

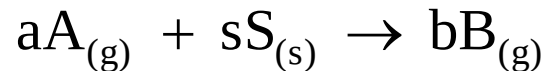
Fenômenos de Transporte III

Aula 08

Prof. Gerônimo

7.2.2- Difusão com reação química heterogênea na superfície de uma partícula não-catalítica e não-porosa.

Neste item admite-se que a superfície do sólido seja uma etapa da reação, sendo consumida ao longo do processo difusivo em regime pseudo-estacionário. Um fenômeno que isso acontece é a combustão: o soluto-reagente A difunde por uma camada gasosa inerte I, e reage quando em contato com a superfície do sólido. O produto da reação contradifunde em relação ao fluxo do reagente. A relação entre os fluxos do reagente e produto obedece a estequiometria da reação.



$$\bar{N}_S = 0; \quad \bar{N}_B = -\frac{b}{a} \bar{N}_A$$

Em $t = 0$

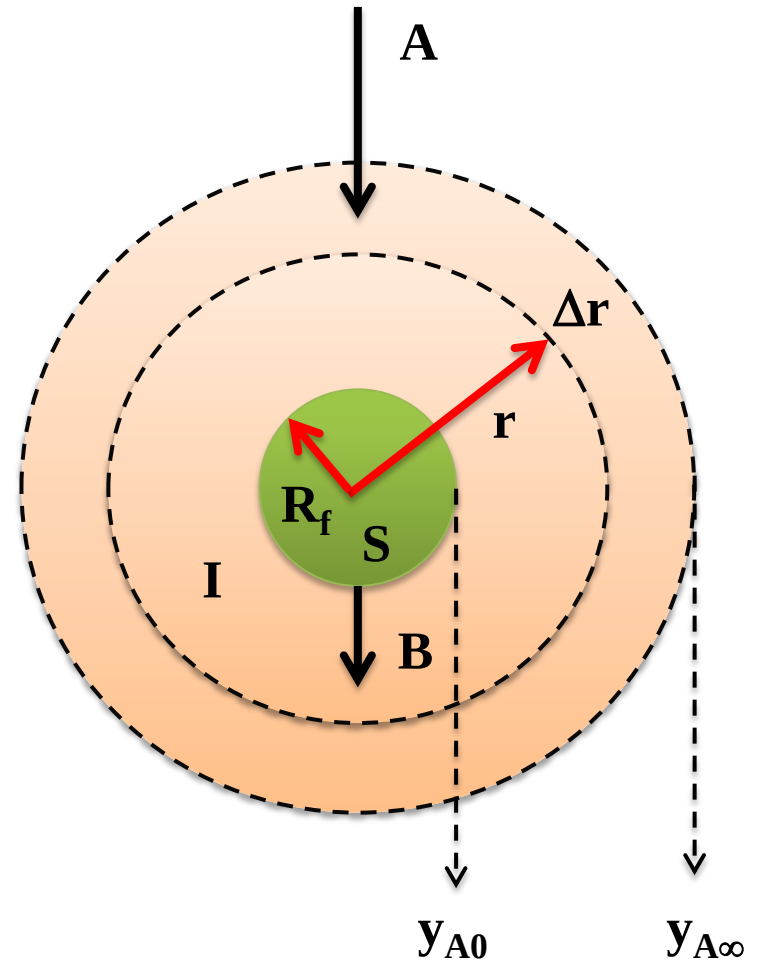
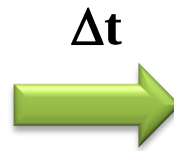
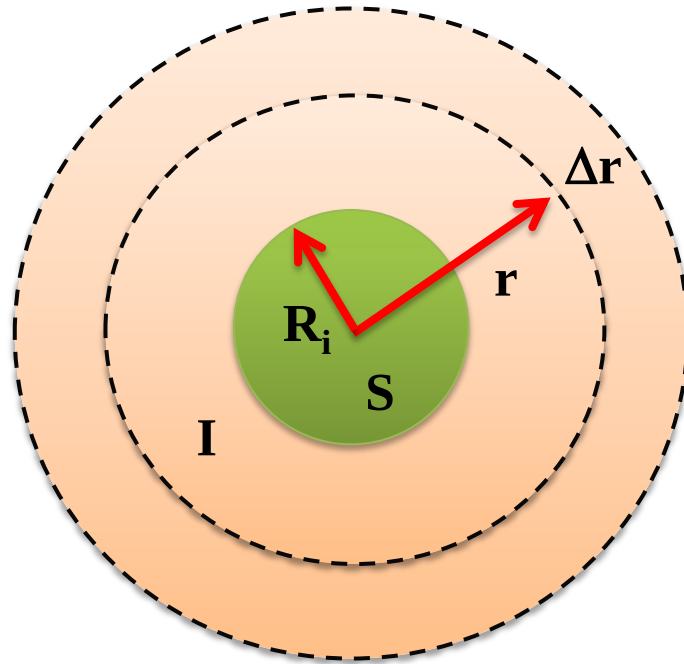
A = reagente gasoso

