



**BALANÇOS DE MASSA
NA PRESENÇA DE REAÇÕES QUÍMICAS**

1. Balanços de Massa e de Energia na Presença de Reações Químicas

1.1 Revisão

1.2 Alguns Conceitos Utilizados em Cinética Química

1.3 Balanços de Massa

1. Balanços de Massa e de Energia na Presença de Reações Químicas

1.1 Revisão

- Quantidade de Matéria (mol)
- Estequiometria
- Grau de Avanço

1.2 Alguns Conceitos Utilizados em Cinética Química

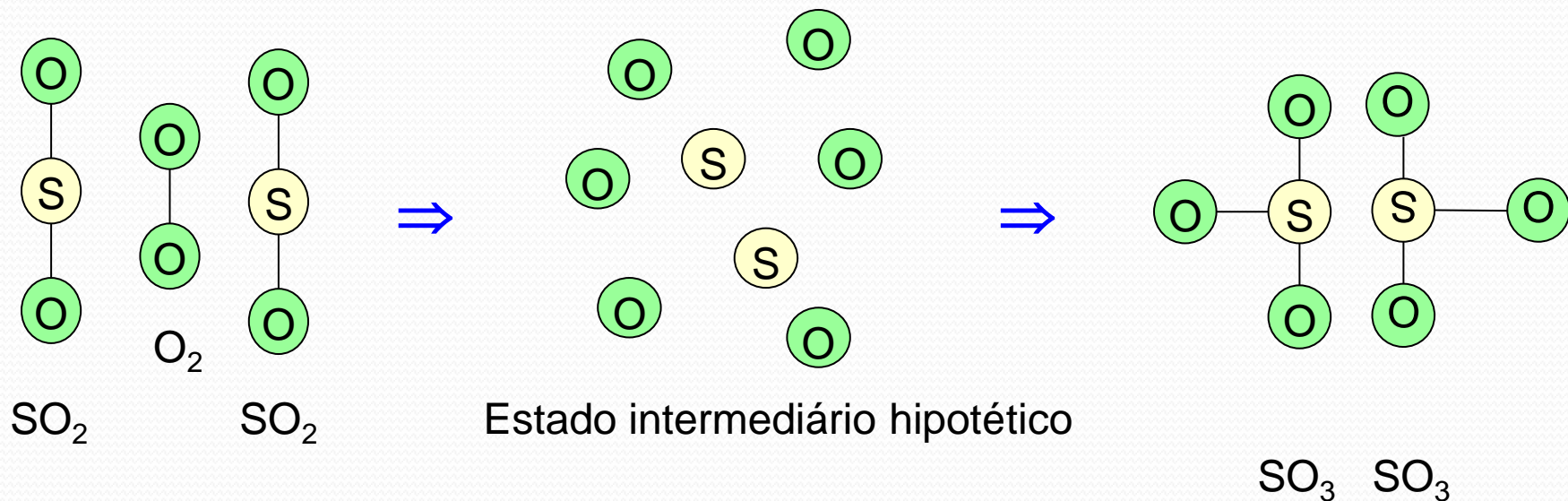
- Reagente limitante e reagente em excesso
- Fração em excesso e percentual em excesso
- Fração convertida e conversão percentual
- Grau de completação
- Seletividade
- Rendimento

1.3 Balanços de Massa

QUANTIDADE DE MATÉRIA (MOL)

Substâncias existem sob a forma de **moléculas**.

Numa reação química, em condições favoráveis, os átomos das moléculas das reagentes se **recombinam** formando moléculas dos produtos.

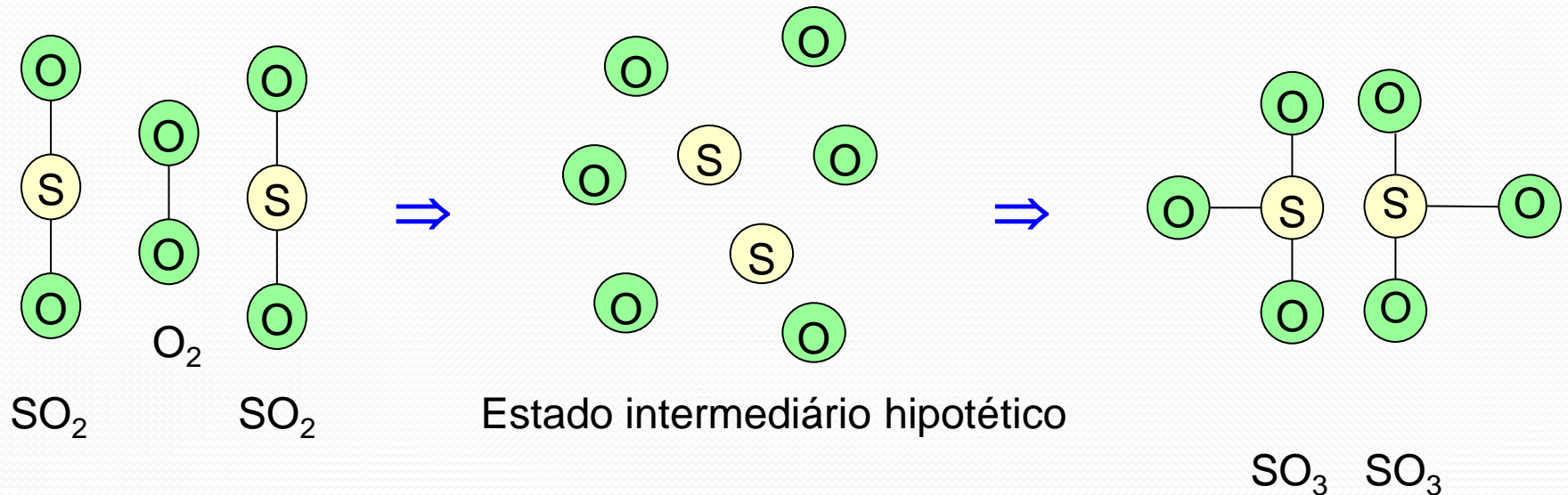


Observa-se que o número de moléculas formadas é diferente do número inicial de moléculas. Mas o número de átomos é conservado

Logo, em reações químicas:

(a) há conservação de massa

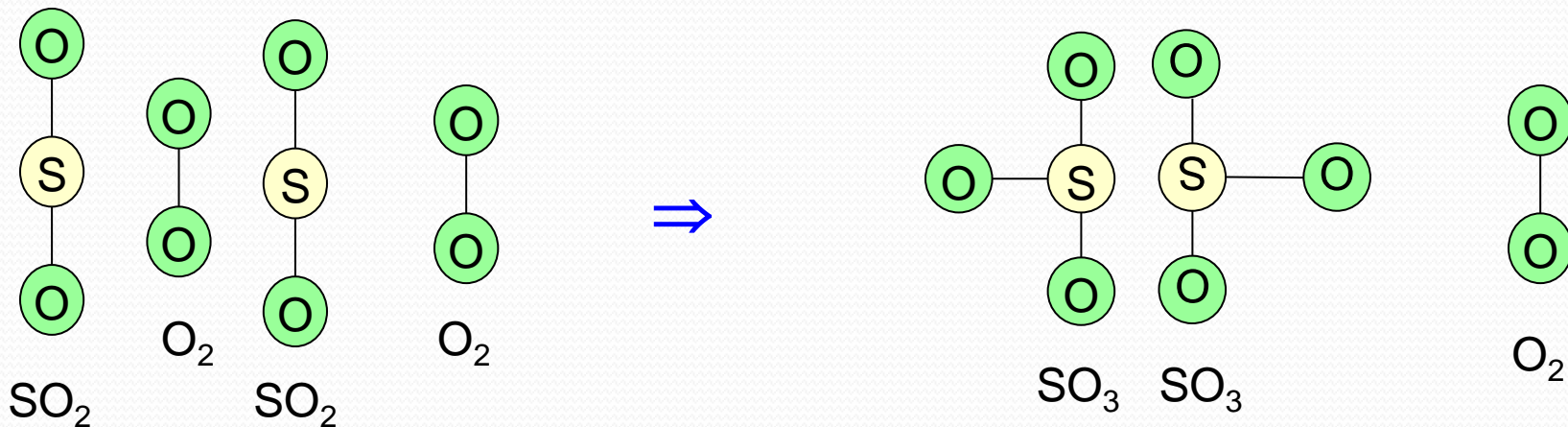
(b) não há conservação de mol (moléculas)



Observa-se que o número de moléculas formadas é diferente do número inicial de moléculas.

Mas o número de átomos é conservado (massa)

Se o número de moléculas de um dos reagentes for superior ao necessário para a reação, sobrarão moléculas deste reagente (não encontrarão "parceiras" para combinar).



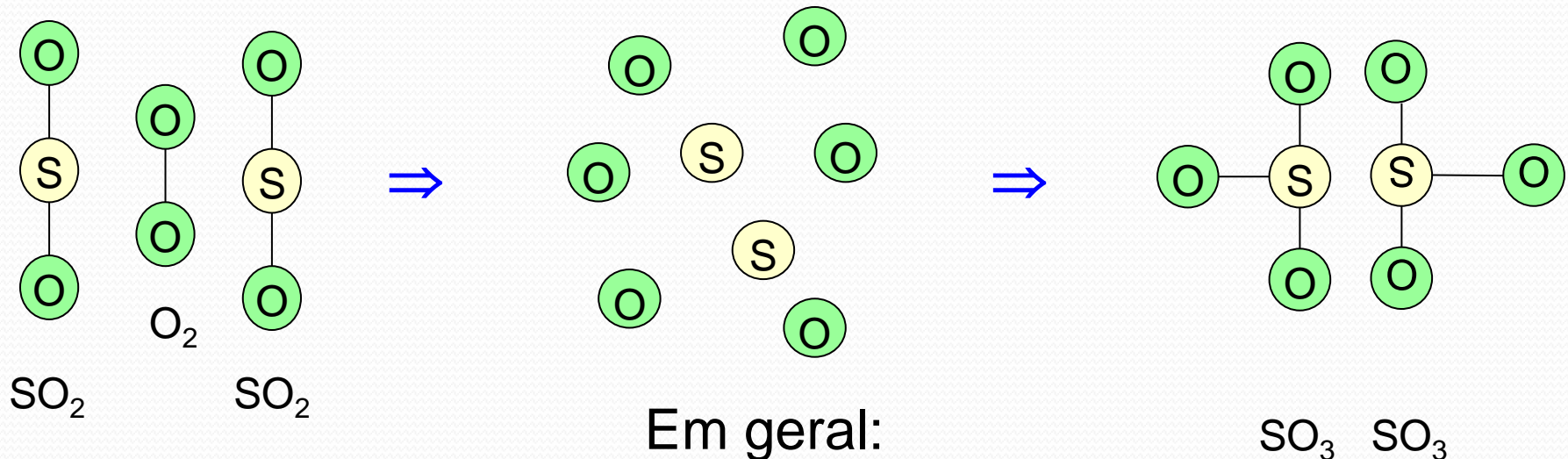
Neste caso, este reagente é chamado de **reagente em excesso**. O outro, é o **reagente limitante**.

Quando não houver reagente em excesso também não haverá reagente limitante.

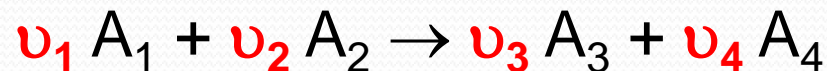
ESTEQUIOMETRIA

é o estudo da proporção com que as substâncias reagem

Esta proporção é representada pelos **coeficientes estequiométricos** das substâncias na equação química que representa a reação.



Equação Química



No exemplo:





Tanto em laboratório como, principalmente, em escala industrial, as reações envolvem um **grande número de moléculas**.

Para facilitar os cálculos relativos às reações adota-se uma unidade correspondente ao
Número de Avogadro: $6,023 \times 10^{23}$.

No sistema **SI**, esta unidade é o **grama mol (gmol)**

$$1 \text{ gmol} = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

Em cálculos de engenharia: **1 mol = 6×10^{23} moléculas**



Assim, ao invés de se dizer que para produzir **12×10^{23}** moléculas de SO_3 são necessárias **12×10^{23}** moléculas de SO_2 e **6×10^{23}** moléculas de O_2 .

Basta dizer que para produzir **2** mol de SO_3 são necessários **2** mol de SO_2 e **1** mol de O_2 .

Pode-se pensar no **gmol** como um “**pacote**” contendo **6×10^{23} moléculas**

6×10^{23} moléculas
1 mol



É como se as moléculas dos reagentes se apresentassem para reagir acomodadas dentro de “pacotes” de **6×10^{23} moléculas**

e que as as moléculas dos produtos, após a reação, se acomodassem dentro de pacotes também com **6×10^{23} moléculas**





Analizando a reação do ponto de **mol**



2 mol



1 mol



2 mol

Observa-se que o número de **mol não se conserva** na reação.

Analizando a reação do ponto de vista de **massa**



2 mol

SO₂: 64 g/mol
128 g



1 mol

O₂: 32 g/mol
32 g



2 mol

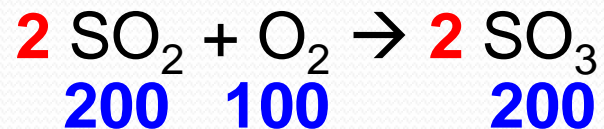
SO₃: 160 g/mol
160 g

Observa-se que **massa é conservada** na reação.

