

# EFEITOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO EM UMA PARTÍCULA CATALÍTICA POROSA

**Autor: Ricardo Almendros Mello, Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO Escola de Engenharia de Lorena – EEL/Departamento de Engenharia Química - DEQUI, Estrada Municipal do Campinho, s/nº - CEP:12.602-810 – Lorena, SP, Brasil, ricardo.mello@dequi.eel.usp.br

**Resumo-** Este trabalho apresenta a importância da determinação dos parâmetros cinéticos em uma reação catalítica, como por exemplo, a determinação das ordens de reação em respeito aos reagentes e produtos, o qual é essencial para o estabelecimento do mecanismo da reação, cujo conhecimento é indispensável na otimização de catalisadores. Desse modo, a informação relativa a ordens de reação é utilizada no desenvolvimento de reatores, no tamanho e forma do catalisador a ser empregado. Portanto, este trabalho pretende contribuir nesta área do conhecimento, analisando características dos efeitos da energia de ativação sobre a ordem de reação em partículas catalíticas porosas, que serão de interesse no desenvolvimento de processos e equipamentos que utilizem tais partículas.

**Palavras-chave:** Energia de ativação, Partícula catalítica porosa, Ordens de reação.

**Área do Conhecimento:** Engenharias.

## Introdução

A cinética química é a parte da Química que estuda as velocidades das reações químicas e os fatores que as influenciam. A velocidade de uma reação química pode depender de variáveis sob controle como pressão e temperatura ou pela presença de um catalisador e, assim, pode ser otimizada pela escolha apropriada de condições. Catalisadores são componentes que não alteram as constantes de equilíbrio das reações químicas, mas diminuem a energia de ativação da conversão de reagentes em produtos e alteram as velocidades das reações químicas. São amplamente utilizados na indústria para acelerar reações químicas que produzem substâncias de interesse econômico, mas que seriam muito lentas sem eles.

Do ponto de vista cinético, o catalisador diminui a energia de ativação da reação química oferecendo um caminho de energia menor para a reação química acontecer. A compreensão do mecanismo de adsorção e dessorção estão relacionadas a um conhecimento molecular de vários fatores incluindo fenômenos de adsorção, estrutura da superfície catalítica, ligação e coordenação dos reagentes com a superfície. Os benefícios das reações catalíticas são bem representados pelos dados de que perto de 85% de todos os produtos químicos são fabricados com a utilização de catalisadores que possibilitam a produção em grande escala de numerosos produtos para uso diário.

A determinação dos parâmetros cinéticos em uma reação catalítica é importante de vários pontos de vista. Como por exemplo, a

determinação das ordens de reação em respeito aos reagentes e produtos é essencial para o estabelecimento do mecanismo da reação cujo conhecimento é indispensável na otimização do catalisador (ROSA, 2005).

Desse modo, a informação relativa a ordens de reação é utilizada no desenvolvimento de reatores, no tamanho e forma do catalisador a ser empregado.

## Metodologia

As etapas envolvidas no mecanismo de uma reação química que ocorre em uma camada de gás adsorvido no interior de uma superfície de uma partícula catalítica sólida porosa são dadas por meio da seguinte seqüência de eventos (GRANATO, 2003):

1. Difusão dos reagentes da fase fluida até a superfície externa do catalisador (difusão externa).
2. Difusão dos reagentes da superfície externa do catalisador ao interior da partícula através dos poros (difusão interna)
3. Adsorção dos reagentes, da fase fluida no interior dos poros, na superfície interna (sítios ativos).
4. Reação química na superfície catalítica.
5. Dessorção de produtos, da superfície catalítica, à fase fluida no interior dos poros.
6. Difusão dos produtos do interior dos poros até a superfície externa do catalisador.
7. Difusão dos produtos da superfície externa do catalisador até a fase fluida.

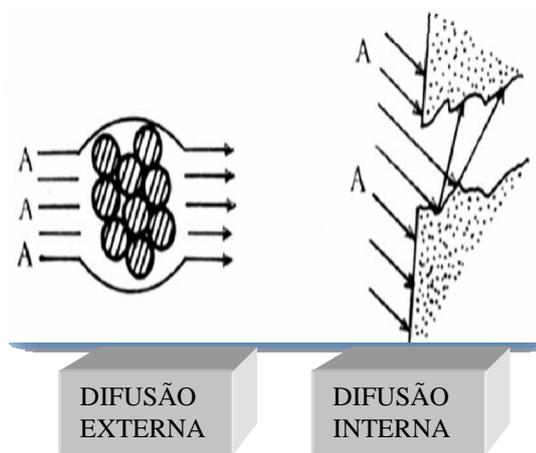


Figura 1- Diferentes tipos de Difusão.

