Sidney Seckler Ferreira Filho

PRINCÍPIOS, FUNDAMENTOS E PROCESSOS EM ENGENHARIA AMBIENTAL

PRINCÍPIOS, FUNDAMENTOS E PROCESSOS EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Sidney Seckler Ferreira Filho

PRINCÍPIOS, FUNDAMENTOS E PROCESSOS EM ENGENHARIA AMBIENTAL

1ª edição

Santana de Parnaíba/SP
SGuerra Design
2021

© 2021 Sidney Seckler Ferreira Filho
Princípios, fundamentos e processos em engenharia ambiental
Editado em agosto de 2021

Todos os direitos reservados em nome do autor.

Revisão de textos:
Ricardo Franzin

Capa, projeto gráfico e diagramação:
SGuerra Design

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária Juliana Farias Motta CRB7/5880)

F383p Ferreira Filho, Sidney Seckler

Princípios, fundamentos e processos em engenharia ambiental / Sidney Seckler Ferreira Filho. – 1.ed. – Santana de Parnaíba (SP) : SGuerra Design, 2021.

938 p.: 21x28 cm

ISBN: 978-65-5899-118-2

1. Engenharia ambiental. 2. Ciências ambientais. I. Título

CDD 628

Índices para catálogo sistemático
1. Engenharia ambiental.
2. Ciências ambientais.

A minha querida esposa Ligia Hiromi Uegama Ferreira, companheira, amiga, confidente e que sempre está ao meu lado em todos os momentos. Seu incentivo permanente possibilitou a elaboração deste livro. Que nossos destinos possam se cruzar muito mais vezes ao longo da Eternidade.

Aos nossos Filhos, Laura Nami e Guilherme Dai, raios de luz que Deus nos enviou e cujo brilho nos olhos e sorriso no rostos sempre são enormes forças que nos impulsionam para adiante.

Agradecimentos

Este livro é fruto de mais de trinta anos de docência na Universidade de São Paulo (USP) e, desta forma, um agradecimento especial a todos os colegas docentes e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da USP pelas horas de convívio, horas de café amistoso e agradáveis e que possibilitaram o estreitamento de laços de amizade e companheirismo.

A todos os professores que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação acadêmica pelo exemplo, em especial ao Professor Kokei Uehara, modelo de ser humano e professor.

Aos meus pais (Sidney Seckler Ferreira e Anna Maria Ferreira), que com seu amor, carinho, esforço, dedicação e muitas dificuldades permitiram que todos nós, seus filhos (Sylvia Lavínia, Maysa Marília, Ana Vera e eu), tivéssemos uma educação primorosa.

Fora da caridade não há salvação

Sumário

Prefácio 13

1. Conceituação e Solução de Problemas em Engenharia Ambiental 19
    1.1 Considerações Iniciais 19
    1.2 Formas de concentração de constituintes na fase líquida, sólida e gasosa 29
    Referências Bibliográficas 53

2. Equilíbrio e Cinética Química 55
    2.1 Considerações Iniciais 55
    2.2 O Conceito de Energia Livre de Gibbs 57
    2.3 Determinação de Constantes de Equilíbrio Empregando o Conceito de Energia Livre de Gibbs 66
    2.4 Efeito da Temperatura na Constante de Equilíbrio 71
    2.5 Utilização do Conceito de Energia Livre de Gibbs para Determinação do Sentido de uma Reação Química 78
    2.6 Cinética Química 88
    2.7 Determinação da Ordem de Reações Químicas 102
    2.8 Influência da Temperatura nas Constantes de Reação 112
    2.9 Reações em Paralelo e em Série 114
    2.10 Cinética de Reações Reversíveis 123
    Referências Bibliográficas 126

3. Balanço de Massa e Reatores Ideais 127
    3.1 Balanço de Massa 127
    3.2 Reator em Batelada 140
    3.3 Reator em Semibatelada 146
    3.4 Reator de Mistura Completa 152
    3.5 Reator Pistonado Ideal 167

3.6 Comparação entre reatores em batelada, reatores de mistura completa e reatores pistonados ideais 173
Referências Bibliográficas 179

4. Reatores Não Ideais 181
4.1 Considerações Iniciais 181
4.2 Comportamento Hidráulico de Reatores Ideais 183
4.3 Apresentação das Curvas E(t) e F(t) 189
4.4 Propriedades da Curva E(t) 197
4.5 Apresentação da Curva E(θ) 216
4.6 Modelação do Comportamento Hidráulico de Reatores Não Ideais 221
Referências Bibliográficas 250

5. Fundamentos de Química Aquática 251
5.1 Considerações Iniciais 251
5.2 Características físicas e químicas da água 253
5.3 Equilíbrio químico de soluções: conceitos básicos 256
5.4 Equilíbrio químico de soluções: adição de ácidos e bases 276
5.5 Titulação de soluções ácido-base e definição de capacidade de tamponamento 292
5.6 Conceituação de alcalinidade e acidez 300
5.7 Sistema ácido carbônico e o comportamento de águas naturais 309
Referências Bibliográficas 343

6. Reatores Heterogêneos e Transferência de Massa 345
6.1 Considerações Iniciais 345
6.2 Equação geral de transferência de massa em sistemas heterogêneos 350
6.3 Cálculo dos coeficientes de transferência de massa em sistemas heterogêneos 358
6.4 Determinação dos coeficientes de difusão molecular nas fases líquida e gasosa 363
6.5 Equações empíricas empregadas no cálculo dos coeficientes de transferência de massa em sistemas heterogêneos 373
6.6 Transferência de massa em interface sólido-líquido: reações na superfície 388
6.7 Transferência de massa em interface sólido-líquido: acúmulo de contaminantes na fase sólida 407
6.8 Transferência de massa em interface gás-líquido 433
Referências Bibliográficas 465