S = reagente sólido

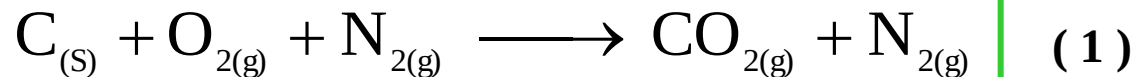
I = inerte

B = Produto

Em $t + \Delta t$

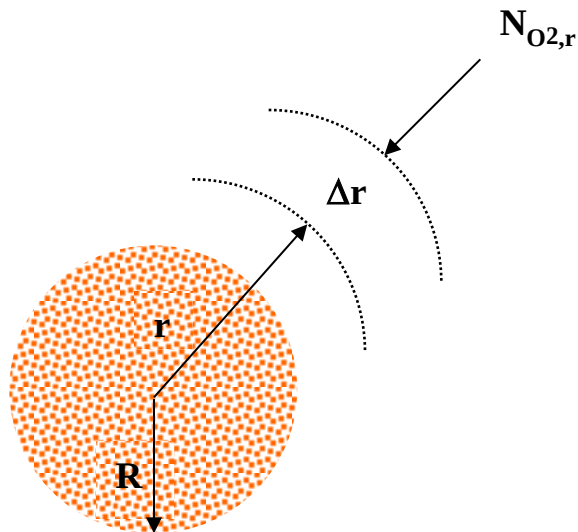


Exemplo 1: Uma partícula de carbono em forma de esfera queima no ar através da seguinte reação química:



A reação na superfície do carbono é descrita como sendo irreversível e de primeira ordem:

$$R''_{\text{O}_2} = -N_{\text{O}_2,r} = k_s \cdot C_{\text{O}_2} \quad (2)$$



Considerando que o processo de transferência de massa ocorra em regime permanente e a T e P constante, determine o perfil de fração molar do oxigênio (y_{O_2}) em função do raio da partícula esférica (r) e o fluxo molar do oxigênio na superfície da partícula de carbono.

Solução:

1- Considerando que a partícula tem geometria esférica, a equação da continuidade de transferência de massa em coordenadas esféricas é:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{A,r})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta N_{A,\theta})}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A,\varphi}}{\partial \varphi} \right] = R_A''' \quad (3)$$

2- Regime permanente;

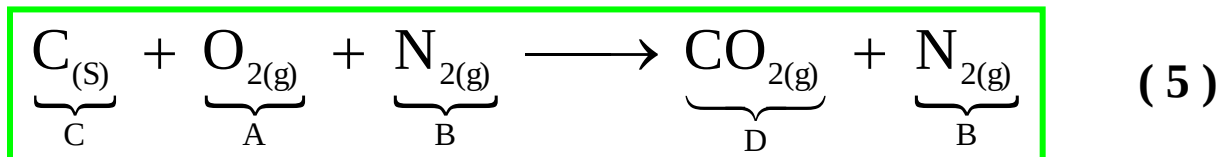
3- Fluxo radial (unidirecional);

4- O meio difusivo não é reacional.

A equação (3) torna-se:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{A,r}) = 0 \quad (4)$$

Seja a seguinte equação reacional:



Onde:

$$N_{C,r} = 0 \text{ (sólido)} \quad (6)$$

$$N_{B,r} = 0 \text{ (estagnado)} \quad (7)$$

$$\underbrace{N_{A,r}}_{\text{reagente}} = - \underbrace{N_{D,r}}_{\text{produto}} \quad (8)$$

A equação do fluxo total de A (O_2) no meio gasoso é:

$$N_{A,r} = -C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr} + y_A (N_{A,r} + N_{D,r}) \quad (9)$$

Aplicando a equação (8) na equação (9), temos:

$$N_{A,r} = -C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr} + y_A \underbrace{(N_{A,r} - N_{A,r})}_{=0} \longrightarrow N_{A,r} = -C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr} \quad (10)$$

Substituindo a equação (10) na equação (4), temos:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr} \right) = 0 \quad (11)$$

Considerando T e P constantes $\Rightarrow$ C (gás ideal) e $D_{A,D}$ são constantes. A equação (11) fica:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dy_A}{dr} \right) = 0 \quad (12)$$

Condições de contorno:

CC1: Para $r \rightarrow \infty$, $y_A = 0,21$ (21% molar de O_2)

CC2: Para $r = R$, $R_A'' = N_{A,r} = -k_s C y_A \Rightarrow y_A = -N_{A,r} / k_s \cdot C$

O sinal negativo para o fluxo indica a contradifusão do O_2 (reagente A) em relação ao produto formado (CO_2).

Para obter o perfil da distribuição do reagente A no ar, devemos integrar e resolver a equação diferencial (12).

$$\int \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dy_A}{dr} \right) = 0$$
$$r^2 \frac{dy_A}{dr} = C_1 \Rightarrow \int dy_A = C_1 \int \frac{dr}{r^2} \quad \longrightarrow \quad y_A = -\frac{C_1}{r} + C_2 \quad (13)$$

Aplicando as condições de contorno na equação (13), temos:

CC1: Para $r \rightarrow \infty, y_A = 0,21$ (21% molar de O_2)

$$0,21 = -\underbrace{\frac{C_1}{\infty}}_{=0} + C_2 \longrightarrow \boxed{C_2 = 0,21} \quad (14)$$

CC2: Para $r = R, R_A'' = N_{A,r} = -k_s C y_A \Rightarrow y_A = -N_{A,r}/k_s.C$

$$-\frac{N_{A,r}}{k_s.C} = -\frac{C_1}{R} + C_2 = -\frac{C_1}{R} + 0,21 \longrightarrow \boxed{C_1 = R.0,21 + \frac{R.N_{A,r}}{k_s.C}} \quad (15)$$

Substituindo (14) e (15) em (13), temos:

$$y_A = -0,21\left(\frac{R}{r}\right) - \left(\frac{R}{r}\right)\frac{N_{A,r}}{k_s.C} + 0,21$$

Solução parcial

$$\boxed{y_A = 0,21 - \left(\frac{R}{r}\right)\left(\frac{N_{A,r}}{k_s.C} + 0,21\right)} \quad (16)$$

