taxa de} \\ \text{produção de } \Phi \\ \text{dentro do V.C.} \end{array} \right]}_{\substack{\text{taxa de "geração"} \\ \text{(ou consumo) de } \Phi \\ \text{dentro do V.C.}}}$$

Exemplo: V.C. = minha conta corrente no banco

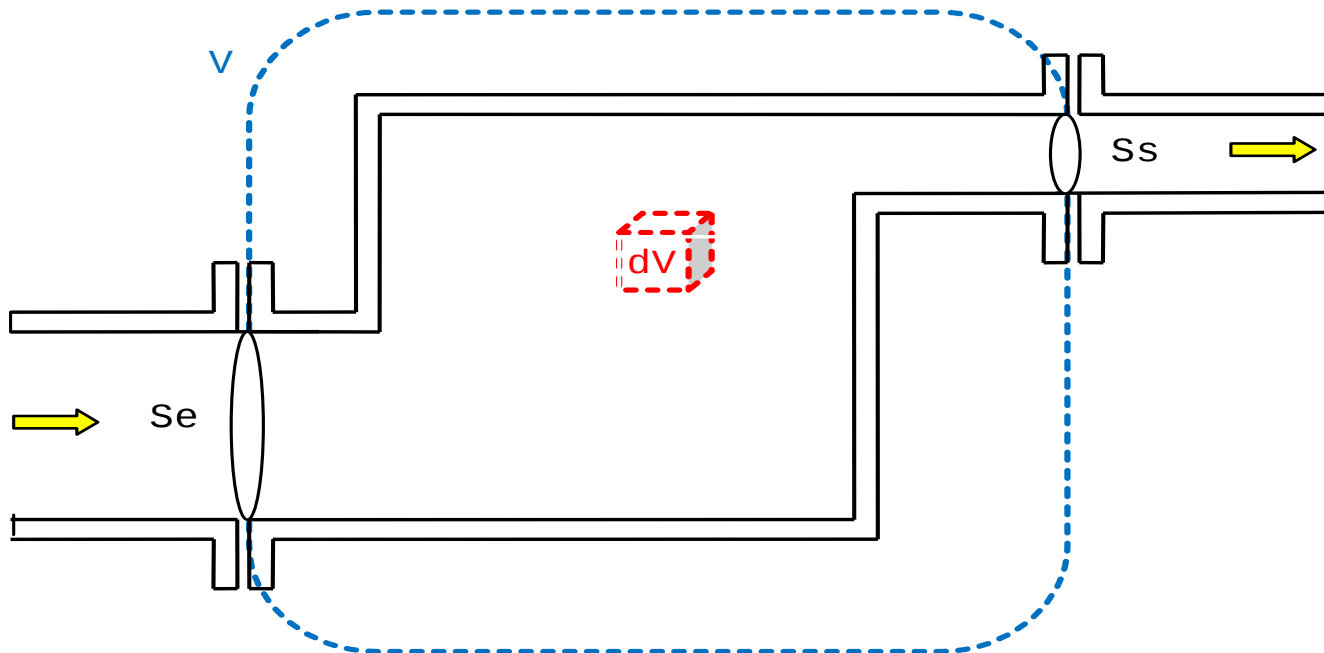
Φ = dinheiro (\$, reais) na conta (ou seja, saldo)

$$\underbrace{\frac{d(\text{saldo\$})}{dt}}_{\substack{\text{acúmulo} \\ (+ \text{ ou } -)}} = \underbrace{\left(\begin{array}{c} \text{depósitos} \\ \text{reais/dia} \end{array} \right)}_{\substack{\text{vazão de} \\ \text{entrada} \\ (+)}} - \underbrace{\left(\begin{array}{c} \text{saques} \\ \text{reais/dia} \end{array} \right)}_{\substack{\text{vazão de} \\ \text{saída} \\ (+)}} + \underbrace{\left(\begin{array}{c} \text{rendimento} \\ \text{(juros)} \\ \text{reais/dia} \end{array} \right)}_{\substack{\text{geração ou produção} \\ (+ \text{ ou } -)}} \quad \left[\frac{\text{reais}}{\text{dia}} \right]$$

Balço diferencial da propriedade ϕ

(V.C. = elemento diferencial = $dV = dx.dy.dz$)

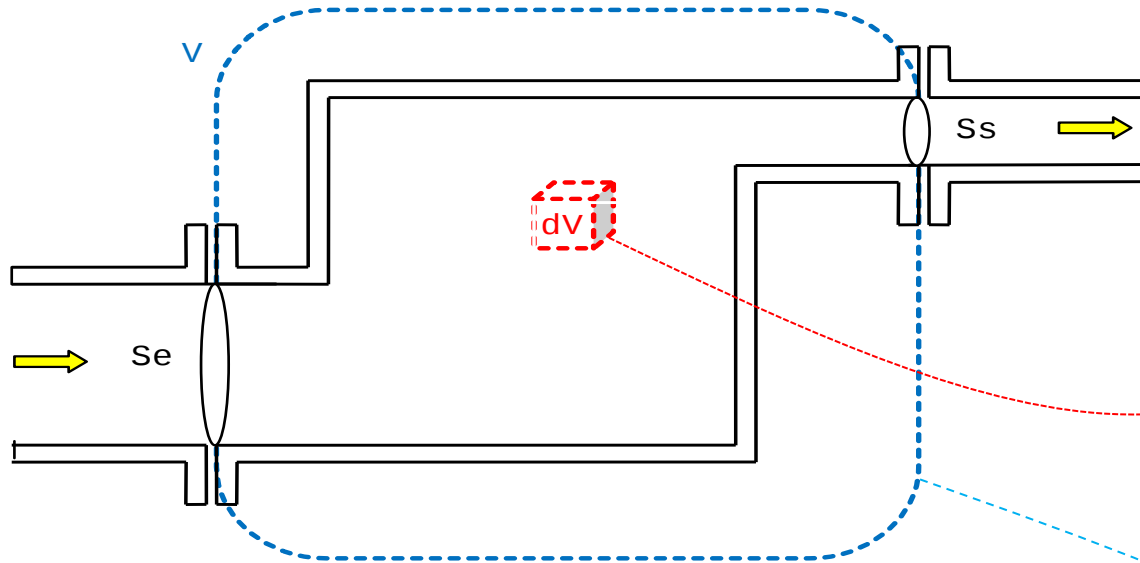
$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \phi)}_{\text{divergente do fluxo convectivo}} = - \underbrace{\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_{\phi}}_{\text{divergente do fluxo difusivo}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{V\phi}}_{\text{taxa de geração ou produção}}$$



Balanço diferencial da propriedade ϕ

V.C. = elemento diferencial = $dV = dx.dy.dz$

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \phi)}_{\text{divergente do fluxo convectivo}} = - \underbrace{\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_{\phi}}_{\text{divergente do fluxo difusivo}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{V\phi}}_{\text{taxa de geração ou produção}}$$