GRAU DE AVANÇO



Considere uma produção de **200** kmol/h de SO_3 . A quantidade necessária de cada reagente é ditada pela estequiometria:



Observe-se que a razão
(quantidade processada) / (coeficiente estequiométrico)
é a mesma para todas as substâncias

$$\frac{200}{2} = \frac{100}{1} = \frac{200}{2} = 100$$

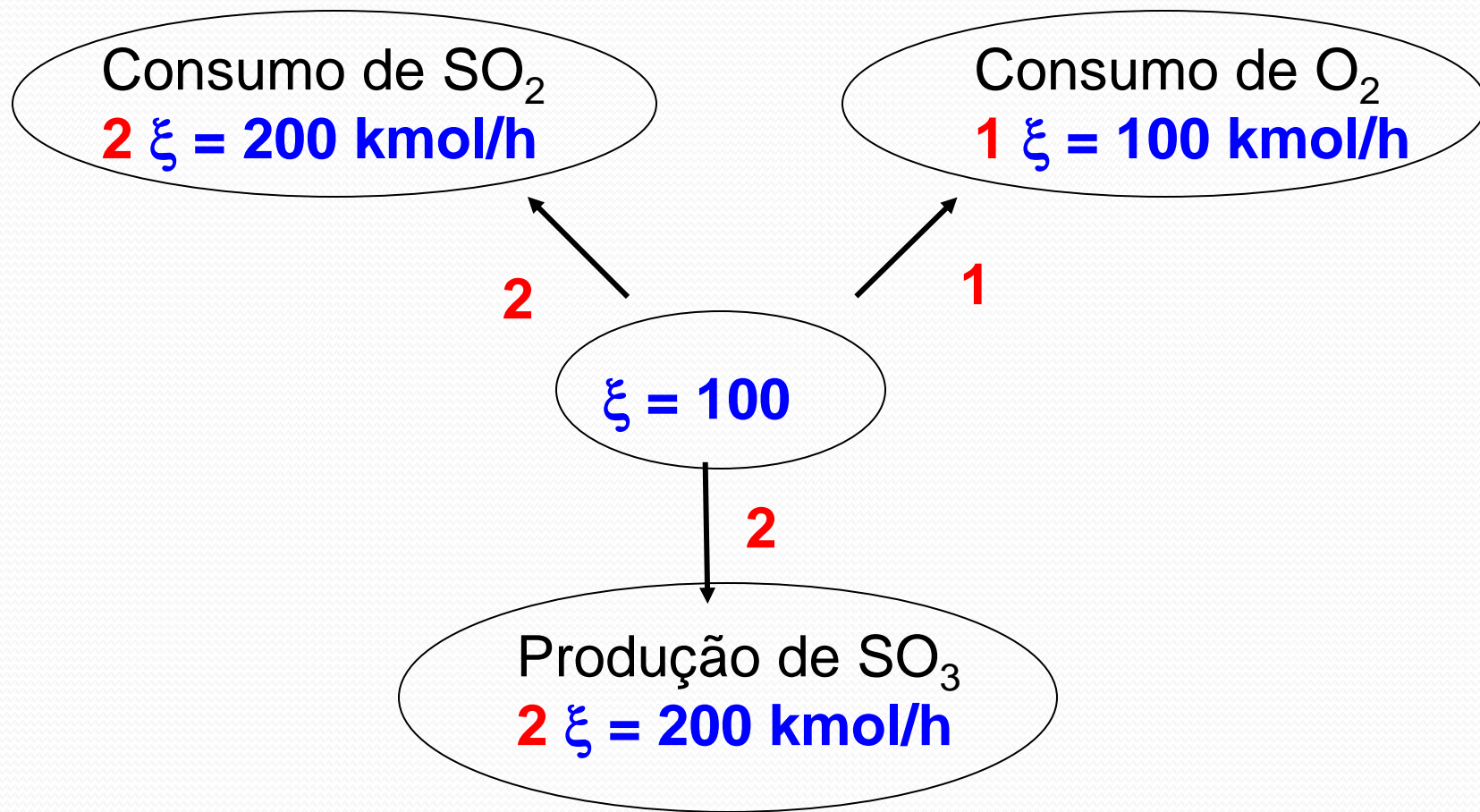
Logo, esta razão é uma **característica da reação** e recebe o nome de

Grau de Avanço (ξ)

GRAU DE AVANÇO



Conhecido o **Grau de Avanço (ξ)**, é possível calcular o consumo de cada reagente e a produção de cada produto. Basta multiplicá-lo pelo respectivo coeficiente estequiométrico.



1. Balanços de Massa e de Energia na Presença de Reações Químicas

1.1 Revisão

1.2 Alguns Conceitos Utilizados em Cinética Química

1.3 Balanços de Massa

Diversos conceitos cercam o estudo das reações químicas

Alguns se referem aos reagentes:

- **Reagente limitante e reagente em excesso**
- **Fração em excesso e percentual em excesso**

Outros referem-se à eficiência das reações:

- **Fração convertida e conversão percentual**
- **Grau de completção**
- **Seletividade**
- **Rendimento**

REAGENTE LIMITANTE, REAGENTE EM EXCESSO

Há ocasiões em que é necessário que um determinado reagente esteja presente numa **quantidade superior à estequiométrica**.

Por exemplo: para garantir a conversão completa do outro reagente ou para minimizar o aparecimento de um sub-produto indesejável.

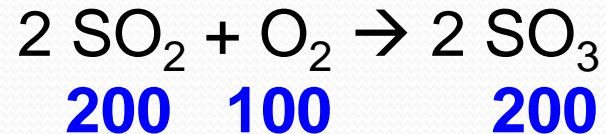
Reagente Limitante: é aquele que se esgota totalmente na reação.

Reagente em Excesso: é aquele que se encontra presente numa quantidade superior àquela ditada pela estequiometria.

REAGENTE LIMITANTE, REAGENTE EM EXCESSO



Se o SO_2 e o O_2 forem adicionados em proporção estequiométrica (ex.: **200** mol de SO_2 e **100** mol de O_2), ambos se esgotarão na produção de **200** mol de SO_3 .



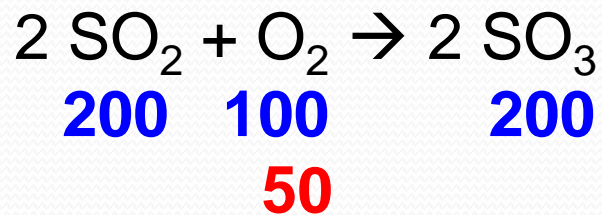
REAGENTE LIMITANTE, REAGENTE EM EXCESSO



Se o O_2 for adicionado em quantidade superior (ex.: **150** mol), o SO_2 se esgotará reagindo com **100** mol de O_2 na produção de **200** mol de SO_3 .

