

# Aula 10: Reações e Reatores

Professor: Emílio Graciliano Ferreira Mercuri, D.Sc.  
Departamento de Engenharia Ambiental - DEA,  
Universidade Federal do Paraná - UFPR  
emiliomercuri@gmail.com

No final deste documento há uma lista de bibliografias para o estudo de reatores e uma lista de livros para o estudo de equações diferenciais ordinárias. Encorajo os(as) discentes a consultar estes documentos, são materiais complementares recomendados para a disciplina EAMB7014.

## 1 Balanços materiais

Considere qualquer região do espaço que tenha um volume finito e limites prescritos que separem inequivocamente a região do resto do universo. Essa região é chamada *volume de controle*, e as leis de conservação de massa e energia podem ser aplicadas a ela. Ignoramos os processos nucleares pois para eles existem leis de conservação separadas para massa e energia. A conservação da massa garante que:

$$\frac{dm}{dt} = (Q_{\text{massa}})_{\text{in}} - (Q_{\text{massa}})_{\text{out}} \quad (1)$$

sendo que  $Q_{\text{massa}}$  é a taxa de fluxo de massa e  $m$  é o inventário de massa no sistema. O sub-índice “in” indica uma propriedade afluyente (ou de entrada) ao sistema e o sub-índice “out” indica uma propriedade efluente (ou de saída) do sistema.

Veja a Figura 1. A Equação 1 é um balanço geral de massa que se aplica à massa total dentro do volume de controle, medida em quilogramas ou libras.

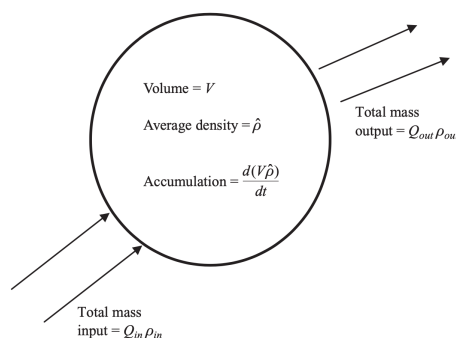


Figura 1: Controle o volume para o balanço de massa total

Muitas vezes, escrevemos a equação 1 usando taxas volumétricas, em vez de taxas de fluxo de massa e inventários de massa:

$$\frac{d(\hat{\rho}V)}{dt} = Q_{\text{in}}\rho_{\text{in}} - Q_{\text{out}}\rho_{\text{out}} \quad (2)$$

sendo que  $Q$  é a vazão volumétrica (volume / tempo) e  $\rho$  é a densidade de massa (massa / volume). Observe que  $\hat{\rho}$  é a densidade mássica média no volume de controle, de modo que  $\hat{\rho}V = m$ . Para fluxos afluentes usaremos o sub-índice “in” e para fluxos efluentes usaremos o sub-índice “out”.

No projeto de reatores, estamos interessados em reações químicas que transformam um tipo de massa em outro. Um balanço de material pode ser escrito para cada componente; no entanto, como são possíveis reações químicas, a taxa de formação do componente dentro do volume de controle deve agora ser considerada. O equilíbrio dos componentes de uma substância A é

$$\frac{d(\hat{a}V)}{dt} = Q_{\text{in}}a_{\text{in}} - Q_{\text{out}}a_{\text{out}} + \hat{\mathcal{R}}_A V \quad (3)$$

onde  $a$  é a concentração ou densidade molar do componente A em moles por volume e  $\hat{\mathcal{R}}_A$  é a taxa líquida de formação do componente A em moles por volume e por tempo. Podem existir várias reações químicas ocorrendo simultaneamente, algumas das quais geram A enquanto outras consomem a componente A. O termo  $\hat{\mathcal{R}}_A$  é a taxa líquida de reações e será positivo se houver produção do componente A e negativo se houver consumo. A menos que o sistema seja muito bem misturado, as concentrações e taxas de reação variarão de ponto a ponto dentro do volume de controle. O balanço do componente se aplica a todo o volume de controle, de forma que  $\hat{a}$  e  $\hat{\mathcal{R}}_A$  indicam médias espaciais.

Uma versão da Equação 3 pode ser escrita para cada componente, A, B, C, ... de uma mistura em um reator. Se essas equações são escritas em termos de massa e depois são somados todos os componentes, a soma deve ser igual à Equação 1, pois a taxa líquida de formação de massa deve ser zero.

