3. 10 – Cinética de reações heterogêneas

3. 10.1 – Introdução

As reações heterogêneas ocorrem em reatores catalíticos na presença de um sólido, como reagente ou como catalisador em fase gososa ou liquida ou ambas, dependendo do tipo de processo utilizado. Na maioria dos casos, nos reatores de leito fixo ocorrem as reações gás-sólido, liquido-sólido, dependendo da reação e das condições dos reatores. Se os reagentes e produtos se encontram em fase gasosa, a reação catalítica promove a reação a reação química.

A síntese de amônia $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2\ NH_3$ é um exemplo clássico de reação catalítica conforme Figura 3.10.1.

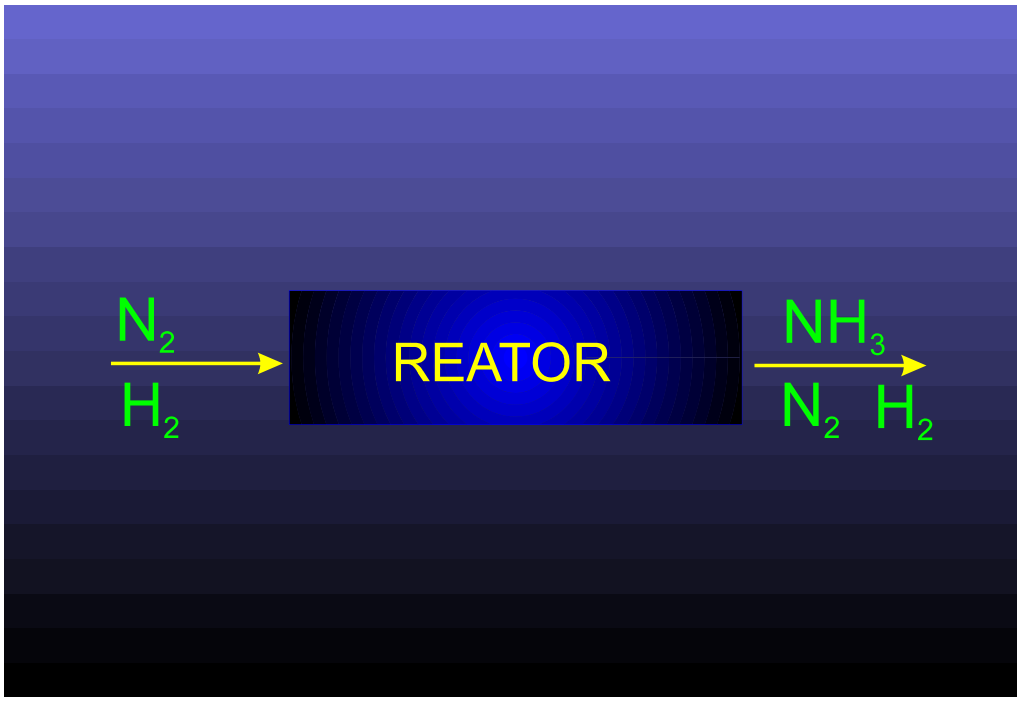


Figura 3.10.1 – Representação esquemática da síntese da amônia empregando um reator catalítico.

A reação da síntese da amônia é muito importante, já que é usada na produção de fertilizantes. A reação é exotérmica $(\Delta H = -46\ KJ\ /\ mol\ NH_3)$ e é feita a baixas temperaturas (≈ 400°C) e altas pressões (≈ 60 - 100 atm). Esta reação é um exemplo clássico da cinética utilizando-se um catalisador de ferro.

Para promover uma determinada reação química com catalisador, a condição desejada é que a etapa controladora seja a cinética química. Mas durante a reação ocorrem diversos outros fenômenos físicos, químicos e físico-químicos, alem de fenômenos de transferência de massa e de difusão intra e/ou extapartícula. Para

uma molécula reagente alcançar o sítio ativo onde a reação de fato ocorre, há várias etapas:

1. Difusão da molécula reagente do seio do fluido para a superfície da partícula;
2. Difusão da molécula reagente da superfície da partícula pelo interior do poro;
3. Reação química no sítio ativo;
4. Difusão da molécula do produto formado do interior do poro para a superfície da partícula;
5. Difusão da molécula do produto da superfície da partícula para o seio do fluido.

Entretanto, uma questão que se coloca é como ocorre a reação química sobre os sítios ativos? Qual a cinética de reação e as diversas variáveis envolvidas?

3. 10.2 – *Fenômenos externos ao catalisador*

Imagine-se um corte transversal do reator apresentado na Figura 3.10.**2**. Observam-se no reator partículas do catalisador e fluxos das correntes contendo reagentes e produtos. Entretanto, a reação ocorre na superfície do catalisador.

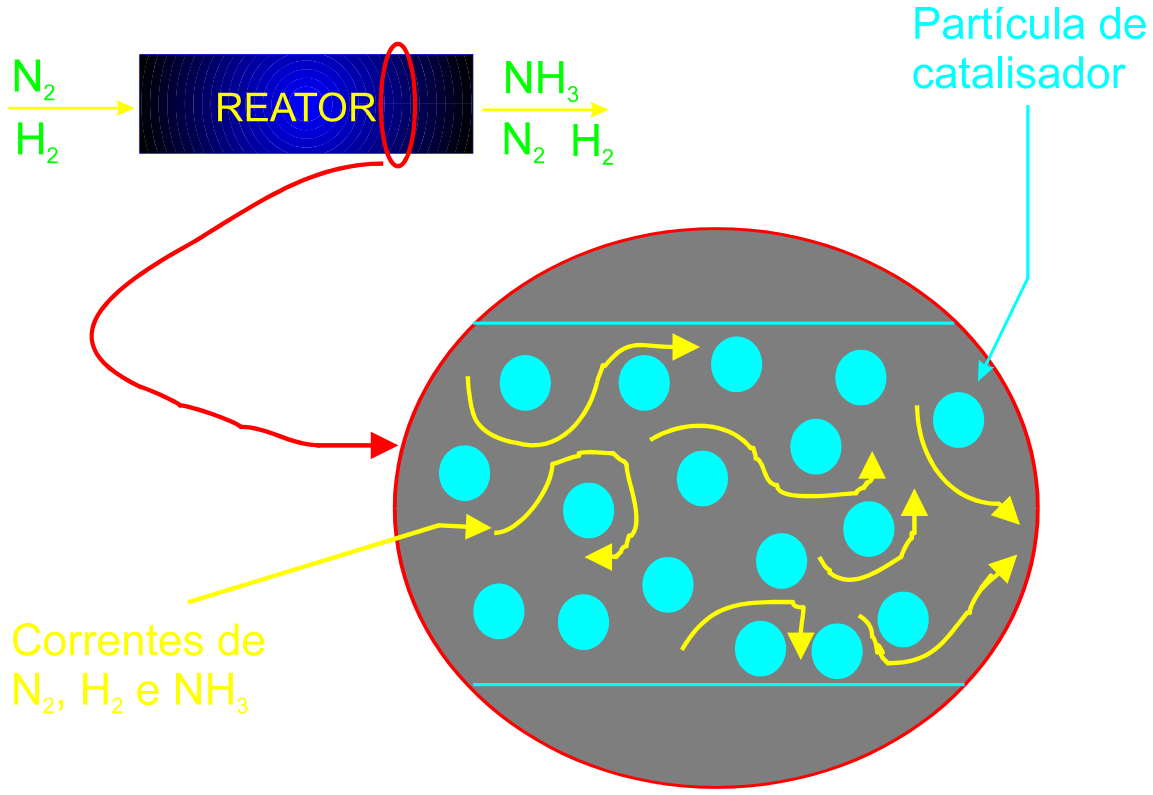


Figura 3.10.2 – Corte transversal de um reator catalítico.

O processo, conforme figura 3.10.3 ocorre com transferência de massa do fluido à superfície do catalisador e com difusão dentro de poros, cuja concentração varia ao longo do percurso.

Forma-se um filme sobre a superfície, cuja espessura depende das condições hidrodinâmicas do reator, e através do qual os reagentes devem fluir até à superfície do catalisador, onde ocorre a reação com formação de produtos, que retornam ao seio do fluido.

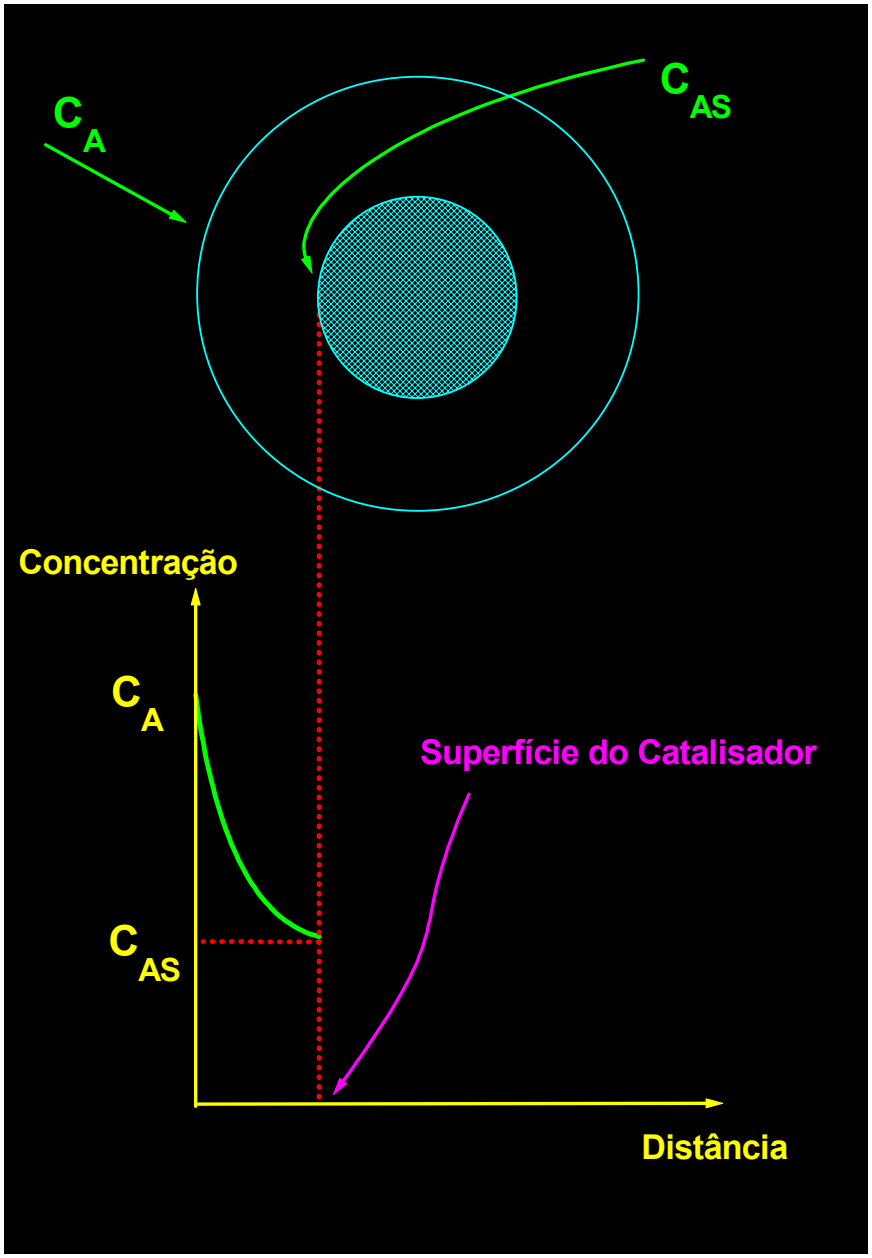


Figura 3.10.3 – Transferência de massa de um reagente A qualquer do seio do fluido à superfície do catalisador

