CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

- Condições:
  - Reação de 1ª ordem;
  - Reação irreversível do ponto de vista cinético: concentração nula dos reagentes gasosos na interface de reação;
  - Reação base:

$$\mathbf{A_{gás} + bB_{sólido} = cC + dD + \ldots};$$

  - Se o produto de reação for um sólido, ele deve possuir uma densidade semelhante ao sólido B.

METMAT

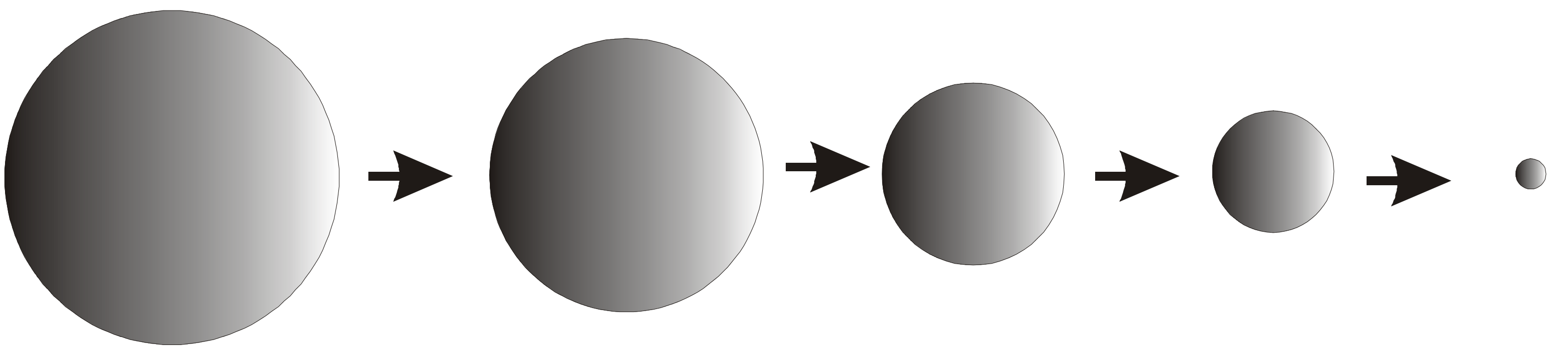
$A_{\text{gás}} + bB_{\text{sólido}} = cC + dD + \ldots;$

- 1Fe2O3 + 3CO = 2 Fe + 3CO2
- 1C + 1CO2 = 2CO
- 1C + 1O2 = CO2
- 1C + 0,5O2 = CO

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

CONFIGURAÇÃO FÍSICA

Produto de reação é um gás ou um sólido friável
(não permanece na superfície da partícula)

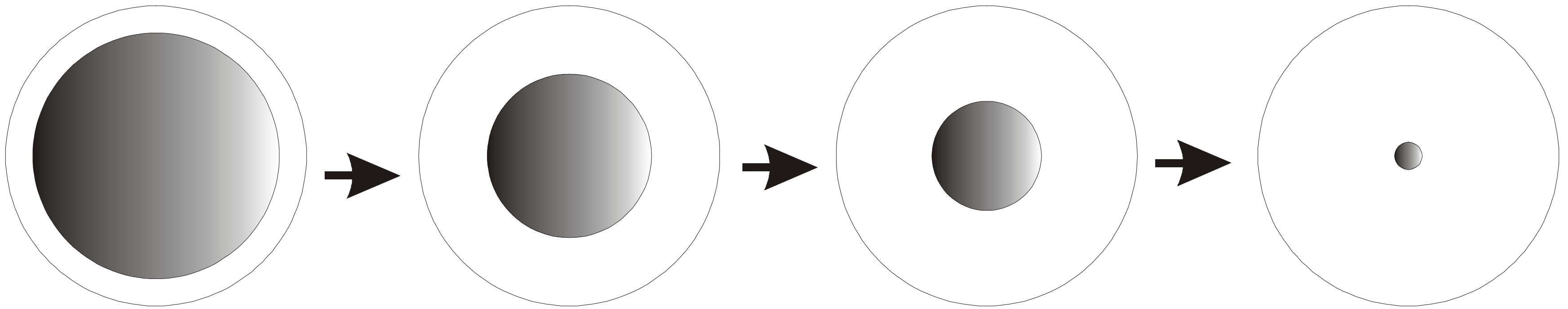


• Controle por:
  - Transporte de massa na camada gasosa
  - Reação química na interface