Balanço macroscópico da propriedade Φ

V.C. = todo o volume do equipamento = V

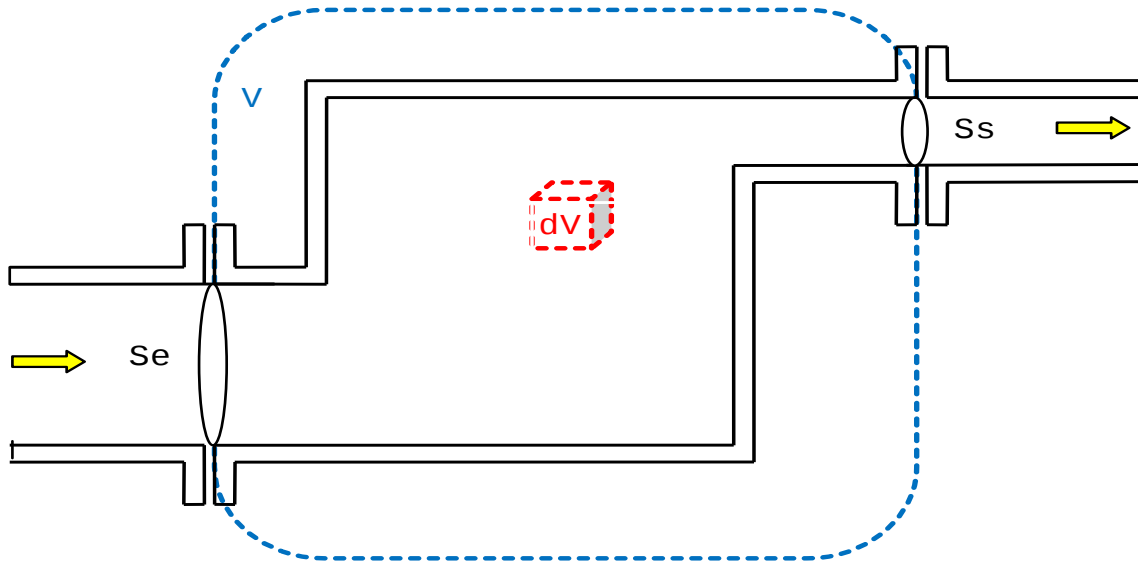
$$\underbrace{\frac{d(\Phi)}{dt}}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{entrada}}}_{\text{vazão de entrada}} - \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{saida}}}_{\text{vazão de saída}} + \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{produção}}}_{\text{geração ou produção}}$$

Balço diferencial da propriedade ϕ

V.C. = elemento diferencial = $dV = dx.dy.dz$

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \phi)}_{\text{divergente do fluxo convectivo}} = - \underbrace{\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_{\phi}}_{\text{divergente do fluxo difusivo}} + \underbrace{\dot{\sigma}_{V\phi}}_{\text{taxa de geração ou produção}}$$

Usa-se quando **há variações espaciais** de propriedades dentro do equipamento (quando eu quero calcular propriedades em função de x, y, z)



Balço macroscópico da propriedade Φ

V.C. = todo o volume do equipamento = V

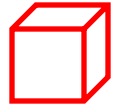
$$\underbrace{\frac{d(\Phi)}{dt}}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{entrada}}}_{\text{vazão de entrada}} - \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{saída}}}_{\text{vazão de saída}} + \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{produção}}}_{\text{geração ou produção}}$$

Usa-se quando **não há variações espaciais** de propriedades dentro do equipamento (valores iguais em qualquer ponto (x,y,z) dentro do equipamento)

Relação entre os balanços diferencial e macroscópico

Balanco diferencial da propriedade ϕ (V.C. = elem. dif. = $dV = dx.dy.dz$)

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}\phi) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\phi} + \dot{\sigma}_{V_{\phi}}$$



Balanco macroscópico = $\sum$ (balanco diferencial). dV

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}\phi) dV = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\phi} dV + \dot{\sigma}_{V_{\phi}} dV$$

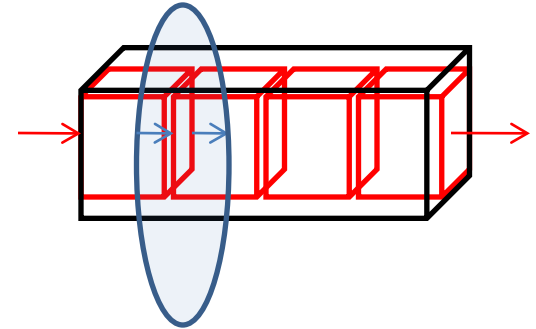
$$\int_V \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \int_V \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}\phi) dV = -\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\phi} dV + \int_V \dot{\sigma}_{V_{\phi}} dV$$

$$\int_S \vec{\alpha} \cdot \vec{n} dS = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\alpha} dV$$

Teorema do divergente (Gauss-Ostrogadskii)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho\phi dV \right) + \int_S (\rho\vec{v}\phi) \cdot \vec{n} dS = -\int_S \vec{j}_{\phi} \cdot \vec{n} dS + \int_V \dot{\sigma}_{\phi_V} dV$$

Teorema do divergente (Teorema de Gauss- Ostrogadski)



integral de superfície	integral de volume
$\int_S \underbrace{\vec{\alpha} \bullet \vec{n}}_{\text{fluxo de } \alpha \text{ que atravessa a superfície } dS \text{ (+ se entra - se sai)}} dS$	$= \int_V \underbrace{\vec{\nabla} \bullet \vec{\alpha}}_{\text{fluxo de } \alpha \text{ que entra menos fluxo de } \alpha \text{ que sai do elemento diferencial de volume } dV}} dV$

$\vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \varphi) = (\text{sai} - \text{entra}) / \text{comprimento}$
 num elemento de volume diferencial
 $(\rho \vec{v} \varphi) \bullet \vec{n} = \text{fluxo da grandeza } \varphi \text{ através da superfície } S$
 (onde $\vec{n}$ é o vetor normal à superfície S)

$$\vec{\nabla} = \begin{bmatrix} \partial / \partial x \\ \partial / \partial y \\ \partial / \partial z \end{bmatrix}$$

Nas superfícies internas, o fluxo que sai de um elemento entra no elemento adjacente. Portanto, em todas as superfícies internas, os fluxos se cancelam.

Restam, não cancelados, os fluxos de fora do macro-volume (que entram e saem do macro-volume)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho \phi dV \right) + \underbrace{\int_S (\rho \vec{v} \phi) \bullet \vec{n} dS}_{\int_S (\vec{N}_\Phi) \bullet \vec{n} dS} = - \underbrace{\int_S \vec{j}_\Phi \bullet \vec{n} dS}_{\int_S (\vec{N}_\Phi) \bullet \vec{n} dS} + \underbrace{\int_V \dot{\sigma}_{\Phi_V} dV}_{\dot{\Phi}_{\text{produção}}}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi) + \underbrace{\int_S (\rho \vec{v} \phi + \vec{j}_\Phi) \bullet \vec{n} dS}_{\int_S (\vec{N}_\Phi) \bullet \vec{n} dS} = + \dot{\Phi}_{\text{produção}}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} - \underbrace{\vec{N}_{\Phi \text{entra}} S_{\text{entra}}}_{\dot{\Phi}_{\text{entra}}} + \underbrace{\vec{N}_{\Phi \text{sai}} S_{\text{sai}}}_{\dot{\Phi}_{\text{sai}}} = \dot{\Phi}_{\text{produção}}$$

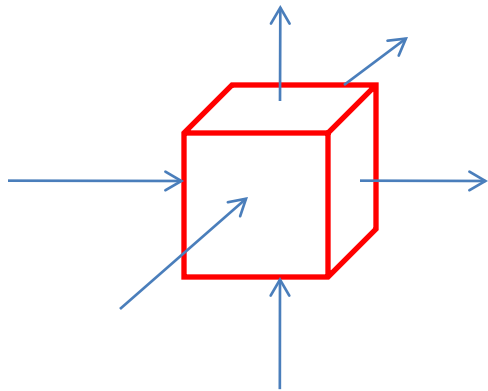
$$\underbrace{\frac{d\Phi}{dt}}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{entrada}}}_{\text{vazão de entrada}} - \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{saida}}}_{\text{vazão de saída}} + \underbrace{\dot{\Phi}_{\text{produção}}}_{\text{geração ou produção}}$$