A equação (16) é uma solução parcial, pois o fluxo $N_{A,r}$ é função do raio da partícula. Considerando que o fluxo total seja constante em $r = R$, temos que:

$$N_{A,r} = N_{A,r}|_{r=R} = \text{constante} \quad (\times \text{Área da esfera})$$

$$4\pi r^2 \cdot N_{A,r} = 4\pi R^2 \cdot N_{A,r}|_{r=R} = \text{constante} \quad (17)$$

Multiplicando a equação (10) pela área da esfera:

$$N_{A,r} = -C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr} \quad (\times 4\pi r^2)$$

$$4\pi r^2 \cdot N_{A,r} = \underbrace{4\pi R^2 \cdot N_{A,r}|_{r=R}}_{\text{constante}} = -4\pi r^2 C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr}$$

$$R^2 \cdot N_{A,r}|_{r=R} = r^2 C \cdot D_{AD} \frac{dy_A}{dr}$$

$$R^2 \cdot N_{A,r}|_{r=R} \int_{r \rightarrow \infty}^{r=R} \frac{dr}{r^2} = -C \cdot D_{AD} \int_{y_A=0,21}^{y_A = -\frac{N_{A,r}|_{r=R}}{k_S \cdot C}} dy_A$$

$$R^2 \cdot N_{A,r}|_{r=R} \left[-\frac{1}{r} \right]_{r \rightarrow \infty}^{r=R} = -C \cdot D_{AD} [y_A]_{y_A=0,21}^{y_A = -\frac{N_{A,r}|_{r=R}}{k_S \cdot C}}$$

$$R^2.N_{A,r}|_{r=R} \left[-\frac{1}{R} + \frac{1}{\infty} \right] = -C.D_{AD} \left[-\frac{N_{A,r}|_{r=R}}{k_s.C} - 0,21 \right]$$

$$R^2.N_{A,r}|_{r=R} \left[\frac{1}{R} \right] = C.D_{AD} \left[-\frac{N_{A,r}|_{r=R}}{k_s.C} - 0,21 \right]$$

$$R.N_{A,r}|_{r=R} = -\frac{D_{AD}.N_{A,r}|_{r=R}}{k_s} - C.D_{AD}.0,21$$

$$N_{A,r}|_{r=R} \left[R + \frac{D_{AD}}{k_s} \right] = -C.D_{AD}.0,21$$

$$N_{A,r}|_{r=R} = -\frac{C.D_{AD}.0,21}{\left(R + \frac{D_{A,D}}{k_s} \right)} \quad (18)$$

Substituindo (18) em (16), fica:

$$y_A = 0,21 - \left(\frac{R}{r} \right) \left(- \frac{C \cdot D_{AD} \cdot 0,21}{k_s \cdot C \left(R + \frac{D_{AD}}{k_s} \right)} + 0,21 \right)$$

$$y_A = 0,21 - \left(\frac{R}{r} \right) \left(- \frac{D_{AD} \cdot 0,21}{k_s \cdot \left(R + \frac{D_{AD}}{k_s} \right)} + 0,21 \right)$$

$$y_A = 0,21 - \left(\frac{R}{r} \right) \left[0,21 - \frac{0,21 \cdot D_{AD}}{k_s R + D_{AD}} \right]$$

$$y_A = 0,21 - 0,21 \cdot \left(\frac{R}{r} \right) \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{AD}}} \right]$$

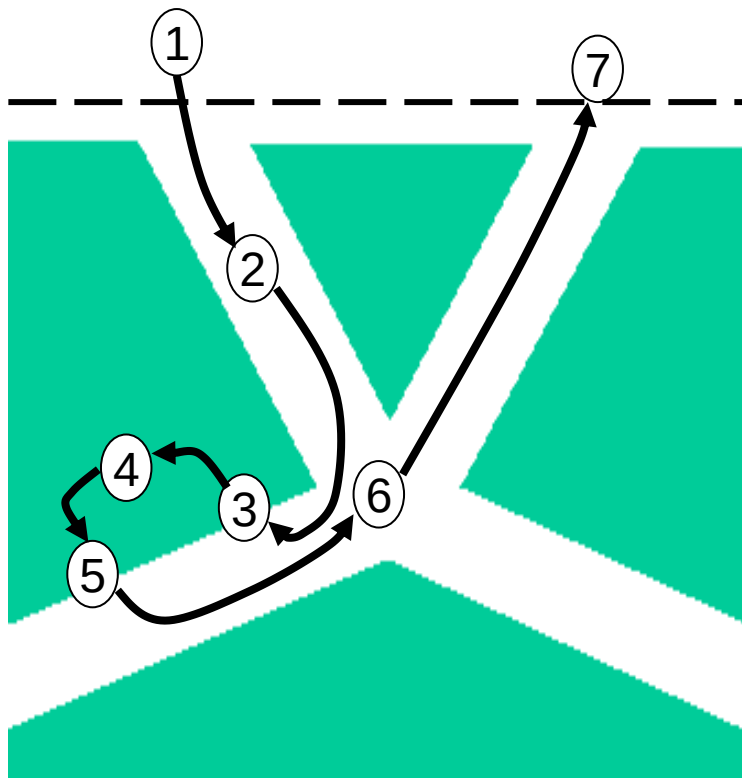
$$y_A = 0,21 \left\{ 1 - \left(\frac{R}{r} \right) \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{k_s \cdot R}{D_{AD}}} \right] \right\}$$