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

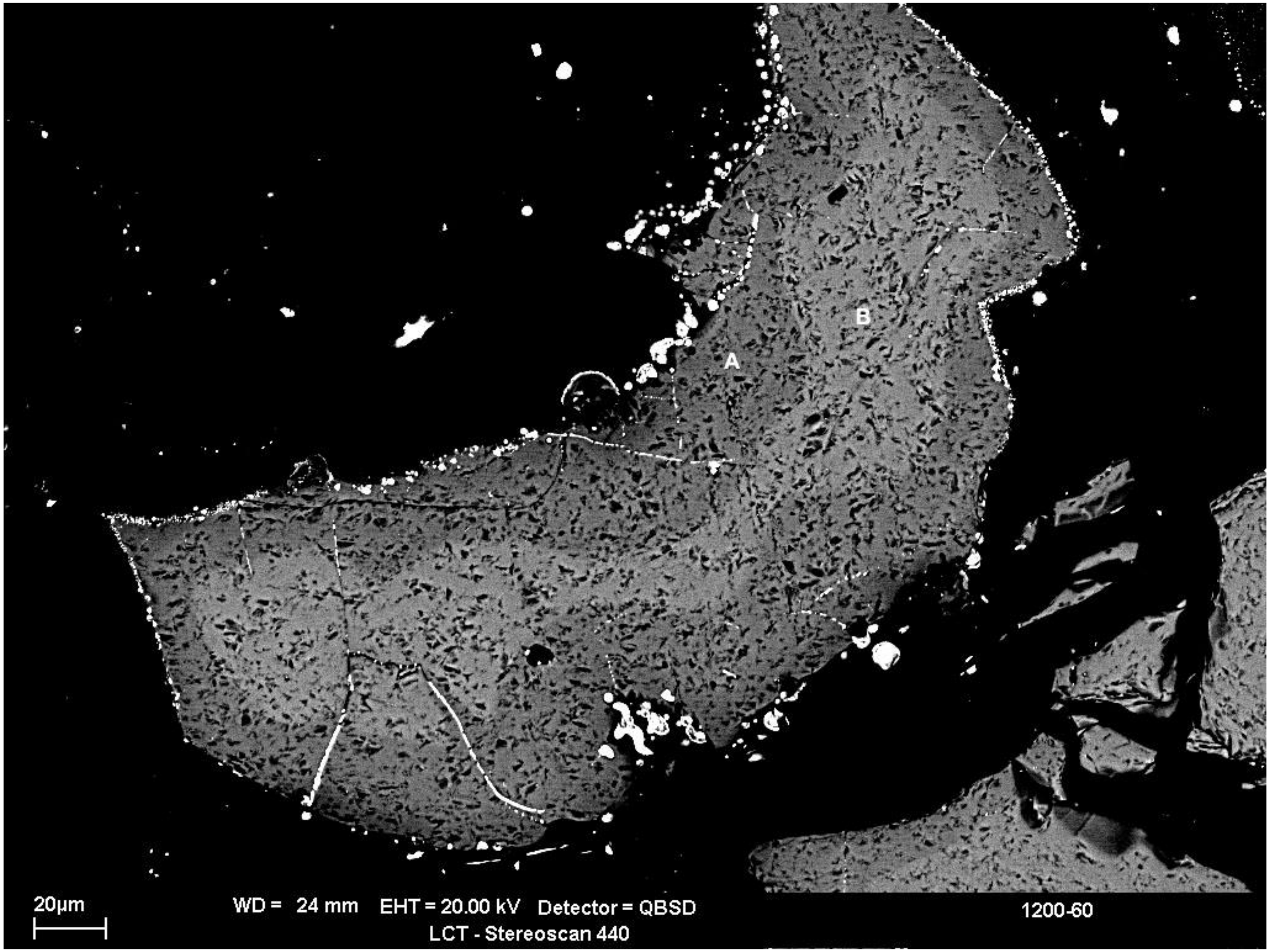
CONFIGURAÇÃO FÍSICA

Produto de reação é um sólido não friável
(aderente à superfície)