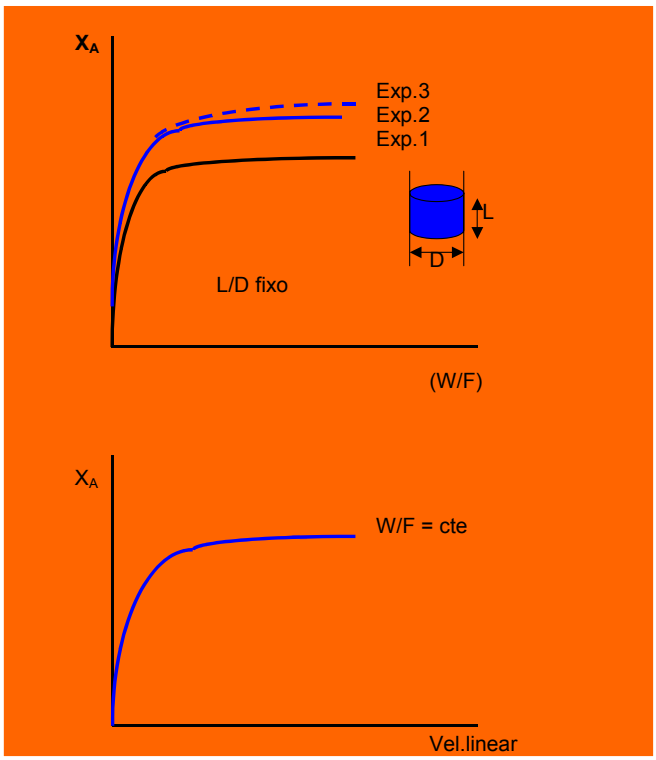


Figura 3.10.4 Verificação do efeito de massa sobre a conversão a) Dimensões fixas e fluxo ou massa variavel; b) relação W/F constante e velocidade linear variável.

Há duas possibilidades:

1) A transferência de massa através do filme é rápida. Neste caso a taxa global da reação será determinada pela velocidade da reação química na superfície do catalisador. Assim, a reação química será a etapa limitante do processo.

2) A transferência de massa através do filme é lenta e, portanto, é a etapa *limitante*. Neste caso, há uma barreira difusional provocada pelo filme ao redor da superfície do catalisador.

No estudo cinético de uma reação esta segunda possibilidade é indesejável e deve ser diminuída ou eliminada. Na determinação dos parâmetros cinéticos evitam-se problemas de difusão, operando sob condições cinéticas. Opera-se sob condições de alta velocidade ou altos valores de Reynolds, diminuindo-se portanto a camada do filme ao redor da superfície.

A verificação experimental é feita variando-se os fluxos molares ou massa do sólido ou mesmo as dimensões de altura e diâmetro do reator e medindo-se a conversão, conforme figuras 3.10.4:

No primeiro caso, mantém-se a dimensão (L/D) e varia-se ou a massa do catalisador ou o fluxo F. Se em experiências seguidas houver variação, haverá efeitos de massa. Ao contrario, se não houver variação estes efeitos são praticamente desprezíveis. No segundo caso, varia-se a velocidade linear, mudando o diâmetro do tubo, e mantém-se constante a relação W/F. Enquanto conversão variar, haverá efeitos de transferência de massa.

A Figura 3.10.5 apresenta, para diferentes casos, os gradientes de concentração que se formam na película do fluido que envolve o catalisador.

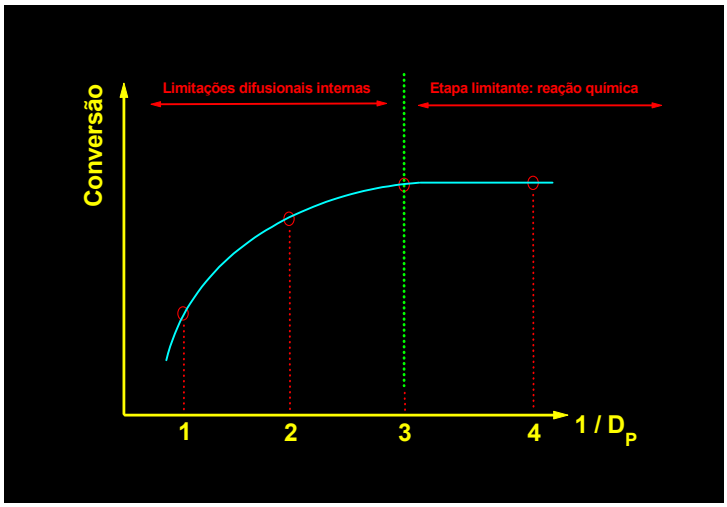


Figura 3.10.5 – Gradientes de concentração na vizinhança da superfície de um catalisador. I- Sem limitações difusionais externas; II – Com limitações difusionais externas parciais; III – Com limitação difusional externa total.

3. 10.3- *Fenômenos difusivos internos*

Catalisadores porosos contêm sítios ativos localizados no interior dos poros. Portanto, as moléculas reagentes devem difundir pelos poros, conforme mostra a figura 3.10.6. O reagente *A* difunde pelo poro até atingir o sitio ativo, onde ocorrerá a reação química.

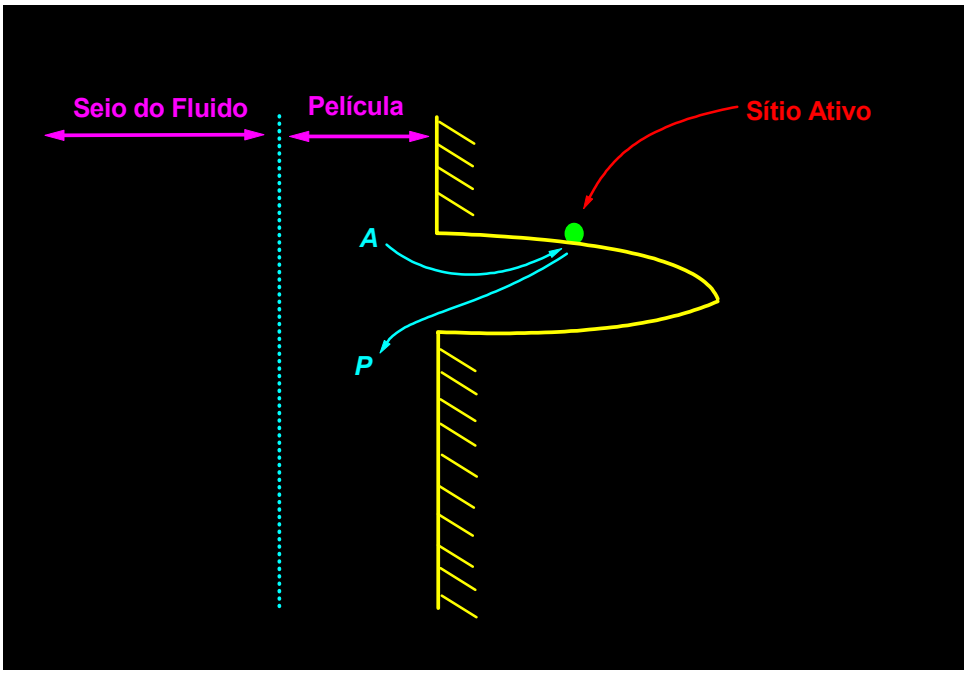
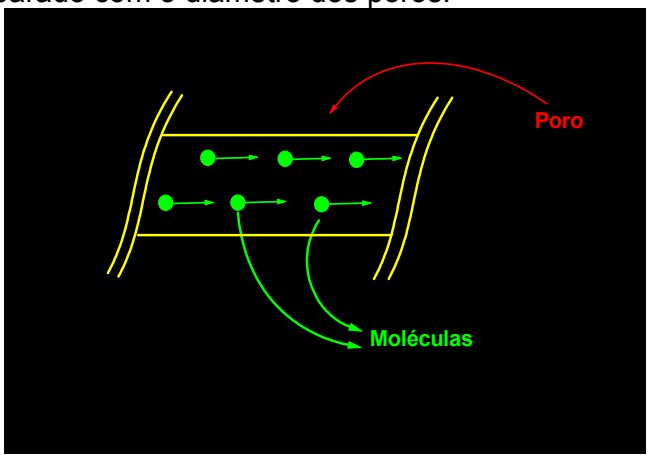


Figura 3.10.6 – Difusão de uma molécula de *A* no interior de um poro.

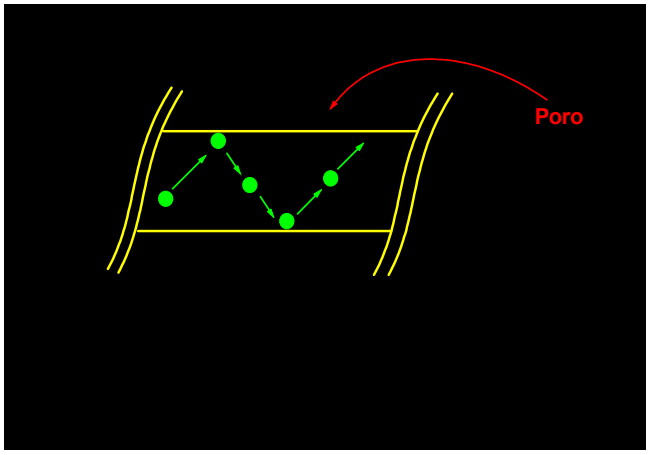
A difusão interna da molécula reagente no poro pode ser limitante e, portanto, é uma etapa indesejada.

Basicamente, são três os tipos de difusão que ocorrem no interior dos poros de catalisadores.

(i) Difusão molecular: ocorre em poros de diâmetro grande (1 – 10 μm) onde o livre percurso médio das moléculas é pequeno quando comparado com o diâmetro dos poros.