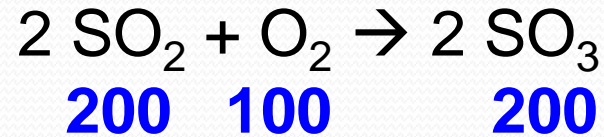
Neste caso, sobrarão um excesso de **50** mol de O_2 .

Então, o **SO_2** será o reagente **limitante** e o **O_2** o reagente em **excesso**.

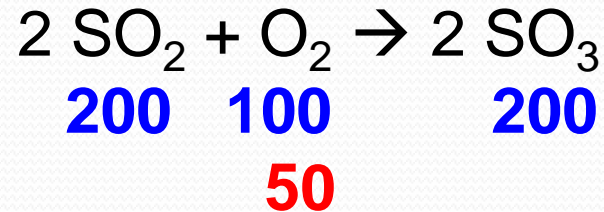


Fração e Percentual em Excesso

Sem excesso



Com excesso



Fração em excesso = mol em excesso/mol estequiométrico

$$\text{Fração em excesso} = 50 / 100 = 0,50$$

Percentual em excesso = 100 x fração em excesso

$$\text{Percentual em excesso} = 100 \times 0,50 = 50 \%$$

Fração Convertida, Conversão Percentual

Fração convertida = mol reagido / mol alimentado

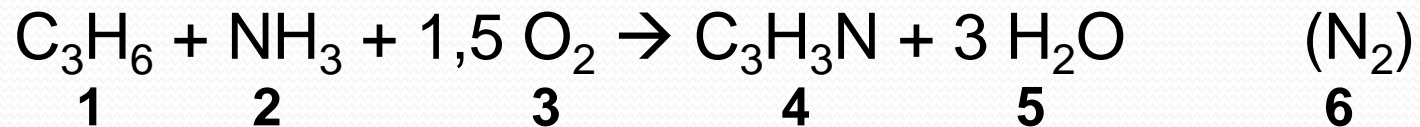
**Fração convertida:
(mol na entrada - mol na saída) / mol na entrada**

Conversão Percentual (Percentual Convertido)

Conversão % = 100 x fração convertida

Exemplo: acrilonitrila a partir de amônia

Acrilonitrila é produzida a partir de propileno, amônia e oxigênio (do ar) pela reação:



A alimentação é constituída de **10%** de propileno, **12%** de amônia e **78%** de ar.

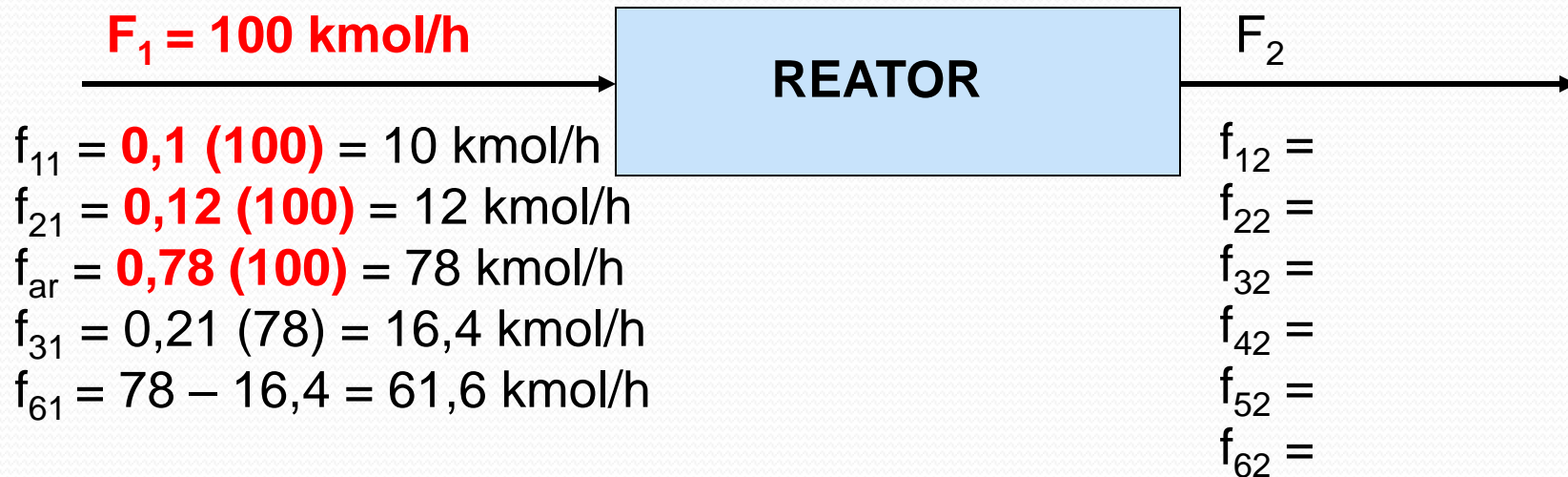
(a) Identifique e quantifique eventuais reagentes em excesso e limitante.

(b) Para uma base de **100 kmol/h** de propileno, sabendo que a conversão do propileno é de **30%**, determine as vazões de todas as substâncias nas correntes de entrada e de saída do reator.

Exemplo : acrilonitrila a partir de amônia



A alimentação é constituída de **10%** de propileno, **12%** de amônia e **78%** de ar.



(a) Identifique e quantifique eventuais reagentes em excesso e limitante.

NH_3 estequiométrico = 10. Excesso = $(12 - 10) / 10 = 0,20$ (20%)(só o esteq. reage)

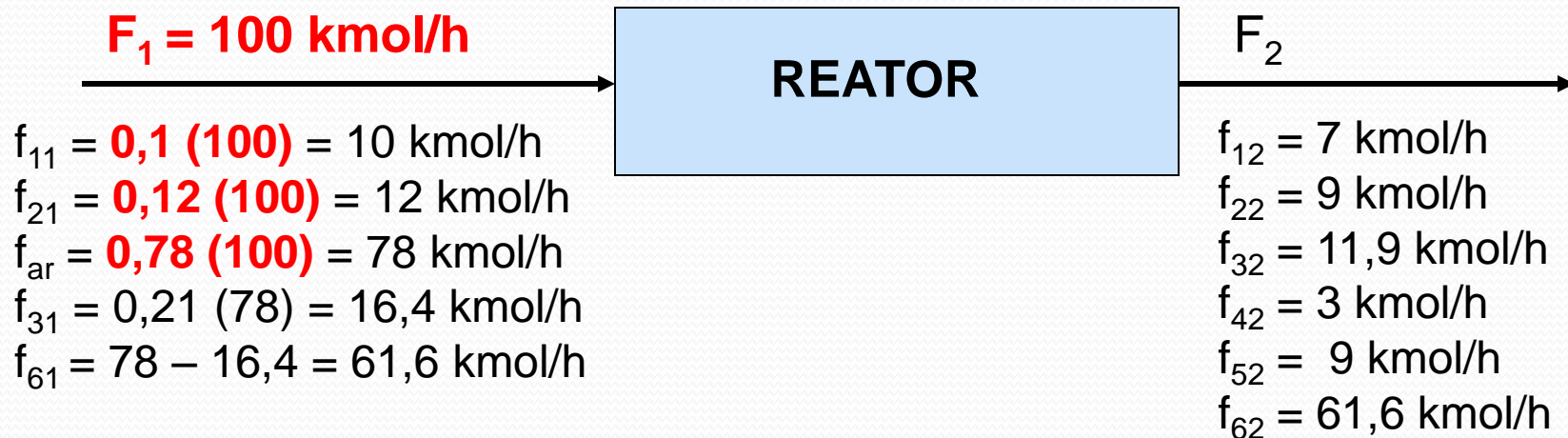
O_2 estequiométrico = 15. Excesso = $(16,4 - 15) / 15 = 0,092$ (9,2%)