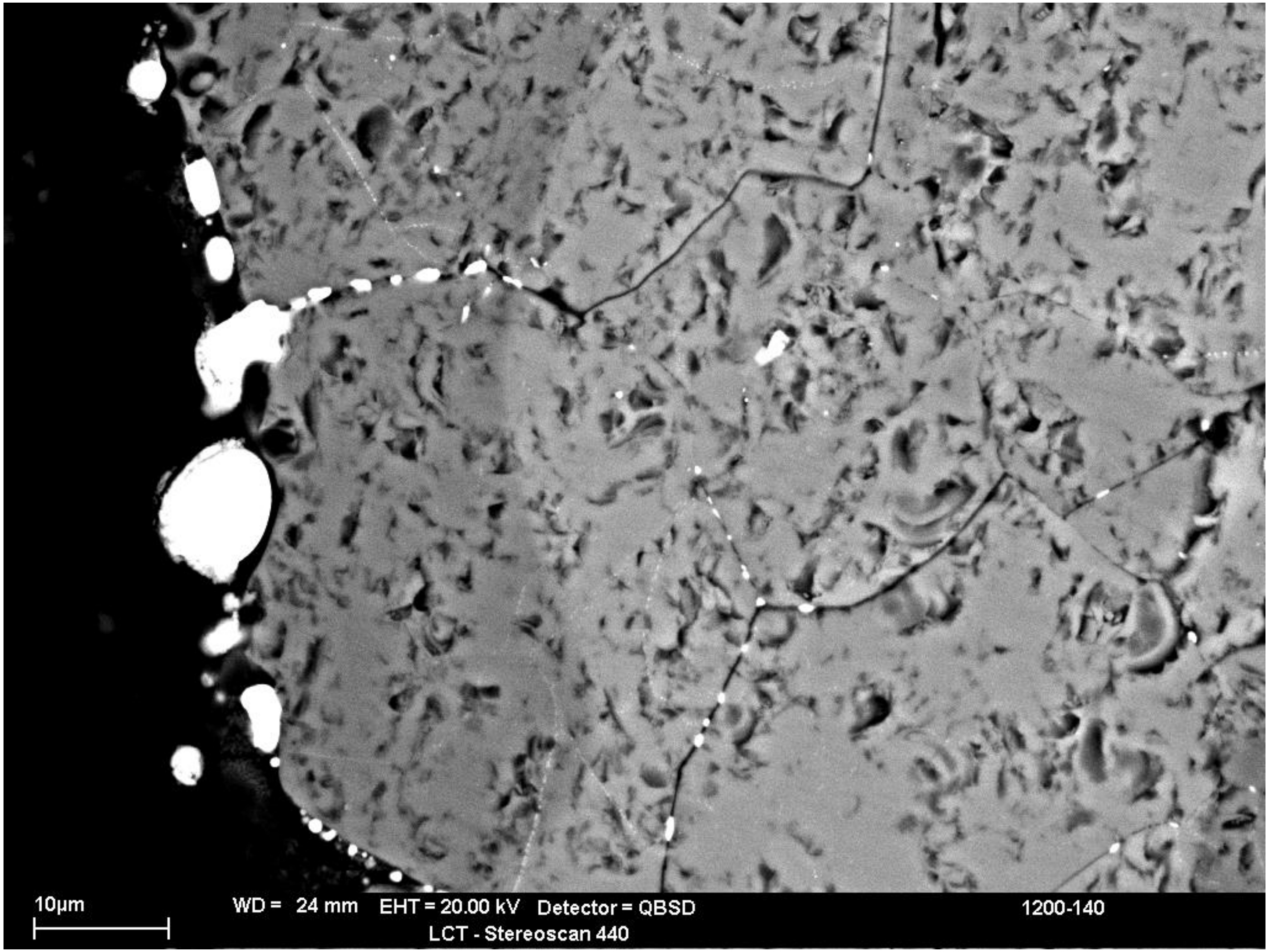


- Controle por:
  - -Transporte de massa na camada gasosa
  - -Transporte de massa na camada de produto
  - -Reação química na interface