7. Processos Biológicos 467
7.1 Considerações Iniciais 467
7.2 Noções de Metabolismo Celular 468
7.3 Cinética de Processos Biológicos 474
7.4 Coeficientes Cinéticos Associados ao Crescimento Celular e Consumo de Substrato 488

7.5 Análise e Estabilidade de Processos Biológicos Operados em Reatores de Mistura Completa sem Recirculação de Sólidos 496
7.6 Análise e Estabilidade de Processos Biológicos Operados em Reatores de Mistura Completa com Recirculação de Sólidos 513
7.7 Considerações Sobre a Produção de Sólidos em Reatores Biológicos Aeróbios 532
Referências Bibliográficas 553

8. Processos de Adsorção 555
8.1 Considerações Iniciais 555
8.2 Materiais Adsorvedores e suas Principais Características 556
8.3 Isotermas de adsorção 563
8.4 Processos de adsorção em sistemas naturais 578
8.5 Cinética de adsorção em carvão ativado 592
8.6 Processos de adsorção em sistemas de engenharia: carvão ativado em pó 602
8.7 Processos de adsorção em sistemas de engenharia: carvão ativado granular 626
Referências Bibliográficas 652

9. Processos de Arraste com Ar 655
9.1 Considerações Iniciais 655
9.2 Constantes de Henry 660
9.3 Sistemas de Arraste por Aeração Mecanizada 666
9.4 Sistemas de Arraste por Ar Difuso 679
9.5 Sistemas de Arraste por Ar com Torres de Stripping 701
Referências Bibliográficas 736

10. Precipitação Química 739
10.1 Considerações Iniciais 739
10.2 Conceituação do Produto de Solubilidade 742
10.3 Precipitação de Cátions e Ânions Independente do pH da Fase Líquida 749
10.4 Precipitação de Cátions na Forma de Hidróxidos 759
10.5 Reações de Complexação Química 765
10.6 Precipitação de Cátions na Forma de Hidróxidos Associados à Reações de Complexação Química 780
10.7 Precipitação de Cátions na Forma de Carbonatos 794
10.8 Precipitação de Cátions e Ânions que Apresentem Especiação Química Dependente do pH da Fase Líquida 822
Referências Bibliográficas 831

11. Oxidação Química e Desinfecção 833
11.1 Considerações Iniciais 833
11.2 Balanceamento de Reações de Oxidação e Redução 837

11.3 Comportamento Químico do Cloro em Meio Aquoso 840
11.4 Comportamento Químico das Cloraminas em Meio Aquoso 869
11.5 Comportamento Químico do Dióxido de Cloro em Meio Aquoso 882
11.6 Comportamento Químico do Permanganato de Potássio em Meio Aquoso 891
11.7 Comportamento Químico do Ozônio em Meio Aquoso 904
11.8 Cinética do Processo de Desinfecção e Importância do Parâmetro C.T 913
11.9 Utilização do Parâmetro C.T na Avaliação de Sistemas de Desinfecção 925
Referências Bibliográficas 938

Prefácio

A implementação dos cursos de engenharia ambiental no Brasil e na América Latina é relativamente recente e ocorreu naturalmente como uma extensão dos cursos de engenharia sanitária implantados em torno das décadas de 60 e 70, que, por sua vez, surgiram a partir dos cursos de engenharia civil.

Os cursos de graduação em engenharia sanitária tinham grande ênfase em ampliar a área de atuação dos engenheiros civis, que estavam mais voltados ao projeto, construção e operação de sistemas de abastecimento de água e sistemas de coleta e afastamento de esgotos sanitários, oferecendo-lhes uma visão mais abrangente que incorporasse os aspectos associados a concepção e projeto de estações de tratamento de águas de abastecimento e de águas residuárias.

Atualmente, os cursos de engenharia ambiental apresentam uma estrutura muito mais abrangente, focando não apenas o meio aquático, mas, também, os aspectos mais relevantes sobre prevenção e controle da poluição do ar e do solo, além de aspectos legais, institucionais na área de meio ambiente, estabelecimento de critérios de sustentabilidade ambiental e outras habilidades profissionais.

Uma vez que os cursos de engenharia ambiental possuem implantação relativamente recente no Brasil e uma estrutura curricular muito ampla, observa-se a existência de algumas lacunas não devidamente exploradas, dificultando aos alunos a compreensão de uma grande variedade de fenômenos e processos de engenharia. Consequentemente, a ausência dessas lacunas dificulta a correta elaboração de diagnósticos de problemas de engenharia, impedindo a definição das soluções mais adequadas. Podemos citar alguns exemplos:

- **Problema 1:** Água bruta com pH igual a 6,2 e elevada concentração de íons Mn^{+2}

  Objetivo: Redução da concentração de Mn^{+2} para valores inferiores a 0,1 mg Mn^{+2}/L.
  Solução proposta: Adição de cloro como agente oxidante na água bruta, objetivando a oxidação do manganês na forma de Mn^{+2} para Mn^{+4} e a sua precipitação na forma de MnO_2.
  Condicionantes do problema: Reduzido tempo de contato entre o agente oxidante e a água bruta.

