

# Aula 12: Reações em reatores de batelada: quase estacionárias, autocatalíticas e com volume variável

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 discussão é restrita aos reatores de batelada e será expandida nas próximas aulas.

## 1 Hipótese do estado quase estacionário

Muitas reações envolvem produtos intermediários de vida curta que são tão reativos que nunca se acumulam em grandes quantidades e são difíceis de se detectar. Sua presença é importante no mecanismo de reação e pode ditar a forma funcional da equação da taxa. Considere a seguinte reação:



Este sistema contém apenas etapas de primeira ordem. É possível obter uma solução analítica, como veremos a seguir. As EDOs governantes são:

$$\frac{da}{dt} = -k_f a + k_r b \quad (2)$$

$$\frac{db}{dt} = +k_f a - k_r b - k_B b \quad (3)$$

Considerando um caso particular em que  $b_0 = 0$  a solução é:

$$a = \frac{k_f a_0}{S_1 - S_2} \left[ \left(1 - \frac{k_B}{S_1}\right) e^{-S_1 t} - \left(1 - \frac{k_B}{S_2}\right) e^{-S_2 t} \right] \quad (4)$$

$$b = \frac{k_f a_0}{S_1 - S_2} (e^{-S_2 t} - e^{-S_1 t}) \quad (5)$$

sendo que

$$S_1, S_2 = (1/2) \left[ k_f + k_r + k_B \pm \sqrt{(k_f + k_r + k_B)^2 - 4k_f k_B} \right] \quad (6)$$

**Exercício extra-classe:** Encontrar a solução analítica acima. Dica: por se tratar de um sistema acoplado talvez seja interessante desacoplar o sistema usando diagonalização e auto-valores e auto-vetores.

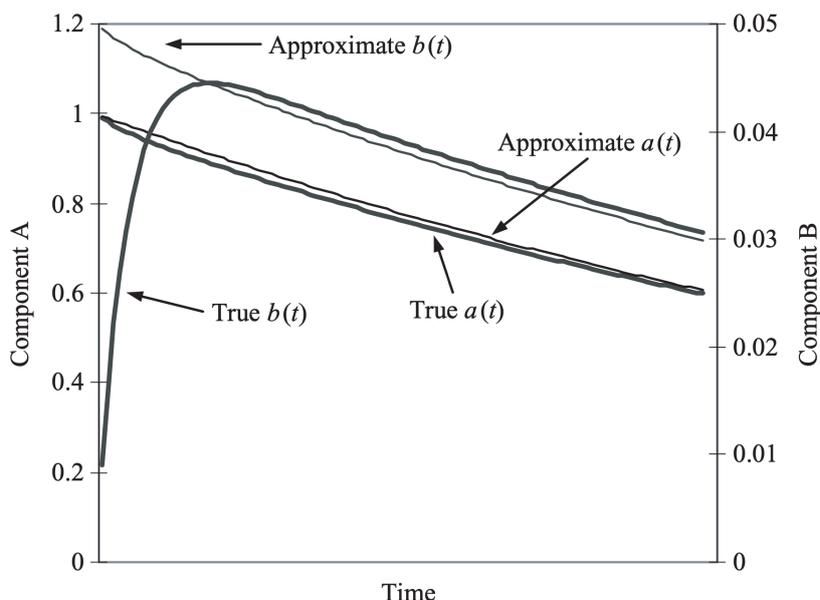
Suponha que B seja altamente reativo. Quando formado, ele rapidamente volta para A ou se transforma em C. Isso implica que  $k_r \gg k_f$  e  $k_B \gg k_f$ . A hipótese do estado quase estacionário pressupõe que B é consumido tão rápido quanto é formado, de modo que sua taxa de variação no tempo é zero. Mais especificamente, assumimos que a concentração de B aumenta rapidamente e alcança um equilíbrio dinâmico com A, que é consumido em uma taxa muito mais lenta. Para aplicar a hipótese quase estacionária ao componente B, definimos  $db/dt = 0$ . A EDO para B fica:

$$b = \frac{k_f a}{k_r + k_B} \quad (7)$$

Substituir isso no EDO para A (Equação 2):

$$a = a_0 \exp\left(\frac{-k_f k_B t}{k_f + k_B}\right) \quad (8)$$

Após um período inicial de inicialização, as Equações 7 e 8 tornam-se aproximações razoáveis das soluções verdadeiras. Veja a Figura 1 para o caso em que  $k_r = k_B = 10k_f$ . A aproximação se torna melhor quando há uma diferença maior entre  $k_f$  e as outras duas constantes de taxa.



