



# Aula 11: Reações simultâneas em Reatores de Batelada

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

Nas aulas passadas foram trabalhadas reações simples e elementares em reatores ideais. Nesta aula será ampliada a cinética para incluir reações múltiplas e não-elementares. A atenção é restrita aos reatores de batelada, mas o método para formular a cinética de reações complexas também pode ser usado para os reatores de fluxo pistonado e para os reatores não isotérmicos.

## 1 Reações Simultâneas em Reatores de Batelada

No estudo de reatores de batelada das últimas aulas nós usamos como hipótese simplificadora que a densidade de massa total era constante, de modo que o volume de trabalho do reator era constante, nessa aula vamos flexibilizar essa suposição.

A característica mais importante de um reator ideal de batelada é a hipótese dele ser perfeitamente misturado. Com base nessa essa premissa, os balanços dos componentes são equações diferenciais ordinárias.

### 1.1 Reações múltiplas e não elementares

Múltiplas reações envolvem duas ou mais equações estequiométricas, cada uma com sua própria expressão de taxa. Elas são frequentemente classificados como:

1. *Consecutivas*, exemplo:



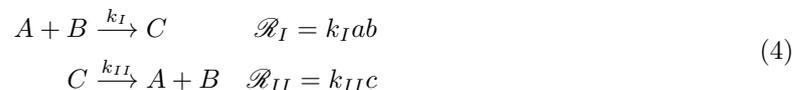
2. *Competitivas*, exemplo:



3. *Completamente independentes*, exemplo:



4. *Reversíveis*, exemplo:



Observe que os índices romanos se referem a reações numeradas e não têm nada a ver com o elemento Iodo. Todos esses exemplos envolveram reações *elementares*. Múltiplas reações, mas não complementares, são chamadas de *complexas*. *Reações complexas*, mesmo quando parecem ter uma única etapa, consistem em uma série de etapas elementares. Esses passos, alguns dos quais podem ser bem rápidos, constituem o *mecanismo* da reação complexa observada. Como exemplo, considere as reações



entretanto, sabe-se que  $k_{II} \gg k_I$ . Então, a reação observada será:

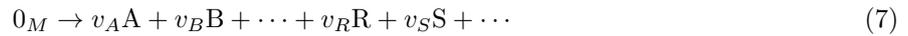


Essa reação é complexa, embora tenha uma equação estequiométrica e expressão de taxa que poderia corresponder a uma reação elementar.

*Reações elementares são simples por natureza, enquanto que reações não elementares são complexas por natureza.*



Lembre-se da convenção apresentada na última aula: quando uma constante de taxa é escrita acima da seta da reação, presume-se que a reação seja elementar com uma taxa que seja consistente com a estequiometria de acordo com as Equações 7 e 8.



$$\mathcal{R} = k_f [A]^{-v_A} [B]^{-v_B} \dots - k_r [R]^{v_R} [S]^{v_S} \quad (8)$$

## 1.2 Taxas de reação de componentes para reações múltiplas

O balanço de massa de um componente químico para um reator em batelada ainda deve ser preservado quando há várias reações. No entanto, a taxa líquida de formação da componente A pode ser devida a várias reações diferentes. Portanto,

$$\mathcal{R}_A = v_{A,I} \mathcal{R}_I + v_{A,II} \mathcal{R}_{II} + v_{A,III} \mathcal{R}_{III} + \dots \quad (9)$$

Aqui, visualizamos a componente A sendo formado pelas reações I, II, III, ... , cada reação com um coeficiente estequiométrico específico. Equivalente à Equação 9 pode-se escrever:

$$\mathcal{R}_A = \sum_{\text{Reações}} v_{A,I} \mathcal{R}_I = \sum_I v_{A,I} \mathcal{R}_I \quad (10)$$

Obviamente,  $v_{A,I} = 0$  se o componente A não participar da reação I.

**Exemplo 1:** Determine a taxa de reação geral de cada componente no seguinte conjunto de reações:



**Solução:** Começamos com os coeficientes estequiométricos de cada componente para cada reação:

$$\begin{aligned} v_{A,I} &= -1 & v_{A,II} &= 0 & v_{A,III} &= -2 \\ v_{B,I} &= -1 & v_{B,II} &= 0 & v_{B,III} &= 0 \\ v_{C,I} &= +1 & v_{C,II} &= -1 & v_{C,III} &= 0 \\ v_{D,I} &= 0 & v_{D,II} &= 0 & v_{D,III} &= +1 \\ v_{E,I} &= 0 & v_{E,II} &= +2 & v_{E,III} &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

As 3 reações são elementares (repare as constantes da taxa sobre as setas), portanto as taxas são:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_I &= k_I ab \\ \mathcal{R}_{II} &= k_{II} c \\ \mathcal{R}_{III} &= (k_{III}/2) a^2 \end{aligned} \quad (13)$$