Questões a serem respondidas:

a) O cloro é um agente oxidante adequado para garantir a oxidação do Mn^{+2} para Mn^{+4}?
b) A taxa de oxidação do Mn^{+2} pelo cloro é rápida o suficiente para garantir a sua remoção de forma satisfatória para reduzidos valores de tempos de contato?
c) Como é possível aumentar a taxa de oxidação do Mn^{+2} pelo cloro de forma prática?

- **Problema 2:** Efluente industrial ácido com pH igual a 2 produzido em indústria metalúrgica de processamento de metais.

  Objetivo: Aumento do pH da fase líquida de forma a ser possível o atendimento aos padrões requeridos para o seu lançamento em rede coletora de esgotos sanitários.
  Solução proposta: A indústria possui uma segunda linha de efluentes cujo pH é igual a 11. Desta forma, propõe-se misturar os efluentes ácido e básico de modo a se garantir a sua neutralização.
  Condicionantes do problema: Ambos os efluentes são produzidos 24 horas por dia e com vazões semelhantes.

Questões a serem respondidas:

a) Qual deverá ser o pH da fase líquida caso ambos os efluentes sejam misturados em igual proporção?
b) Qual deverá ser a proporção de mistura entre ambos os efluentes para permitir um pH na fase líquida igual a 6,0?

- **Problema 3:** Lançamento de um efluente industrial em uma estação de tratamento de esgotos sanitários do tipo lagoa aerada seguido de lagoa de sedimentação.

  Objetivo: Avaliar a possibilidade de recebimento de efluente industrial pela estação de tratamento de esgotos (ETE) sem que haja a ocorrência de inibição do processo biológico de tratamento.
  Solução proposta: Efetuar a equalização do efluente industrial de forma que o seu lançamento na entrada da ETE ocorra durante 8 horas por dia.
  Condicionantes do problema: O efluente industrial apresenta a concentração de um poluente X cuja concentração é igual a 2.000 mg/L. A concentração de X não poderá ser superior a 50 mg/L na lagoa aerada, de forma que não ocorra a inibição do processo biológico de tratamento.

Questões a serem respondidas:

a) Qual deverá ser a máxima concentração observada de X no tanque de aeração?
b) Haverá a inibição do processo biológico de tratamento?
c) Caso o período de lançamento do efluente industrial seja aumentado de 8 horas para 12 horas, quais deverão ser os efeitos observados na concentração de X no tanque de aeração?

- **Problema 4:** Modelação das concentrações de cloro residual livre em um sistema de distribuição de água.
  Objetivo: Determinar a concentração mínima de cloro residual livre da água tratada na saída da estação de tratamento de água (ETA) de forma a ser possível garantir uma concentração de cloro residual livre superior a 0,5 mg Cl_2/L nos pontos mais críticos do sistema de distribuição de água.
  Solução proposta: Realização de ensaios de bancada com a água tratada para diferentes dosagens de cloro e determinação da variação das suas concentrações em função do tempo.
  Condicionantes do problema: Observou-se que os resultados obtidos das concentrações de cloro residual na fase líquida não são compatíveis com os valores calculados pelo modelo hidráulico proposto para o sistema de distribuição de água.

Questões a serem respondidas:

a) Por que os resultados observados de cloro residual livre diferem tanto dos resultados calculados?
b) Será que o consumo de cloro residual livre ocorre apenas na fase líquida ou também na superfície das tubulações?
c) Como é possível corrigir as distorções observadas entre as concentrações de cloro calculadas e os valores de campo?

Para que os quatro problemas propostos possam ser solucionados, é necessário que o profissional faça uso de uma série de ferramentas que são normalmente objeto de estudo em um curso de graduação em engenharia ambiental. Os pilares iniciais de qualquer curso de graduação em engenharia estão apoiados em uma boa base de cálculo diferencial e integral, que deverá servir de estrutura para as disciplinas posteriores (Figura 1). Embora muitas vezes negligenciado pelos alunos, o cálculo diferencial e integral oferece condições para o entendimento de tópicos de grande relevância, especialmente em mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa, entre outros.

A solução da grande maioria de problemas em engenharia sanitária e ambiental requer uma formação sólida em mecânica dos fluidos e hidráulica, uma vez que o estudo de escamento de fluidos permite estudar e definir as condições de transferência de massa entre as diferentes fases que compõem um sistema ambiental.