**Figura 1:** Solução verdadeira versus aproximação usando a hipótese quase estacionária.

A hipótese quase estacionária é usada quando produtos intermediários de vida curta são formados como parte de uma reação geral relativamente lenta. A hipótese é de que as moléculas de vida curta atinjam um estado estacionário aproximado no qual são criadas quase na mesma proporção em que são consumidas. Sua concentração nesse estado quase estacionário é necessariamente pequena.

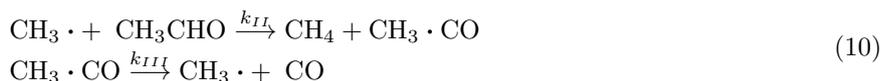
Um uso típico da hipótese quase estacionária é em reações em cadeia propagadas por radicais livres. Os radicais livres são moléculas ou átomos que possuem um elétron não emparelhado. Muitas reações orgânicas comuns, como **craqueamento térmico**<sup>1</sup> e **polimerização vinílica**<sup>2</sup>, ocorrem com radicais livres. O seguinte mecanismo foi postulado para a decomposição em fase gasosa de acetaldeído:

#### Iniciação



Essa iniciação espontânea ou térmica gera dois radicais livres, quebrando uma ligação covalente. O radical aldeído tem vida longa e não influencia marcadamente a química subsequente. O radical metano é altamente reativo; mas, em vez de desaparecer, a maioria das reações o regenera.

#### Propagação



Essas reações de propagação são circulares. Eles consomem um radical metano, mas também geram um. Como não há consumo líquido de radicais livres, uma única reação de iniciação pode causar um número indefinido de reações de propagação, cada uma das quais consome uma molécula de acetaldeído. Ignorando qualquer acúmulo de radicais metano, a estequiometria geral é dada pela soma líquida das etapas de propagação:



Os radicais metano não se acumulam devido a reações de terminação. A concentração de radicais se ajusta para que as taxas de iniciação e terminação sejam iguais. A principal reação de terminação postulada para a decomposição do acetaldeído é a terminação por combinação.

#### Terminação



<sup>1</sup>Na petroquímica, craqueamento é como se denominam vários processos químicos na indústria pelos quais moléculas orgânicas complexas como querogênios ou hidrocarbonetos são quebradas em moléculas mais simples (por exemplo, hidrocarbonetos leves) por quebra de ligações carbono-carbono nos precursores pela ação de calor e/ou catalisador. O processo de craqueamento térmico segue um mecanismo homolítico, ou seja, quebra ligações simetricamente e então pares de radicais livres são formados.

<sup>2</sup>Reação química que provoca a combinação de um grande número de moléculas do(s) monômero(s) para formar uma macromolécula. Polímeros vinílicos são aqueles em que o monômero está relacionado com o grupo vinila ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), p. ex.: polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila e poliestireno.

A suposição de um estado quase estacionário é aplicada aos radicais  $\text{CH}_3\cdot$  e  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ . Portanto, definindo suas derivadas de tempo como zero:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} &= k_I [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_{II} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\cdot] \\ &\quad + k_{III} [\text{CH}_3\cdot\text{CO}] - 2k_{IV} [\text{CH}_3\cdot]^2 = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

e

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot\text{CO}]}{dt} = k_{II} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\cdot] - k_{III} [\text{CH}_3\cdot\text{CO}] = 0 \quad (14)$$

Observe que a hipótese quase estacionária é aplicada a cada espécie de radical livre. Isso irá gerar tantas equações algébricas quanto tipos de radicais livres existirem. O conjunto de equações resultante é resolvido para expressar as concentrações de radicais livres em termos das concentrações (presumivelmente mensuráveis) das espécies de vida longa. Para o exemplo atual, as soluções para os radicais livres são:

$$[\text{CH}_3\cdot] = \sqrt{\frac{k_I [\text{CH}_3\text{CHO}]}{2k_{IV}}} \quad (15)$$

e

$$[\text{CH}_3\cdot\text{CO}] = (k_{II}/k_{III}) \sqrt{\frac{k_I [\text{CH}_3\text{CHO}]^3}{2k_{IV}}} \quad (16)$$

As concentrações de radicais livres serão pequenas - e a hipótese do estado quase estacionário será justificada - sempre que a reação de iniciação for lenta em comparação com a reação de terminação  $k_I \ll k_{IV} [\text{CH}_3\text{CHO}]$ .