Para projetar um reator químico, as concentrações médias,  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$ ,  $\hat{c}$ , ... ou pelo menos a distribuição espacial das concentrações, deve ser encontrada. Isso é simples para alguns casos especiais de reações elementares e reatores ideais, mas pode ficar um problema complexo para alguns casos reais.

## 2 Reações Elementares

Considere a reação de duas espécies químicas de acordo com a equação estequiométrica:



Diz-se que esta reação é *homogênea* se ocorrer em uma única fase. Por enquanto, estamos preocupados apenas com as reações que ocorrem na fase gasosa ou em uma única fase líquida. Diz-se que essas reações são *elementares* se resultarem de uma única interação (isto é, uma colisão) entre as moléculas que aparecem no lado esquerdo da Equação 4. A taxa na qual as colisões ocorrem entre as moléculas A e B deve ser proporcional às suas concentrações,  $a$  e  $b$ . Nem todas as colisões causam uma reação, mas em condições ambientais constantes (por exemplo, temperatura), alguma fração dos reagentes deve sofrer reação. Assim, esperamos

$$\mathcal{R} = k[A][B] = kab \quad (5)$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade conhecida como constante da taxa de reação.

Observe que a constante de taxa  $k$  é positiva, de modo que  $\mathcal{R}$  é positivo.  $\mathcal{R}$  é a *taxa da reação*, não a taxa na qual um componente em particular reage. Os componentes A e B são consumidos pela reação da Equação 4 e, portanto, para eles a taxa é negativa:

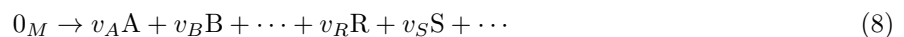
$$\mathcal{R}_A = \mathcal{R}_B = -kab \quad (6)$$

por outro lado,  $P$  é formado, portanto, sua taxa é positiva:

$$\mathcal{R}_P = +kab \quad (7)$$

A convenção de sinais que adotamos é que a taxa de uma reação é sempre positiva. A *taxa de formação de um componente* é positiva quando o componente é formado pela reação e negativa quando o componente é consumido.

Uma expressão geral para qualquer reação única é:



Como exemplo, a reação  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  pode ser escrita como:



Esta forma é obtido através da organização de todas as espécies participantes, sejam produtos ou reagentes, no lado direito da equação estequiométrica. O termo restante à esquerda é a molécula zero, que é indicada por  $0_M$  para evitar confusão com oxigênio atômico. Os termos  $v_A, v_B, \dots$  são os coeficientes estequiométricos da reação. Eles são positivos para produtos e negativos para reagentes. A relação geral entre a taxa da reação e a taxa de formação do componente A é dada por:

$$\mathcal{R}_A = v_A \mathcal{R} \quad (10)$$

Os coeficientes estequiométricos podem ser frações. Entretanto, para reações elementares, elas são números inteiros. Se a reação da Equação 8 for reversível e elementar, sua taxa será:

$$\mathcal{R} = k_f [A]^{-v_A} [B]^{-v_B} \dots - k_r [R]^{v_R} [S]^{v_S} \quad (11)$$

e teria uma constante de equilíbrio

$$K = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[A]^{v_A} [B]^{v_B} \dots [R]^{v_E} [S]^{v_S}}{[A]^{-v_A} [B]^{-v_B} \dots} \quad (12)$$

sendo que A, B, . . . são reagentes; R, S, . . . são produtos;  $k_f$  é a taxa constante para a reação direta; e  $k_r$  é a taxa constante para a reação reversa.

A forma funcional da taxa de reação na Equação 11 é ditada pela estequiometria da reação, Equação 8. Somente as constantes  $k_f$  e  $k_r$  podem ser ajustadas para representar a reação específica. Esta é a marca registrada de uma reação elementar; sua taxa é consistente com a estequiometria da reação. No entanto, as reações podem ter a forma da Equação 11 sem serem elementares.

Como uma notação abreviada para indicar que uma reação é elementar, incluiremos as constantes de taxa na equação estequiométrica. Assim, a reação



é elementar, reversível e tem a seguinte expressão de taxa:

$$\mathcal{R} = k_f ab - k_r c^2 \quad (14)$$

Lidamos com muitas reações que não são elementares. A maioria das reações industrialmente importantes passa por um complexo mecanismo cinético antes que os produtos finais sejam alcançados. O mecanismo pode dar uma expressão de taxa muito diferente da Equação 11, mesmo que envolva apenas intermediários de vida curta que nunca aparecem nas análises químicas convencionais. As reações elementares são geralmente limitadas aos seguintes tipos.