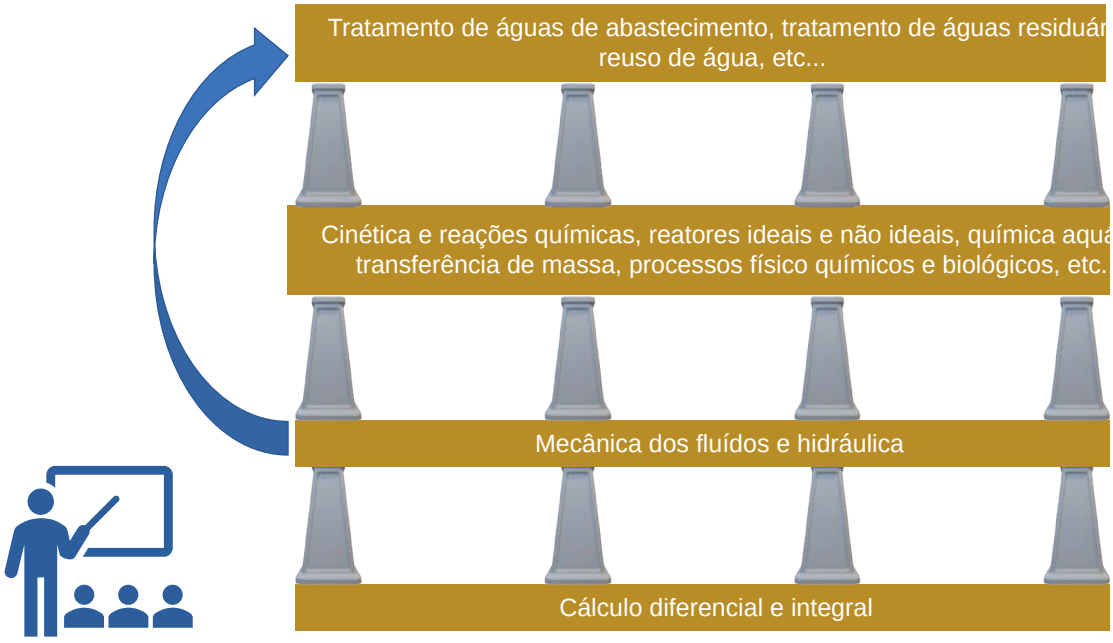


Figura 1 – Estrutura básica de um curso de graduação em engenharia ambiental

Sequencialmente, espera-se que os alunos durante o seu curso de graduação sejam agraciados com disciplinas que versem sobre cinética e reações químicas, balanço de massa, reatores ideais e não ideais, fundamentos de química aquática, transferência de massa, processos biológicos e físico-químicos, entre outras.

Desta forma, com uma forte base teórica, os alunos podem posteriormente se dedicar às disciplinas de caráter profissional, podendo-se citar aquelas dedicadas a concepção e projeto de estações de tratamento de águas de abastecimento, tratamento de águas residuárias, tratamento de águas para fins industriais, sistemas de reúso de água, resíduos sólidos, entre outras.

Ocorre que, na grande maioria dos cursos de graduação em engenharia ambiental, muitos dos tópicos que deveriam ser correntemente abordados são geralmente negligenciados ou muito pouco estudados. Normalmente, em sequência às disciplinas de mecânica dos fluidos e hidráulica, o aluno já é exposto às disciplinas de tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias, sem que sejam abordados tópicos de formação que são de grande relevância para a solução de uma variada gama de problemas profissionais.

A principal justificativa para que muitos desses tópicos não sejam abordados de forma adequada na engenharia ambiental reside no fato de que eles são estudados em outros ramos da ciência e da engenharia, o que tem dificultado o seu ensino em cursos regulares de graduação. Como exemplo, podemos citar:

- Cinética e equilíbrio químico: assuntos abordados com grande ênfase nos cursos de química e engenharia química.
- Reatores ideais e não ideais: área de estudo da engenharia química.
- Química aquática: estudado nos cursos de química, oceanografia, engenharia química etc.
- Transferência de calor e massa: tópico abordado dentro dos cursos de engenharia mecânica e engenharia química.

Além de serem assuntos abordados com mais ênfase em outros ramos da engenharia, existe uma grande dificuldade na transferência de conhecimento e de sua adaptação na solução de problemas na engenharia ambiental, uma vez que as particularidades de cada caso devem ser levadas em conta. Além disso, como a maior parte dos assuntos citados acima encontra-se relativamente dispersa nas diferentes áreas do conhecimento e escritos em língua inglesa, exige-se dos alunos um grande esforço em seu estudo, pois ele se defrontará, na maioria das vezes, com uma linguagem técnica de difícil entendimento e pouco comum na engenharia ambiental. Ademais, quando alguns desses tópicos são estuados dentro de seus campos de atuação principal, o nível de profundidade é tão elevado que se torna muito difícil o entendimento por um leitor que não seja da área.

Sendo assim, a principal motivação para a produção deste livro foi oferecer aos alunos de graduação e pós-graduação nos cursos de engenharia ambiental um material didático que permita que muitos desses tópicos e assuntos abordados em diferentes cursos na área de engenharia sejam estudados de forma mais simples. Ademais, com todos eles concentrados em uma única publicação, o seu aprendizado torna-se igualmente mais fácil e didático.

Por se tratar de um livro de caráter didático, os capítulos foram enriquecidos com problemas, exercícios e estudos de caso que possibilitem ao aluno efetuar uma ligação segura entre a teoria e a prática, encorajando-o a perceber a importância de uma formação básica bastante robusta para a solução de problemas profissionais.

O livro possui um total de onze capítulos, sendo que o Capítulo 1 (Conceituação e solução de problemas em engenharia ambiental) procura apresentar ao leitor uma breve introdução, conceituação e solução de problemas em engenharia ambiental e uma revisão sobre unidades e medidas de concentração de contaminantes na fase líquida e gasosa.

O Capítulo 2 (Equilíbrio e cinética química) aborda o equilíbrio e a cinética química de soluções, apresentando as principais ferramentas para o cálculo de constantes de equilíbrio, taxas de variação e constantes de reações químicas e sua importância na engenharia ambiental.

Na sequência, os Capítulos 3 (Balanço de massa e reatores ideais) e 4 (Reatores não ideais) tratam do estudo de reatores ideais e reatores não ideais, procurando apresentar por meio de exemplos específicos a importância do conhecimento do assunto e suas implicações no dimensionamento dos principais processos e operações unitárias empregadas no projeto de estações de tratamento de água e de estações de tratamento de águas residuárias.