O acetaldeído é consumido pelas reações de iniciação e propagação.

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_I [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_{II} [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3\cdot] \quad (17)$$

A hipótese quase estacionária permite que as concentrações de radicais livres difíceis de medir sejam substituídas pelas concentrações mais facilmente medidas das espécies de vida longa. O resultado é

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_I [\text{CH}_3\text{CHO}] + \left(\frac{k_{II}^2 k_I}{2k_{IV}}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (18)$$

O primeiro termo neste resultado é devido ao consumo pela reação de iniciação e presume-se que seja pequeno comparado com o consumo pelas reações de propagação. Assim, o segundo termo domina, e a reação geral tem a forma



Esse resultado está de acordo com os achados experimentais sobre a decomposição do acetaldeído. A ordem aparente 3/2 indicada no expoente da relação acima é um resultado maravilhoso da hipótese quase estacionária. A cinética de meio inteiro é típica de sistemas de radicais livres.

## Reações autocatalíticas

Conforme sugerido pelo nome, os produtos de uma reação autocatalítica aceleram a taxa da reação. A taxa da maioria das reações tem um máximo inicial e depois diminui à medida que a reação prossegue. As reações autocatalíticas têm uma taxa inicialmente crescente, embora a taxa deva eventualmente diminuir à medida que a reação for concluída. Uma reação modelo frequentemente usada para representar o comportamento autocatalítico é



com um mecanismo definido por:



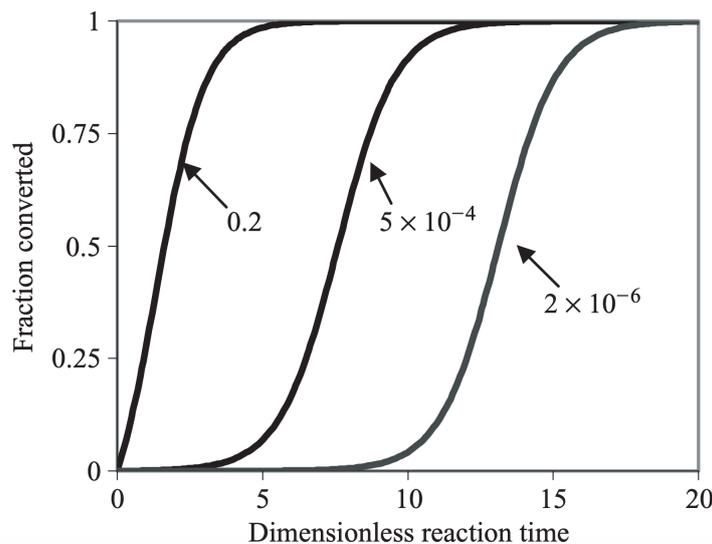
Para um reator em batelada, o balanço de massa (semelhante ao que foi visto na aula 10) fornece:

$$\frac{da}{dt} = -kab = -ka(b_0 + a_0 - a) \quad (22)$$

e a solução é:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{[1 + (b_0/a_0)] e^{-[1+(b_0/a_0)]a_0kt}}{(b_0/a_0) + e^{-[1+(b_0/a_0)]a_0kt}} \quad (23)$$

A Figura 2 ilustra o curso da reação para vários valores de  $b_0/a_0$ . Pontos de inflexão e curvas em forma de S são características do comportamento autocatalítico. A taxa de reação é inicialmente baixa porque a concentração do catalisador, B, é baixa. De fato, nenhuma reação ocorre se  $b_0 = 0$ . À medida que B é formado, a taxa acelera e continua a aumentar enquanto o termo  $ab$  na Equação 22 estiver crescendo. Eventualmente, no entanto, esse termo deve diminuir à medida que o componente A se esgota, mesmo que a concentração de B continue aumentando. O ponto de inflexão é causado pela redução do componente A.



**Figura 2:** Conversão versus tempo adimensional,  $a_0kt$ , para reação autocatalítica em reator de batelada. O parâmetro é  $b_0/a_0$ .