(Solução final) (19)

k_s em cm/s (1º ordem); D_{AD} em cm²/s; R em cm

7.2.3- Difusão intraparticular com reação química heterogênea

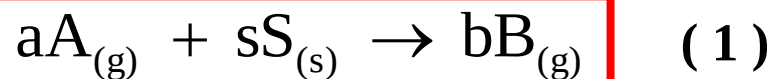
Quando um sólido poroso apresenta sua área interna (na ordem de $30\text{m}^2/\text{g}$ ou superior) maior ou da mesma magnitude do que a sua superfície externa, considera-se que o soluto, depois de atingir a superfície da partícula, difunda no interior desta para depois ser adsorvido e sofrer reação química nas paredes dos sítios ativos do catalisador, conforme ilustra a figura a seguir:



- 1 - Difusão externa
- 2 - Difusão interna
- 3 - Adsorção química
- 4 - Reação catalítica
- 5 - Dessorção química
- 6 - Difusão interna
- 7 - Difusão externa

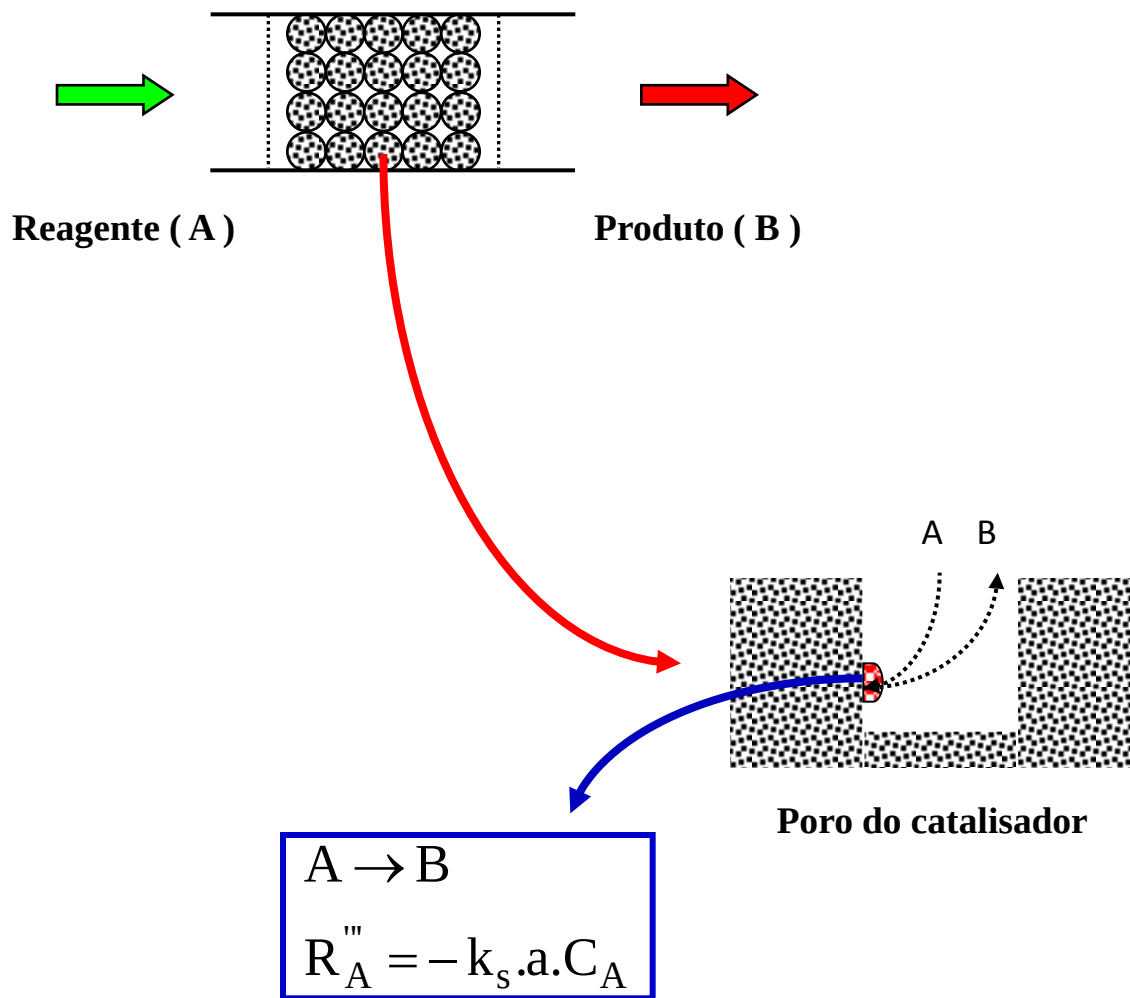
Apesar de se tratar de reação química heterogênea descrita pela equação (1), o termo reacional irá aparecer como aR_A'' , em que “a” relaciona a superfície do poro por unidade de volume da matriz porosa na equação da continuidade de A, caracterizando um *sistema pseudo-homogêneo*.

$$aR_A'' = R_A''' \text{ (sistema pseudo-homogêneo)}$$



$$\bar{N}_S = 0; \quad \bar{N}_B = -\frac{b}{a}\bar{N}_A$$

Exemplo 2: Uma corrente gasosa contendo um reagente “A” entra em contato com um catalisador de geometria esférica de raio R . Esta partícula está dentro de um reator catalítico. Nas imediações da partícula catalítica, a concentração do reagente “A” é C_{AS} (moles/cm³). A espécie “A” difunde através dos poros existentes no catalisador e converte no produto “B” através de uma reação irreversível e de primeira ordem no sítio ativo do mesmo. O produto “B” difunde no sentido contrário do reagente “A”. Determine o perfil de concentração do reagente “A” em função do raio da partícula considerando que o processo de transferência de massa ocorra em regime permanente e a temperatura e pressão constante.