Posteriormente, o Capítulo 5 (Fundamentos de química aquática) aborda os aspectos da química aquática mais relevantes e necessários para a solução dos problemas ambientais mais comumente encontrados na vida prática, apresentando-se uma série de exemplos e estudos de caso para melhor entendimento do assunto em questão.

O Capítulo 6 (Reatores heterogêneos e transferência de massa) versa sobre reatores heterogêneos, apresentando ao leitor as principais ferramentas que podem ser empregadas na modelação matemática de sistemas multifásicos, preparando e fornecendo subsídios para um melhor entendimento dos capítulos posteriores.

Finalmente, os Capítulos 7 a 11 propõem um estudo mais específico sobre determinados processos e operações unitárias comumente empregados em engenharia ambiental, utilizando-se, para tanto, dos fundamentos apresentados anteriormente. Abordam-se modelação de

processos biológicos de tratamento (Capítulo 7), processos de adsorção (Capítulo 8), processos de arraste com ar (Capítulo 9), precipitação química (Capítulo 10) e processos de oxidação e desinfecção (Capítulo 11).

Este livro pode ser empregado tanto em cursos de graduação como de pós-graduação, tendo sempre em mente que o seu objetivo principal não é esgotar os tópicos apresentados, mas sim apresentá-los de tal forma que sua importância fique clara para os alunos e profissionais que militam na área ambiental.

Desta forma, procura-se oferecer um conjunto de ferramentas básicas para a solução de problemas de engenharia, ferramentas estas que permitam conferir um caráter mais prático e objetivo à análise de sistemas ambientais de engenharia ou naturais. Caso haja interesse no aprofundamento de algum assunto em particular, no final de cada capítulo são apresentadas algumas referências bibliográficas de livros clássicos que poderão auxiliar o leitor em seus estudos posteriores.

A formação original do autor deu-se no âmbito da engenharia civil, tendo posteriormente desenvolvido os seus estudos na área de saneamento. Assim, a maioria dos estudos de caso apresentados neste livro foram experiências profissionais vivenciadas na área de tratamento de águas de abastecimento e de águas residuárias, sendo apresentados de forma a ilustrar ao leitor sobre a importância dos assuntos abordados. Peço ao leitor que encare este livro como uma porta de entrada e não como um objetivo final, que o estudo seja sempre uma prática constante no dia a dia e que a formação de um senso crítico técnico e profissional possa guiar cada um a elaborar soluções, sugerir novas práticas de engenharia e auxiliar e encorajar os novos e jovens profissionais ao estudo.

Nascer, viver e morrer. Nascer de novo, evoluir sempre, esta é a Lei Divina

CAPÍTULO 1

Conceituação e Solução de Problemas em Engenharia Ambiental

1.1 Considerações Iniciais

Muitas vezes nos perguntamos o porquê da necessidade de modelação de um sistema ambiental ou um sistema de engenharia e qual o seu grau de sofisticação. Geralmente, duas situações são bastante comuns (Figura 1):

- Condição de projeto: Dada uma condição de entrada, precisamos projetar um sistema que permita produzir uma condição de saída específica.
- Condição de operação: Dado que o sistema já existe, deseja-se saber quais as variações impostas na saída em função de diferentes condições de entrada.

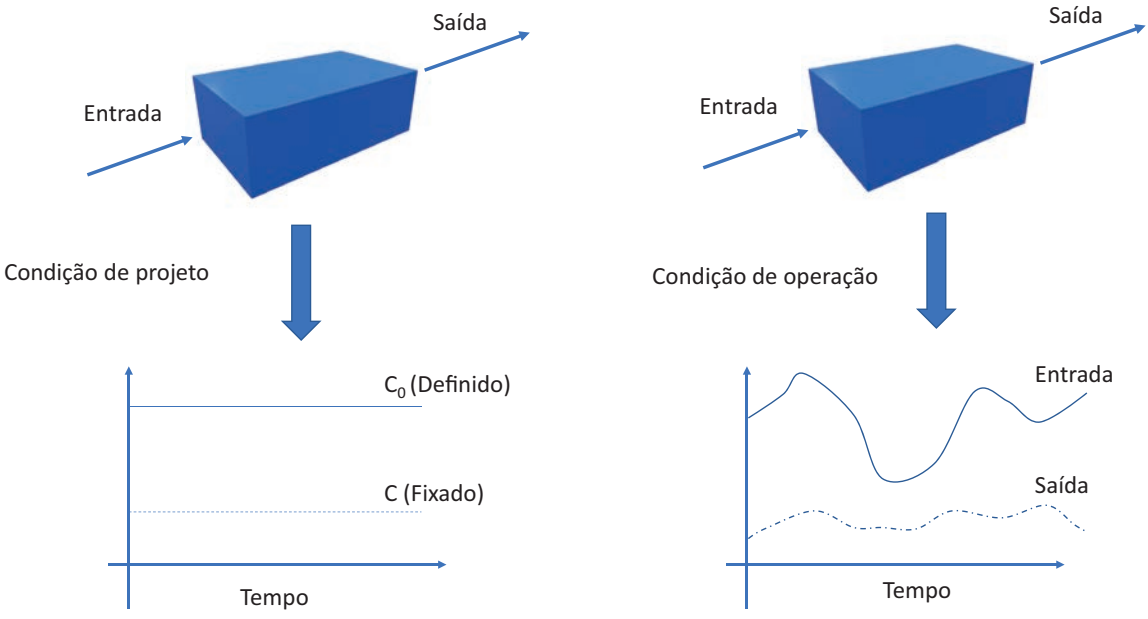


Figura 1 – Condições típicas de projeto e operação de sistemas ambientais.

