



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 09

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS

Boa parte dos processos antrópicos depende a transformação de matéria e de energia em formas mais acessíveis e úteis aos interesses do ser humano

Essas transformações se dão sob forma de reações químicas, por meio das quais ocorre um rearranjo dos elementos constituintes dos reagentes em condições e intensidade suficientes para que ocorra a formação de produtos

Para efeito de balanços materiais com reações químicas, uma das tarefas iniciais consiste em escrever as equações químicas que regem essas transformações

Esta ação permite extrair informações de ordem qualitativas e quantitativas que são essenciais para o cálculo de quantidades (massa, volume ou, de forma mais trivial, quantidade de matéria) envolvidas na transformação

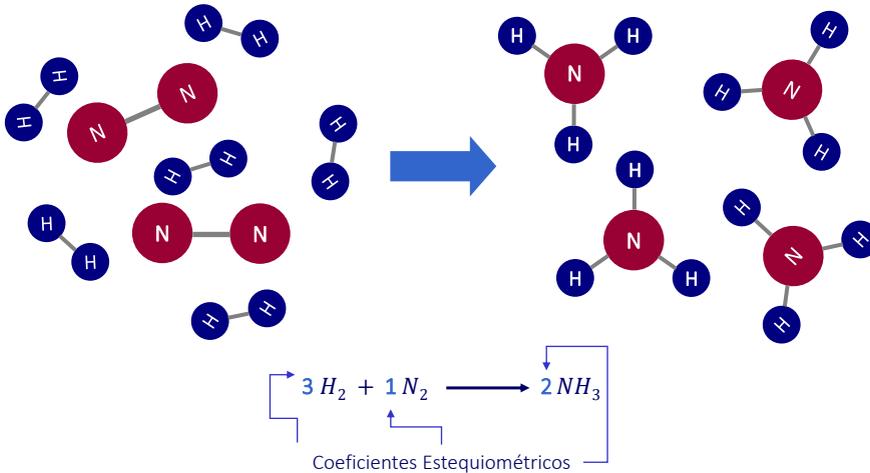
Chama-se estequiometria o ramo da química que se dedica ao estudo das massas – de elementos, e/ou compostos – que se combinam para formar produtos. O objetivo maior da estequiometria é determinar as quantidades exatas de matéria consumida e gerada a partir das reações químicas

3

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS

Exemplo de Reação Química

PROCESSO HABER-BOSCH – PRODUÇÃO DE AMÔNIA (NH₃)



4

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS

Em muitos processos industriais, é usual que os materiais reagentes não sejam adicionados em proporções estequiométricas; ou seja, nas proporções exatas em que irão se combinar quando submetidos as condições de reação

Um (ou mais) reagente(s) é(são) empregado(s) em excesso com relação à quantidade estequiométrica necessária (= teórica), a fim de viabilizar a reação química, ou de fazer com que o reagente de maior valor seja totalmente consumido durante a transformação. Essa ação evita desperdícios das substâncias envolvidas no processo

O excesso do(s) reagente(s) pode:

- sair do sistema reacional juntamente com os produtos, ou
- ser separado destes previamente à saída, e recirculado para o reator para participar novamente da reação, condição que caracteriza reciclo

5

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS

Para que os cálculos envolvendo reações químicas sejam entendidos por todos, é necessário definir certos termos (ou parâmetros) inerentes a essa classe de processos. São eles:

Reagente limitante: trata-se do reagente que primeiro desapareceria caso a reação fosse, de fato, completada. O reagente será considerado limitante quando em uma reação este aparecer em quantidade menor do que a proporção estequiométrica relativa aos outros reagentes

Reagente em excesso: é o reagente que se encontra em quantidade maior à prevista em sua proporção estequiométrica, para se combinar com os demais reagentes

Em geral, a quantidade em excesso será expressa em termos relativos (%) da quantidade deste reagente, ou seja:

$$(\%) \text{ Excesso} = \left[\frac{(\text{quantidade real de reagente}) - (\text{quantidade estequiométrica de reagente})}{(\text{quantidade estequiométrica de reagente})} \right] \cdot 100\%$$

6

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS

Grau de Conclusão da Reação: fração do reagente limitante que é convertida em produtos.