Relação entre os balanços diferencial e macroscópico

Balanço macroscópico da propriedade Φ (V.C. = volume V total)

$$\frac{d\Phi}{dt} = \dot{\Phi}_{entra} - \dot{\Phi}_{sai} + \dot{\Phi}_{produção}$$

Balanço diferencial da propriedade ϕ (V.C. = elem. dif. = $dV = dx.dy.dz$)



$$\dot{\Phi} = -\vec{N}_{\Phi} \cdot \vec{n} dS$$

$$\dot{\Phi}_{entra,x} = -\vec{N}_{\Phi,x} \cdot \vec{n}_x dzdy = -(\rho\vec{v}_x\phi + \vec{j}_{\Phi,x})_x \cdot \vec{n}_x dzdy$$

$$\dot{\Phi}_{sai,x+\Delta x} = -\vec{N}_{\Phi,x+\Delta x} \cdot \vec{n}_x dzdy = -(\rho\vec{v}_x\phi + \vec{j}_{\Phi,x})_{x+\Delta x} \cdot \vec{n}_x dzdy$$

$$\dot{\Phi}_{entra,y} = -\vec{N}_{\Phi,y} \cdot \vec{n}_y dxdz = -(\rho\vec{v}_y\phi + \vec{j}_{\Phi,y})_y \cdot \vec{n}_y dxdz$$

$$\dot{\Phi}_{sai,y+\Delta y} = -\vec{N}_{\Phi,y+\Delta y} \cdot \vec{n}_y dxdz = -(\rho\vec{v}_y\phi + \vec{j}_{\Phi,y})_{y+\Delta y} \cdot \vec{n}_y dxdz$$

$$\dot{\Phi}_{entra,z} = -\vec{N}_{\Phi,z} \cdot \vec{n}_z dxdy = -(\rho\vec{v}_z\phi + \vec{j}_{\Phi,z})_z \cdot \vec{n}_z dxdy$$

$$\dot{\Phi}_{sai,z+\Delta z} = -\vec{N}_{\Phi,z+\Delta z} \cdot \vec{n}_z dxdy = -(\rho\vec{v}_z\phi + \vec{j}_{\Phi,z})_{z+\Delta z} \cdot \vec{n}_z dxdy$$

$$\lim_{\substack{dx \rightarrow 0 \\ dy \rightarrow 0 \\ dz \rightarrow 0}}$$



$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{v}\phi) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{\Phi} + \dot{\sigma}_{V_{\Phi}}$$

Balanço diferencial de massa do componente i

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\rho \vec{v} \phi) = -\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_\phi + \dot{\sigma}_{V_\phi}$$

$$\Phi = [\text{g de i}] = m_i = M_i n_i = M_i C_i V = \left[\frac{\text{g de i}}{\text{mol de i}} \right] \left[\frac{\text{mol de i}}{\text{cm}^3} \right] [\text{cm}^3]$$

$$\phi = \left[\frac{\text{g de i}}{\text{g totais}} \right] = \frac{m_i}{m} = \frac{M_i C_i V}{m} = \frac{M_i C_i}{\rho} \Rightarrow \rho \phi = M_i C_i$$

$$\dot{\sigma}_{V_\phi} = \left[\frac{\text{g de i}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \right] = M_i r_i = \left[\frac{\text{g de i}}{\text{mol de i}} \right] \left[\frac{\text{mol de i}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \right]$$

$$\vec{j}_\phi = \left[\frac{\text{g de i}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right] = M_i \vec{j}_i = \left[\frac{\text{g de i}}{\text{mol de i}} \right] \left[\frac{\text{mol de i}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right]$$

$$\frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\vec{v} C_i) = -\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_i + r_i$$

$$\vec{j}_i = -\rho D_i \vec{\nabla} (C_i / \rho) \xrightarrow{\text{se } \rho \text{ constante}} \vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i$$

Balanço macroscópico de massa do componente i

$$\frac{d\Phi}{dt} = \dot{\Phi}_{entra} - \dot{\Phi}_{sai} + \dot{\Phi}_{produção}$$

$$\Phi = [\text{g de } i] = m_i = M_i n_i = M_i C_i V = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{mol de } i} \right] \left[\frac{\text{mol de } i}{\text{cm}^3} \right] [\text{cm}^3]$$

$$\dot{\Phi}_{entra} = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{s}} \right] = \dot{m}_{i,e} = M_i C_{i,entra} q_{entra} = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{mol de } i} \right] \left[\frac{\text{mol de } i}{\text{cm}^3} \right] \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right]$$

$$\dot{\Phi}_{sai} = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{s}} \right] = \dot{m}_{i,s} = M_i C_{i,sai} q_{sai} = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{mol de } i} \right] \left[\frac{\text{mol de } i}{\text{cm}^3} \right] \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right]$$

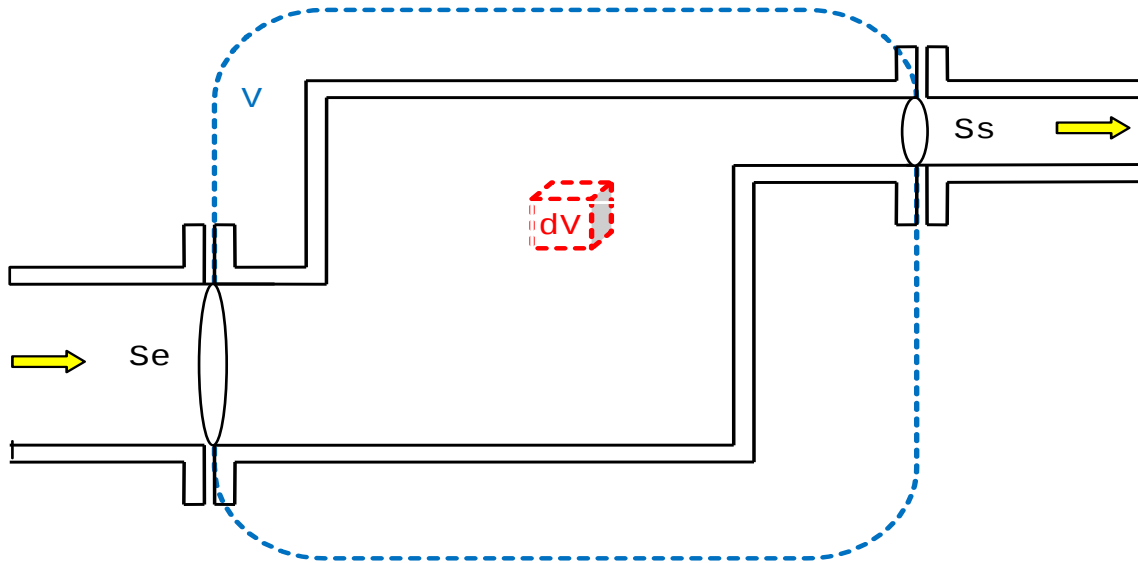
$$\dot{\Phi}_{produção} = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{s}} \right] = \int_V \dot{\sigma}_{V_\Phi} dV = M_i \int_V r_i dV = \left[\frac{\text{g de } i}{\text{mol de } i} \right] \left[\frac{\text{mol de } i}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \right] [\text{cm}^3]$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = C_{i,e} q_e - C_{i,s} q_s + \underbrace{\int_V r_i dV}_{r_i V}$$