Na condição de projeto, o objetivo principal é o dimensionamento da unidade, isto é, precisamos definir as suas dimensões de forma que, para uma dada condição de entrada (C_0), seja possível atingir uma concentração de saída igual a C. Essa é uma condição muito comum na engenharia, pois precisamos efetuar o dimensionamento de estações de tratamento de água e de esgotos sanitários, e estas são compostas de unidades com funções específicas. Por exemplo, o dimensionamento de tanques de aeração em sistemas de lodos ativados requer que, para uma dada carga orgânica afluente, a unidade seja concebida de forma a possibilitar a produção de um efluente tratado com valores de demanda bioquímica de oxigênio ($DBO_{5,20}$) inferiores a 30 mg O_2/L. Desta forma, na condição de projeto, a unidade ainda não existe fisicamente e o objetivo principal é efetuar a sua concepção. Como a unidade não existe, normalmente são definidas as condições de entrada em regime permanente (C_0), fixa-se o valor de C e calculam-se as suas dimensões.

Por outro lado, na condição de operação o sistema já existe, portanto, já se encontra submetido a uma condição de entrada que, normalmente, é diferente da sua condição de projeto. Desta forma, pode ser necessário avaliar as novas condições de saída para as suas diferentes concentrações de entrada. Por exemplo, um tanque de aeração pode ter sido dimensionado admitindo-se uma concentração de $DBO_{5,20}$ na entrada igual a 200 mg O_2/L, mas, quando em operação, ele passa a receber um afluente com uma concentração igual a 300 mg O_2/L. Logo, deseja-se saber qual deverá ser a qualidade do efluente tratado (determinação de C) em função das novas condições de entrada.

O problema pode se tornar ainda mais sofisticado se porventura as condições de entrada forem variáveis no tempo. Desta forma, a representação matemática do sistema terá que admitir uma condição de regime não permanente.

Esse raciocínio pode ser ampliado não somente para sistemas de engenharia, isto é, unidades concebidas para atingir determinados objetivos predefinidos, mas também para sistemas naturais. Por exemplo, deseja-se saber o impacto do lançamento de um efluente tratado em um corpo receptor ou avaliar o grau de eutrofização de um reservatório quando submetido a diferentes cargas de nutrientes afluentes em função do tempo (Figura 2).

(a) Sistema natural – Reservatório Jaguari

(b) Sistema de engenharia – Tanque de aeração (ETE ABC)

Figura 2 – Exemplos de sistemas naturais e sistemas de engenharia.

Para ambas as condições, sejam sistemas de engenharia ou sistemas naturais, é necessário o estabelecimento de um conjunto de equações que permitam a sua representação adequada. Se porventura houver a necessidade de determinação de "n" parâmetros, de forma que o sistema seja determinado, deveremos igualmente estabelecer um total de "n" equações. Esses "n" parâmetros deverão estar associados a um sistema, que pode ser um sistema de engenharia ou sistema natural, que normalmente denominamos volume de controle. Esse volume de controle pode ser pequeno ou grande e seu objetivo é delimitar a nossa região de estudo. Por exemplo, podemos querer determinar o pH da água da chuva e, desta forma, o nosso volume de controle pode ser uma simples gota de água em contato com a atmosfera. Por outro lado, talvez queiramos determinar o efeito de uma erupção vulcânica de grande vulto em lugar determinado no planeta Terra (Continente X) e suas consequências na qualidade do ar no Continente Y. Desta forma, o nosso volume de controle passaria a ser o próprio planeta Terra e sua atmosfera (Figura 3).

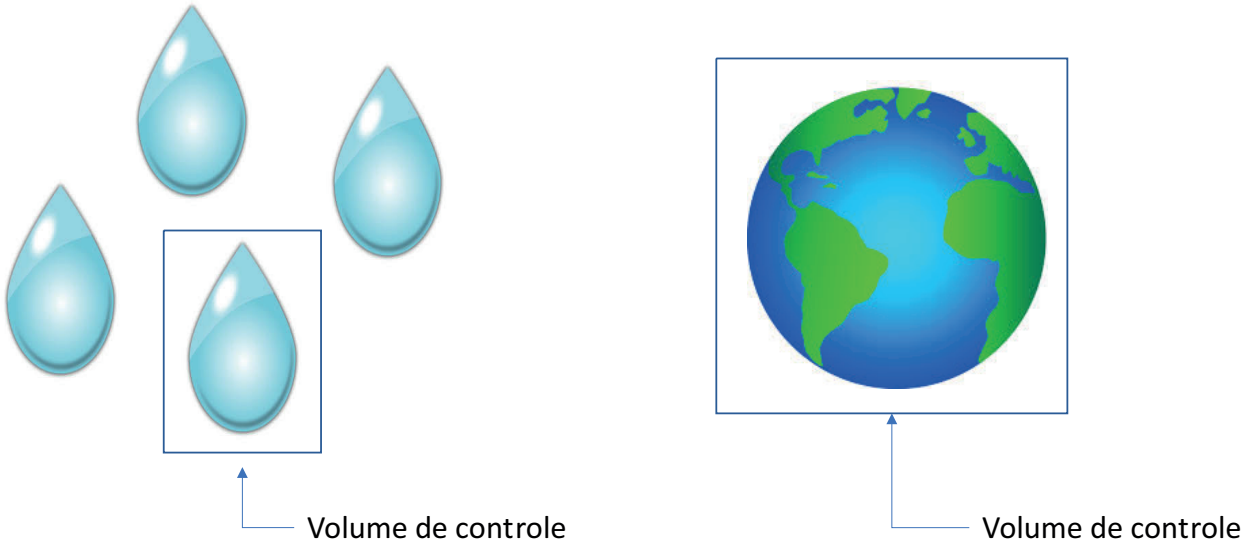


Figura 3 – Conceituação de volumes de controle em sistemas ambientais.