Em muitas reações industriais, os reagentes limitantes não se esgotam completamente mesmo em presença de reagentes em excesso. Isso pode ocorrer, por exemplo, devido a:

- Um equilíbrio que se estabeleça entre reagentes e produtos que é típico de reações reversíveis;
- Tempo de contato insuficiente entre reagentes para que ocorra reação completam entre outros aspectos
- Distribuição não uniforme de reagentes dentro do reator (= ineficiência/ausência de mistura, ou turbilhonamento)

Conversão: fração ou (%) da carga (= alimentação) do processo (ou de uma das espécies químicas que a constitui) que se converte em produtos. É importante definir em função de qual reagente a conversão será definida. Caso essa referência seja o reagente limitante então:

$$\text{Conversão} = \text{Grau de Conclusão}$$

Rendimento: razão entre a quantidade real formada do produto que se deseja obter, e a quantidade que dele seria formada caso não houvessem reações paralelas (= quantidade esperada)

Seletividade: é a razão entre a quantidade formada do produto desejado (= produto de interesse), e a quantidade formada do produto não desejado

7

REAÇÕES QUÍMICAS EM BALANÇOS MATERIAIS: exemplo

Problema

Uma fábrica de fertilizantes sintetiza $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, produto conhecido comercialmente como superfosfato simples (SSP). Essa obtenção se dá reagindo fosfato de cálcio, com 92% em massa de pureza, e ácido sulfúrico concentrado. A expressão estequiométrica que rege a transformação aparece indicada a seguir



Em um teste industrial, foram misturados 500 kg de fosfato de cálcio a 260 kg de ácido sulfúrico, gerando 280 kg de $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ e gesso (CaSO_4). Pede-se que sejam determinados:

- Reagente limitante
- Porcentagem (%) de excesso de reagente
- Grau de conclusão da reação
- Porcentagem (%) de conversão de fosfato de cálcio em superfosfato

8

SOLUÇÃO

Reagente Limitante:

Quantidades molares das substâncias envolvidas:

$Ca_3(PO_4)_2$:

Massa Molar: $MM = 40 \times 3 + 31 \times 2 + 16 \times 8 = 310 \text{ kg/kmol}$

Massa reagente: $m_{Ca_3(PO_4)_2} = 500 \text{ kg}$

Massa efetiva de reagente: $m'_{Ca_3(PO_4)_2} = 500 \times \left(\frac{92}{100}\right) = 460 \text{ kg}$

n°. Mols: $N_{Ca_3(PO_4)_2} = 460/310 = 1,48 \text{ kmol}$ (colocados efetivamente no sistema)

Observação:

Os 8,0% de material adicionado juntamente com o $Ca_3(PO_4)_2$ (chamados neste caso de impurezas de matéria-prima) tanto podem ser responsáveis pela reação se completar, como são capazes de evitar que esta atinja 100% de rendimento

H_2SO_4 :

Massa Molar: $MM = 1 \times 2 + 32 \times 1 + 16 \times 4 = 98 \text{ kg/kmol}$

Massa reagente: $m_{H_2SO_4} = 260 \text{ kg}$

n°. Mols: $N_{H_2SO_4} = 260/98 = 2,65 \text{ kmol}$ (colocados efetivamente no sistema)

10

SOLUÇÃO

$CaH_4(PO_4)_2$:

Massa Molar: $MM = 40 \times 1 + 1 \times 4 + 31 \times 2 + 16 \times 8 = 234 \text{ kg/kmol}$

Massa de produto: $m_{CaH_4(PO_4)_2} = 280 \text{ kg}$

n°. Mols: $N_{CaH_4(PO_4)_2} = 280/234 = 1,19 \text{ kmol}$ (produzidos efetivamente no sistema)

Relação Estequiométrica (= Relação Teórica)

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

Já, em termos práticos, a Relação Real

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

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

11

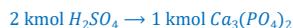
SOLUÇÃO

% de excesso de reagente:

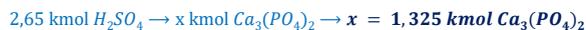
O reagente em excesso é o $Ca_3(PO_4)_2$. Portanto, o cálculo da % excesso por meio da equação:

$$(\%)Excesso = \left[\frac{(quantidade\ real\ de\ reagente) - (quantidade\ estequiométrica\ de\ reagente)}{(quantidade\ estequiométrica\ de\ reagente)} \right] \cdot 100\%$$

Em termos estequiométricos para a formação de $CaH_4(PO_4)_2$, os reagentes, H_2SO_4 e $Ca_3(PO_4)_2$ reagem na proporção [2: 1]; ou seja



E assim,



Portanto,

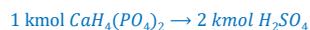
$$(\%)Excesso = \left[\frac{(1,48 - 1,325)}{1,325} \right] \cdot 100\% = 11,7\%$$

12

SOLUÇÃO

Grau de Conclusão da reação:

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



logo, a quantidade de $CaH_4(PO_4)_2$ que foi de fato produzida (280 kg, ou seja, 1,19 kmol) consumiu:



Dessa forma,

$$Grau\ de\ Conclusão\ (\%) = \left(\frac{2,39}{2,65} \right) \cdot 100\% = 90,3\%$$