Balço diferencial do componente i
V.C. = elemento diferencial = $dV = dx.dy.dz$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} C_i) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i + r_i$$

Usa-se quando **há variações espaciais** de propriedades dentro do equipamento (quando eu quero calcular propriedades em função de x,y,z)



Balço macroscópico do componente i
V.C. = todo o volume do equipamento = V

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = C_{i,e} q_e - C_{i,s} q_s + \underbrace{\int_V r_i dV}_{r_i V}$$

Usa-se quando **não há variações espaciais** de propriedades dentro do equipamento (valores iguais em qualquer ponto (x,y,z) dentro do equipamento)

Balanço de massa do componente i

Balanço Macroscópico

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

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

Balanço Diferencial

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

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

(para mistura binária ou pseudobinária, e considerando ρ 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: $C_A = C_A(r, \theta, z, t)$

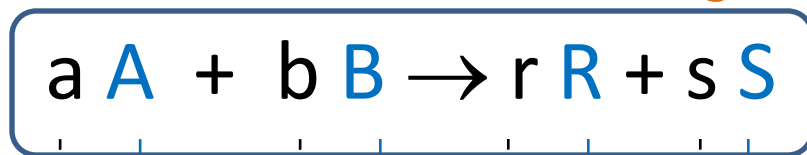
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2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

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

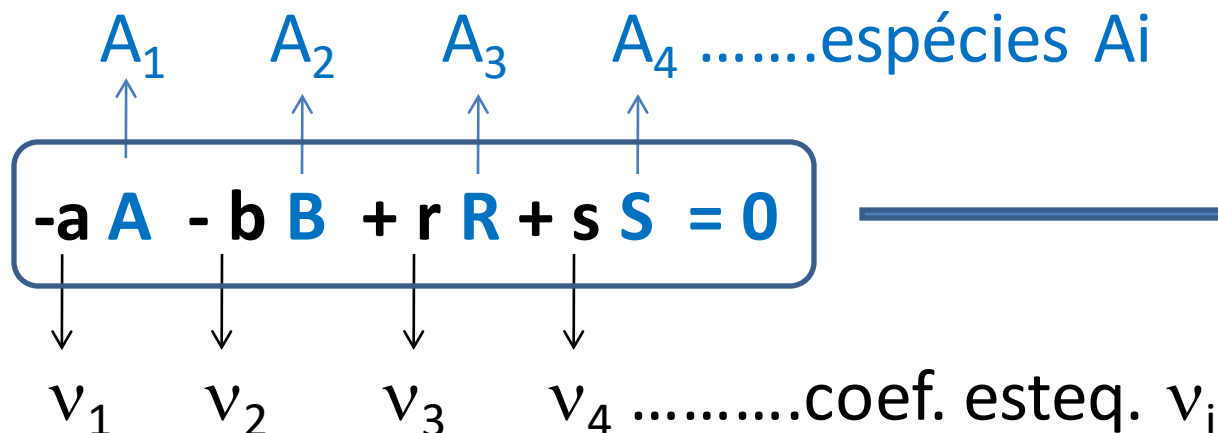
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \phi} = D_A \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) +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

Estequiometria das reações químicas

espécies
químicas



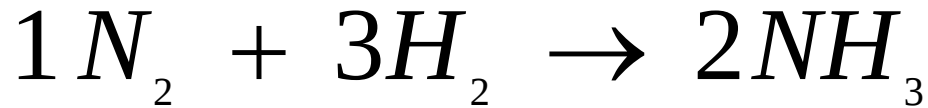
coeficientes
estequiométricos



$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$$

$$\nu_i = \begin{cases} < 0 & \text{reagentes} \\ > 0 & \text{produtos} \\ = 0 & \text{inertes} \end{cases}$$

Coeficientes estequiométricos - Exemplo



coeficientes estequiométricos (molares, representam proporções molares):

$$\nu_{N_2} = -1; \quad \nu_{H_2} = -3; \quad \nu_{NH_3} = +2$$

coeficientes estequiométricos mássicos (proporções em massa): $\nu_i^* = \nu_i M_i$

$$\nu_{N_2}^* = -28 \text{ g}; \quad \nu_{H_2}^* = -6 \text{ g}; \quad \nu_{NH_3}^* = +34 \text{ g}$$

A soma dos coeficientes estequiométricos mássicos é nula (massa total se conserva).

A soma dos coeficientes estequiométricos molares não é necessariamente zero (pode ser ou não, em geral não é).

$$\sum_{i=1}^n \nu_i^* = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \begin{cases} = 0 \\ \text{ou} \\ \neq 0 \end{cases}$$

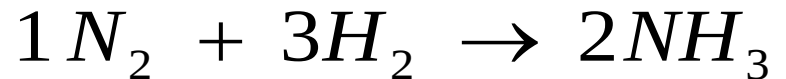
Cinética da reação química

$$\mathfrak{R} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}} \right] \quad \begin{array}{l} \text{p/ reações} \\ \text{homogêneas} \end{array}$$

$$\mathfrak{R} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{g.s}} \right] \quad \begin{array}{l} \text{p/ reações} \\ \text{catalisadas} \\ \text{por sólidos} \end{array}$$

Taxa (velocidade) específica de produção do componente i

$$r_i = \left[\frac{\text{mols de i produzidos}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right]$$



$$\frac{r_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{r_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{r_{NH_3}}{\nu_{NH_3}}$$

ou seja $\frac{r_{N_2}}{(-1)} = \frac{r_{H_2}}{(-3)} = \frac{r_{NH_3}}{(+2)} = \mathfrak{R}$

Para uma reação química

$$r_i = \nu_i \mathfrak{R}$$

ν_i = coef.esteq.do comp.i

Para m reações simultâneas

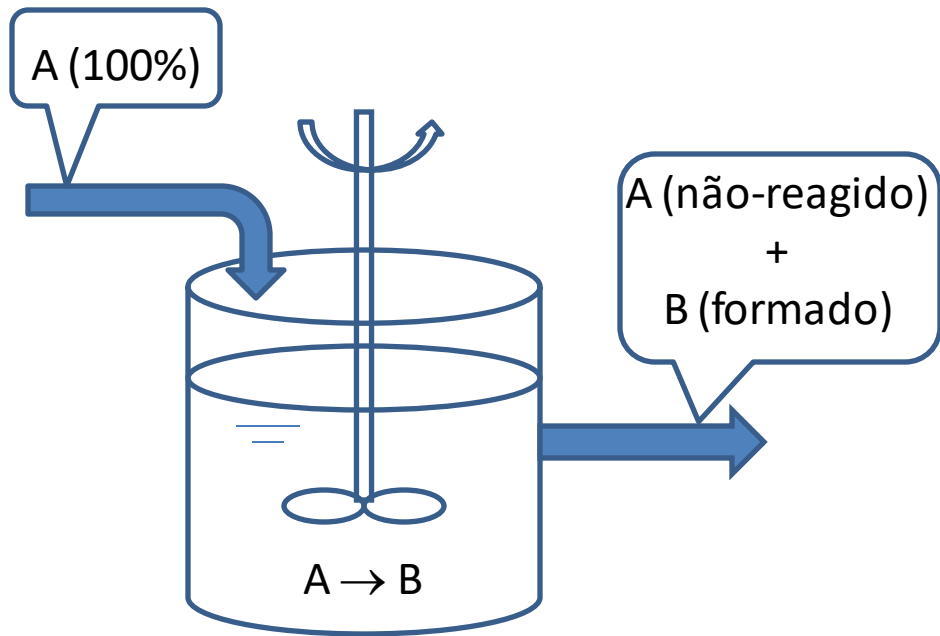
$$r_i = \sum_{j=1}^m \nu_{i,j} \mathfrak{R}_j$$