Agora, aplicando a Equação 9, obtém-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_A &= -k_I ab - k_{III} a^2 \\ \mathcal{R}_B &= -k_I ab \\ \mathcal{R}_C &= +k_I ab - k_{II} c \\ \mathcal{R}_D &= (k_{III}/2) a^2 \\ \mathcal{R}_E &= +2k_{II} c \end{aligned} \quad (14)$$

### 1.3 Múltiplas reações em reatores de batelada

Suponha que existam  $N$  componentes químicos envolvidos em um conjunto de  $M$  reações dentro do mesmo reator de batelada. Então, a Equação do balanço de massa para um reator de batelada pode ser escrita para cada componente usando as expressões de taxa das Equações 9 ou 10. Os balanços dos componentes para um reator em batelada são:

$$\begin{aligned}\frac{d(Va)}{dt} &= V\mathcal{R}_A = V(v_{A,I}\mathcal{R}_I + v_{A,II}\mathcal{R}_{II} + v_{A,III}\mathcal{R}_{III} + \dots + M \text{ termos}) \\ \frac{d(Vb)}{dt} &= V\mathcal{R}_B = V(v_{B,I}\mathcal{R}_I + v_{B,II}\mathcal{R}_{II} + v_{B,III}\mathcal{R}_{III} + \dots) \\ \frac{d(Vc)}{dt} &= V\mathcal{R}_C = V(v_{C,I}\mathcal{R}_I + v_{C,II}\mathcal{R}_{II} + v_{C,III}\mathcal{R}_{III} + \dots)\end{aligned}\quad (15)$$

Este é um conjunto de  $N$  equações diferenciais ordinárias, uma para cada componente. As taxas de reação das componentes terão  $M$  termos, um para cada reação, embora muitos dos termos possam ser zero. As equações 15 estão sujeitas a um conjunto de  $N$  condições iniciais da forma:

$$a = a_0 \quad \text{em} \quad t = 0 \quad (16)$$

**Exemplo 2:** Derive as equações de projeto de um reator de batelada para o conjunto de reações do Exemplo 1. Suponha um sistema de fase líquida com densidade constante.

**Solução:** As taxas de reação para cada componente  $\mathcal{R}_A, \mathcal{R}_B, \mathcal{R}_C, \dots$  já foram encontrados no Exemplo 1. Quando a densidade é constante, o volume é constante e os termos  $V$  nas Equações 15 são cancelados. Substituindo as taxas de reação do Exemplo 1, obtém-se:

$$\begin{aligned}\frac{da}{dt} &= -k_I ab - k_{III} a^2 \quad a = a_0 \quad \text{em} \quad t = 0 \\ \frac{db}{dt} &= -k_I ab \quad b = b_0 \quad \text{em} \quad t = 0 \\ \frac{dc}{dt} &= +k_I ab - k_{II} c \quad c = c_0 \quad \text{em} \quad t = 0 \\ \frac{dd}{dt} &= (k_{III}/2) a^2 \quad d = d_0 \quad \text{em} \quad t = 0 \\ \frac{de}{dt} &= +2k_{II} c \quad e = e_0 \quad \text{em} \quad t = 0\end{aligned}\quad (17)$$

Este é um conjunto de EDOs de primeira ordem. É difícil resolver o sistema de forma analítica, pois ele é acoplado, mas as soluções numéricas são fáceis.

### 1.4 Soluções numéricas para conjuntos de EDOs de primeira ordem

Equações de projeto para múltiplas reações em reatores de batelada algumas vezes podem ser resolvidas analiticamente. No entanto, para esquemas cinéticos realistas e industrialmente importantes, os balanços dos componentes logo se tornam intratáveis do ponto de vista da obtenção de soluções analíticas. Felizmente, conjuntos de EDOs de primeira ordem são facilmente resolvidos numericamente. Métodos sofisticados e computacionalmente eficientes foram desenvolvidos para resolver esses conjuntos de equações. Um método popular, chamado Runge-Kutta, é descrito no Apêndice do livro do Nauman (2008). O estudo desse material é recomendado como leitura complementar extraclasse desta aula.

O uso de métodos de Runge-Kutta ou mesmo técnicas mais sofisticadas devem ser usadas se o custo da computação se tornar significativo. No entanto, por se tratar de um exemplo didático iremos usar uma técnica mais simples, conhecida como método de Euler. O uso de uma técnica simples permite que o(a) discente se concentre na física e na química do problema, e não na matemática numérica.