A autocatalise pode causar oscilações de concentração em sistemas de batelada. Essa idéia originalmente encontrou ceticismo. Alguns químicos acreditavam que oscilações sustentadas violariam a segunda lei da termodinâmica, mas isso não é verdade. Os sistemas de batelada oscilante certamente existem, embora precisem ter alguma fonte de energia externa, ou então as oscilações acabarão por diminuir. Um exemplo importante de um sistema oscilante é o ciclo circadiano nos animais.

Um modelo simples de um oscilador químico (também usado em ecologia de populações), chamado reação de Lotka-Volterra, tem o mecanismo assumido:



Coelhos (R) consomem grama (G) para formar mais coelhos. O lince (L) consomem coelhos para formar mais lince. Além disso, o lince morre na velhice para formar o lince morto (D). Presume-se que a grama esteja

em excesso e forneça a energia necessária para conduzir a oscilação. Nesse caso o “reator” pode ser entendido como um sistema ecológico ou um ecossistema simplificado.

A reação sem os catalizadores é basicamente como ocorre o fluxo de energia em um ecossistema:



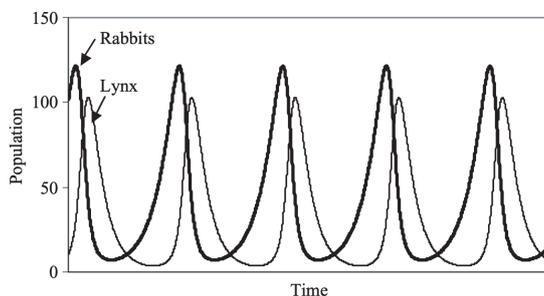
A grama um dia vira um lince morto. Os coelhos e os lincos são os catalizadores da cadeia alimentar. Nesse simples modelo eles estabelecem a ligação entre os níveis tróficos dos produtores, consumidores e decompositores.

O conjunto correspondente de EDOs é

$$\frac{dr}{dt} = k_I gr - k_{II} lr \quad (26)$$

$$\frac{dl}{dt} = k_{II} lr - k_{III} l \quad (27)$$

Essas equações são não lineares e não podem ser resolvidas analiticamente. Elas estão incluídas nesta seção porque são autocatalíticas e porque pode-se discutir as ferramentas numéricas necessárias para sua solução. A Figura 3 ilustra uma solução possível para a condição inicial de 100 coelhos e 10 lincos.



**Figura 3:** Dinâmica populacional prevista pelo modelo de Lotka-Volterra para uma população inicial de 100 coelhos e 10 lincos.

Isso mostra que um conjunto relativamente simples de EDOs de primeira ordem pode levar a oscilações. Essas oscilações são estritamente periódicas se o suprimento de grama não estiver esgotado. Se a grama for consumida, embora lentamente, a amplitude e a frequência das oscilações diminuirão em direção a um eventual estado estacionário de ausência de grama e de lince.

Uma reação conceitualmente semelhante, conhecida como reação de Prigogine-Lefver ou Brusselator, consiste nas seguintes etapas:



As duas componentes de interesse são X e Y, as espécies autocatalíticas. As equações diferenciais para essas espécies são:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] \end{aligned} \quad (29)$$

Desconsiderando os componentes com aparência transitória X e Y, ou seja, fazendo o balanço de todos os reagentes e produtos nas etapas intermediárias da reação, tem-se a reação complexa:



Essa reação pode gerar um comportamento oscilatório das componentes autocatalíticas X e Y em um sistema bem misturado.



**Exercício:** Resolver o sistema de equações do reator de Brusselator.

Para esta análise, assuma que os reagentes A e B são considerados como sempre em excesso, de modo que suas concentrações não mudam com o tempo. Considere:  $k_1 = k_4 = 1$ . Por simplicidade de notação adotaremos  $k_3 = a$  e  $k_2 = b$ .

Estude dois casos:

**Caso 1**  $A = B = 1$ . O sistema é:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= 1 - (b + 1)x + ax^2y \\ \dot{y} &= bx - ax^2y\end{aligned}\tag{31}$$

**Caso 2**  $A = 1$  e  $B = 3$ . O sistema é:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= 1 - (3b + 1)x + ax^2y \\ \dot{y} &= 3bx - ax^2y\end{aligned}\tag{32}$$

**Solução no Google Colab.** Qual a diferença entre os resultados?

Nos dois casos ocorre a reação  $28$  ou  $A + B \rightarrow D + E$ . A diferença é que num caso ocorrem oscilações e no outro não há oscilação.