$\nu_{i,j}$ = coef.esteq. do comp.i na reação j

Cinética da reação química

$$r_i = \frac{dC_i}{dt}$$

CUIDADO: isto **não** é uma definição de velocidade de reação química!!!



$$\frac{dC_A}{dt} = 0 \quad (\text{regime permanente})$$

mas

$$r_A \neq 0 \quad (\text{B está sendo formado})$$

portanto

$$r_A \neq \frac{dC_A}{dt}$$

Cinética = equação $\mathcal{R} = f(C_A, C_B, C_C, \dots, T)$

Cinética = equação $\mathfrak{R} = f(C_A, C_B, C_C, \dots, T)$

Reação elementar

transformação direta de reagentes em produtos, sem intermediários)
cinética tipo lei de potência (“lei a ação das massas”)
ordem da reação (expoente) para cada reagente = |coef. esteq. |



Reação não-elementar

transformação de reagentes em produtos não é “direta”
há formação de intermediários ($\therefore$ há um mecanismo de reação)
cinética é empírica (determinada experimentalmente)



α = ordem de A (não necessariamente = a)

β = ordem de B (não necessariamente = b)

$$\mathfrak{R} = \frac{k_1(C_A)^n(C_B)^m}{1 + k_2 C_A + k_3 C_B}$$

Cinética = equação $\mathfrak{R} = f(C_A, C_B, C_C, \dots, T)$



$$\mathfrak{R} = k_d (C_A)^a (C_B)^b - k_r (C_S)^s (C_P)^p = k_d \left[(C_A)^a (C_B)^b - \frac{k_r}{k_d} (C_S)^s (C_P)^p \right]$$

Na condição de equilíbrio:

$$\mathfrak{R}_{eq} = 0 \Leftrightarrow k_d (C_{A,eq})^a (C_{B,eq})^b = k_r (C_{S,eq})^s (C_{P,eq})^p \Leftrightarrow \frac{k_d}{k_r} = \underbrace{\frac{(C_{S,eq})^s (C_{P,eq})^p}{(C_{A,eq})^a (C_{B,eq})^b}}_{K_{eq}}$$

$$\mathfrak{R} = k_d \left[(C_A)^a (C_B)^b - \frac{(C_S)^s (C_P)^p}{K_{eq}} \right]$$

$$k_d = k_d(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots \text{equação de Arrhenius}$$

$$K_{eq} = K_{eq}(T) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots \text{equação de Van't Hoff}$$

REATORES IDEAIS

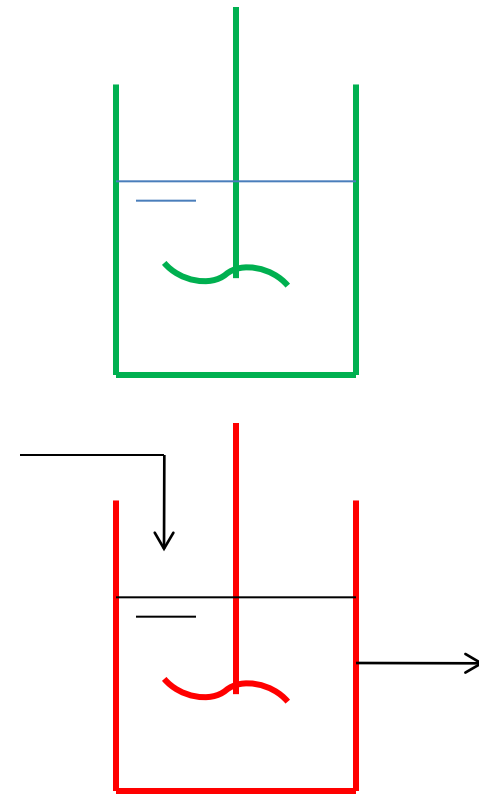
- DESCONTÍNUO

reator de batelada (tanque agitado)

- CONTÍNUOS

CSTR (tanque agitado contínuo)

PFR (“plug Flow reactor”, tubular ideal)



- SEMI-CONTÍNUOS (ou semi-batelada)

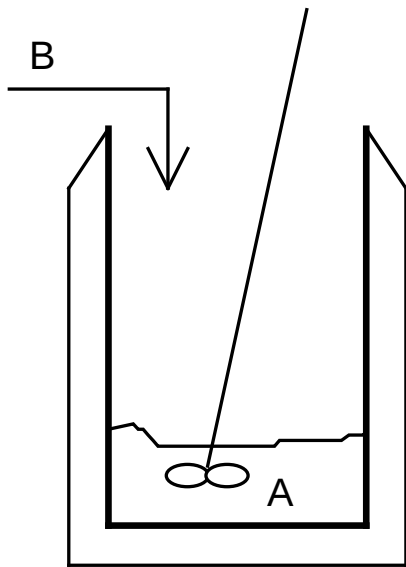
há diversas configurações

p.ex., descontínuo alimentado (“fed-batch”)

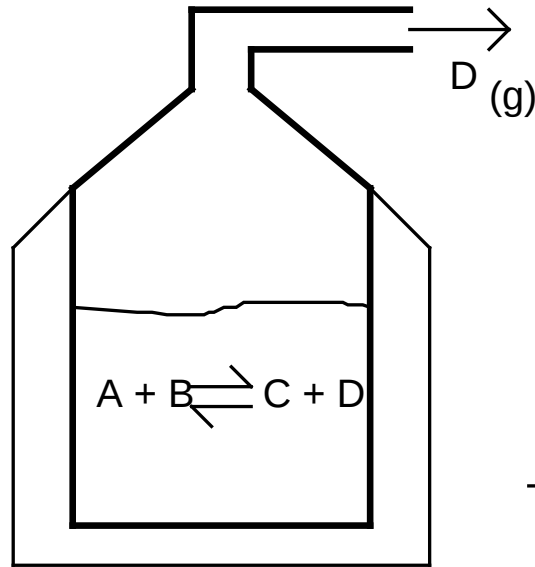
Outros reatores tipo tanque agitado

Reatores semi-contínuos (ou semi-batelada)

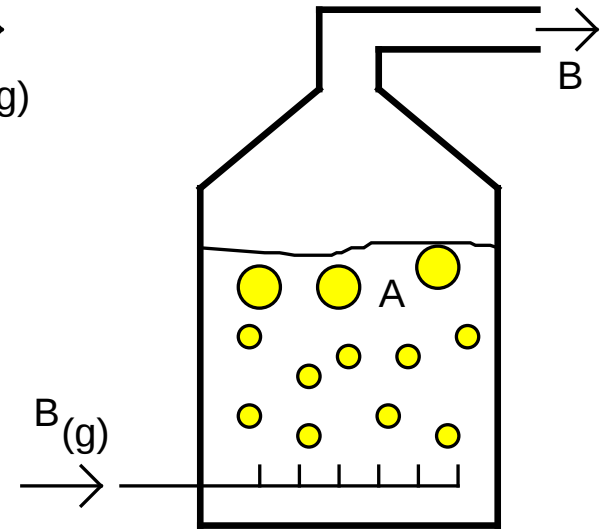
Exemplos



DESCONTÍNUO
ALIMENTADO
("fed-batch")