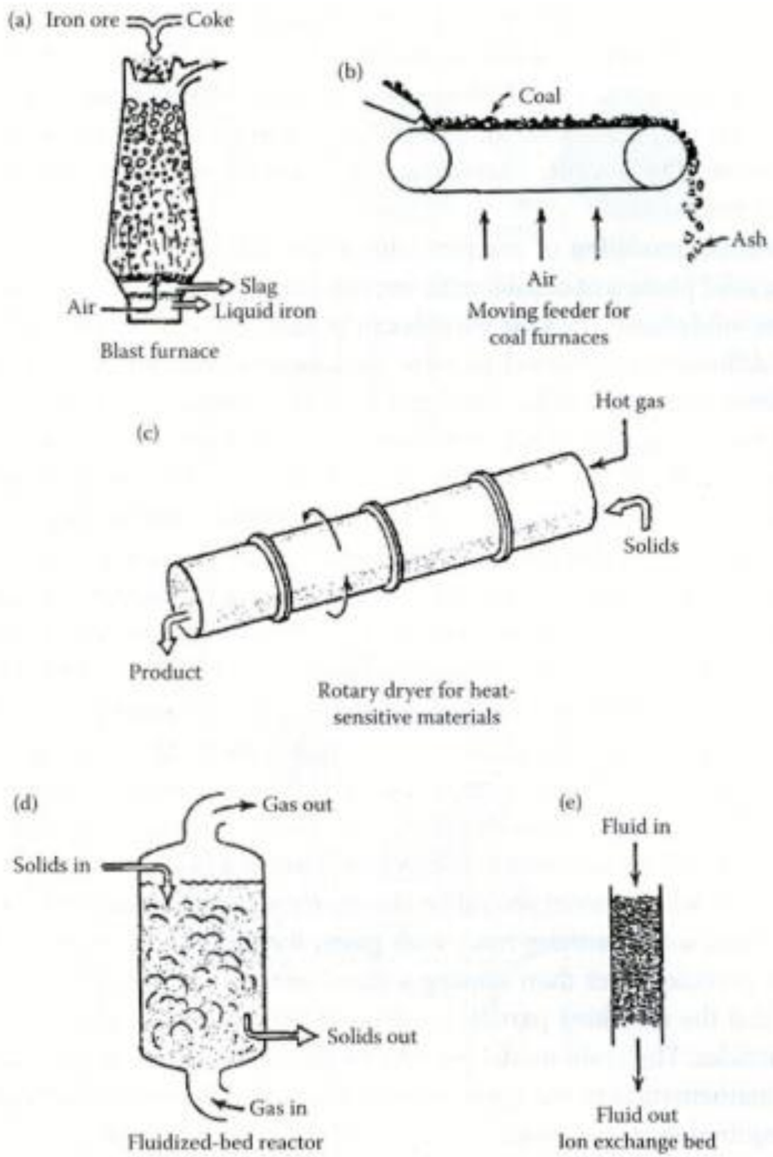
REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



EXEMPLOS

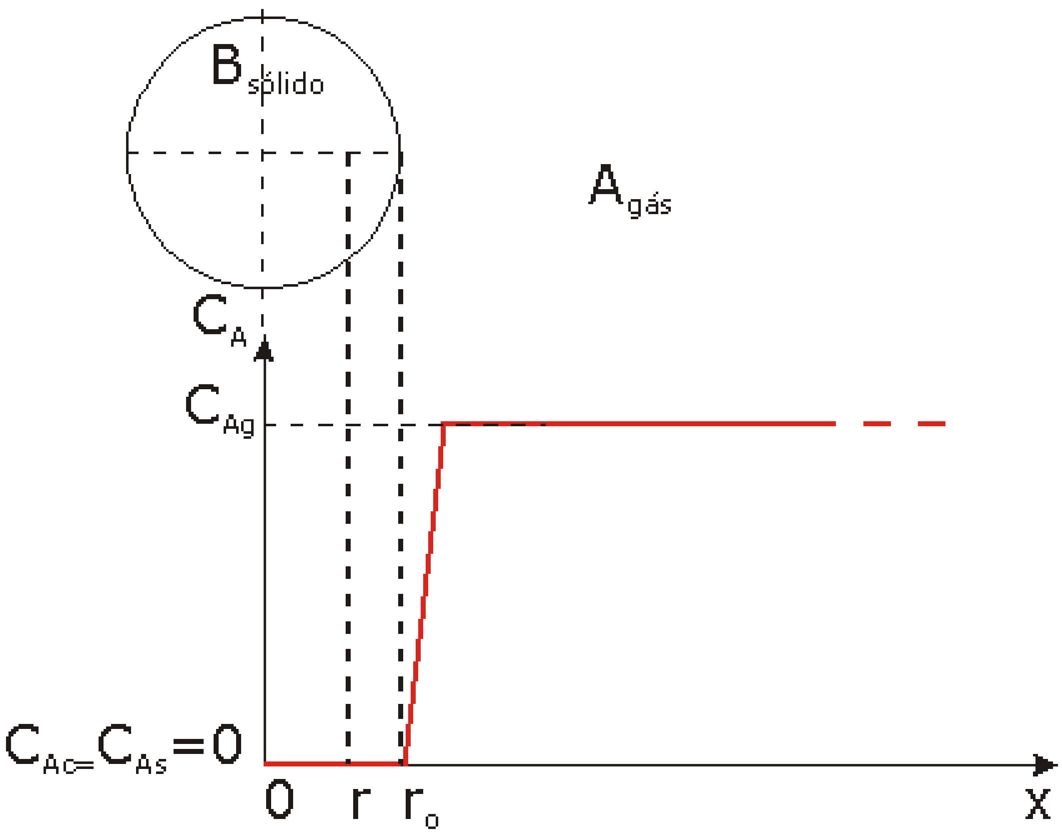
- $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- $CaC_2(s) + N_2(g) = CaCN_2(s) + C$
- $2\ ZnS(s) + 3O_2(g) = 2\ ZnO(s) + 2SO_2(g)$
- Reações de lixiviação