Reagente limitante: propileno (C_3H_6)

Exemplo: acrilonitrila a partir de amônia



A alimentação é constituída de **10%** de propileno, **12%** de amônia e **78%** de ar.



(b) Para uma base de **100 kmol/h** de propileno, sabendo que a conversão do propileno é de **30%**, determine as vazões na corrente de saída do reator.

$$\text{C}_3\text{H}_6: \text{convertidos } (0,3)(10) = 3 \rightarrow f_{12} = 10 - 3 = 7 \text{ kmol/h}$$

$$\text{NH}_3: \text{convertidos } (0,3)(12) = 3 \rightarrow f_{22} = 12 - 3 = 9 \text{ kmol/h}$$

$$\text{O}_2: \text{convertidos } (0,3)(15) = 4,5 \rightarrow f_{32} = 16,4 - 4,5 = 11,9 \text{ kmol/h}$$

$$\text{C}_3\text{H}_3\text{N} : \text{produzidos}=\text{convertidos de } \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow f_{42} = 3 \text{ kmol/h} \quad \text{H}_2\text{O}: f_{52} = 3 (3) = 9 \text{ kmol/h}$$

Grau de Completação

Fatores, como misturação imperfeita no tanque, impedem a conversão completa do Reagente Limitante

Grau de Completação = percentual do Reagente Limitante que reage.

Seletividade

Seletividade = mol do produto desejado / mol produto indesejado

Rendimento

Rendimento (a):

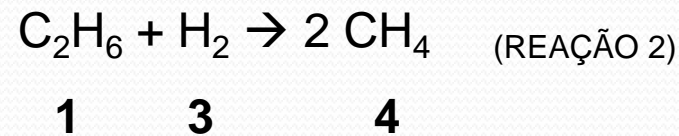
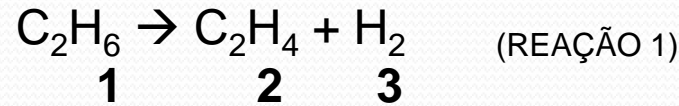
mol produto desejado / mol alimentado reagente limitante

Rendimento(b):

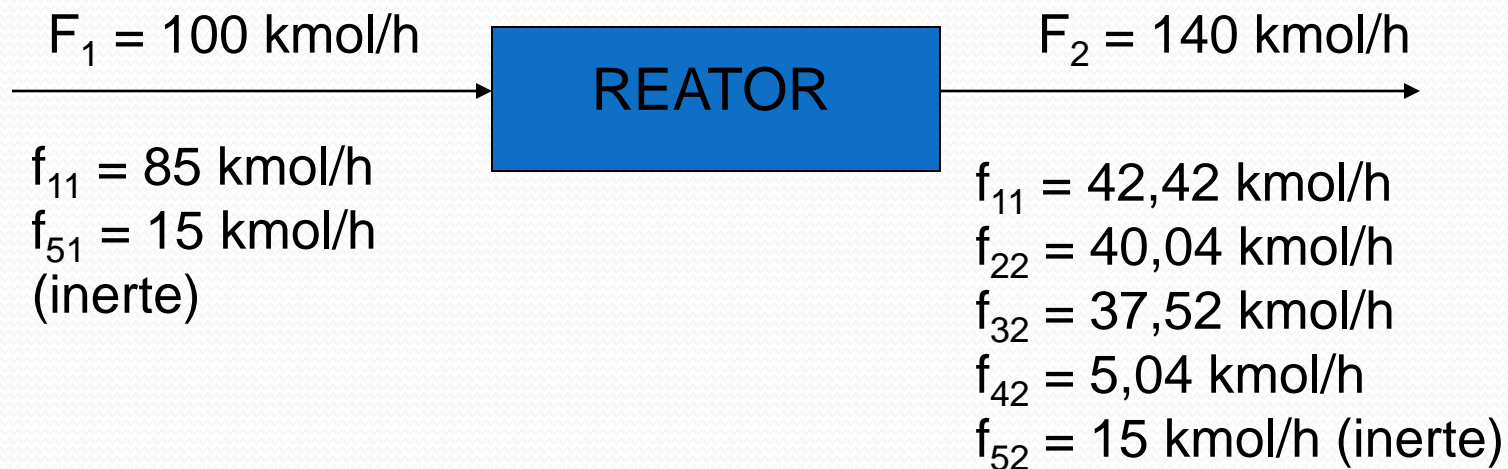
mol produto desejado / mol consumidos reagente limitante