Outra maneira possível de economizar tempo de engenharia é usar sistemas de programação matemática de alto nível, como o Mathematica, o Matlab, o Maple, o Maxima em vez das linguagens de programação mais fundamentais, como Fortran, Basic ou C. Faremos as soluções numéricas com **Google Colab**, usando a linguagem de programação Python.

**Faremos as soluções numéricas com Google Colab.**

### 1.4.1 Método de Euler

O método mais simples possível para resolver um sistema de EDOs de primeira ordem - sujeito a valores iniciais - é chamado de marcha adiante no tempo. Também é conhecido como método de Euler.

Supomos que todas as concentrações sejam conhecidas no tempo  $t = 0$ . Isso permite que as taxas de reação inicial sejam calculadas, uma para cada componente. Escolha um incremento de tempo,  $\Delta t$ , que seja tão pequeno que, dadas as taxas de reação calculadas, as concentrações mudem muito pouco durante o incremento de tempo. Calcule essas pequenas mudanças na concentração, assumindo que as taxas de reação sejam constantes. Use as novas concentrações para recalcular as taxas de reação. Avance mais um incremento de tempo e repita os cálculos. Continue até que o tempo de reação especificado seja atingido. Esta é a solução provisória. É uma tentativa porque você ainda não sabe se a solução numérica convergiu para a solução verdadeira com precisão suficiente. Teste a convergência reduzindo  $\Delta t$  e repetindo o cálculo. Você obtém os mesmos resultados comparando quatro casas decimais? Se sim, você provavelmente tem uma solução adequada. Caso contrário, reduza-o novamente. Os computadores são tão rápidos que esse método de força bruta para resolver e testar a convergência levará apenas alguns segundos para a maior parte dos problemas neste livro.

O método de Euler pode ser ilustrado pela solução simultânea de

$$\begin{aligned}\frac{da}{dt} &= \mathcal{R}_A(a, b) \\ \frac{db}{dt} &= \mathcal{R}_B(a, b)\end{aligned}\tag{18}$$

sujeitas a condições iniciais. As equações de marcha no tempo podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}a_{\text{new}} &= a_{\text{old}} + \mathcal{R}_A(a_{\text{old}}, b_{\text{old}}) \Delta t \\ b_{\text{new}} &= b_{\text{old}} + \mathcal{R}_B(a_{\text{old}}, b_{\text{old}}) \Delta t \\ t_{\text{new}} &= t_{\text{old}} + \Delta t\end{aligned}\tag{19}$$

O cálculo é iniciado definindo  $a_{\text{old}} = a_0$ ,  $b_{\text{old}} = b_0$ , e  $t_{\text{old}} = 0$ . As taxas são calculadas usando as concentrações antigas e as equações de marcha são usadas para calcular as novas concentrações. Velho é substituído por novo e a marcha dá outro passo.

A técnica de marcha à frente super estima sistematicamente  $\mathcal{R}_A$  quando o componente A é um reagente, uma vez que a taxa é avaliada nas concentrações antigas em que  $a$  e  $\mathcal{R}_A$  são mais elevados. Isso cria um erro sistemático semelhante ao erro de integração numérica mostrado na Figura 1. O erro pode ser reduzido drasticamente pelo uso de técnicas numéricas mais sofisticadas. Também pode ser reduzido ao diminuir o  $\Delta t$  e repetindo o cálculo.

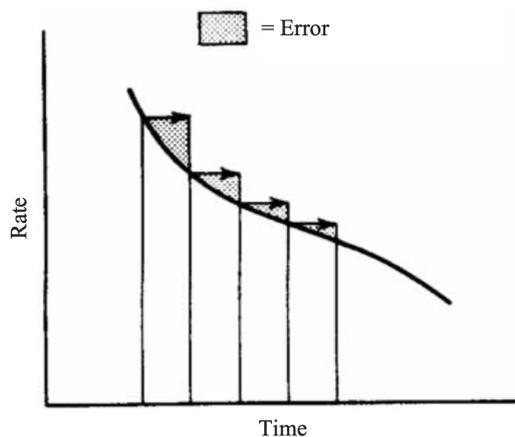


Figura 1: Erro sistemático da integração do Euler.

---

**Exemplo 3:** Resolva as equações de design do reator de batelada para as reações do Exemplo 2. Utilize as constantes para as taxas das reações:

$$k_I = 0.1 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}), \quad k_{II} = 1.2 \text{ h}^{-1}, \quad k_{III} = 0.06 \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}).$$

As condições iniciais são  $a_0 = b_0 = 20 \text{ mol}/\text{m}^3$ ,  $c_0 = d_0 = e_0 = 0$ . O tempo de reação é 1 h.

**Solução:** Google Colab!





## Sugestão de leitura da aula

NGUYEN, H.H. Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus. Tese de Doutorado. University of Southampton, Southampton, Inglaterra, 2014.

## 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 2ª 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.