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

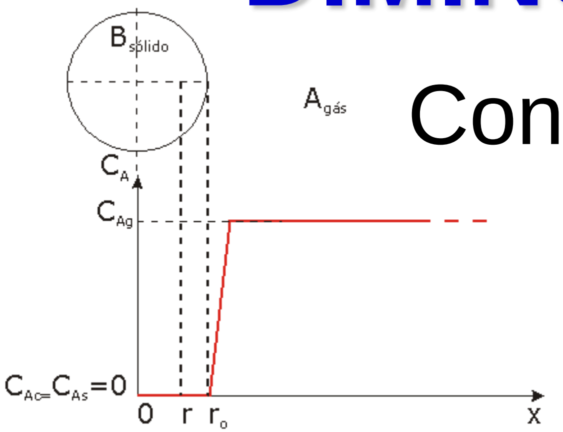
- **Tamanho variável:**
  - Transporte de massa no gás
  - Reação química
- **Tamanho constante**
  - Transporte de massa no gás
  - Transporte de massa na camada de produto
  - Reação química

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

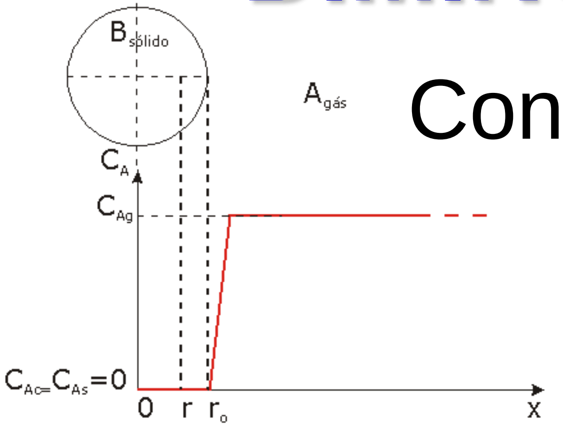
$$J_A = k^{TM}.(C_{As} - C_{Ag})$$

$A_{gás}$ + $bB_{sólido}$ = cC + dD+...

$$J_A = \frac{1}{S_{ext}}.\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{S_{ext}}.\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\frac{dm}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_B.\frac{dV}{M_B}}{dt}$$

$$J_A = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\frac{\rho_B.4.\pi.r^2 dr}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_{M_B}.4.\pi.r^2 dr}{dt}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

$$k^{TM}.(C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_{M_B}.4.\pi.r^2.dr}{dt}$$

$$Sh = \frac{k^{TM}.r}{D_{A_g}} \Rightarrow k^{TM} = \frac{2.D_{A_g}}{r}$$

$$Sh = 2{,}0 + 0{,}6.\mathrm{Re}^{1/2}.Sc^{1/3}$$

Correlação de Frössling (convecção/difusão)