(ii) Difusão de Knudsen: ocorre em poros de diâmetro médio (10 – 1000 Å) onde o transporte de massa se dá por choques entre as moléculas e as paredes dos poros:



(iii) Difusão Configuracional: ocorre em poros com diâmetro de moléculas da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros.

Figura 3.10.7 – Efeito do diâmetro da partícula sobre a conversão na presença de difusão.

Como verificar os efeitos de difusão nos poros do catalisador e se é uma etapa limitante do processo ?

Há duas maneiras experimentais:

(i) Determina-se a conversão em função do diâmetro de partícula - A reação é feita variando-se o diâmetro da partícula do catalisador d_P, medindo-se a conversão, porém mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais (temperatura, pressão, vazão, massa total de catalisador). Quando há limitações difusionais, a conversao aumenta com a sucessiva diminuição de d_P, até atingir um valor constante, conforme mostra a figura 3.10.7. Qualquer diâmetro de partícula menor ou igual elimina efeitos difusivos e conseqüentemente atinge-se o regime cinético como etapa limitante.

(ii) Determina-se a energia de ativação da reação, a partir das constantes cinéticas a diferentes temperaturas – O gráfico de $\ln(k)$ vs. $1/T$ permite determinar a energia de ativação. Com o aumento da temperatura obtém-se uma energia de ativação bem menor que a da energia de ativação determinada a temperaturas mais baixas. Nesta faixa de temperatura há limitações difusionais internas e, portanto, deve ser evitada para eliminar os efeitos de difusão nos poros, como mostra a figura 3.10. 8.

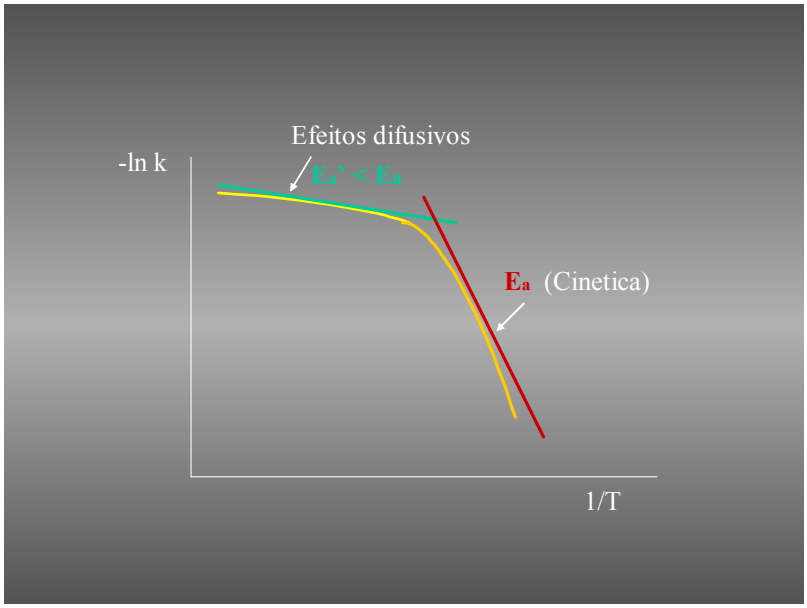


Figura 3.10.8 – Diagrama de Arrhenius *ln(k) vs. 1/T(para a hidrogenação do benzeno)*

Portanto, devem-se evitar medidas cinéticas na faixa de temperaturas mais altas, eliminando os efeitos difusivos.

A Tabela 3.10.1 compara os diferentes tipos de regime que podem ocorrer em uma reação catalítica em fase gasosa.

Tabela 3.10.1 – Comparação entre entre os diferentes tipos de regime em uma reação catalítica em fase gasosa.

Etapa Limitante	Energia de Ativação	Influência do Tamanho de partícula	Influência da vazão
Reação (Cinética Química)	E	NULA	NULA
Difusão interna	$E/2$	$1/d_P$	NULA
Difusão externa	$E \leq 5$ kcal/mol	$1/d_P^{1,46}$	$v^{0,6}$

3. 10.4 - Fenômenos de Adsorção–Desorção

Os sistemas agregados (sólidos, líquidos e gases) possuem dois tipos de energia:

i) **Energia Cinética**, E_C, ou energia térmica, que confere às partículas do sistema (átomos, moléculas ou íons) diversos tipos de movimento: translação rotação e vibração ;

ii) **Energia de interação** entre as partículas, E_i, como as forças de van der Waals e as forças eletrostáticas.

A relação entre essas energias define as propriedades do sistema:

(A) Quando $E_C >> E_i$, as moléculas do sistema possuem o máximo de liberdade, pois a distância entre elas pode variar. O volume do sistema passa a ser função da **temperatura, pressão** e **número de moles**. Este sistema corresponde aos **gases ideais**;

(B) Quando $E_C \approx E_i$, as moléculas ou átomos do sistema possuem um menor grau de liberdade. As moléculas movimentam-se, mas a distância entre elas varia pouco. O volume do sistema depende da **temperatura** e do **número de moléculas**, mas praticamente independente da pressão. Este sistema é representado pelo estado **líquido**;

(C) Quando $E_C << E_i$, o volume do sistema depende apenas do **número de moléculas**. Neste caso as moléculas ou átomos só têm movimentos de vibração e a energia cinética é devido à vibração em torno da mesma posição. Este sistema é representado pelos **sólidos ou moléculas adsorvidas sobre os sólidos .**

Os sistemas ***(B)*** e ***(C)*** são chamados de estado condensado da matéria, já que os seus volumes são definidos e são pouco sensíveis a variações de pressão. Nos sistemas condensados, as partículas que se encontram na superfície ou na interface com outro sistema apresentam uma situação diferente:

(i) as partículas localizadas no interior do sistema estão sujeitas a forças em todas as direções, com resultante nula.

(ii) as partículas da superfície possuem forças oriundas somente das partículas do interior. Esquematicamente:

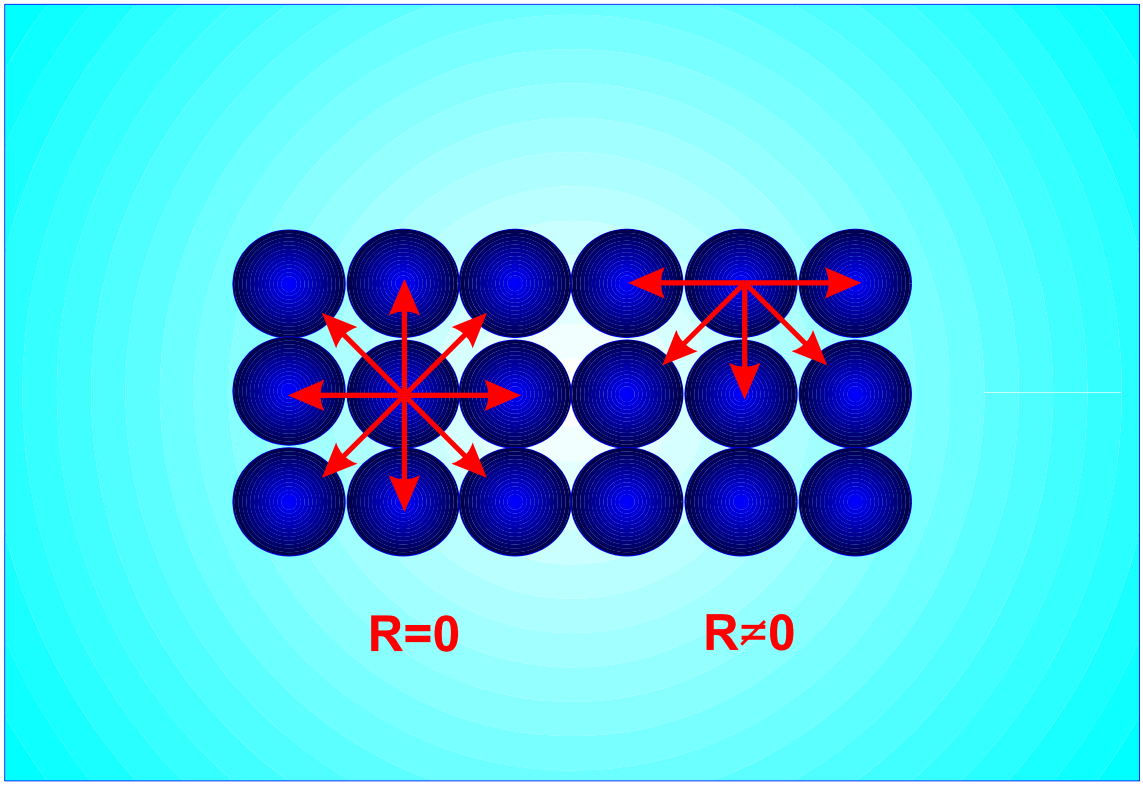


Figura 3.10.9 – Interação entre as partículas em um sistema condensado (sólido ou líquido).

Logo, conforme figura 3.10.9, as partículas da superfície possuem um excesso de energia, chamada de energia superficial, E_S. Esta energia é a responsável pela tensão superficial dos líquidos e pela adsorção de um fluido sobre um sólido.

Uma reação química catalisada envolve fenômenos físico-quimicos de adsorção e desorção além da reação química. Conforme figura 3.10.10 a energia de barreira, ou energia de ativação de uma reação catalisada é inferior a energia de ativação de uma reação não catalisada, provocadas pela adsorção e desorcão. Portanto, numa reação química catalisada, as adsorções são exotérmicas e permitem que as moléculas em fase gasosa estejam adsorvidas sobre a superfície com uma determinada força, tanto de adsorção como de desorção, diminuindo o seu grau de liberdade e facilitando a reação química catalisada. A energia de ativação catalisada mostra, portanto que a energia de barreira é menor. Torna-se fundamental determinar as taxas da adsorção e desorção num processo catalisado.