UM DOS PRODUTOS
É REMOVIDO
CONTINUAMENTE



DESCONTÍNUO P/ A
CONTÍNUO P/ B

REATORES IDEAIS - Hipóteses

- Em reatores tipo tanque agitado

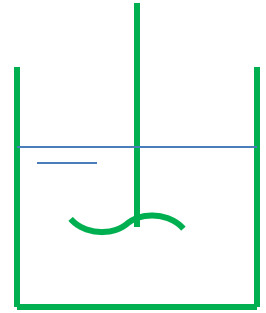
reator de batelada (tanque agitado)

CSTR (tanque agitado contínuo)

reatores tipo tanque semicontínuos

hipótese: **mistura perfeita**

(não há variações com a posição)



- Em reator tipo tubular

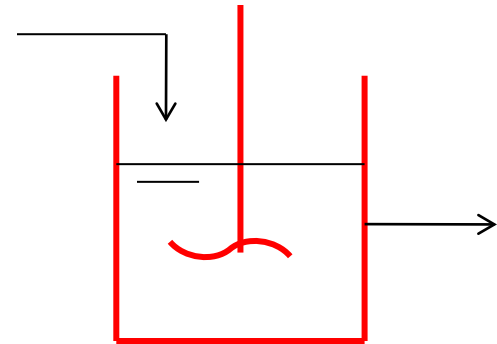
reator tubular ideal (PFR, “plug flow reactor”)

hipóteses: **homogeneidade radial**

variações só axiais (direção z)

perfil de velocidade plano (escoamento “pistonado”)

sem mistura nem difusão axial (direção z)



reator tubular com dispersão axial

hipóteses: **homogeneidade radial**

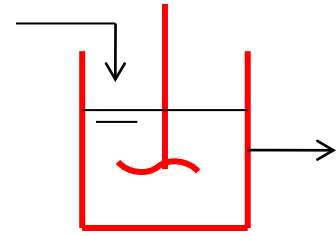
variações só axiais (direção z)

perfil de velocidade plano

há mistura (parcial) na direção axial (direção z)

Reator CSTR

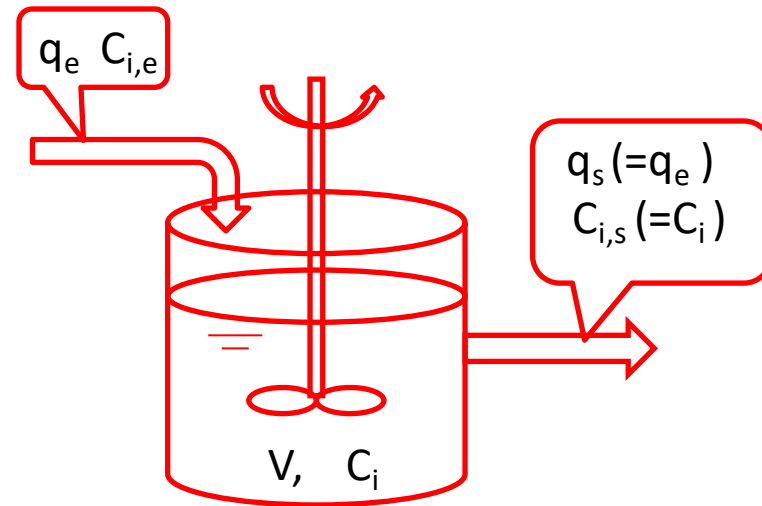
- Mistura perfeita → sem variações espaciais
- Conc. na saída = conc. dentro do tanque
- Regime permanente (se ρ constante, $q_e = q_s = q$)
- Usar o balanço macroscópico



$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = C_{i,e} q_e - C_{i,s} q_s + \underbrace{\int_V r_i dV}_{r_i V}$$

$$0 = C_{i,e} q - C_i q + r_i V$$

$$\frac{C_i - C_{i,e}}{r_i} = \frac{V}{q} = \theta = \text{tempo espacial}$$



Equação algébrica

$$r_i = f(C_i)$$

Reator de batelada

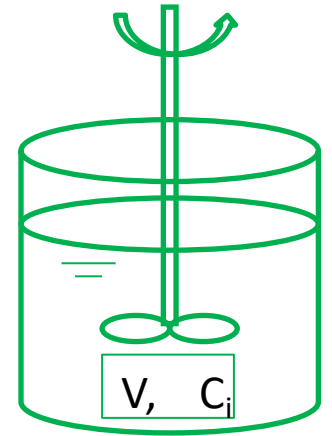
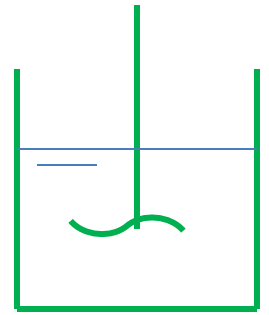
- Mistura perfeita → sem variações espaciais
- Sem entrada nem saída $q_e = q_s = 0$
 $\Rightarrow$ (se ρ constante $\Rightarrow V =$ constante)
- Usar o balanço macroscópico

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = C_{i,e} q_e - C_{i,s} q_s + \underbrace{\int_V r_i dV}_{r_i V}$$

$$\frac{d(C_i V)}{dt} = V \frac{dC_i}{dt} = r_i V \Rightarrow \boxed{\frac{dC_i}{dt} = r_i}$$

$$dt = \frac{dC_i}{r_i}$$

$$\boxed{t = \int_{C_{i,0}}^{C_i(t)} \frac{dC_i}{r_i}}$$



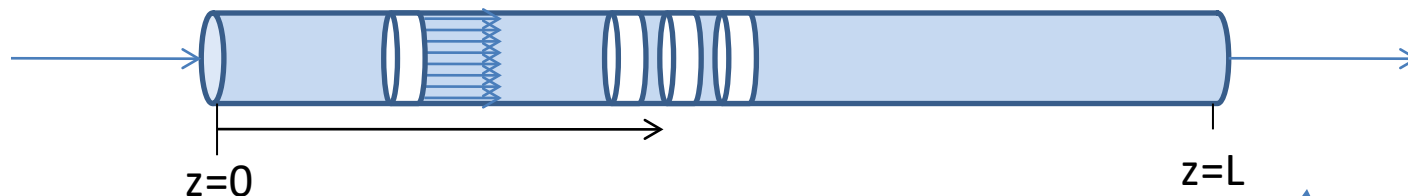
Equação diferencial
(ou cálculo de integral)

$$r_i = f(C_i)$$

Reator tubular ideal (PFR)

- Sem variações radiais nem angulares, só variações axiais (z) $\partial/\partial r = 0$ $\partial/\partial \theta = 0$
- Escoamento só na direção z ($v_r = 0$, $v_\theta = 0$) e sem mistura (sem difusão axial)
- Perfil de velocidade plano
($v_z = \text{constante}$, não varia com r)
- Regime permanente
- Usar o balanço diferencial (coord. cilíndricas)

$$\frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet (\vec{v} C_i) = -\vec{\nabla} \bullet \vec{j}_i + r_i$$