A correta definição do volume de controle é importante, pois facilita a solução do problema mediante o correto estabelecimento das equações que governam as variações das grandezas a serem estudadas (WEBER; DIGIANO, 1996). Por exemplo, se estivermos interessados no cálculo da produção de lodo em uma estação de tratamento de água (Figura 4), o nosso volume de controle poderá incorporar tanto as unidades de tratamento da fase líquida como da fase sólida (Volume de controle 1). Se por acaso nosso interesse for avaliar as condições de operação da unidade de adensamento, então o nosso volume de controle terá que incorporar a unidade em questão (Volume de controle 2).

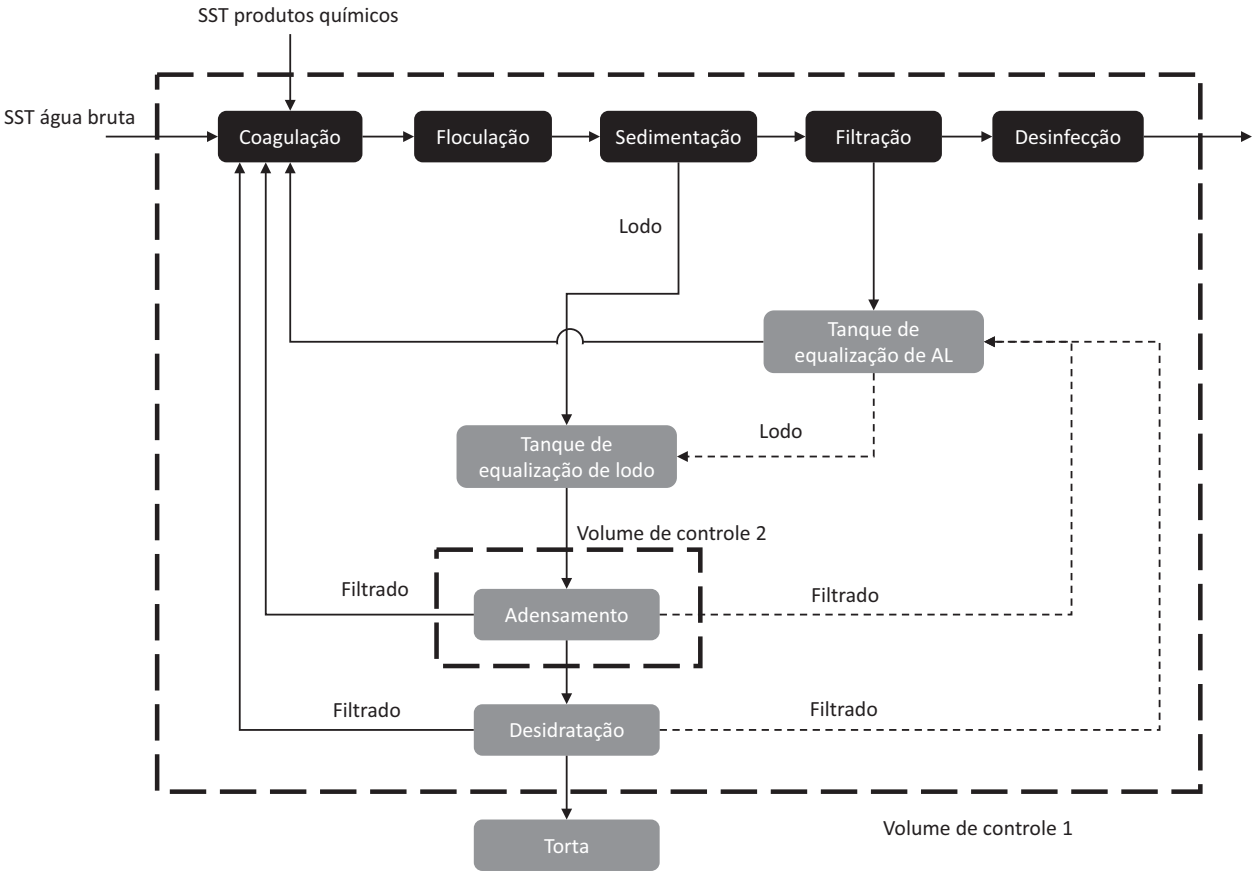


Figura 4 – Conceituação de volumes de controle em sistemas ambientais.

Uma vez definidas as "n" grandezas a serem determinadas e fixado o volume de controle, podemos proceder ao balanço de massa das "n" grandezas, obtendo "n" equações que possibilitem calcular as suas variações em função do espaço e tempo.

A sofisticação da modelação de nosso sistema ambiental depende fundamentalmente do tipo de respostas às questões que necessitam ser respondidas. Conforme já comentado anteriormente, para as condições de projeto mais usuais dentro da engenharia, pode-se adotar uma condição de regime permanente e, desta forma, a variável tempo é excluída do problema, o que torna a sua solução muito mais simples.