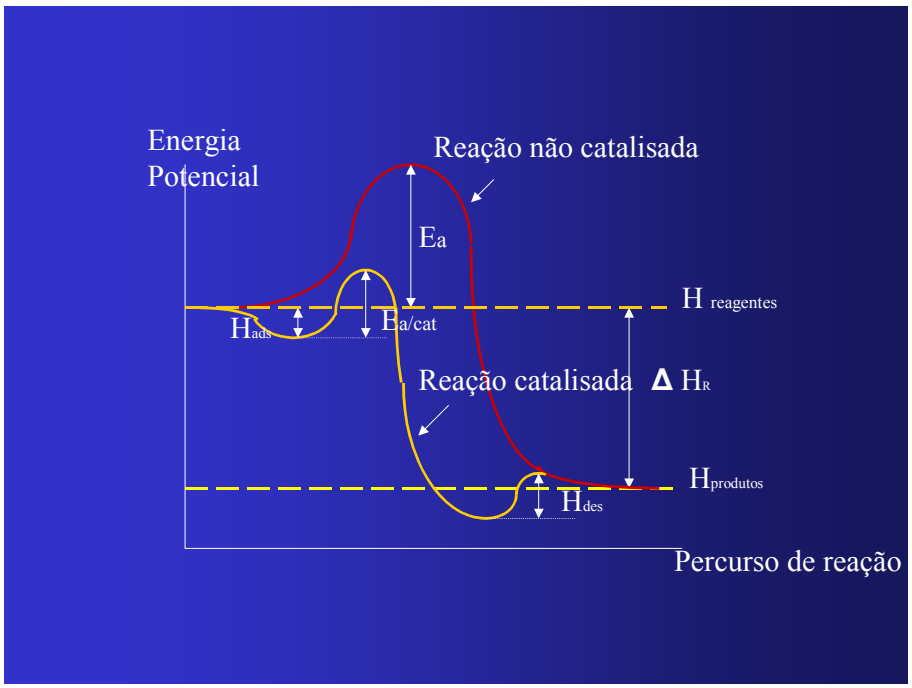


Figura 3.10.10 Comparação da reação catalisada com a não catalisada. Variação da Energia potencial com o decorrer da reação.

Termodinamicamente, explica-se o fenômeno de adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido através da energia livre de Gibs. É um fenômeno espontâneo e, portanto, $\Delta G_{ads} < 0$. Por outro lado, a entropia final do sistema também diminui, já que a sua desordem é menor quando a molécula está adsorvida, ou seja $\Delta S < 0$. Pela termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad 3.10.1$$

Quando ocorre a adsorção:

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads} \qquad 3.10.2$$

Como $\Delta G_{ads} < 0$ e $\Delta S_{ads} < 0$, então a variação de entalpia do sistema será menor que zero, e portanto a adsorção é um fenômeno exotérmico.

Dependendo da natureza das forças de adsorção envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção:

- *Adsorção Física*

É um processo caracterizado por um baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de

grandeza das forças de van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de condensação ou evaporação dos gases (de –0,5 a 5 kcal mol^{-1}). Neste tipo de adsorção podem se formar camadas moleculares sobrepostas, sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas.

A fisissorção ocorre a temperaturas baixas, e é mais pronunciada quanto mais próxima a temperatura de análise fôr da temperatura de condensação do gás. Devido à baixa energia de interação com a superfície e à inexistência de uma energia de ativação na adsorção, a fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível. Entretanto, em materiais com poros muito pequenos (zeólitas, carvões) a fisissorção é lenta, e significa que o processo é limitado pela taxa de difusão do gás nos poros.

A fisissorção de gases sobre sólidos é muito usada na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poros.

- *Adsorção Química ou Quimissorção*

-

A quimissorção caracteriza-se pela forte interação entre as moléculas do gás com a superfície do sólido. As entalpias de quimissorção $(-\Delta H_{ads})$ são da ordem de 10 a 100 kcal/mol, portanto, da mesma ordem de grandeza que as envolvidas em ligações químicas.

Ao contrário da fisissorção, a quimissorção é irreversível e ocorre em temperaturas superiores às de condensação dos gases e, por ser uma interação específica entre o gás e o sólido, ocorre em uma só camada.

Na quimissorção, são necessários longos períodos de tempo para atingir o equilíbrio, especialmente a baixas temperaturas. Há dois tipos de quimissorção.

- *Ativada* **–** a taxa de adsorção varia com a temperatura, com uma energia de ativação própria e segue a equação de Arrhenius.

- *Não ativada*- ocorre rapidamente indicando uma energia de ativação praticamente nula.

- *Comparação Adsorção Química e Física*

Os fenômenos de adsorção física e química podem ser ilustrados pelas curvas de energia potencial da Figura 3.10.11, quando um gás se aproxima de uma superfície ou de um metal, considerando-se o caso da adsorção dissociativa de um gás diatômico X_2 sobre um metal M:

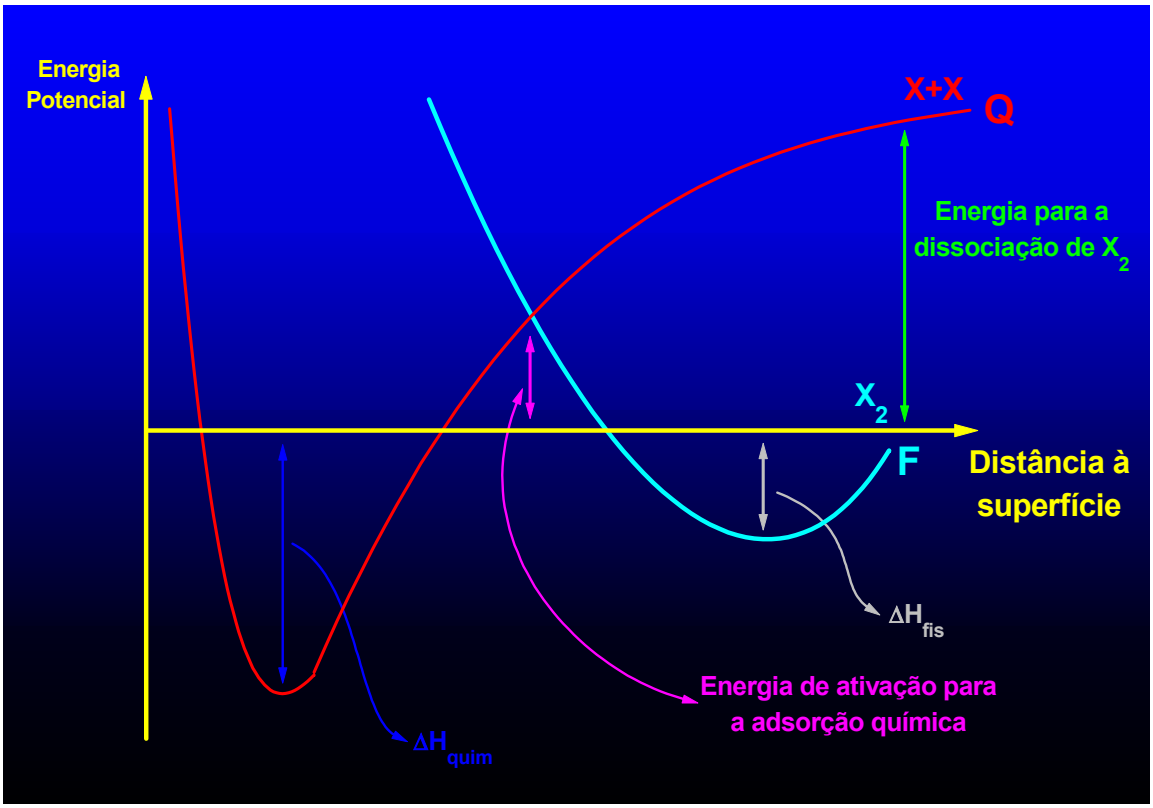


Figura 3.10.11 – Curvas de energia potencial para a fisissorção (F) e quimissorção (Q).

A curva **F** representa a adsorção física de um gás X_2 sobre o metal e a curva **Q** representa a adsorção química, quando o gás sofre inicialmente uma dissociação em X - X. Pode-se concluir que a medida que o gás se aproxima da superfície a adsorção física é uma etapa importante na adsorção química. Na realidade, as moléculas gasosas são inicialmente adsorvidas por fisisorção, aproximando-se da superfície com a menor energia. Na ausência de adsorção física é necessário ativar as moléculas do gás, fornecendo-lhes uma energia para dissociação, em geral, bastante elevada. No entanto, as moléculas inicialmente adsorvidas por fisisorcao devem ultrapassar uma barreira para, a seguir serem adsorvidas quimicamente. Esta barreira encontra-se no ponto de interseção das duas curvas. Quando este ponto de interseção situa-se acima do eixo, conforme Figura 3.10.8, há uma barreira com energia de ativação E_a, passando a seguir ao estado adsorvido com uma entalpia de adsorção ΔH_{ads} altamente exotérmica, caso contrário, é não ativada. No entanto, é importante observar que a energia de ativação para passar ao estado quimisorvido é muito menor que a entalpia de dissociação da molécula.

A quimissorção de gases sobre sólidos é muito usada na determinação da área metálica e da dispersão em catalisadores suportados. A Tabela 3.10.2 a seguir apresenta algumas características para efeito de comparação entre adsorção física e química.

Tabela 3.10.2 – Comparação entre adsorção física e química.

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Dependo do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal mol^{-1})	Alto (-10 a –100 kcal mol^{-1})

3. 10.5- Isotermas de adsorção

A quantidade de gás adsorvido por um sólido é proporcional à massa da amostra e depende, também, da temperatura, da pressão, do tipo de sólido e gás. Assim, a quantidade de gás adsorvido sobre um sólido é dada por:

$$n = f(P, T, gás, sólido) \qquad 3.10.3$$

Para uma temperatura constante, a expressão será:

$$n = f(P)_{T, gás, sólido}$$

que é chamada "isoterma de adsorção" e relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão de equilíbrio à temperatura constante.

Os resultados experimentais permitiram classificar as isotermas de adsorção em seis tipos característicos, conforme apresentado na Figura 3.10.12.

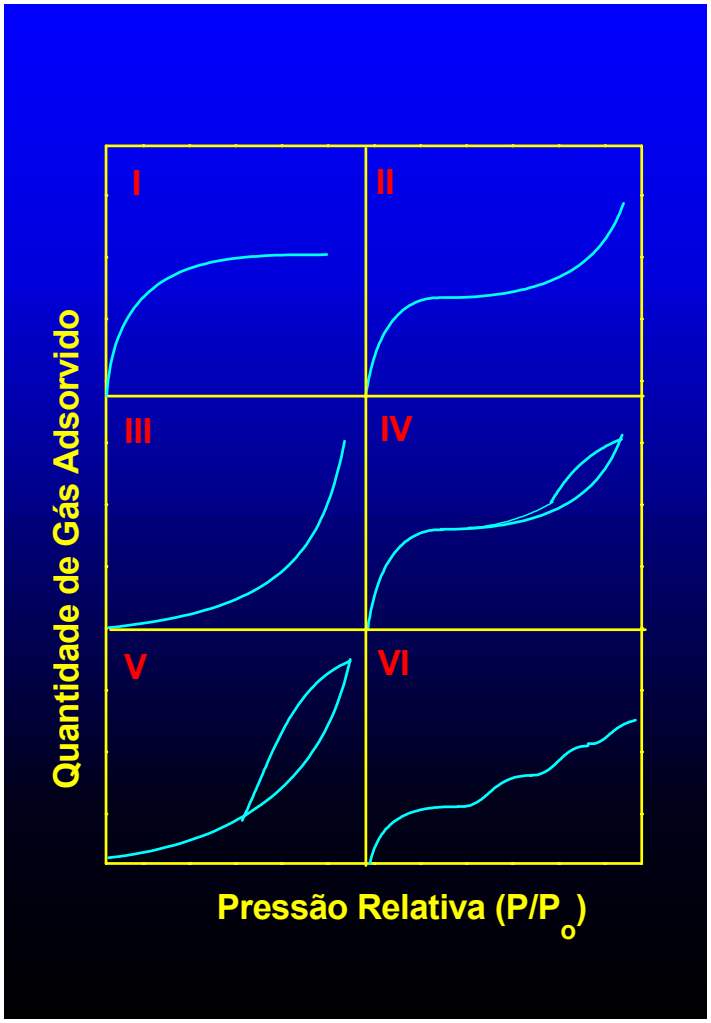


Figura 10.3.12 – Tipos de isotermas de adsorção

- A isoterma quando ocorre a quimissorção é representada pelo tipo I e caracteriza-se por atingir a saturação a baixas pressões relativas, formando uma monocamada completa. Isotermas deste tipo também são características de sólidos microporosos. As isotermas dos tipos II a VI são encontradas quando ocorre adsorção física: nas isotermas dos tipos II e III a quantidade adsorvida tende a infinito quando $P/P_O \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas e que ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos;
- As isotermas IV e V correspondem, respectivamente, às isotermas II e III quando o sólido apresenta macro ou mesoporos e a quantidade adsorvida tende a um valor finito o qual corresponde ao enchimento dos poros;
- Finalmente, a isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada, sendo que a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cama camada adsorvida.