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

$$v_z \frac{dC_i}{dz} = r_i$$

$$\int_{C_{i,e}}^{C_i(z)} \frac{dC_i}{r_i} = \frac{1}{v_z} \int_0^z dz$$

Equação diferencial
(ou cálculo de integral)
 $r_i = f(C_i)$

$$\int_{C_{i,e}}^{C_{i,s}} \frac{dC_i}{r_i} = \frac{1}{v_z} \int_0^L dz = \frac{L}{v_z} \frac{S}{S} = \frac{V}{q} = \theta$$

$$\int_{C_{i,e}}^{C_{i,s}} \frac{dC_i}{r_i} = \frac{V}{q} = \theta$$

Reator descontínuo alimentado

- Mistura perfeita → sem variações espaciais
- tem entrada $q_e \neq 0$, mas não saída $q_s = 0$
- Usar o balanço macroscópico
- Volume V variará $V(t)$ (....requer B.M. global)

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s \Rightarrow \frac{d(\rho V)}{dt} = \rho q_e - \rho q_s \Rightarrow \frac{dV}{dt} = q_e - q_s$$

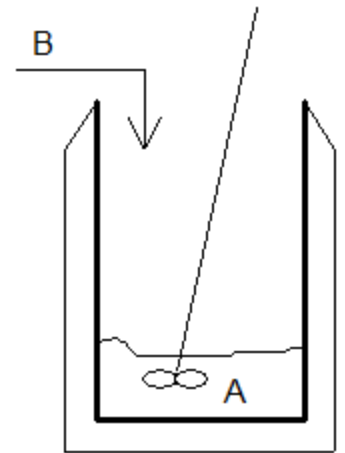
$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d(C_A V)}{dt} = C_{A,e} q - k C_A C_B V \quad (n_A|_{t=0} = n_{A,0})$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d(C_B V)}{dt} = C_{B,e} q - k C_A C_B V \quad (n_B|_{t=0} = 0)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \frac{d(C_D V)}{dt} = C_{D,e} q + 2k C_A C_B V \quad (n_D|_{t=0} = 0)$$

Reação
 $A+B \rightarrow 2D$

$$\mathcal{R} = k C_A C_B$$



DESCONTÍNUO
ALIMENTADO
("fed-batch")

$$\frac{dV}{dt} = q \quad (V|_{t=0} = V_0)$$

se $q = \text{constante}$

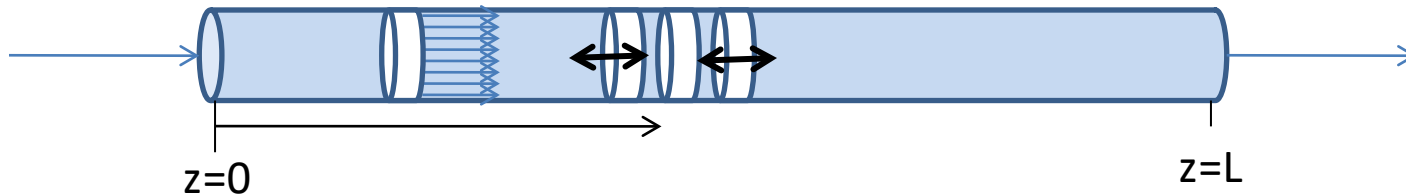
$$\int_{V_0}^V dV = \int_0^t q dt = q \int_0^t dt$$

$$V = V_0 + qt$$

Reator tubular com dispersão axial

- Mesmas hipóteses do reator PFR, exceto que agora se considera a ocorrência de mistura na direção z (dispersão axial). O fluxo de mistura axial é modelado como uma difusão: $\vec{j}_A = -D_A \vec{\nabla} C_A$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} C_A) = \vec{\nabla} \cdot (D_a \vec{\nabla} C_A) + r_A$$



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

$$v_z \frac{dC_A}{dz} = D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} + r_i$$

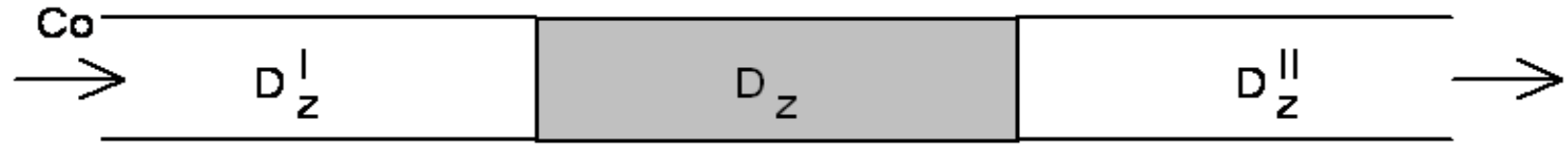
Esta equação diferencial tem, agora, derivadas de 2ª ordem, então requer 2 condições de contorno em z

Condições de contorno de Danckwerts

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

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

Dedução das condições de contorno de Danckwerts



$z = -\infty$

região I ($z < 0$)

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

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

$$c_A^I(z \rightarrow -\infty) = c_{Ao} \Rightarrow K_2 = c_{Ao}$$

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

$z = 0$

$$v_z \frac{dC_A}{dz} = D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} + r_i$$

$z = L$

$z = +\infty$

região II ($z > L$)

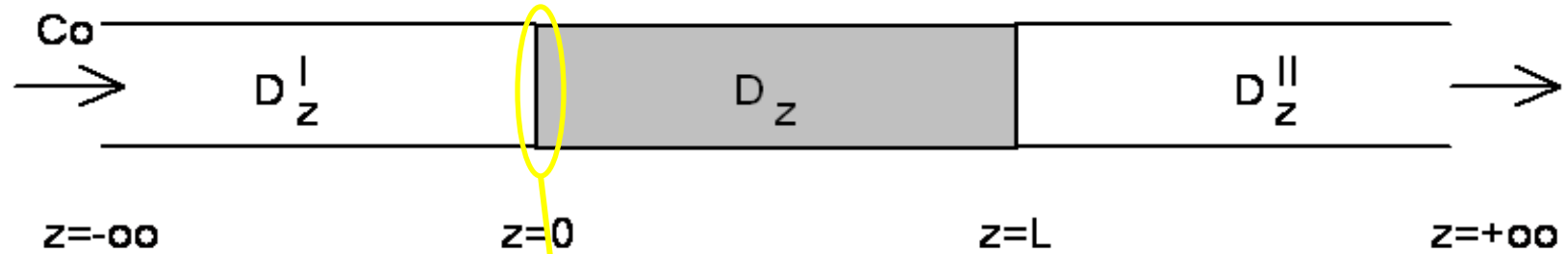
$$-v_z \frac{dc_A^{II}}{dz} + D_z^{II} \frac{d^2 c_A^{II}}{dz^2} = 0$$