A difusão de reagentes e a reação química em uma partícula catalítica porosa, quando ocorrem para ordens de reação maiores que 1 constituem casos conceitualmente diferentes daqueles que ocorrem para ordens menores que 1. As reações de ordens fracionárias são pouco estudadas. A maioria dos trabalhos sobre núcleo morto são para reações de ordem zero e somente poucos consideram outras ordens de reação. As ordens de reação fracionárias refletem a complexidade dos mecanismos de reação química, como, por exemplo, da oxidação em função da heterogeneidade dos sítios ativos do eletrodo, sendo freqüentes em eletrodos de óxidos metálicos, segundo Andrade et al. (2001).

A molecularidade de uma reação elementar é igual ao número de moléculas envolvidas na etapa que determina a velocidade da reação. Geralmente a velocidade com que ocorre uma reação química, envolvendo os reagentes A, B, ..., D, pode ser dada pela Expressão (1). (LEVENSPIEL, 2000).

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d, \quad a + b + \dots + d = n \quad (1)$$

onde a, b, ..., d não são necessariamente os coeficientes estequiométricos. As potências das concentrações representam a ordem da reação. Assim a reação é: de ordem a, em relação a A, de ordem b, em relação a B, de ordem global n.

Como a ordem é obtida por uma expressão de velocidade determinada empiricamente, não necessita ser um número inteiro, mas a molecularidade de uma reação deve ser expressa por números inteiros, uma vez que se refere ao mecanismo real da reação elementar. (LEVENSPIEL, 2000).

Para qualquer sistema de reação, a taxa de reação nos permite acompanhar e entender o comportamento da reação durante o processo. A

taxa de reação é caracterizada como sendo a quantidade de reagente que entra no sistema e reage por unidade de tempo. A variação da quantidade de reagente, expressa pela variação do número de moles por unidade de tempo, é chamada taxa de reação e pode ser expressa pela derivada do número de moles do componente A em relação ao tempo, ou seja: Esta taxa, ou seja, o seu valor numérico, depende do sistema de reação utilizado e da quantidade inicial dos componentes, bem como das condições de reação a que esta reação é submetida. Sendo que esta taxa, grandeza extensiva depende da quantidade inicial dos componentes é conveniente relacioná-la a uma grandeza que caracterize a quantidade inicial de reagentes e, portanto, caracterizá-la como uma grandeza intensiva.

Nas ordens fracionárias a difusão de reagentes e a reação química em uma partícula catalítica porosa, quando ocorrem para ordens de reação maiores que 1 constituem casos conceitualmente diferentes daqueles que ocorrem para ordens menores que 1. As reações de ordens fracionárias são pouco estudadas. A maioria dos trabalhos sobre núcleo morto é para reações de ordem zero e somente poucos consideram outras ordens de reação.

As ordens de reação fracionárias refletem a complexidade dos mecanismos de reação química, como, por exemplo, da oxidação em função da heterogeneidade dos sítios ativos do eletrodo, sendo freqüentes em eletrodos de óxidos metálicos, segundo Andrade et al. (2001). Córdoba-Torres et al. (2003) exploraram os efeitos das ordens fracionárias em cinéticas de reações químicas através da modelagem de reações eletroquímicas. De acordo com os mesmos, reações de dessorção bi molecular são descritas pelas cinéticas de ordens fracionárias.

O efeito da Energia de ativação é de acordo com Fuentes e Diaz (1997), o efeito da temperatura na velocidade de reação será observado tanto na velocidade como no grau de recobrimento. Grau de recobrimento ( $\theta$ ), é definido como a fração da superfície catalítica recoberta pelo reagente:

$$\theta = x/x_{max}$$

onde x, é a quantidade adsorvida a uma certa pressão P da fase fluida, e  $x_{max}$  é a quantidade máxima que a superfície pode adsorver. Para encontrar a relação matemática entre o grau de recobrimento e a pressão de equilíbrio do gás imaginemos uma superfície que consiste em n "sítios", onde em cada "sítio" pode observar somente uma molécula de gás. A relação entre o grau de recobrimento e a pressão foi derivada por Irving Langmuir e é conhecida como a isoterma de Langmuir.

## Resultados

Na Tabela 1 são mostrados os efeitos exercidos pela temperatura sobre a ordem de reação química e sobre o grau de recobrimento do catalisador.

Tabela 1 – Efeitos da temperatura sobre o recobrimento do reagente e a ordem de reação.

Caso	I	II	III
$\Theta_A$	1	$0 < \Theta_A < 1$	$\approx 0$
Ordem de reação (n)	0	$0 < n < 1$	1
Energia de ativação	$E_{aR}$	-	$E_{aP}$

No caso I se tem o recobrimento total do reagente, obtendo-se uma ordem zero e a energia de ativação é a verdadeira. No caso II, ao se aumentar a temperatura, o recobrimento ( $\Theta_A$ ) diminui, assim como a ordem de reação; a velocidade da reação não segue a equação de Arrhenius. Finalmente, a temperaturas elevadas, caso III, a superfície não é recoberta ( $\Theta_A \approx 0$ ), a ordem de reação é 1 e a energia de ativação é a aparente.