3. 10.6- *Modelos de adsorção*

Foram propostos modelos teóricos diversos procurando interpretar os fenômenos de adsorção-desorção. Os modelos mais importantes são descritos pelas isotermas de adsorção- desorção que foram introduzidos por ***Langmuir***, ***Freundlich*** e ***Temkin*** .

1- Modelo de Langmuir

O primeiro modelo teórico quantitativo da adsorção de gases em sólidos foi proposta por ***Irving Langmuir*** em 1916. Langmuir admitiu as seguintes hipóteses no desenvolvimento do modelo:

1) A superfície de um sólido contém um número definido de sítios para a adsorção;
2) Cada sítio pode adsorver somente uma molécula;
3) Todos os sítios são energeticamente equivalentes, i.e., todos possuem a mesma entalpia de adsorção;
4) A adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, i.e., a entalpia de adsorção independe do grau de cobertura;
5) No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de desorção;
6) No equilíbrio, a uma certa temperatura e pressão, existe um número n_A de moléculas adsorvidas. A fração de sítios ocupados por uma molécula A qualquer é:

$$\theta_A = \frac{n_A}{n_m} \qquad 3.10.4$$

7) A uma dada temperatura, a taxa de adsorção de uma molécula de um gás A qualquer depende da pressão parcial de A, P_A e do número de sítios vazios. A taxa de desorção depende do número de sítios ocupados.

1ª) Adsorção simples

Consideremos a adsorção de uma molécula A sobre uma superfície. Uma fração de sítios está ocupada e a outra é livre. Seja

θ_A a fração de sítios ocupada por A e

$(1 - \theta_A)$ a fração de sítios livres.

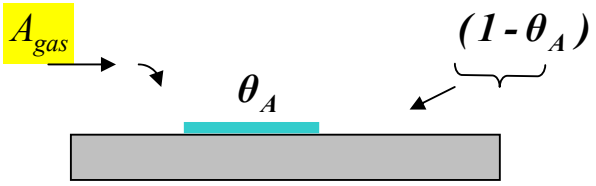
onde

$$\theta_A = \frac{n_{ads}}{n_m}$$

Onde

n_m - número de moléculas de uma monocamada

ou esquematicamente:



A taxa de adsorção de A é diretamente proporcional a pressão parcial de A e a fração livre de sítios na superfície. Este fator de proporcionalidade é chamado de constante de adsorção k_a. Portanto,

$$r_{ads} = k_a p_A (1-\theta_A) \qquad 3.10.5$$

Por outro lado, haverá simultaneamente desorção das moléculas adsorvidas. A taxa de desorção de A é diretamente proporcional a fração de sítios ocupada por A, cuja constante de proporcionalidade k_d é chamada de constante de desorção. Portanto,

$$r_{des} = k_d \theta_A \qquad 3.10.6$$

Evidentemente, que a taxa resultante seria a diferença entre as taxas de adsorção e desorção, mas em principio admite-se que haverá equilíbrio, permitindo assim que constantemente sejam desorvidas as moléculas dando lugar a adsorção de novas moléculas sobre a superfície. Portanto, no equilibrio,

$$r_{ads} = r_{des}$$

Conseqüentemente, pode-se determinar a fração de sítios ocupados pela molécula A sobre a superfície, conforme equação abaixo:

$$\theta_A = \frac{k_a p_A}{k_d + k_a p_A}$$

Esta expressão pode ser escrita em função da constante de equilíbrio de adsorção-desorção, que é uma propriedade termodinâmica. Definindo-se:

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

vem:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \qquad 3.10.7$$

que é a equação de Langmuir para a adsorção simples. Note-se que a fração de superfície pode ser determinada experimentalmente, medindo-se os volumes num sistema a pressão total a temperatura constante, segundo a lei dos gases, pois,

$$\theta_A = \frac{V_{ads}}{V_{monocamada}} \qquad 3.10.8$$

O valor da constante de equilíbrio da adsorção, K_A, é um indicativo da afinidade do gás pelo sólido. Quanto maior for o valor de K_A, mais o equilíbrio está deslocado no sentido da adsorção e *vice-versa*. Dois casos extremos podem então ser considerados:

1) Se $K_A p_A \approx 0$, a equação anterior se transforma em $\theta_A = K_A p_A$, ou seja, a cobertura da superfície é proporcional à pressão do gás. Esta situação ocorre quando $p_A \approx 0$, i.e., no trecho inicial da isoterma ou quando $K_A \approx 0$, i.e., quando a afinidade do gás pelo sólido é pequena;

2) Se $K_A p_A >> 0$, a equação se transforma em $\theta_A = 1$, ou seja, a cobertura é constante formando a monocamada completa. Esta situação acontece quando $p_A >> 0$, i.e., próximo à pressão de vapor do gás, ou quando $K_A >> 0$, i.e., quando o gás tem uma alta afinidade pelo sólido.

1b) Adsorção dissociativa simétrica

Considere-se a adsorção de uma molécula A_2 sobre um sítio * que ocorre segundo:

$$A_2\,(g) + 2\,*\,(s) \rightleftarrows 2\,A*_{(ads)} \qquad 3.10.9$$

Neste caso, as taxas de adsorção e desorção serão dadas, respectivamente, por:

$$r_{ads} = k_a p_A (1 - \theta_A)^2 \qquad 3.10.10$$

$$r_{des} = k_d \theta_A^2 \qquad 3.10.11$$

Pois, pela dissociação da molécula são ocupados dois sítios superficiais simultaneamente.

No equilíbrio, tem-se

$$r_{ads} = k_a p_A (1 - \theta_A)^2 = k_d \theta_A^2$$

Como

$$K_A = \frac{k_a}{k_d}$$

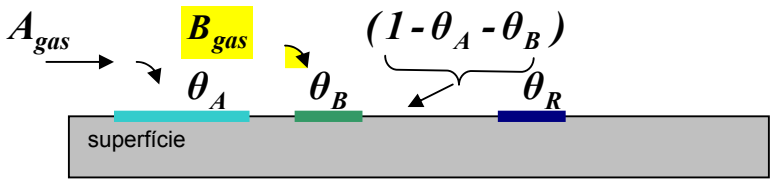
e rearranjando, determina-se a fração de sítios ocupadas dissociadas, ou seja,

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{1 + \sqrt{K_A p_A}} \qquad 3.10.12$$

que é a equação de Langmuir para a adsorção dissociativa.

1c) <u>Adsorção de n- moléculas</u>

Quando há adsorção – desorção simultânea de varias moléculas, tanto reagente como produto, tem-se uma situação equivalente ao seguinte esquema:



Onde

θ_B e θ_R são as frações ocupadas pelo segundo reagente B e pelo produto R, respectivamente..

Logo, a fração de sítios vagos será:

$$\theta_v = (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_R .....)$$

Sabendo que as taxas de adsorção e desorção são iguais as taxas das equações 3.10.5 e 3.10.6, para cada componente, e considerando a constante de equilíbrio adsorção – desorção igualmente, obtém-se o seguinte sistema:

$$\left.\begin{array}{l} \theta_A = K_A p_A \theta_v \\ \theta_B = K_B p_B \theta_v \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \theta_R = K_R p_R \theta_v \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \quad +$$

$$\sum \theta_i = (\underbrace{K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B + K_R \cdot p_R}_{\sum K_i p_i} \text{- - - - -})\underbrace{\theta_v}_{(1 - \sum \theta_i)}$$

Portanto,

$$\sum \theta_i = \frac{\sum K_i p_i}{(1 + \sum K_i p_i} \qquad 3.10.13$$

e

$$\theta_v = \frac{1}{(1 + \sum K_i p_i} \qquad 3.10.14$$

Logo, pode-se determinar a fração de sítios ocupados para cada componente utilizando a equação 3.10.14 e sabendo que para cada componente tem-se:

$$\theta_i = K_i p_i \theta_v$$

. Assim, por exemplo, para o componente A, vem:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B + K_R \cdot p_R)} \qquad 3.10.15$$

Se um determinado componente for dissociado, substitui-se seu termo pelo termo que inclui a raiz quadrada. Por exemplo, se A está dissociado, vem:

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{(1 + \sqrt{K_A p_A} + K_B \cdot p_B + K_R \cdot p_R)} \qquad 3.10.16$$

Estas expressões das frações dos sítios ocupados pelas moléculas dissociadas ou não, são importantes para determinar as taxas de adsorção ou de desorção, conforme equações 3.10.5 ou 3.10.6. Além disso, são importantes para determinar as taxas de reações onde ocorrem simultaneamente adsorções e desorções com reações químicas, como veremos a seguir.

3. *Outros Modelos de Quimissorção*

O modelo de Langmuir para a adsorção falha pois:

- Todos os sítios **não** são igualmente ativos
- A entalpia de adsorção **depende do grau de cobertura** ou, em outras palavras, moléculas adsorvidas interferem na adsorção de sítios vizinhos.

A verificação de que a primeira das hipóteses não é verdadeira foi demonstrada em 1951 por Kummet e Emmet.