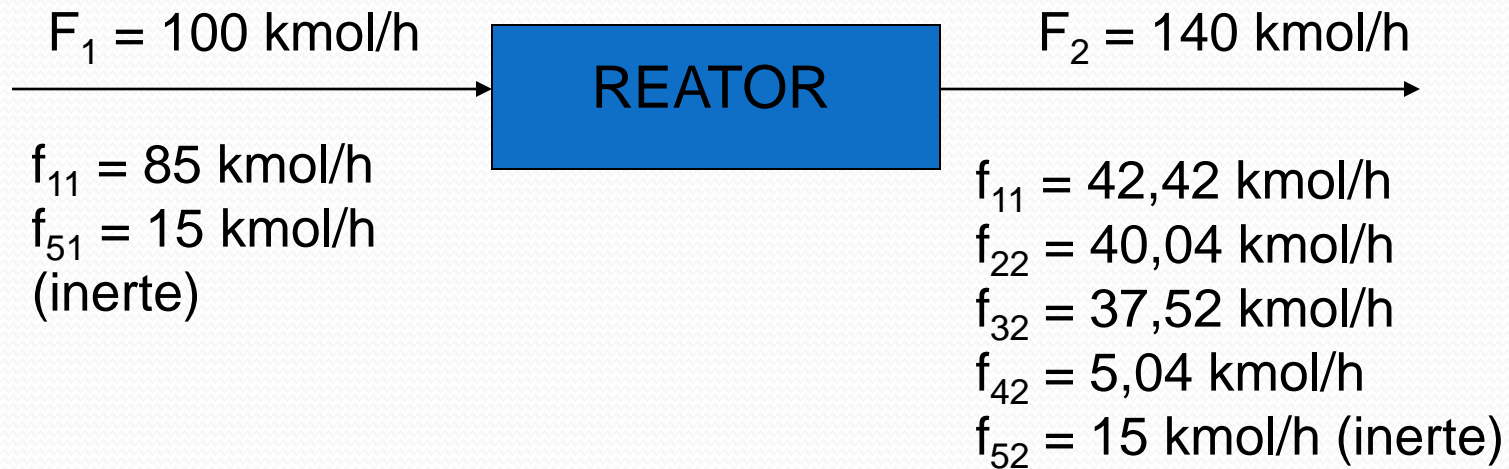
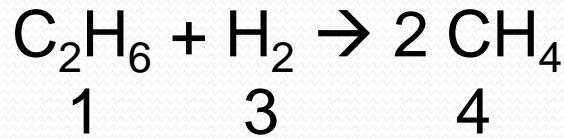
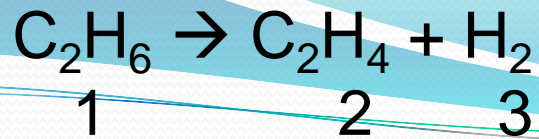
Exemplo: produção de etileno a partir de etano

Etileno é obtido a partir de etano pela reação 1. Mas o hidrogênio formado também reage com o etano produzindo metano (indesejado, reação 2).



Valores observados na alimentação e no efluente do reator





(a) Conversão de C_2H_6 ? $(85 - 42,42)/85 \rightarrow 0,501 \rightarrow 50,1\%$

(b) Rendimento (Alim.) $40,04/85 \rightarrow 0,471 \rightarrow 47,1\%$

(c) Rendimento (Cons.) $40,04/42,58 \rightarrow 0,94 \rightarrow 94 \%$

(d) Seletividade $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$ $40,04/5,04 = 7,94$

1. Balanços de Massa e de Energia na Presença de Reações Químicas

1.1 Revisão

1.2 Alguns Conceitos Utilizados em Cinética Química

1.3 Balanços de Massa

Fluxograma

Reação Exemplo

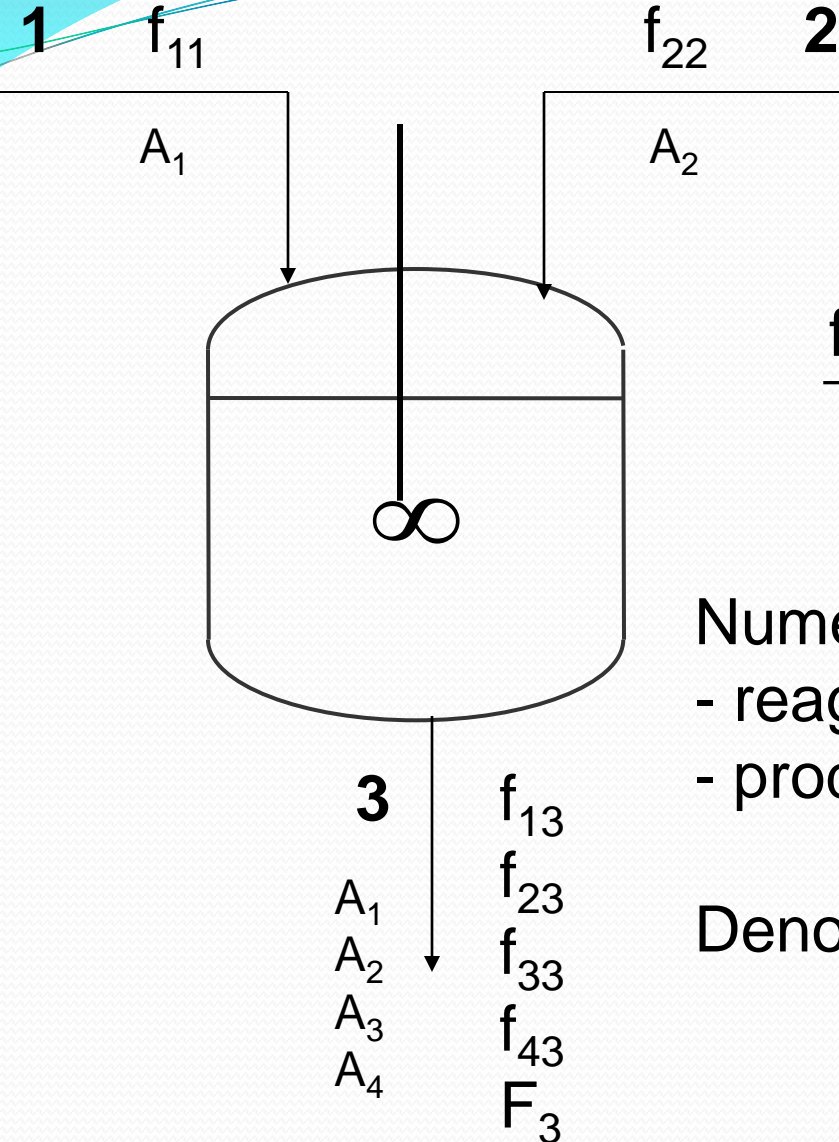


Grau de Avanço (ϵ)

$$\frac{f_{11} - f_{13}}{\nu_1} = \frac{f_{22} - f_{23}}{\nu_2} = \frac{-f_{33}}{\nu_3} = \frac{-f_{43}}{\nu_4} = \epsilon$$