$$c_A^{II}(z) = K_4 + K_3 e^{(v_z / D_z^{II})z}$$

$$c_A^{II}(z \rightarrow +\infty) = \text{finito} \Rightarrow K_3 = 0$$

$$c_A^{II}(z) = K_2$$

Dedução das condições de contorno de Danckwerts



$$c_A^I(z) = c_{A0} + K_1 e^{(v_z / D_z^I)z}$$

$$c_A^{II}(z) = K_2$$

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

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

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

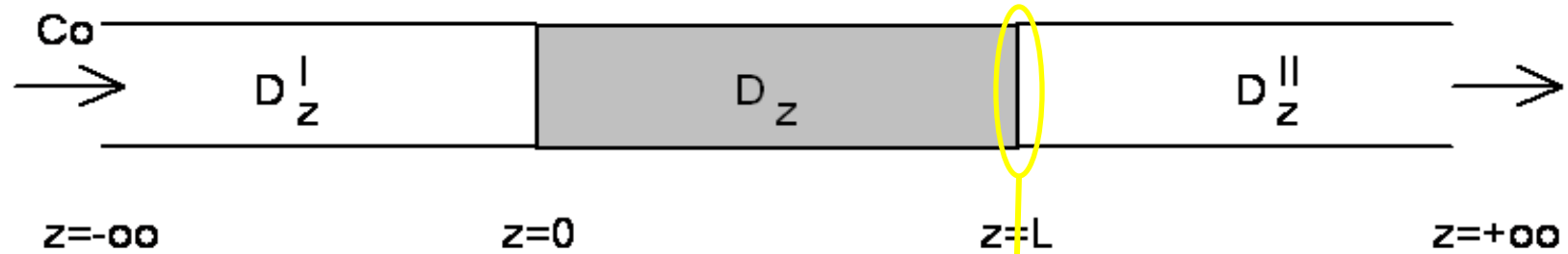
$$c_A^I(z=0_-) = c_{A0} + K_1$$

$$v_z (c_{A0} + K_1) - D_z^I K_1 \frac{v_z}{D_z^I} = (v_z c_A - D_z \frac{dc_A}{dz})|_{z=0_+}$$

$$\frac{dc_A^I}{dz}|_{z=0_-} = K_1 \frac{v_z}{D_z^I} e^{(v_z / D_z^I)z}|_{z=0_-} = K_1 \frac{v_z}{D_z^I}$$

$$c_A|_{z=0_+} = c_{A0} + \frac{D_a}{v_z} \frac{dc_A}{dz}|_{z=0_+}$$

Dedução das condições de contorno de Danckwerts



$$c_A^I(z) = c_{A0} + K_1 e^{(v_z / D_z^I)z}$$

$$c_A^{II}(z) = K_2$$

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

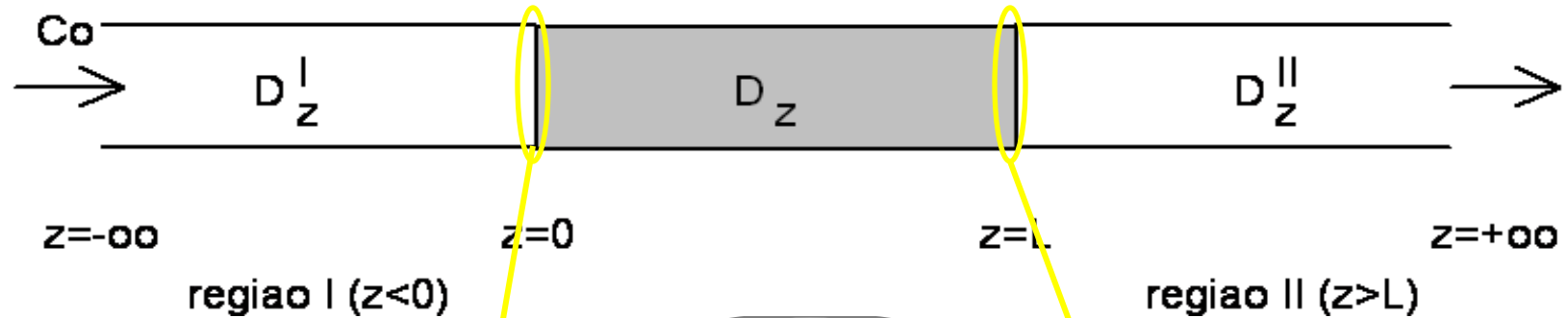
$$(v_z c_A + J_A)|_{z=L_-} = (v_z c_A^{II} + J_A)|_{z=L_+}$$

$$(v_z c_A - D_z \frac{dc_A}{dz})|_{z=L_-} = (v_z c_A^{II} - D_z^{II} \frac{dc_A^{II}}{dz})|_{z=L_+}$$

$$\underbrace{D_z \frac{dc_A}{dz}}_{\leq 0}|_{z=L_-} = v_z \underbrace{(c_A|_{z=L_-} - c_A^{II}|_{z=L_+})}_{\geq 0}$$

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

Dedução das condições de contorno de Danckwerts



$$v_z \frac{dC_A}{dz} = D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} + r_i$$

$$C_A|_{z=0_+} = C_{A0} + \frac{D_a}{v_z} \left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=0_+}$$

$$\left. \frac{dc_A}{dz} \right|_{z=L_-} = 0$$

Aspectos importantes para a solução de problemas

- **Domínio do problema.**
 - região do espaço onde o problema está sendo estudado. Verifique 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)
- **Tipo de equação de balanço (macroscópico ou diferencial)**
 - 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.
- **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.
- **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 .

Condições de contorno (exemplos)

- *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. $x = x_1$ $f(y, dy/dx) = 0$

Condições de contorno (exemplos)

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

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

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 $z = z_0$ $N_{A,z} = N_{A0}$

Outros exemplos:

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

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

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

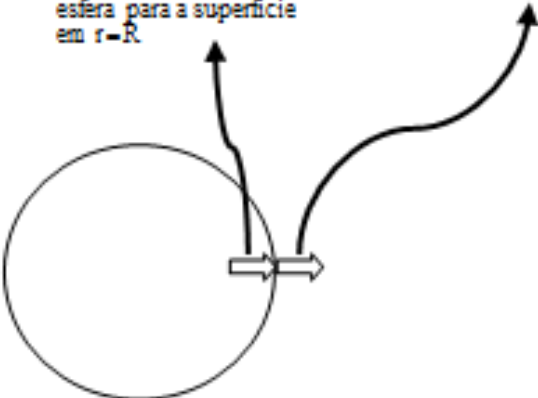
em $r = R$ $\left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = 0$

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

Condições de contorno (exemplos)

- (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:

$$\text{em } r = R \quad N_A|_{r=R} = \underbrace{-D_A \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r=R}}_{\text{fluxo de A vindo, por difusão, de dentro da esfera para a superfície em } r=R} = \underbrace{k_c (C_A|_{r=R} - C_{Ab})}_{\text{fluxo de A saindo da superfície em } r=R \text{ e se transferindo para o fluido}}$$


onde C_{Ab} é a concentração de A no seio do fluido (longe da interface, i.e., longe da 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.

Condições de contorno (exemplos)

- (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 $R_A = -k'' C_A$

$$\text{em } z = z_1 \quad \underbrace{N_A|_{z=z_1}}_{\text{fluxo de A que chega na superfície em } z=z_1} = \underbrace{-k'' C_A|_{z=z_1}}_{\text{taxa de reação de consumo de A na superfície em } z=z_1}$$

- (e) Para o caso especial de problemas em que ocorrem convecção (advecção) 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:

$$\begin{aligned} \text{em } z = 0 \quad C_A|_{z=0} &= C_{A,feed} + \frac{D_A}{v_z} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} \\ \text{em } z = L \quad \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=L} &= 0 \end{aligned}$$

Sobre a Lista de Exercícios

(1) FAZER !! ----- só fazendo é que se aprende



(2) Evite consultar as respostas antes de esgotar as possibilidades de tentativas (muito se aprende quando se erra)

(3) Aula que vem: resolução de problemas e tirar dúvidas (tente fazer para trazer as suas dúvidas)