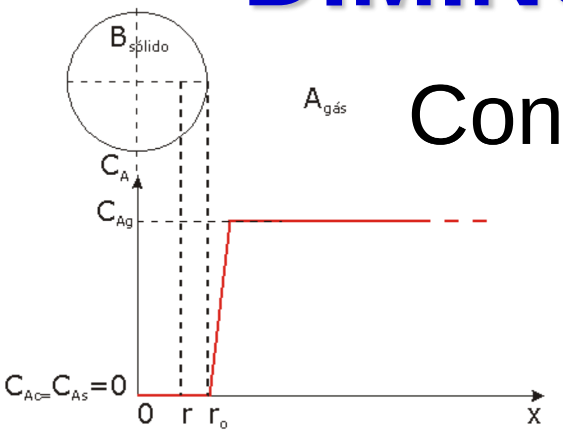
Para fluidos estagnados Re=0 e dessa forma Sh=2

$$Sc = \frac{\eta}{\rho.D}$$

$$\mathrm{Re} = \frac{v.\emptyset.\rho}{\eta}$$

Difusão viscosa/Difusão de massa

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

$$\frac{2.D_{A_g}}{r}.(C_{As}-C_{Ag})=\frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_{M_B}.4.\pi.r^2.dr}{dt}\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\int_{r_o}^{r} r.dr=-\frac{2.D_{A_g}.b.C_{Ag}}{\rho_{M_B}}.\int_{0}^{t} dt\Rightarrow$$

$$\frac{r^2}{2}-\frac{r_o^2}{2}=-\frac{2.D_{A_g}.b.C_{Ag}}{\rho_{M_B}}.t$$

ou

$$\boxed{1-(1-\alpha)^{2/3}=\frac{4.D_{A_g}.b.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}.t}$$

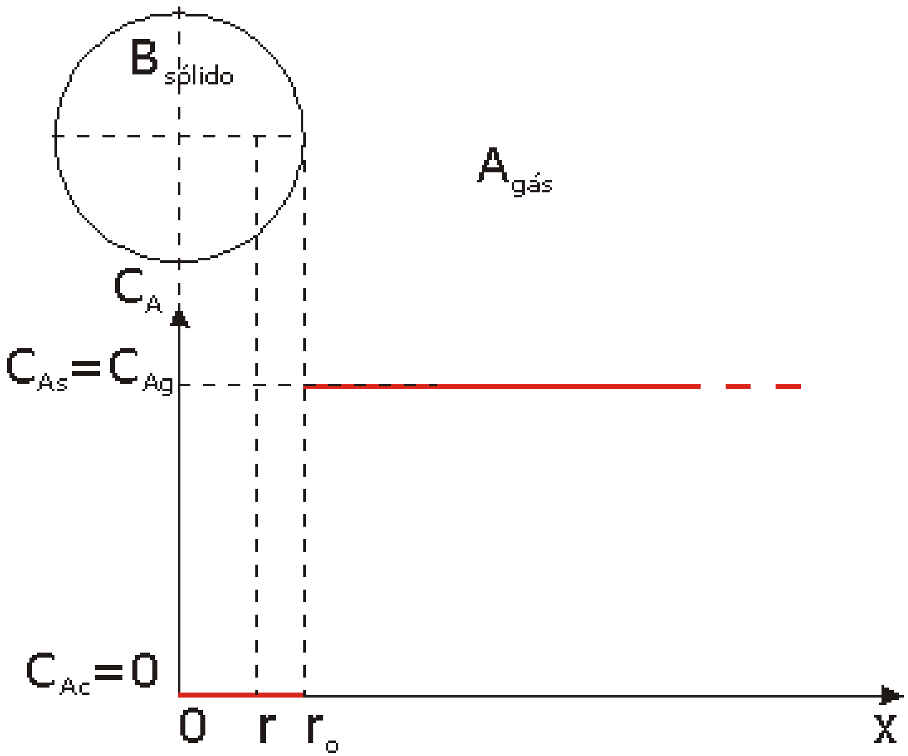
$$k_{cin}=\frac{4.D_{A_g}.b.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o^2}$$

O tempo total de reação (τ) será (α = 1):

$$\boxed{\tau=\frac{\rho_{M_B}.r_o^2}{4.D_{A_g}.b.C_{Ag}}=\frac{1}{k_{cin}}}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por RQ na interface