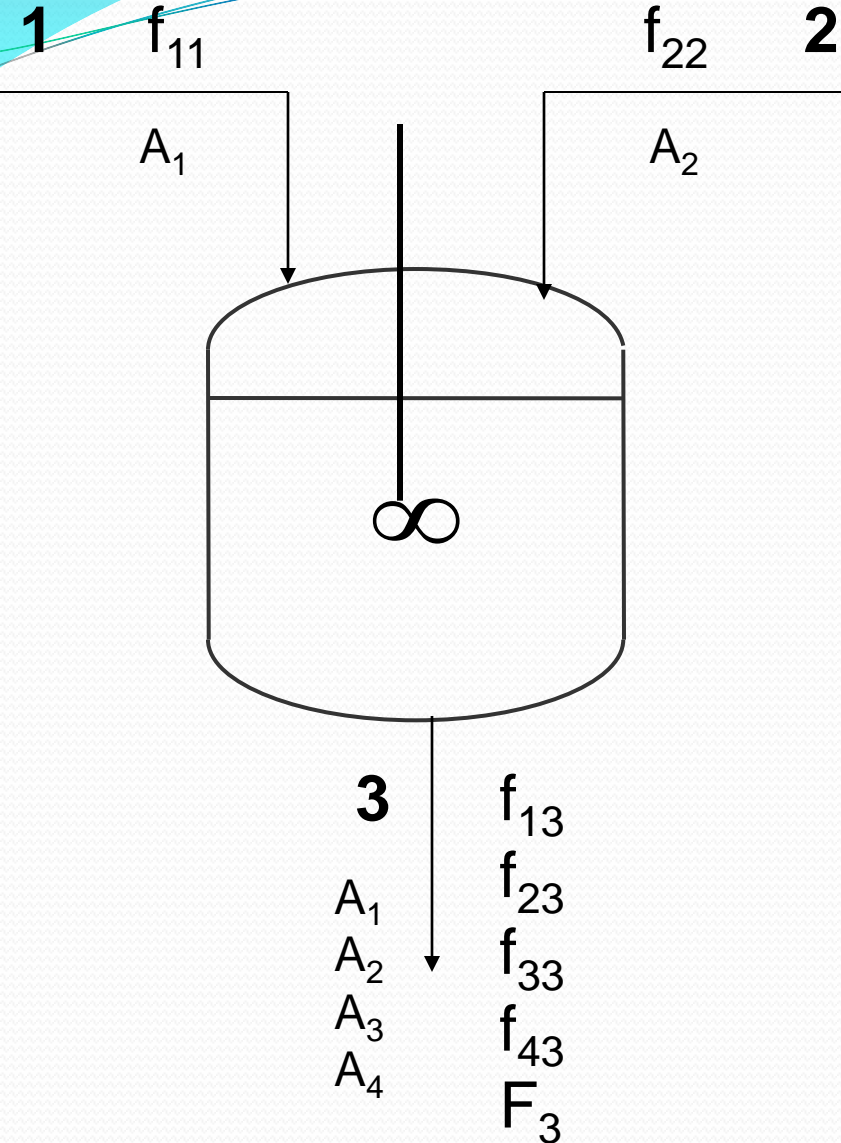
Numerador: quantidade processada
- reagentes: consumida
- produtos : produzida

Denominador: coeficiente estequiométrico



Fluxograma

Reação Exemplo



Fração Convertida (γ)

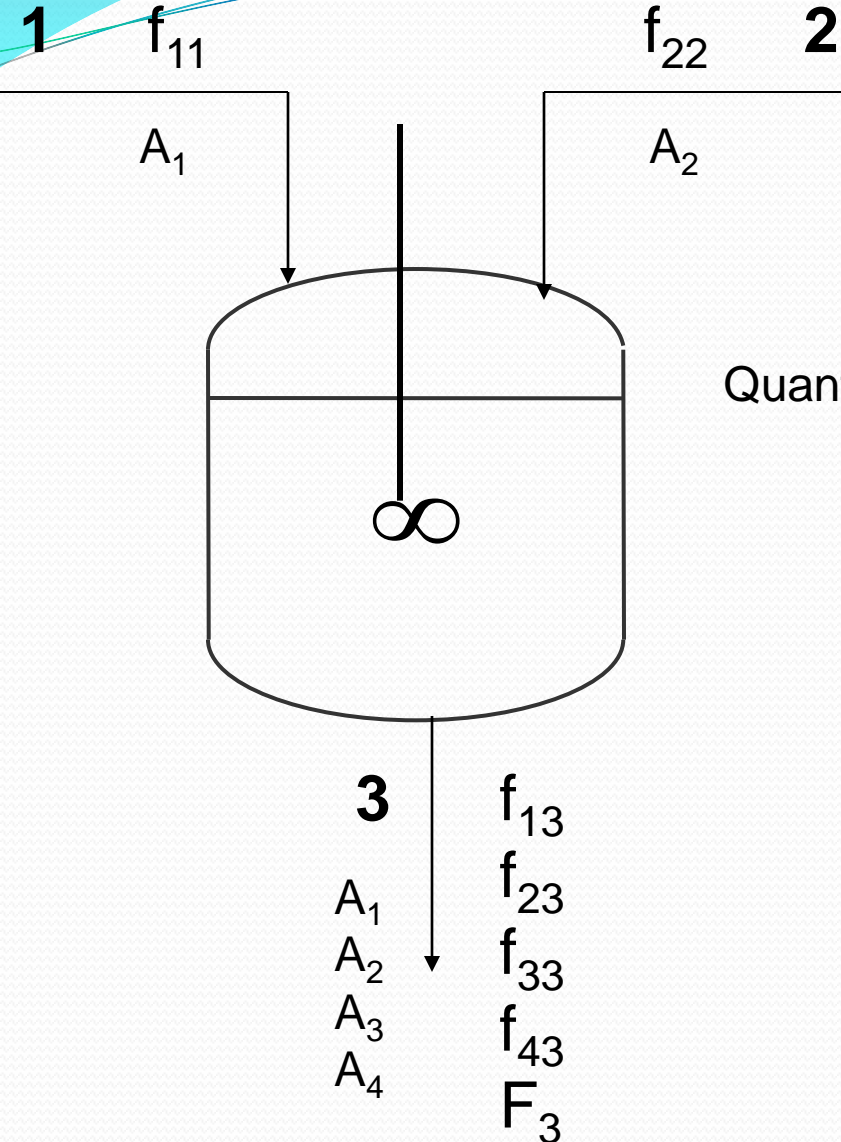
$$\gamma = (f_{11} - f_{13}) / f_{11}$$

ou

$$f_{13} - (1 - \gamma) f_{11} = 0$$

Fluxograma

Reação Exemplo



Fração em Excesso (e)

Excesso de reagente (E) Q

Quantidade alimentada – Quantidade estequiométrica

Supondo A_2 em excesso:

$$E = f_{22} - (\nu_2 / \nu_1) f_{11}$$

Fração em excesso (e)