## Reatores em batelada com volume variável

### Sistemas com massa constante

A alimentação é realizada de uma só vez em um reator de batelada e os produtos são removidos juntos, com a massa no sistema sendo mantida constante durante a etapa de reação. Esses reatores geralmente operam em volume quase constante. A razão para isso é que a maioria dos reatores em batelada são reatores de fase líquida e as densidades líquidas tendem a ser insensíveis à composição. O **reator de batelada ideal** considerado até agora é **perfeitamente misturado, isotérmico** e opera com **densidade constante**. Agora relaxamos a suposição de densidade constante, mas mantemos as outras suposições simplificadoras de mistura perfeita e operação isotérmica.

O balanço de massa para um reator de batelada de volume variável, mas ideal, pode ser escrito usando moles em vez de concentrações:

$$\frac{d(Va)}{dt} = \frac{dN_A}{dt} = V\mathcal{R}_A \quad (33)$$

sendo que  $N_A$  é o número de moles do componente A no reator e  $a$  é a concentração molar (moles/volume). A condição inicial associada à Equação 33 é que  $N_A = (N_A)_0$  em  $t = 0$ . O caso de uma reação de primeira ordem é simples:

$$\frac{dN_A}{dt} = -Vka = -kN_A \quad (34)$$

e a solução é:

$$N_A = (N_A)_0 e^{-kt} \quad (35)$$

Para uma reação de primeira ordem, o número de moléculas do componente reativo diminui exponencialmente com o tempo. Isso é verdade independentemente da densidade ser constante. Se a densidade for constante, a concentração do componente reativo também diminui exponencialmente.

---

**Exemplo:** A maioria dos polímeros têm densidades sensivelmente mais altas que seus monômeros. Considere um polímero com uma densidade de  $1040 \text{ kg/m}^3$  que é formado a partir de um monômero com uma densidade de  $900 \text{ kg/m}^3$ . Suponha que um reator de batelada isotérmico necessite de 2 h para reduzir o conteúdo de monômero para 20% em peso. Qual é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem e qual quantidade de monômero é prevista após 4 h?

**Solução correta:** Use uma carga de reator de 900 kg como base e aplique a Equação 35 para obter:

$$Y_A = \frac{N_A}{(N_A)_0} = \frac{0,2(900)/M_A}{(900)/M_A} = 0,2 = \exp(-2k) \quad (36)$$

A taxa de pseudo-primeira ordem é  $k = 0,8047 \text{ h}^{-1}$ . A massa molecular do monômero,  $M_A$ , não é realmente usado no cálculo. A extrapolação da cinética de primeira ordem para um reator de batelada operando em 4 horas prevê que haverá  $900e^{-0,8047(4)} = 36 \text{ kg}$  ou 4% em peso de monômero deixado sem reação. Observe que a fração que não reagiu,  $Y_A$ , deve ser definida como uma proporção de mols, em vez de concentrações, porque a densidade varia durante a reação.

**Solução incorreta:** Suponha que a concentração diminua exponencialmente. Para calcular a concentração, precisamos da densidade. Suponha que ela varie linearmente com a fração de massa do monômero. Portanto  $\rho = 1012 \text{ kg/m}^3$  no final da reação. Para calcular as concentrações de monômero, use o volume de  $1 \text{ m}^3$  para que ocorra a reação. Isto fornece:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{0,2(1012)/M_A}{900/M_A} = 0,225 = \exp(-2k) \quad \text{ou} \quad k = 0,746 \quad (37)$$

Essa razão de concentrações não segue o decaimento exponencial simples da cinética de primeira ordem e não deve ser usada para ajustar a constante da taxa. Se for usada de forma equivocada, a previsão de concentração no reator de batelada após 4 horas será  $900e^{-0,746(4)} = 45,53 \text{ moles}/M_A \text{ (kg} \cdot \text{mol)/m}^3$  ou 4,4% em peso de monômero deixado sem reação. A diferença é pequena, mas pode ser significativa para o projeto do sistema de recuperação e reciclagem de monômeros.



## Sugestão de leitura da aula

- <https://en.wikipedia.org/wiki/Brusselator>
- <http://www-dimat.unipv.it/~boffi/teaching/download/Brusselator.pdf>
- 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.