a = área da superfície catalítica por unidade de volume do catalisador (cm^2/cm^3)

k_s = constante de velocidade (cm/s)

C_A = concentração do reagente (mol/cm^3)

Solução:

1- Considerando que a partícula catalítica apresenta geometria esférica, a equação da continuidade molar do reagente A em coordenadas esféricas é:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \underbrace{\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{A,r})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta N_{A,\theta})}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A,\varphi}}{\partial \varphi} \right]}_{\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A} = R_A''' \quad (1)$$

2- Considerando regime permanente: $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

3- Considerando o fluxo unidirecional através do raio da partícula: $\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{A,r})}{\partial r}$

4- Considerando que a reação ocorre dentro do poro do catalisador: $R_A''' = -k_s \cdot a \cdot C_A$

A equação (1) reduz-se a:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{A,r})}{\partial r} = -k_s \cdot a \cdot C_A \quad (2)$$

O fluxo molar do soluto A no interior da matriz porosa é dado por:

$$N_{A,r} = -C \cdot D_{ef} \frac{dy_A}{dr} + y_A (N_{A,r} + N_{B,r}) \quad (3)$$

Onde:

D_{ef} = coeficiente de difusão efetiva

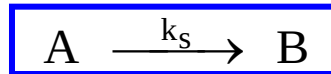
$$D_{ef} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (4)$$

Onde:

D_{AB} = coeficiente de difusão de A em B;

ε_p = porosidade do catalisador;

τ = tortuosidade do catalisador



$$N_{B,r} = -N_{A,r} \quad (5)$$

Substituindo (5) em (3), temos:

ou:

$$N_{A,r} = -C.D_{ef} \frac{dy_A}{dr}$$
$$N_{A,r} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \quad (6)$$

Substituindo (6) em (2), temos:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \right) = k_s \cdot a \cdot C_A \quad (7)$$

Considerando T e P constantes $\Rightarrow D_{ef}$ é constante.

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = r^2 \frac{k_s \cdot a \cdot C_A}{D_{ef}} \quad (8)$$

Denominando:

$$\lambda^2 = \frac{k_s \cdot a}{D_{ef}} \quad (9)$$

Substituindo (9) em (8), temos:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = r^2 \lambda^2 C_A \quad (10)$$

Condições de contorno:

CC 1: Para $r = R$, $C_A = C_{AS}$ (na entrada do poro)

CC2: Para $r = 0$, $C_A = C_A^*$ (no centro da partícula catalítica)

Chamando: $rC_A = \Psi$ (11) $\Psi = \text{Psi}$

$$C_A = \frac{\Psi}{r} \quad (12)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{\frac{d\Psi}{dr} r - \Psi \frac{dr}{dr}}{r^2} \longrightarrow \frac{dC_A}{dr} = \frac{\frac{d\Psi}{dr} r - \Psi}{r^2} \quad (13)$$

Substituindo (12) e (13) em (10), temos:

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{\frac{d\Psi}{dr} r - \Psi}{r^2} \right) \right] = r^2 \lambda^2 \frac{\Psi}{r}$$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{d\Psi}{dr} r - \Psi \right) = r \lambda^2 \Psi$$

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} r + \frac{d\Psi}{dr} - \frac{d\Psi}{dr} = r \lambda^2 \Psi$$

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} r = r \lambda^2 \Psi \Rightarrow \frac{d^2\Psi}{dr^2} = \lambda^2 \Psi$$

$$\boxed{\frac{d^2\Psi}{dr^2} - \lambda^2 \Psi = 0} \quad (14)$$

A solução da equação diferencial (14), de 2^o ordem e homogênea, é:

$$\Psi = C_1 \cosh(\lambda r) + C_2 \sinh(\lambda r) \quad (15) \quad \lambda = \sqrt{\frac{k_s \cdot a}{D_{ef}}} \quad (16)$$

Substituindo a equação (11) na equação (15), temos:

$$rC_A = C_1 \cosh(\lambda r) + C_2 \sinh(\lambda r) \quad (17)$$

CC 1: Para $r = R$, $C_A = C_{AS}$ (na entrada do poro)

$$RC_{AS} = C_1 \cosh(\lambda R) + C_2 \sinh(\lambda R) \quad (18)$$

CC2: Para $r = 0$, $C_A = C_A^*$ (no centro da partícula catalítica)

$$\underbrace{0.C_A^*}_{=0} = C_1 \underbrace{\cosh(\lambda.0)}_{=1} + C_2 \underbrace{\sinh(\lambda.0)}_{=0}$$

$$C_1 = 0 \quad (19)$$

Substituindo (19) em (18), temos:

$$RC_{AS} = C_2 \sinh(\lambda R) \longrightarrow \boxed{C_2 = \frac{RC_{AS}}{\sinh(\lambda R)}} \quad (20)$$

Substituindo (19) e (20) em (16), temos:

$$rC_A = \underbrace{0}_{C_1} + \underbrace{\frac{RC_{AS}}{\sinh(\lambda R)}}_{C_2} \sinh(\lambda r)$$

(solução final)

$$\boxed{\frac{C_A}{C_{AS}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh(\lambda r)}{\sinh(\lambda R)}} \quad (21)$$

7.3- Difusão em regime permanente com reação química homogênea

Seja a equação da continuidade molar:

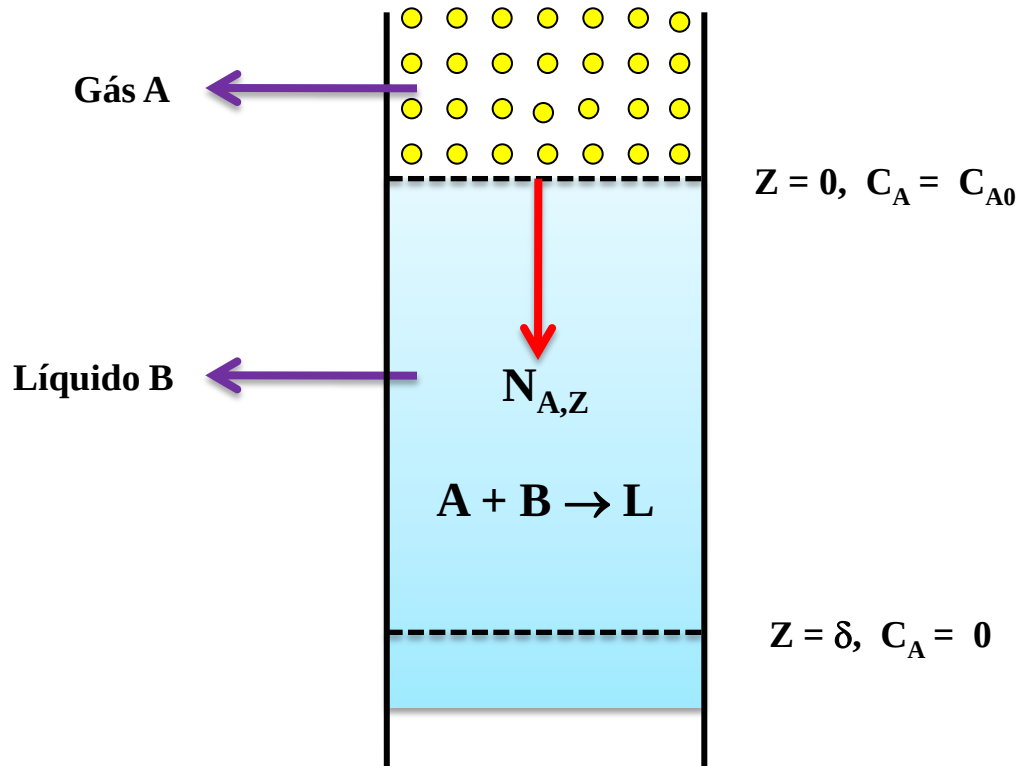
$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A'''$$

Para regime permanente, fluxo unidirecional na direção z e reação química homogênea a equação da continuidade é:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = R_A'''$$

$$\boxed{\frac{dN_{A,z}}{dz} = R_A'''} \quad (1)$$

Iremos considerar o fenômeno da absorção química, conforme o desenho a seguir:



Esse fenômeno trata do transporte de um soluto A da fase gasosa à fase líquida, acompanhado de reação química na fase líquida. Vamos supor que o gás A dissolve ao atingir a interface gás/líquido e difunde em um líquido reacional estagnado. Ao tempo de difundir-se, a espécie A sofre uma reação química irreversível na forma: $A + B \rightarrow L$.

O produto da reação não interfere na absorção de A por B. Para modelar o fenômeno, admite-se como hipóteses:

- 1-** A espécie A difunde desde a interface gás/líquido até o seu desaparecimento total ao atingir uma profundidade $z = \delta$ na fase líquida.
- 2-** A concentração do gás A dissolvido é pequena quando comparada ao líquido B, ou seja, B está em excesso.
- 3-** Pelo fato de se tratar de uma solução líquida diluída e estagnada, admite-se a contribuição convectiva desprezível em face à difusiva.
- 4-** O produto da reação L é altamente solúvel no líquido, o que leva a não influenciar o curso do processo difusivo.

Das hipóteses 2 e 3, o fluxo molar de A é dado pela equação:

$$N_{A,z} = -C \cdot D_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_{A,z} + N_{B,z})$$

$$N_{A,z} = -\frac{C \cdot D_{AB}}{C} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C} (N_{A,z} + N_{B,z})$$

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + \underbrace{\frac{C_A}{C} (N_{A,z} + N_{B,z})}_{\text{desprezível}}$$

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (2)$$

De posse da hipótese 2 e da reação, $A + B \rightarrow L$, tem-se uma reação química homogênea irreversível de pseudoprimeira ordem ($C_B \gg C_A$):

$$R_A''' = -k_v C_A \quad (3)$$

Levando as equações (2) e (3) em (1), bem como considerando a temperatura e pressão constantes:

$$\frac{d}{dz} \left(D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right) = k_v C_A$$

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k_v}{D_{AB}} C_A = 0 \quad (4)$$

A solução da equação (4) é da forma:

$$C_A(z) = C_1 \cosh(\phi z) + C_2 \sinh(\phi z) \quad (5)$$

$$\phi = \sqrt{\frac{k_v}{D_{AB}}} \quad (6) \quad \phi = \text{Fi}$$

Condições de contorno:

CC1: em $z = 0$; $C_A = C_{A0}$

CC2: em $z = \delta$; $C_A = C_{A\delta} = 0$

Aplicando as condições de contorno na equação (5), obtêm-se:

$$C_1 = C_{A0} \quad (7)$$

$$C_2 = -\frac{C_{A0}}{\operatorname{tgh}(\phi\delta)} \quad (8)$$

Substituindo as equações (7) e (8) na equação (5), obtêm-se:

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \left[\cosh(\phi z) - \frac{\sinh(\phi z)}{\operatorname{tgh}(\phi\delta)} \right] \quad (9)$$

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \left[\frac{\operatorname{tgh}(\phi\delta)\cosh(\phi z) - \sinh(\phi z)}{\operatorname{tgh}(\phi\delta)} \right]$$