## 2.1 Reações unimoleculares de primeira ordem



Como  $\mathcal{R}$  possui unidades de moles por volume por tempo e  $a$  possui unidades de moles por volume, a constante de taxa para uma reação de primeira ordem possui unidades do inverso do tempo: por exemplo,  $s^{-1}$ . O melhor exemplo de uma reação verdadeiramente de primeira ordem é o decaimento radioativo do urânio, gerando os elementos tório e hélio:



essa reação ocorre espontaneamente. Entre reações estritamente químicas, decomposições térmicas como:



seguem cinética de primeira ordem em condições normais de temperatura e pressão. A decomposição completa do éter dimetílico em metano, monóxido de carbono e hidrogênio não ocorre em uma única etapa. Estágios intermediários de vida curta existem, no entanto, como a reação é irreversível, elas não afetam a taxa da reação direta, que é de primeira ordem e tem a forma da Equação 17. A decomposição requer energia, e as colisões entre o reagente e outras moléculas são o mecanismo usual para adquirir essa energia.

## 2.2 Reações de segunda ordem, um reagente



sendo que  $k$  tem unidades de  $m^3 mol^{-1} s^{-1}$ . Note que  $\mathcal{R}_A = -2ka^2$  de acordo com a convenção da Equação 10.

Uma reação em fase gasosa que se acredita ser elementar e de segunda ordem é a da decomposição do iodeto de hidrogênio:



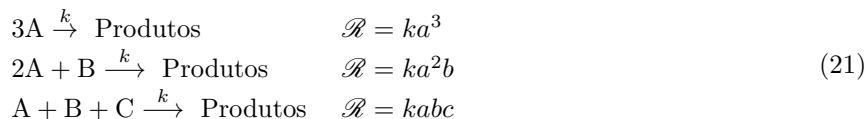
Aqui, as colisões entre duas moléculas HI fornecem energia e também fornecem os reagentes necessários para satisfazer a estequiometria observada.

## 2.3 Reações de segunda ordem, dois reagentes



## 2.4 Reações de Terceira Ordem

As reações elementares de terceira ordem são extremamente raras, porque exigem uma colisão tripla estatisticamente improvável. Em princípio, existem três tipos de reações de terceira ordem:



Uma reação de fase gasosa homogênea que segue um esquema cinético de terceira ordem é a do óxido nítrico (NO) formando dióxido de nitrogênio:



embora se acredite que o mecanismo envolva duas etapas e, portanto, não seja elementar.

## 3 Ordem e Mecanismo de Reação

Como sugerido por esses exemplos, a ordem de uma reação é a soma dos expoentes  $m$ ,  $n$ , ... em

$$\mathcal{R} = ka^m b^n \dots \quad \text{Ordem da Reação} = m + n + \dots \quad (23)$$

Essa definição para ordem de reação é válida apenas para reações irreversíveis que tenham expressões de taxa na forma da Equação 23. Os componentes A, B, ... são consumidos pela reação e têm coeficientes estequiométricos negativos, de modo que  $m = -\nu_A$ ,  $n = -\nu_B$ , ... são positivos. Para reações elementares,  $m$  e  $n$  devem ser números inteiros iguais ou menores que 2 e devem somar 2 ou menos.

A equação 23 é freqüentemente usada para correlacionar dados de reações complexas. Reações complexas podem dar origem a expressões de taxa que têm a forma da Equação 23, mas com expoentes fracionários ou mesmo negativos. Reações complexas com ordens observadas de  $1/2$  ou  $3/2$  podem ser explicadas teoricamente com base em mecanismos que serão discutidos mais adiante.

As *reações complexas* podem ser divididas em várias etapas paralelas, possivelmente envolvendo compostos intermediários de vida curta, como os radicais livres. Essas reações individuais constituem coletivamente o *mecanismo* da reação complexa. As reações individuais são geralmente de segunda ordem e o número de reações necessárias para explicar uma reação complexa observada pode ser surpreendentemente grande. Por exemplo, um bom modelo para



envolve 20 ou mais reações elementares, mesmo assumindo que os produtos indicados sejam os únicos formados em quantidades significativas.