## Discussão

Para uma reação do tipo:



$-dP_A/dT = k\theta_A$ , onde  $P_A$  é pressão parcial de A, T é a temperatura,  $\theta_A$  é o recobrimento superficial do catalisador pelas moléculas de A e a constante k depende da temperatura segundo a lei de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

onde:

$E_a$  é a energia de ativação,  $k_0$  é constante de velocidade, e R é a constante universal dos gases. Tomando logaritmos naturais da Equação acima e derivando em relação à temperatura obtemos:

$$(d \ln k) / dT = -E_{aR} / RT^2$$

Para o grau de recobrimento ( $\theta_A$ ), o efeito da temperatura depende da equação de Langmuir. Dos casos limites, observam-se:

Adsorção fraca ( $b_A P_A \ll 1$ ),  $\theta_A = b_A P_A e_a$

velocidade se transforma em  $v_R = k b_A P_A$ .

Para o caso onde  $P_A = \text{constante}$ , temos

$$(k_1 = k b_A),$$

$$d \ln k_1 / dT = d \ln k / dT + d \ln b_A / dT$$

sendo: " $b_A$ " o coeficiente de adsorção de A no sólido utilizado

$$(b = ka/kd)$$

O primeiro termo  $d \ln k / dT$ , relacionado com a equação acima, fornece a energia de ativação verdadeira da reação. O segundo termo  $d \ln b_A / dT$ , introduz o calor molar de adsorção  $\Delta H_{aA}$  do reagente, então tem-se:

$$d \ln k_1 / dT = (E_{aR} + \Delta H_{aA}) / RT^2 = E_{aP} / RT^2$$

onde:

$E_{aR}$  = energia de ativação verdadeira,

$\Delta H_{aA}$  = calor molar de adsorção de A, e

$E_{aP}$  = energia de ativação aparente (ou energia de ativação observada experimentalmente), com a seguinte relação:

$$E_{aR} = E_{aP} - \Delta H_{aA}$$

Adsorção forte, ( $1 \ll b_A P_A$ ), portanto  $v_R = k$ , com isso podemos deduzir que a energia de ativação experimental é a energia de ativação verdadeira. Para uma reação do tipo considerada, estudada em uma ampla variação de temperatura, o comportamento da energia de ativação é mostrado na Figura 1.

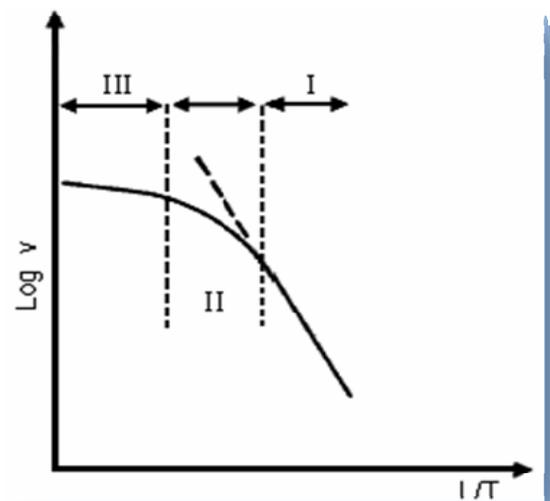


FIGURA 1. Variação da energia de Arrhenius para a reação catalisada por A.

## Conclusão

Conforme demonstrado os efeitos da Energia de Ativação sobre as ordens de reações em partículas catalíticas porosas são significativos em relação ao coeficiente de recobrimento, determinando quando a adsorção é forte ou fraca, pois na primeira situação temos a Energia de Ativação Verdadeira é a Experimental e na segunda situação temos a Energia de Ativação Aparente igual à Verdadeira mais o calor molar de adsorção.

## Referências

- ANDRADE, A R et al. Eletroxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub> – Quím. Nova, vol. 24, n. 1, p. 43-46, 2001.
- CÓRDOBA-TORRES, P. et al. Fractional reaction order kinetics in electrochemical systems involving single-reactant, bimolecular desorption reactions – Journal Electroanalytical Chemistry, 560, p.25-33, 2003.
- FUENTES, S.; DÍAS, G. 1997. Disponível em : [http://www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_8.htm](http://www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm). Acesso em: 06 out.2006.
- GRANATO, M. A. Modelagem e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos com Geometrias Clássicas. Lorena – SP. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – FAENQUIL, 2003.
- LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. 3º ed. Edgar Blucher, p.584, 2000.
- ROSA, A. P. V. Modelagem Matemática e Simulação do Núcleo Morto em Catalisadores Porosos Para Reações de Ordens Fracionárias. Lorena-SP. 2005. 58f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – FAENQUIL, 2005.