Excesso / Quantidade estequiométrica

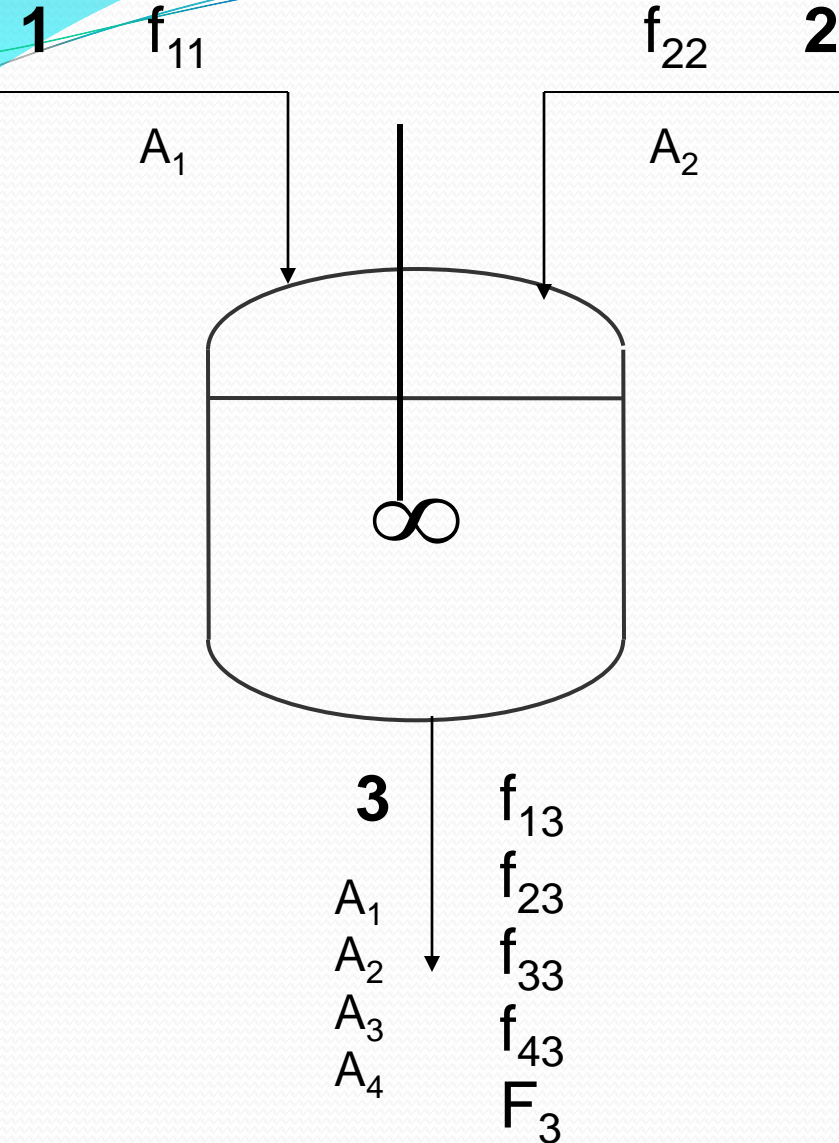
$$e = E / (\nu_2 / \nu_1) f_{11}$$

$$e = [f_{22} - (\nu_2 / \nu_1) f_{11}] / (\nu_2 / \nu_1) f_{11}$$

$$f_{22} - (1 + e) (\nu_2 / \nu_1) f_{11} = 0$$

Fluxograma

Reação Exemplo



Modelo

1. $f_{11} - f_{13} - \nu_1 \varepsilon = 0$
 2. $f_{22} - f_{23} - \nu_2 \varepsilon = 0$
 3. $- f_{33} + \nu_3 \varepsilon = 0$
 4. $- f_{43} + \nu_4 \varepsilon = 0$
 5. $\gamma - (f_{11} - f_{13}) / f_{11} = 0$
 6. $f_{22} - (1 + e) (\nu_2 / \nu_1) f_{11}$
-
7. $F_3 - (f_{13} + f_{23} + f_{33} + f_{43}) = 0$
 - 8,9,10,11. $x_{i3} = f_{i3} / F_3$

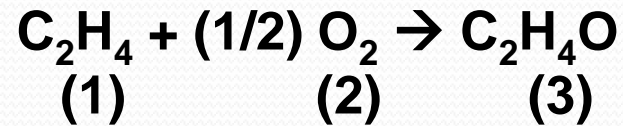
ε = grau de avanço da reação

e = fração em excesso

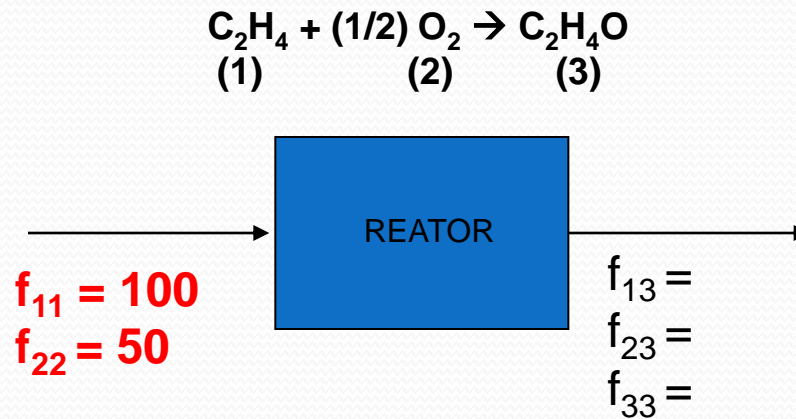
γ = fração convertida

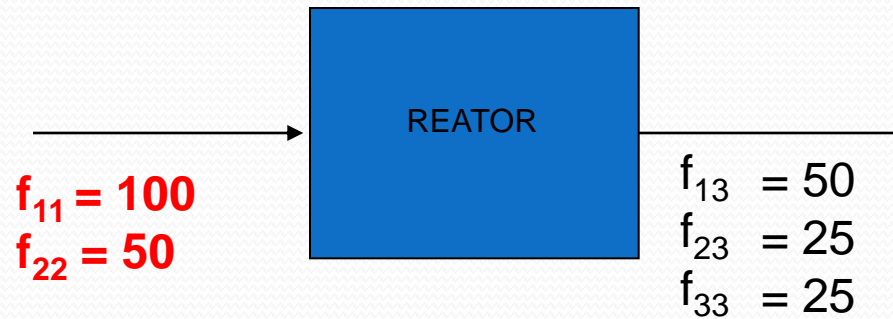
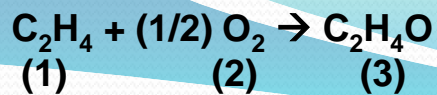
EXEMPLO 1

Óxido de Etileno é produzido a partir de etileno pela reação



A conversão no reator, é de **50%**. Para uma base de **100 kmol/h de etileno na alimentação do processo**, desenhe o fluxograma do processo e calcule a vazão de cada componente em cada corrente. Os reagentes são alimentados ao processo na **proporção estequiométrica**.





Uma estratégia: Balanço de Massa por Componente

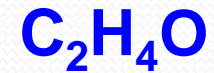


$$1. \quad 100 - f_{13} - \varepsilon = 0$$

$$2. \quad f_{13} - (0,5)(100) = 0$$



$$3. \quad 50 - f_{23} - \frac{1}{2} \varepsilon = 0$$



$$4. \quad f_{33} - \varepsilon = 0$$

Resolução por Componente

$$2. \quad f_{13} = 50$$

$$3. \quad f_{23} = 25$$

$$4. \quad f_{33} = 50$$

$$1. \quad \varepsilon = 50$$