### 3.1 Exercício: Reator de Batelada com reação de 2ª ordem e dois reagentes.

A reação no reator de batelada é:



**Enunciado:** Obter a solução geral para a variação no tempo da concentração do componente A.

**Solução:**

A taxa da reação global é:

$$\mathcal{R} = kab \quad (26)$$

A taxa da reação para o reagente A é:

$$\mathcal{R}_A = v_A \mathcal{R} = -\mathcal{R} = -kab \quad (27)$$

O reator ideal em batelada, de volume constante, satisfaz o seguinte equilíbrio de componentes (balanço de massa):

$$\frac{da}{dt} = \mathcal{R}_A \quad (28)$$

$$\frac{da}{dt} + kab = 0 \quad (29)$$

Uma equação semelhante pode ser escrita para o componente B:

$$\frac{db}{dt} + kab = 0 \quad (30)$$

O par de equações pode ser resolvido simultaneamente. Uma maneira simples de proceder é observar que:

$$\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt} \quad (31)$$

que é resolvido por integração e obtém-se:

$$a = b + C \quad (32)$$

onde  $C$  é uma constante de integração que pode ser determinada a partir das condições iniciais de  $a$  e  $b$ . O resultado é

$$a - a_0 = b - b_0 \quad (33)$$

que afirma que A e B são consumidos em quantidades molares iguais, conforme exigido pela estequiometria da reação. A aplicação desse resultado na EDO do componente A fornece

$$\frac{da}{dt} + ka(a - a_0 + b_0) = 0 \quad (34)$$

que é uma equação separável. A integração e aplicação da condição inicial fornece:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{b_0 - a_0}{b_0 \exp[(b_0 - a_0)kt] - a_0} \quad \blacksquare \quad (35)$$

Este é o resultado geral para uma reação em batelada de segunda ordem. A forma matemática da equação apresenta um problema quando a estequiometria inicial é perfeita,  $a_0 = b_0$ . Tais problemas são comuns com soluções analíticas para EDOs. Fórmulas especiais são necessárias para casos especiais.

Uma maneira de tratar um caso especial é realizar uma dedução alternativa. Para o problema atual, a estequiometria inicial perfeita significa  $b = a$  durante toda a reação. Substituir isso no ODE para o componente A, obtém-se:

$$\frac{da}{dt} + ka^2 = 0 \quad (36)$$

cujos resultados são iguais aos do caso de um reagente sofrendo uma reação de segunda ordem (já estudado na aula de reações).

Uma maneira alternativa de encontrar uma fórmula especial para o caso especial é aplicar a regra de L'Hospital ao caso geral. Quando  $b_0 \rightarrow a_0$ , a Equação 35 tem uma forma indeterminada do tipo 0/0. Diferenciar o numerador e o denominador em relação a  $b_0$  e, em seguida, tirar o limite fornece:

$$\frac{a}{a_0} = \lim_{b_0 \rightarrow a_0} \left[ \frac{1}{\exp[(b_0 - a_0)kt] + b_0 kt \exp[(b_0 - a_0)kt]} \right] = \frac{1}{1 + a_0 kt} \quad \blacksquare \quad (37)$$

Esse resultado nós já obtivemos na aula de reações de segunda ordem.



## Bibliografia sobre Reatores

- Nauman, E. Bruce. Chemical reactor design, optimization, and scaleup. John Wiley & Sons, 2008.
- Chapra, Steven C. Surface water-quality modeling. Waveland press, 2008.
- Introdução à Engenharia Ambiental, Tradução da 2<sup>a</sup> Ed. norte-americana. P. Aarne Vesilind, Susan M. Morgan; revisão técnica de Carlos Alberto de Moya Figueira Netto e Lineu Belico dos Reis. São Paulo, Cengage Learning, 2011.
- Princípios de Engenharia Ambiental. Mackenzie L. Davis, Susan J. Masten. 3a ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- Engenharia Ambiental: Fundamentos, Sustentabilidade e Projeto. Mihelcic, James R., Julie Beth Zimmerman, and Ramira Maria Siqueira da Silva Pires. Grupo Gen-LTC, 2000.
- Mihelcic, James R. Fundamentals of environmental engineering. 1999.
- Scott A. Socolofsky & Gerhard H. Jirka. OCEN 475/677 : Special Topics in Mixing and Transport in the Environment (Environmental Fluid Mechanics)

## Bibliografia sobre Equações Diferenciais Ordinárias

- Rice, Richard G., and Duong D. Do. Applied mathematics and modeling for chemical engineers. John Wiley & Sons, 2012.
- Greenberg, Michael D. Advanced engineering mathematics. Prentice-Hall, 1988.
- Butkov, Eugene. Física matemática. Livros Técnicos e Científicos, 1988.