Isso quer dizer que, de todo o H_2SO_4 disponível no meio (= 2,65 kmol), apenas 2,39 kmol reagiram efetivamente. Dessa forma, perceba que, mesmo sendo o reagente limitante do processo, houve sobra de H_2SO_4 após a reação ter sido 'concluída'

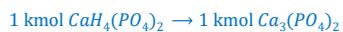
13

SOLUÇÃO

(%) de conversão de superfosfato:

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

Assim, a quantidade de matéria de $Ca_3(PO_4)_2$ que reagiu para produzir o $CaH_4(PO_4)_2$ é de **1,19 kmol**, ou seja:



Por outro lado, foram dosados no reator **1,48 kmol** de $Ca_3(PO_4)_2$. Logo, a (%) de conversão de fosfato em superfosfato é:

$$(\%) \text{ de conversão} = \left(\frac{1,19}{1,48} \right) \cdot 100\% = 80,8\%$$

14

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO COM LIBERAÇÃO DE ENERGIA: COMBUSTÃO

15

REAÇÕES DE COMBUSTÃO

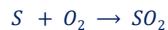
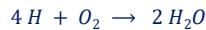
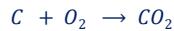
A combustão é um processo industrial em que combustíveis são queimados em presença de O_2 , muitas vezes retirado do ar, denominado neste caso de comburente

Não quase totalidade dos casos, a quantidade de ar empregada na combustão aparece em excesso, com relação àquela definida em termos estequiométricos. Os produtos desta reação química correspondem a

- uma mistura gasosa conhecida como gases de combustão, ou gás de chaminé, pelo fato de os mesmos seres escoado para o ambiente por essa via; e
- energia, que corresponde ao produto de interesse dessa transformação

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

Em termos estequiométricos, são exemplos de reações elementares de combustão:



16

REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Os gases de combustão são formados por Dióxido de carbono (CO_2), Água (H_2O), Oxigênio (O_2) em excesso, e Nitrogênio (N_2) do ar que, em condições normais de reação, não irá se transformar em produtos (ou, se o fizer, gerará quantidades desprezíveis destes, para efeito de balanço)

Monóxido de carbono (CO) poderá ser gerado nos casos em que **não** haja **excesso de O_2** , ou quando esta quantidade adicional for pequena ($O_{2exc} < 3,0\%_{pp}$)

Se o combustível estiver contaminado por derivados sulfurados, os gases de combustão também conterão Dióxido de enxofre (SO_2) quando houver combustão completa, ou permanecerão na forma reduzida (H_2S , CH_3SH , $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_2S_2$) quando isso não ocorrer

Os gases de combustão são objeto de controle em muitos equipamentos de uso industrial como fornos e caldeiras. A análise de sua composição pode ser feita usando um Aparelho de Orsat

De início a temperatura do gás é reduzida até níveis suficientes para que a água presente no meio se condense (uma parcela de H_2O estará presente de qualquer forma, dado seu equilíbrio químico com outros compostos presentes na mistura, sem no entanto comprometer a precisão das determinações). Portanto, a Análise de Orsat se restringe a gases secos

17

APARELHO DE ORSAT

Neste aparelho, exatos 100mL de gás serão borbulhados em solução alcalina antes de serem dosadas em soluções absorventes (ou células eletroquímicas) colocadas na seguinte ordem:

CO_2 : solução de KOH

O_2 : solução de pirogalato de potássio

CO: solução de cloreto cuproso

N_2 : obtido por diferença do volume total

Os modernos Aparelhos de Orsat contam ainda com células eletroquímicas para determinação de SO_2 . Eles são usados em análise de composição de gases provenientes da queima de combustíveis

Essas determinações são feitas continuamente informando as condições de processo com tempo suficiente para que os desvios de processo sejam corrigidos (motores em bancada)



Aparelho de Orsat

18

REAÇÕES DE COMBUSTÃO: definições importantes

O_2 teórico (= O_2 estequiométrico): quantidade teórica de oxigênio necessária para que ocorra combustão completa

Ar teórico (= ar estequiométrico): quantidade teórica de ar necessária para que ocorra combustão completa

Excesso de O_2 : quantidade excedente de O_2 com relação à quantidade teórica (ou estequiométrica), colocada no sistema para elevar a probabilidade de ocorrência de combustão completa

Excesso de ar: quantidade excedente de ar em relação à teórica (ou estequiométrica) colocada no sistema para elevar a ocorrência de combustão completa.