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \left[\frac{\frac{\sinh(\phi\delta)}{\cosh(\phi\delta)} \cosh(\phi z) - \sinh(\phi z)}{\tanh(\phi\delta)} \right]$$

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \left[\frac{\frac{\sinh(\phi\delta)\cosh(\phi z) - \cosh(\phi\delta)\sinh(\phi z)}{\cosh(\phi\delta)}}{\tanh(\phi\delta)} \right]$$

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \left[\frac{\frac{\sinh(\phi\delta)\cosh(\phi z) - \cosh(\phi\delta)\sinh(\phi z)}{\cosh(\phi\delta)}}{\frac{\sinh(\phi\delta)}{\cosh(\phi\delta)}} \right]$$

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \frac{\sinh(\phi\delta)\cosh(\phi z) - \cosh(\phi\delta)\sinh(\phi z)}{\sinh(\phi\delta)}$$

$$\sinh[\phi(\delta - z)] = \sinh(\phi\delta)\cosh(\phi z) - \cosh(\phi\delta)\sinh(\phi z)$$

(Solução final)

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \frac{\sinh[\phi(\delta - z)]}{\sinh(\phi\delta)} \quad (10)$$

Para a situação em que a reação química é lenta, tem-se $k_v \rightarrow 0$, portanto pela equação (6), $\phi \rightarrow 0$. Aplicando o teorema de **L'Hopital** na equação (10) para esta condição, temos:

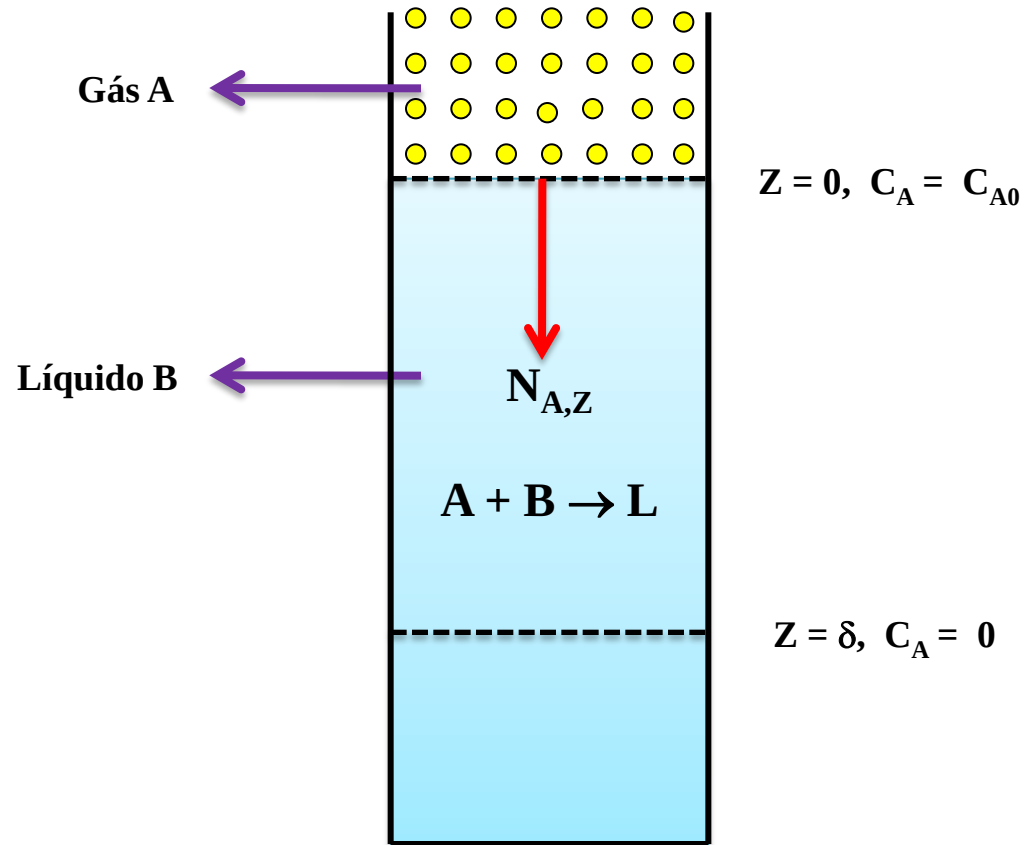
$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \left(\frac{C_A(z)}{C_{A0}} \right) = \lim_{\phi \rightarrow 0} \left(\frac{\sinh[\phi(\delta - z)]}{\sinh(\phi\delta)} \right) = \lim_{\phi \rightarrow 0} \left(\frac{\phi(\delta - z)\cosh[0]}{\phi\delta\cosh(0)} \right)$$

(Solução final para $k_v \rightarrow 0$)

$$\frac{C_A(z)}{C_{A0}} = \frac{\phi(\delta - z)}{\phi\delta} = 1 - \frac{z}{\delta} \quad (11)$$

Exemplo 3: Um certo gás é dissolvido em um líquido B contido em uma proveta. Na medida em que A difunde ele sofre reação química na forma $A + B \rightarrow L$, até desaparecer completamente depois de penetrar a uma distância δ desde a interface gás/líquido. Considerando:

- (a) a cinética de reação é de ordem zero com respeito a A;
- (b) reação química lenta ($k_v \rightarrow 0$);
- (c) a concentração do gás A dissolvido é pequena se comparada ao do líquido B;
- (d) o produto da reação L é altamente solúvel no líquido, o que leva a não influenciar na difusão do soluto A; obtenha expressões para:
 - A distribuição da concentração molar de A;
 - O fluxo global molar de A na interface gás/líquido;
 - A concentração média molar de A.



a) Cálculo da concentração molar C_A em função de z .