A possibilidade de dependência do grau de cobertura com o calor de adsorção foi considerada em outros dois modelos. No modelo de **Freundlich**, o grau de cobertura é dado por:

$$\theta = kP^{\left(1/n\right)} \qquad 3.10.17$$

onde k e n são constantes e assumem valores maiores do que a unidade. A equação de **Freundlich** foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais. Esta equação pode ser derivada matematicamente fazendo as seguintes considerações:

1. Que o calor de adsorção decresce logaritmicamente com o grau de cobertura, i.e., :

$$\Delta H_{ads} = \ln(\theta), A \equiv cte \qquad 3.10.18$$

2. Que θ assume valores entre 0,2 e 0,8.

O outro modelo, proposto por **Temkim**, pode ser obtido assumindo-se um decréscimo linear do calor de adsorção com a cobertura, i.e.:

$$(-\Delta H_{ads}) = \Delta H_o(1 - \beta\theta) \qquad 3.10.19$$

-

onde ΔH_o é a entalpia inicial de adsorção. O grau de cobertura é, neste caso, dado por:

$$\theta = \frac{RT}{\beta \Delta H_o} ln(AP) \qquad 3.10.20$$

onde ***A*** é uma constante relacionada com a entalpia de adsorção.

É importante ressaltar, que apesar de suas limitações, o modelo de Langmuir é, por conta da sua simplicidade, geralmente o preferido na elaboração de modelos cinéticos.

3. 10.7- Reação química heterogênea

As moléculas gasosas podem ligar-se a superfícies (sítios ativos) tanto através de processos de adsorção física (fisissorção) como de adsorção química (quimissorção). A natureza e a força da ligação entre a molécula gasosa e o sítio ativo do catalisador são fundamentais para a ocorrência da reação química. A atividade catalítica depende da força de adsorção, conforme figura 3.10.13. Na adsorção fraca, quando a ligação é do tipo van der Waals a atividade é baixa. Na adsorção química, quando a força de ligação é muito forte (ou muito fraca) a atividade também é muito baixa. Existe, portanto, uma faixa de força de adsorção intermediaria que permitem obter atividades crescentes, atingindo um máximo, decrescendo com o aumento da força de adsorção.

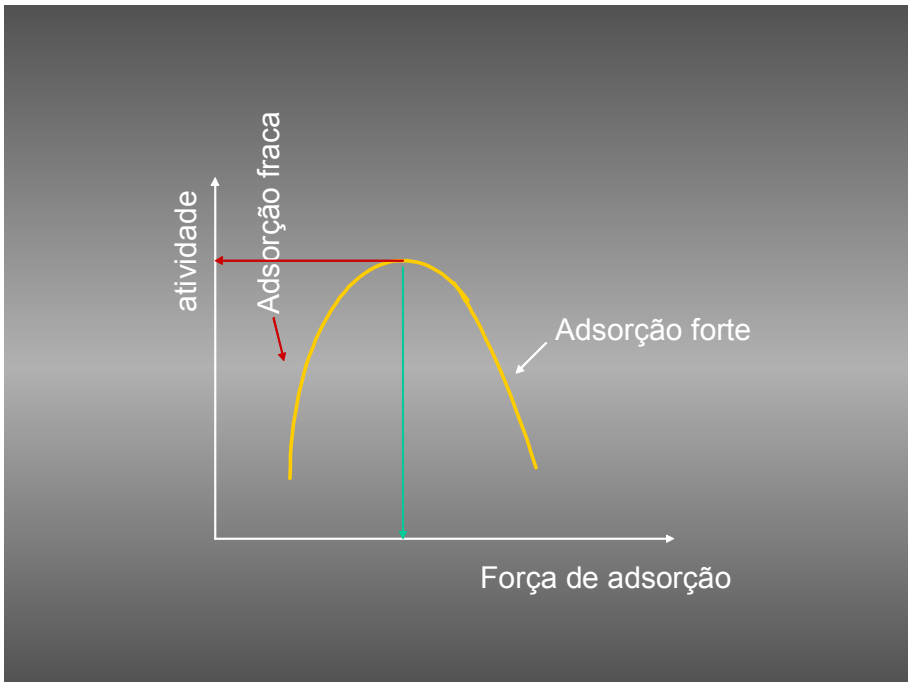


Figura 3.7 – Atividade catalítica em função da força de adsorção da molécula reagente no sítio ativo.

Por outro lado, a força de adsorção do produto formado não deve ser muito forte, pois, nesse caso, a sua desorção será difícil e, esse sítio não estaria mais disponível para a adsorção de novas moléculas reagentes.

1) *Modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LWHW)*

Este modelo consiste numa seqüência de etapas e depende se a adsorção é molecular ou dissociada (atômica), bem como de um ou mais tipos de sítios ativos superficiais. Determinam-se as taxas para cada uma das etapas, e verifica-se qual é a etapa limitante.

- *Reações químicas irreversíveis monomoleculares e bimoleculares*:

Numa reação de decomposição de um reagente sobre um tipo de sitio ativo da superfície, onde ambos o reagente e o produto são passiveis de adsorção química, a reação química se dá através da espécie adsorvida.

$$A \xrightarrow{k} R$$

Desprezando os efeitos difusivos externos e nos poros, a etapa limitante será a reação química. Neste processo ocorrem três etapas:

(i) <u>Adsorção de A sobre a superfície</u>.

$$A + * \xleftrightarrow{k_a/k_d} A^*$$

onde

$*$ é o sitio ativo na superfície.

A^* é a molécula adsorvida sobre a superfície.

k_a e k_d as constantes de adsorção e de desorção, respectivamente.

(ii) Reação quimica superficial

Trata-se de uma decomposição da espécie adsorvida em produto que fica adsorvido sobre o sitio. Portanto,

$$A^* \xrightarrow{k} R^*$$

Onde a constante k é uma constante cinética de uma reação irreversível, cuja unidade é dada em m^2/moles.tempo e

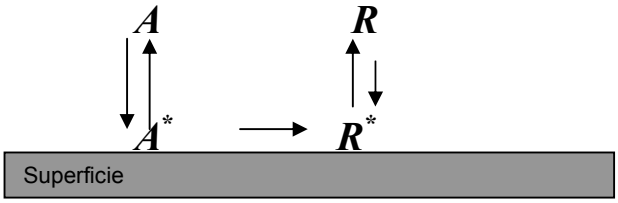
R^* é a espécie adsorvida

(iii) Desorção do produto

A espécie adsorvida R^* deve desorver, liberando um sitio ativo produto formado

$$R^* \leftarrow {}^{k_a / k_d}\rightarrow R^* + *$$

Esquematicamente, obtém-se:



Há três possibilidades:

a) A adsorção de A é a etapa limitante,
b) A reação química é a etapa limitante e
c) A desorção de P é a etapa limitante.

A seguir analisa-se uma dessas possibilidades.

b) *A reação química de* A *é a etapa limitante*:

Admite-se portanto, que a reação química superficial correspondente a etapa (ii) é irreversível e de primeira ordem e a limitante do processo. Portanto, a taxa de reação será:

$$r = k\theta_A \qquad 3.10.21$$

Mas, a fração de superfície adsorvida por A, foi determinada admitindo-se equilíbrio entre as taxas de adsorção e desorção do reagente e do produto, conforme eq. 3.10.15. Substituindo-a obtém-se:

$$(-r_A) = \frac{kK_A p_A}{(1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R)} \qquad 3.10.22$$

Para uma reação bimolecular faríamos analogamente, admitindo um segundo reagente para reagir formando o produto R, ou seja,

$$A + B \xrightarrow{k} R$$

Admite-se que ambos os reagentes e produtos estejam adsorvidos. Analogamente, teríamos as frações de cada espécie adsorvidas sobre a superfície.

Admitindo que as taxas de adsorção e desorção destas espécies estejam em equilíbrio, teríamos suas frações também determinadas conforme equações 3.10.15. Admite-se que a reação bimolecular seja irreversível e limitante do processo. Logo, a taxa de reação é proporcional as frações das espécies A e B adsorvidas sobre a superfície, ou seja:

$$r = k\theta_A\theta_B \qquad 3.10.23$$

As frações das espécies adsorvidas A e B foram determinadas em função de todas as espécies adsorvidas, conforme equação 3.10.15. Logo,

$$(-r_A) = \frac{kK_AK_Bp_Ap_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B + K_R \cdot p_R)^2} \qquad 3.10.24$$

Estas expressões são válidas somente para o caso (b), onde a reação química superficial é a etapa limitante. Quando as adsorções ou desorções tanto do reagente como produtos são as etapas limitantes, admite-se que neste caso as taxas não estão em equilíbrio. Portanto,

- Quando a adsorção de A ou a desorção R são as etapas limitantes, então:

$r_{ads} \neq r_{des}$ **para a etapa limitante.**

$r_{reação} = 0$

$r_{ads} = r_{des}$

Comparando-se as equações 3.10.22 e 3.10.24 observa-se que são semelhantes e podem ser generalizadas na seguinte forma:

$$r = \frac{(constante\ cinética)(termo\ \ potencial)}{(\ termo\ de\ adsorção)^n}$$

Portando, generalizando-se se tem:

i) Os numeradores apresentam um termo idêntico, a menos da constante cinética, que é semelhante à equação de uma reação homogênea reversível. Costuma-se chamá-lo de <u>termo potencial</u> da reação catalisada;

ii) O expoente *n* no denominador representa o número de sítios ativos envolvidos na etapa, ou seja, o número de sítios ativos que participam da reação;

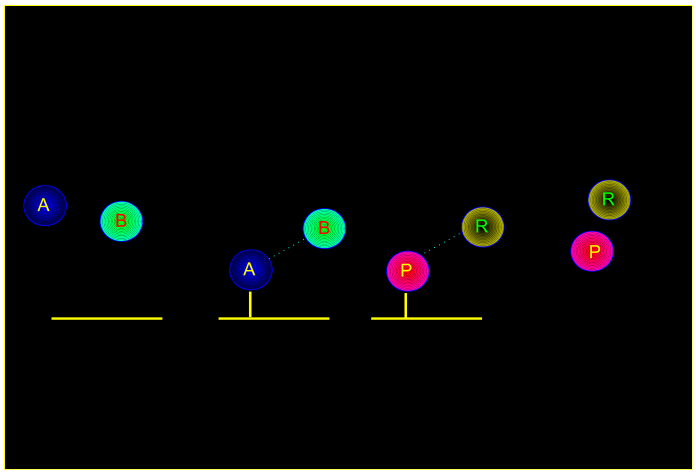
iii) Os denominadores representam a contribuição das etapas que se encontram em equilíbrio. Não aparece a pressão nem a constante de equilíbrio da etapa limitante.