$$1-(1-\alpha)^{1/3}=\mathrm{k}_{\mathrm{cin}}^{\mathrm{RQ}}.\mathrm{t}$$

$$k_{cin}^{RQ}=\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$$

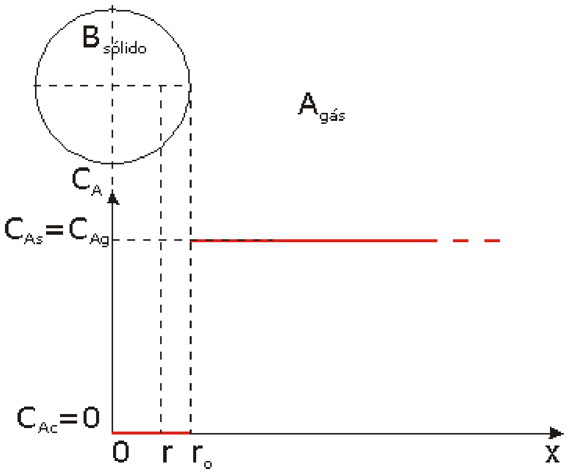
$$\tau=\frac{\rho_{M_B}.r_o}{b.k^{RQ}.C_{Ag}}=\frac{1}{k_{cin}}$$

A equação geral de fluxo para $A_{gás}$ será:

$$J_A = k^{RQ}.(C_{Ac} - C_{As})$$

$$J_A = \frac{1}{S_{ext}}.\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{S_{ext}}.\frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\frac{dm}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_B.\frac{dV}{M_B}}{dt}$$

$$J_A = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\frac{\rho_B.4.\pi.r^2 dr}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_{M_B}.4.\pi.r^2 dr}{dt}$$



mas C_{Ac}=0 e C_{As} = C_{Ag} e assim:

$$-k^{RQ}.C_{Ag} = \frac{1}{b}.\frac{1}{4.\pi.r^2}.\frac{\rho_{M_B}.4.\pi.r^2.dr}{dt}$$

$$\int_{r_o}^{r} dr = -\frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}}.\int_{0}^{t} dt$$

Portanto: $$r_o - r = \frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}}.t \Rightarrow 1-(1-\alpha)^{1/3} = \mathrm{k_{cin}^{RQ}.t}$$

onde:

$$k_{cin}^{RQ} = \frac{b.k^{RQ}.C_{Ag}}{\rho_{M_B}.r_o}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Calcule o tempo necessário para queimar completamente partículas de grafite de 10 mm de raio em um gás contendo 8% de O_2 a 900°C sob controle por reação química (k=30 cm/s). Faça as hipóteses necessárias. Dados: $\rho_{grafite}$=2,2 g/cm^3

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Claramente, o modelo cinético que é compatível com o sistema, é o modelo da esfera diminuindo de tamanho já que o produto da reação é gasoso. Consequentemente, a equação cinética é:

- $g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3} = k_{cin}.t$ onde
- $k_{cin} = b.k_{RQ.}C_{Ag}/\rho_{Mi}.r_o$
- para $\alpha = 1 \rightarrow t_t = \rho_{Mi}.r_o/\ b.k_{RQ}.C_{Ag}$
- $\rho_{Mc} = 2,2/12 = 0,1833\ mol/cm^3$
- $r_o = 1\ cm$
- $k_{RQ} = 30\ cm/s$
- $b = 2$ (supondo a formação de CO)

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

- Supondo que o gás é ideal e utilizando uma base de cálculo de 100 moles de gás (o resultado final é independente da BC), tem-se uma C_{O2g} de:
  - 100 moles de gás $\rightarrow$ 8 moles de O_2
  - 100 moles de gás $\rightarrow$ ocupam $22{,}4 \times 10^5$ cm^3
- Portanto: $C_{O2g} = 8/(22{,}4 \times 10^5) = 3{,}57 \times 10^{-6}$ mol/cm^3
  - $k_{cin} = 2 \times 30 \times 3{,}57 \times 10^{-6}/0{,}1833 \times 1 = 1{,}17 \times 10^{-3}$ seg^{-1}
- Portanto: $t_t = 1/(1{,}17 \times 10^{-3})$ **= 855,74 s ou 14 min**
- Uma outra forma de resolver o exercício é considerar a formação de CO_2 ao invés de CO. Neste caso a única diferença é que b=1. O tempo total de reação seria então de **1711,48 s ou 28,5 min.**

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Considerando agora a lei de Charles:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{2.240.000cm^3}{273K} = \frac{V_2}{1173K} \Rightarrow V_2 = 9{,}62x10^6 cm^3$$

$$C_{O2g} = \frac{8}{9{,}62x10^6} = 8{,}32x10^{-7} mol/cm^3$$

O tempo para a queima total das partículas será:

$$\tau = \frac{0{,}1833\text{x}1}{2\text{x}30\text{x}8{,}32\text{x}10^{-7}} = 3672\text{s ou } 61{,}2\text{min ou } 1{,}02\text{h}$$