Em geral, os valores de excesso de O_2 e de ar são expressos de forma relativa (ou seja, em %):

$$\% \text{ excesso Ar} = \% \text{ Ar exc} = \left(\frac{\text{Excesso Ar}}{\text{Ar teórico}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{\text{Excesso } O_2}{O_2 \text{ teórico}} \right) \cdot 100\%$$

19

REAÇÕES DE COMBUSTÃO: definições importantes

Nota-se que a relação para determinação da % excesso é válida tanto para o ar como para o O_2 já que

$$O_2 \text{ teórico} = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot Ar_{\text{teórico}}$$

e assim,

$$Excesso O_2 = \left(\frac{21}{100}\right) \cdot Excesso Ar$$

Outras orientações...

- caso ocorra combustão incompleta – gerando CO no gás de chaminé – o excesso de ar será calculado como se a reação fosse de Combustão Completa, e
- caso o combustível contenha em O_2 , a % excesso deverá ser baseada na demanda líquida de O_2 :

$$Demanda Líquida O_2 = (O_2 \text{ total combustão completa}) - (O_2 \text{ presente combustível})$$

$O_2 \text{ (real)}$: quantidade total de O_2 usada na combustão: $(O_2 \text{ real}) = (O_2 \text{ teórico}) + (O_2 \text{ Excesso})$

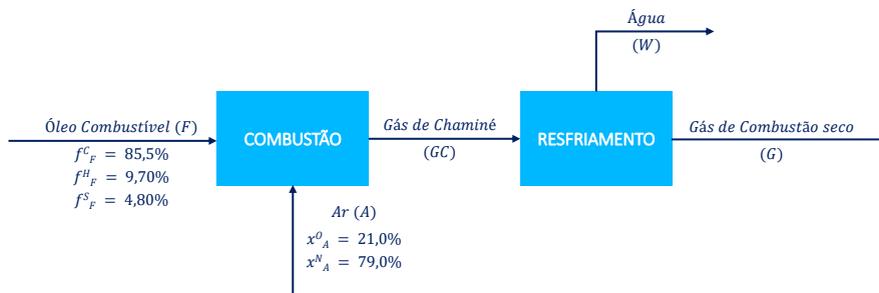
$Ar \text{ (real)}$: quantidade total de Ar usada na combustão: $(Ar \text{ real}) = (Ar \text{ teórico}) + (Ar \text{ Excesso})$

20

BALANÇOS MATERIAIS ENVOLVENDO REAÇÕES DE COMBUSTÃO

Problema

Um óleo combustível obtido a partir de petróleo e contendo elevado teor de S será queimado em forno industrial usando 30% de excesso de ar. A análise elemental do óleo combustível indicou a seguinte composição mássica: $C = 85,5\%$; $H = 9,70\%$ e $S = 4,80\%$. Um esquema do processo em questão é apresentado a seguir



Pede-se:

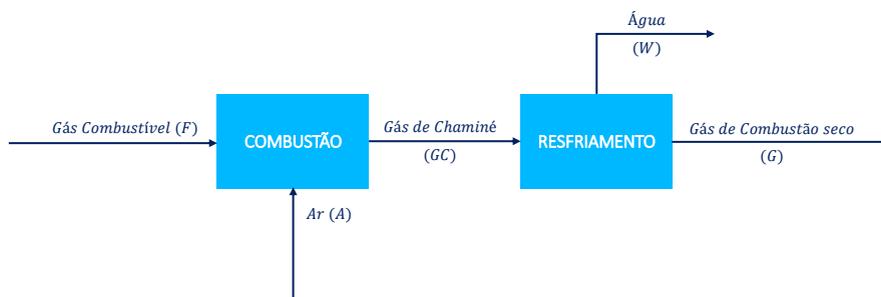
Calcular a composição do Gás de Chaminé (GC) e do Gás seco (G), considerando que há combustão completa

21

BALANÇO MATERIAL NA COMBUSTÃO GÁS COMBUSTÍVEL

Problema

De um forno queimando gás combustível isento de O_2 resultou a seguinte composição de gás de combustão medida pela Análise de Orsat: $CO_2 = 7,53\%$; $O_2 = 7,53\%$ e $CO = 0,00\%$.



Pede-se

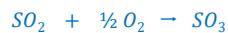
- A. Calcular a % de excesso de ar
- B. Calcular a composição do gás de chaminé

22

BALANÇO MATERIAL ENVOLVENDO REAÇÃO QUÍMICA

Problema

Dióxido de enxofre reage com O_2 puro para formar SO_3 . Usa-se 100% de excesso de O_2 e a reação é 60% completa em termos do SO_2 . A reação estequiométrica que descreve esta transformação está indicada a seguir:



Nesses termos calcule:

- A. (%) de volume de SO_2 , O_2 e SO_3 no produto
- B. A pressão parcial dos componentes no produto, se a pressão total for 300 kPa

23