2) *modelo cinético de Eley-Rideal*

Este modelo é de certa forma, decorrente do modelo anterior. Por exemplo, na reação catalítica em fase gasosa:

$$A(g) + B(g) \rightleftarrows P(g) + R(g)$$

o modelo de Eley-Rideal assume que somente um dos reagentes (e portanto, somente um dos produtos) sofre adsorção no sítio ativo, o outro permanece em fase gasosa. Uma representação esquemática desta reação seria dada por:



ou seja, não haveria nem adsorção de *B* nem de *R*. Assim sendo, tem-se da equação 3.10.23

$$r = k\theta_A p_B \qquad 3.10.25$$

onde

$$K_B = 0$$
$$K_R = 0$$

Logo, analogamente a eq. 3.10. 24, obtém-se:

$$(-r_A) = \frac{kK_A p_A p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R)} \qquad 3.10.26$$

3. 10.8- Efeito da temperatura e as energias envolvidas

Sabe-se que, tanto a constante cinética como as constantes de equilíbrio adsorção – desorção, dependem da temperatura. Mas, a constante cinética também é função da energia de ativação, seguindo a equação de Arrhenius, enquanto que as constantes de adsorção – desorção dependem do calor de adsorção ou desorção

respectivamente, que são exotérmicas. Portanto, partindo da expressão 3.10.26, por exemplo, tem-se que:

$$k = k^0 \,.\, exp(\,-\,E/RT)$$
$$K_i = K_{i0}\, exp\,(\,\Delta H_i/RT)$$

Onde $\Delta H_i < 0$

Se a taxa catalisada é:

$$r_{cat} = k_{cat} \,.\, exp(E_{cat}/RT) \qquad 3.10.27$$

e igualando-a a eq. 3.10.26, após substituição das respectivas constantes cinética e de adsorção – desorção, tira-se que a energia de ativação aparente é igual a:

$$E_{cat} = E - \Delta H_A + \Delta H_R \qquad 3.10.6$$

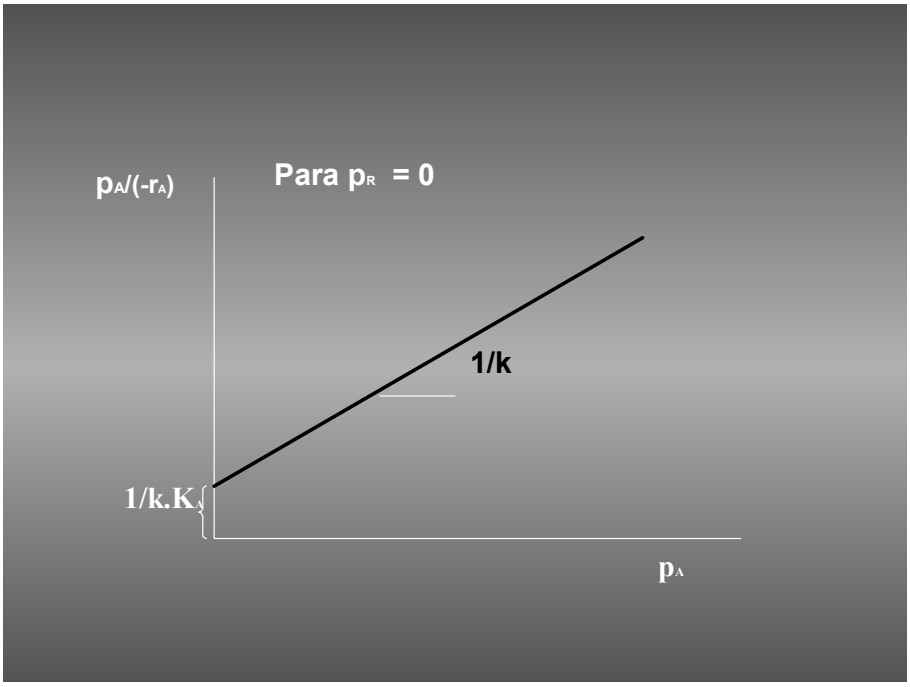
Como vemos, a enegia de ativação aparente envolve a energia de ativação cinética, as entalpias de adsorção e desorção das espécies adsorvidas. A reação é facilitada, já que a barreira energética é menor, explicando assim o efeito catalítico, ao diminuir a barreira energética e aumentando sua velocidade de reação.

3. 10.9- Determinação das constantes

A determinação das constantes é muito parecida com os métodos anteriores, já desenvolvidos, tanto no método integral como diferencial. Graficamente, obtém-se uma solução fácil, transformando a equação da taxa. Por exemplo, para uma reação monomolecular, irreversível e de primeira ordem, eq.3.10.22, onde a reação a etapa limitante, e considerando que tanto o reagente como o produto estão adsorvidos e em equilíbrio, tem-se:

-

$$\frac{1}{kK_A} + \frac{1}{k}\,p_A + \frac{K_R}{kK_A}\,p_R = \frac{p_A}{(-r_A)}$$



Exemplo

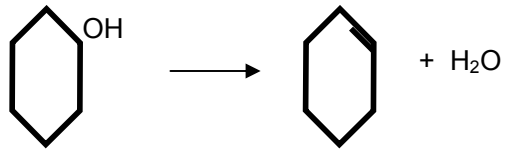
E3.10.1 - Dados experimentais foram obtidos em laboratorio , conforme tabela abaixo. As conversões foram em torno de 5%, portanto, considera-se o reator diferencial. A reação seria

Ciclohexanol $\longrightarrow$ ciclohexano + água

A reação é feita com catalisador. Sugira a taxa de reação, considerando que haja adsorção – desorção e reação química, sendo esta última limitante. Tente estimar a constante de reação utilizando alguns dados da tabela, admitindo que as constantes de adsorção – desorção dos produtos sejam aproximadamente iguais.

Experiencia	Taxa r .10^5 (moles/l.s) .	P_{CH} (atm)	P_{CH-} (atm)	P_{H2O} (atm)
1	3.3	1	1	1
2	1.05	5	1	1
3	0.565	6	1	1
4	1.826	2	5	1
5	1.49	2	10	1
6	1.36	3	0	5
7	1.08	3	0	10
8	0.862	1	10	10
9	0	0	5	8
10	1.37	3	3	3

Solucao:



$$A \rightarrow R + S$$

Vamos fazer uma análise para cada componente e verificar se os componentes estão ou não adsorvidos sobre os sítios, com base nos resultados da tabela.

(i) Em relação a A:

Partindo da equação geral e considerando só a adsorção –desorção de A, mantendo constantes as pressões parciais dos produtos:

$$r = \frac{kK_A p_A}{(1 + K_A \cdot p_A + K_R \cdot p_R)}$$

Pelos dados da tabela:

Experiencia	Taxa r. . 10^5 (moles/l.s) .	P_{CH} (atm)	P_{CH-} (atm)	P_{H2O} (atm)
1	3.3	1	1	1
2	1.05	5	1	1
3	0.565	6	1	1

Nota-se que se $P_{CH-} = P_{H20} = 1$ e portanto:

- Aumentando a pressão P_{CH} em 5 vezes a taxa cai 3 vezes
- Aumentando (exp.2 e 3) a pressão 1,2 vezes a taxa cai ≈ 2 vezes
- Aumentando (exp.1 e 3) a pressão 6 vezes a taxa cai ≈ 6 vezes

Portanto, aumentando a pressão, a taxa não é diretamente proporcional, mas inversamente proporcional, porem não igual, o que significa que A estará no denominador, no termo de adsorção-desorção. Portanto, estará fortemente adsorvido.

(ii) Em relação a S (H_2O)

Mantem-se as pressões parciais de A e R constantes, conforme tabela:

Experiencia	Taxa r . 10^5 (moles/l.s) .	P_{CH} (atm)	P_{CH-} (atm)	P_{H2O} (atm)
6	1.36	3	0	5
7	1.08	3	0	10

- Aumentando a pressão 2 vezes a taxa praticamente não se modifica (1.3 vezes)

Portanto, sua adsorção é muito fraca, mas cai levemente, o que significa que poderia estar no denominador, mas pode ser considerada desprezível frente a adsorção de A.

(iii) Em relação a R (CH^-)

Igualmente, mantém-se a pressão parcial dos outros componentes constante. Logo, pela tabela, vem:

Experiencia	Taxa r .10^5 (moles/l.s) .	P_{CH} (atm)	P_{CH-} (atm)	P_{H2O} (atm)
1	3.3	1	1	1
8	0.862	1	10	10
4	1.826	2	5	1
5	1.49	2	10	1

Pelas exp. 1 e 8 :

- Aumentando a pressão 10 vezes a taxa cai 4 vezes

Pelas exp. 4 e 5

- Aumentando a pressão 2 vezes a taxa cai 1,2 vezes

Pode-se concluir que o termo R está adsorvido, mas comparado com a adsorção de A esta adsorção é mais fraca, embora maior que a da água.

Observa-se que todos os componentes estão adsorvidos e que as adsorções dos produtos são mais ou menos da mesma ordem de grandeza, fracamente adsorvidos. Logo, admitindo que a reação é irreversível e de primeira ordem, e que seja a etapa limitante, obtem-se da eq. 3.10.22:

$$r = \frac{kK_A p_A}{(1 + K_A \,.\, p_A + K_R \,.\, p_R)}$$

ou rearranjando vem:

$$\underbrace{\frac{1}{kK_A}}_{a} + \underbrace{\frac{1}{k} p_A + \frac{K_R}{kK_A} p_R}_{b} + \underbrace{\frac{K_S}{kK_A} p_S}_{c} = \underbrace{\frac{p_A}{r}}_{d}$$

$$a + b\, y_1 + c\, y_2 + d\, y_3 = X$$

Consideremos as experiencias:

Experiencia	Taxa r . 10^5 (moles/l.s) .	P_{CH} (atm)	P_{CH-} (atm)	P_{H2O} (atm)
1	3.3	1	1	1
2	1.05	5	1	1
3	0.565	6	1	1

$$P_R = P_S = 1,$$

Logo,

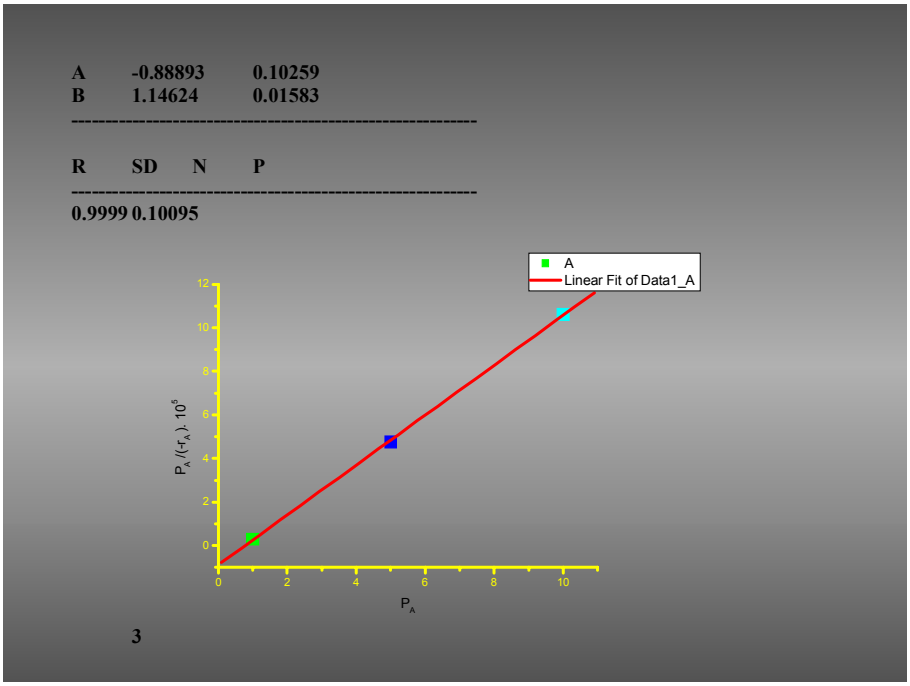
$$y_2 = y_3 = 1$$

$$a^* + b\, y_1 = X$$

onde

$$c^* = c\, y_2 + d\, y_3$$

$$a^* = a + c^*$$



$$a^* = 0$$

$$b = 1.146\ 10^5$$

$$k = 1/b = 8.72\ 10^{-6}\ (l/mol)\ s^{-1}$$

3. 10.10- - Reações heterogêneas não catalisadas-

As reações heterogêneas não catalisadas são aquelas reações em que o sólido participa da reação na presença de um gás reagente. Estas reações são muito importantes nas regenerações de catalisadores, onde o coque ou o carbono formado sobre as superfícies desativam o catalisador, bloqueando os sítios ativos. É o caso da queima de particulados diesel, proveniente da exaustão dos escapamentos de caminhões, devido a combustão imcompleta de diesel, eliminando uma grande quantidade de partículas finas de carbono, criando um sério problema ambiental.

Há varios outros casos onde o sólido participa da reação como a eliminação de H_2S que se faz através reacao com ZnO. Este oxide vai se transformando em sulfeto, e evidentemente depois é descartado. Alguns exemplos típicos:

1. Queima de coque formado sobre catalisadores:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

2. Eliminação de compostos sulfurados que durante a oxidação formam H_2S.

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$$

A questão principal é conhecer e determinar a cinética dessas reações que envolvem também fenômenos difusivos durante o processo da reação. A partícula sólida está sendo consumida devido a reacao química, mas a medida que se transforma deixa uma cinza ou um material inerte pelo qual o gás reagente deve difundir-se até chegar a superfície e dai reagir, penetrando no sólido. Há portanto, uma limitante a mais que é a difusão do gás dentro do sólido. Por outro lado, os fenômenos de adsorção–desorção do gás sobre a superfície também ocorrem e podem ser limintantes ou não. Em geral, a superfície não é homogênea e este fenômeno ocorre devido aos diferentes tipos de sítios superficiais.

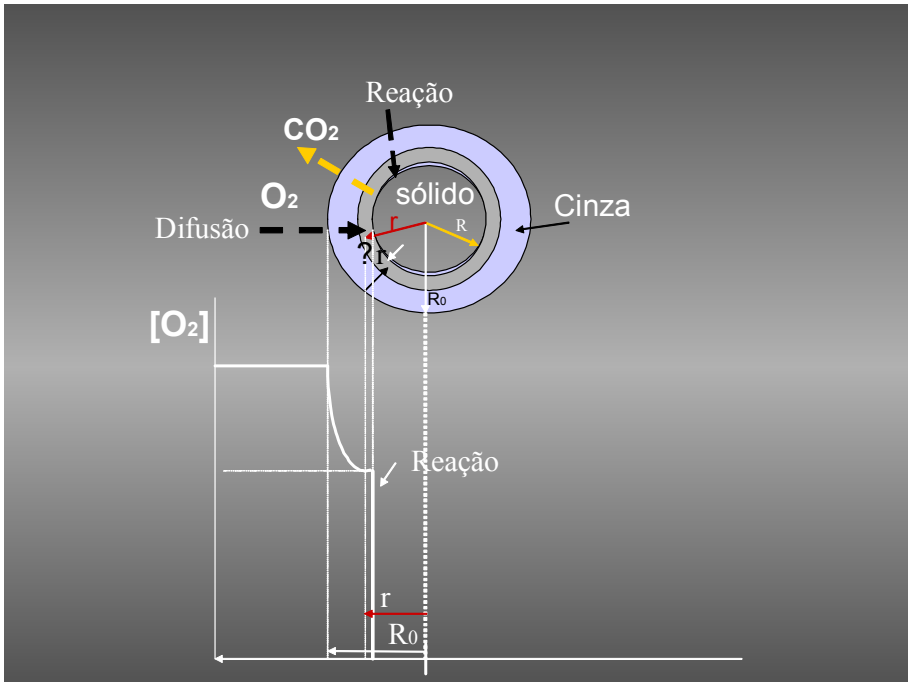
Para simplificar desconsideramos os efeitos de adsorção e desorção, focalizando principalmente as etapas de difusão e reação química superficiais. Evidentemente, o tempo é uma variável importante, pois queremos saber quanto tempo leva para que o sólido seja consumido ou transformado pelo gás reagente.. Um exemplo desse caso é mostrado na figura semelhante a 3.10.3.

Há duas etapas importantes:

(i) Difusão de O_2 através da camada reagida (cinza) até a interface
(ii) Reação na interface, com formação de produto com difusão.

<u>No balanço mássico de oxigênio</u>, tem-se:

$$\dot{M}_{O_2}\,(4\pi r^2)\Big|_r - \dot{M}_{O_2}\,(4\pi r^2)\Big|_{r+dr} = 0 \qquad 3.10.29$$



Já que não há geração ou acumulo de oxigênio. Logo, na forma diferencial obtém-se:

$$\frac{d(\dot{M}_{O_2} r^2)}{dr} = 0 \qquad 3.10.30$$

Mas, pela lei de Fick, sabe-se que:

$$\dot{M}_{O_2}\Big|_r = -D\frac{dC_{O_2}}{dr} \qquad 3.10.31$$

Mas, substituindo-se 3.10.31 na equação 3.10.30, obtém-se:

$$\frac{d}{dr}(-D\frac{dC_{O_2}}{dr}r^2) = 0$$

ou seja, transformando, vem:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC_{O_2}}{dr}\right) = 0 \qquad 3.10.32$$

Resolvendo esta equação para as condições de contorno:

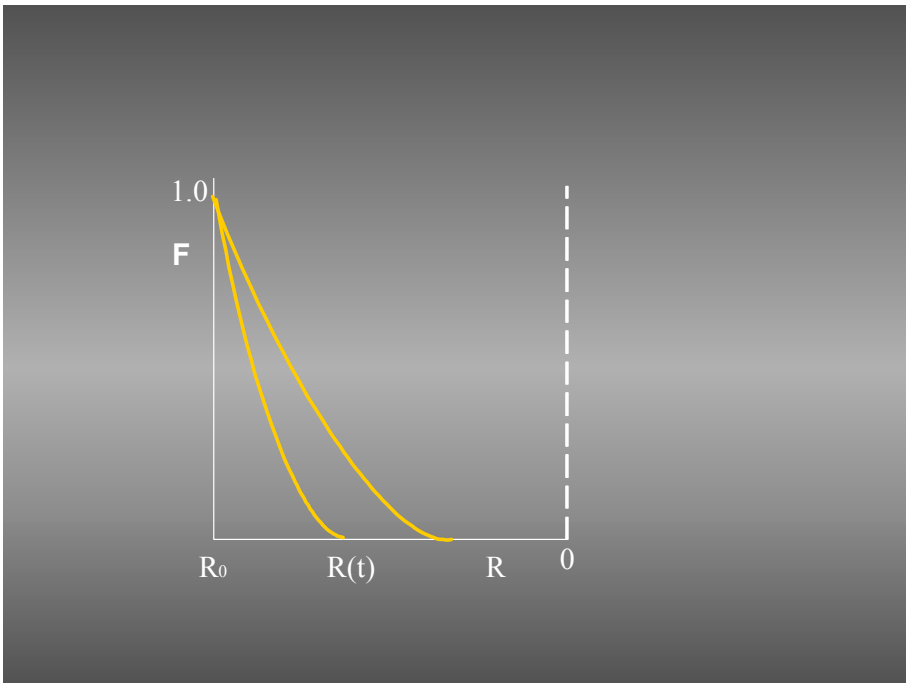
$$r = R_0 \longrightarrow C_{O_2} = C_{[O_2]0}$$

$$r = R_{interface} \longrightarrow C_{O_2} = 0$$

Obtém-se:

-

$$\frac{C_{O_2}}{C_{[O_2]0}} = \varphi = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{r}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}} \qquad 3.10.33$$



(iii) Reação na interface, com formação de produto com difusão.

a) Fluxo de oxigênio na interface

Derivando a equação 3.10.33 obtém-se:

$$-D\frac{dC_{O_2}}{dr}r^2\Big|_{interface} = -D\frac{C_{[O_2]0}}{(\frac{1}{R}-\frac{1}{R_0})r^2} \qquad 3.10.34$$

<u>Balanço em relação ao carbono</u>

[Taxa gerada] = [taxa acumulada]

$$r_c'(4\pi R^2) = -D\frac{d(4/3\pi R^3 \rho_C \varepsilon)C_{O_2}}{dt} \qquad 3.10.35$$

onde

r_c' - taxa de reação de carbono por unidade de área (g/m^2 .min)

ρ_C - densidade (g/m^3)

ε - fração de carbono

D - Coeficiente de difusão

Dessa expressão tira-se a variação do consumo de carbono na interface, ou seja:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{r_C'}{(\rho_C \varepsilon)} \qquad 3.10.36$$

<u>Balanço em relação ao carbono/oxigênio na interface</u>

- Sabe-se que para cada mol de oxigênio que reage sai um mol de CO_2:

[Taxa de desaparecimento de C] = [Fluxo de O_2 na interface]

$$r_c' = -\dot{M}_{O_2}\Big|_{R_{interface}} = D\frac{C_{[O_2]0}}{(R-\frac{R^2}{R_0})} \qquad 3.10.37$$

Logo, substituindo 3.10.37 em 3.10.36, quando r = 0 , R = R_0, vem:

$$\frac{dR}{dt} = D\frac{C_{[O_2]0}}{(\rho_C \varepsilon)(\frac{1}{R}-\frac{1}{R_0})} \qquad 3.10.38$$

Pela condição de contorno para $t = 0$, $R = R_0$, obtém-se integrando:

$$t = \frac{(\rho_C \varepsilon) R_0^2}{6 D C_{[O_2]0}} [1 - 3(\frac{R}{R_0})^2 + 2(\frac{R}{R_0})^3] \qquad 3.10.39$$

O tempo necessário para o consumo total de carbono obtém-se quando R=0, ou seja:

$$t = \frac{(\rho_C \varepsilon) R_0^2}{6 D C_{[O_2]0}} \qquad 3.10.40$$