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} \right) = R_A''' \quad (1)$$

Considerar:

Regime permanente: $\longrightarrow \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

Fluxo de A somente na direção de z : $\longrightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A = \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z}$

Reação homogênea irreversível de ordem zero: $\longrightarrow R_A''' = -k_v$

Portanto, a equação (1) fica: $\frac{dN_{A,z}}{dz} = -k_v \quad (2)$

O fluxo total do reagente A até na superfície do catalisador é:

$$N_{A,z} = -C \cdot D_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_{A,z} + N_{B,z})$$

$$N_{A,z} = -\frac{C \cdot D_{AB}}{C} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C} (N_{A,z} + N_{B,z})$$

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C} (N_{A,z} + N_{B,z}) \quad (3)$$

Considerando que a concentração do reagente A é muito pequena em relação ao reagente B no meio reacional, podemos desprezar a contribuição convectiva no fluxo molar de A. Assim, a equação (3) fica:

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) na equação (2), temos:

$$\frac{d}{dz} \left(-D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right) = -k_v$$

$$\frac{d}{dz} \left(D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \right) = k_v$$

Considerando T e P constantes, temos:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) = \frac{k_v}{D_{AB}}$$

$$\boxed{\beta = \frac{k_v}{D_{AB}}} \quad (5) \quad \beta = \text{Beta}$$

$$\boxed{\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \beta} \quad (6)$$

Integrando a equação (6) duas vezes, temos:

$$\int \frac{d}{dz} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) = \beta$$

$$\int d \left(\frac{dC_A}{dz} \right) = \beta \int dz$$

$$\frac{dC_A}{dz} = \beta z + C_1$$

$$\int dC_A = \beta \int z dz + C_1 \int dz$$

$$C_A = \beta \frac{z^2}{2} + C_1 z + C_2 \quad (7)$$

Condições de contorno:

CC1: Para $z = 0$, $C_A = C_{A0}$ (na interface gás/líquido)

$$C_{A0} = \beta \cdot 0 + C_1 \cdot 0 + C_2 \longrightarrow \boxed{C_2 = C_{A0}} \quad (8)$$

CC2: Para $z = \delta$, $C_A = 0$ (o soluto A é totalmente consumido)

$$\boxed{0 = \beta \frac{\delta^2}{2} + C_1 \delta + C_2} \quad (9)$$

Substituindo (8) na (9), temos:

$$0 = \beta \frac{\delta^2}{2} + C_1 \delta + C_{A0} \longrightarrow \boxed{C_1 = -\frac{1}{\delta} \left(C_{A0} + \frac{\beta \delta^2}{2} \right)} \quad (10)$$

Substituindo as equações (8) e (10) na (7), temos:

$$C_A = \beta \frac{z^2}{2} - \frac{1}{\delta} \left(C_{A0} + \frac{\beta \delta^2}{2} \right) z + C_{A0} \quad (11)$$

Como se trata de reação química lenta, $k_v \rightarrow 0$, como consequência $\beta \rightarrow 0$ e a equação (11) torna-se:

$$C_A = C_{A0} \left(1 - \frac{z}{\delta} \right) \quad (12) \quad (\text{solução final})$$

b) Cálculo do fluxo molar $N_{A,z}$ na superfície gás/líquido ($z = 0$).

O fluxo molar de A é obtido pela equação (4):

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (4)$$

Derivando a equação (11) em relação a z, temos:

$$\frac{dC_A}{dz} = \beta z - \frac{1}{\delta} \left(C_{A0} + \frac{\beta \delta^2}{2} \right) \quad (13)$$

Como se deseja conhecer o fluxo de A na interface gás/líquido, ou seja, em $z = 0$, temos:

$$\left. \frac{dC_A}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{1}{\delta} \left(C_{A0} + \frac{\beta \delta^2}{2} \right) \quad (14)$$

Substituindo a equação (14) na (4) para o fluxo de A em $z = 0$, temos:

$$N_{A,z}|_{z=0} = \frac{D_{AB}}{\delta} \left(C_{A0} + \frac{1}{2} \beta \delta^2 \right) \quad (15)$$

Como se trata de reação química lenta, $k_v \rightarrow 0$, como consequência $\beta \rightarrow 0$ e a equação (15) torna-se:

$$N_{A,z}|_{z=0} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \quad (16)$$

c) Cálculo da concentração molar média de A.

$$\bar{C}_A = \frac{\int_{z=0}^{z=\delta} C_A dz}{\int_{z=0}^{z=\delta} dz} \quad (17)$$

Substituindo a equação (11) na (17), temos:

$$\bar{C}_A = \frac{\int_{z=0}^{z=\delta} \left(\beta \frac{z^2}{2} - \frac{1}{\delta} \left(C_{A0} + \frac{\beta \delta^2}{2} \right) z + C_{A0} \right) dz}{\int_{z=0}^{z=\delta} dz}$$
$$\bar{C}_A = \frac{1}{\delta} \left[\beta \frac{z^3}{6} - \frac{z^2}{2\delta} \left(C_{A0} + \frac{\beta \delta^2}{2} \right) + C_{A0} z \right]_{z=0}^{z=\delta} \longrightarrow \bar{C}_A = \frac{1}{2} \left[C_{A0} - \frac{\beta \delta^2}{6} \right] \quad (18)$$

Como se trata de reação química lenta, $k_v \rightarrow 0$, como consequência $\beta \rightarrow 0$ e a equação (18) torna-se:

$$\bar{C}_A = \frac{C_{A0}}{2} \quad (19)$$