Por outro lado, algumas situações requerem que o sistema ambiental seja modelado em regime não permanente, portanto, a determinação das suas variações temporais é de grande relevância. Por exemplo, caso uma carga de um determinado poluente X (100 kg) seja derramada acidentalmente em um corpo d'água de forma instantânea, qual deverá ser a sua concentração na fase líquida em um ponto situado 20 quilômetros a jusante do ponto de lançamento (Figura 5)? Este é um típico problema que não poderá ser solucionado admitindo-se uma condição de regime permanente.

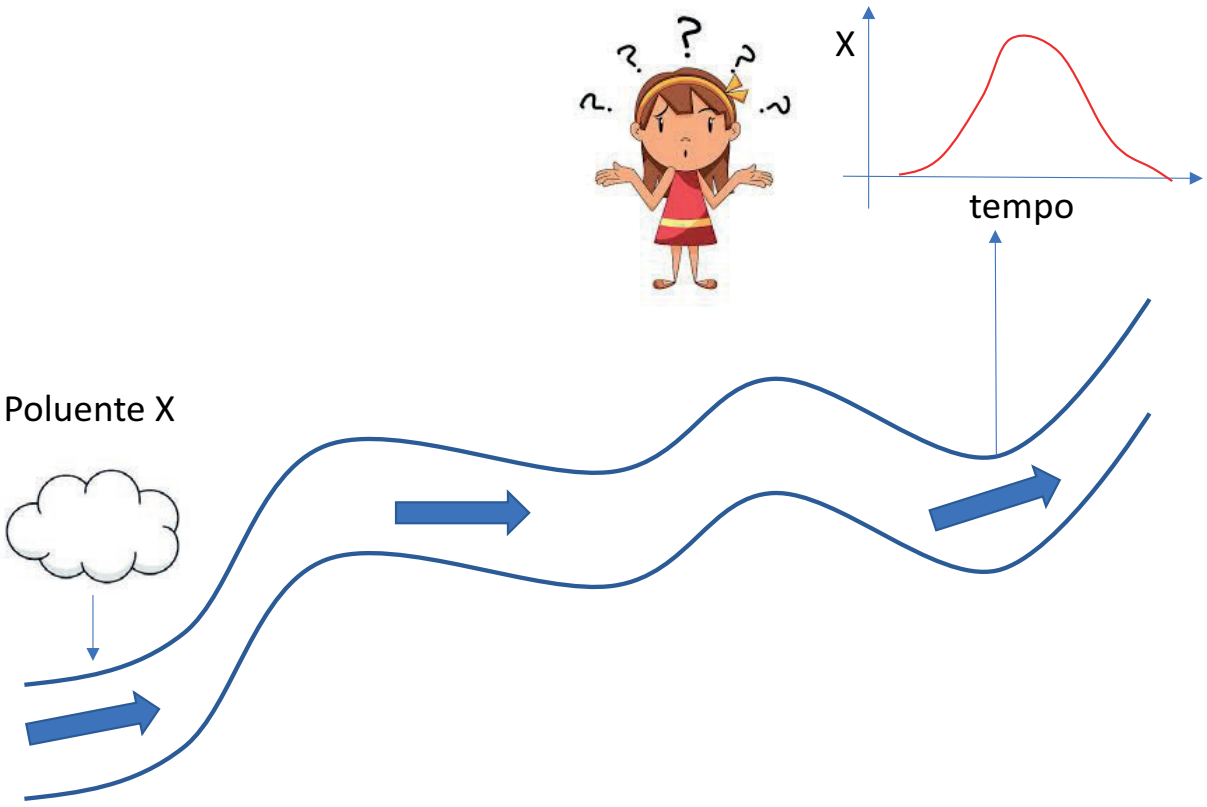


Figura 5 – Exemplo de um sistema ambiental que deverá ser estudado em regime não permanente.

A escala de tempo do nosso problema é também bastante relevante, pois pode definir a importância de trabalharmos com condições de regime permanente ou não permanente. Por exemplo, se o tempo de detenção hidráulico de um sistema qualquer for da ordem de horas e estamos interessados em estudar as variações de determinadas grandezas no volume de controle em intervalos de tempo em torno de meses, talvez seja mais conveniente admitirmos a hipótese de regime permanente. Se, por sua vez, precisarmos conhecer as suas variações horárias, teremos que admitir um sistema operando em regime não permanente.

Normalmente, quando se busca a solução de um determinado problema, temos em mente que as soluções mais complexas são as melhores e os seus resultados tendem a se aproximar mais da realidade. De fato, partindo do pressuposto de que todas as variações espaciais e temporais das grandezas de interesse sejam conhecidas e todas as suas transformações possam ser corretamente descritas do ponto de vista matemático, é muito provável que o sistema ambiental possa ser corretamente representado. Ocorre que, dependendo da solução desejada do problema, nem sempre é necessário atingir esse grau de refinamento, o que permite uma enorme redução de tempo e custo.

É importante salientar que, quanto mais parâmetros desejamos conhecer ou mais sofisticada for a análise do sistema ambiental, mais dados que permitam estabelecer as suas condições de entrada e de saída teremos de obter. Podemos, por exemplo, desejar conhecer o comportamento horário ao longo de um dia de um decantador primário com respeito à remoção de sólidos em suspensão totais (SST) e $DBO_{5,20}$ e somente possuímos valores diários de concentração afluente e efluente para ambos os parâmetros. Por melhores que sejam esses dados, não deverá ser possível

realizarmos qualquer estudo mais aprofundado sem que sejam obtidos valores de concentração afluente e efluente de ambos os parâmetros com base horária.

Portanto, é sempre importante que nos perguntemos qual é o tipo de resposta que desejamos obter, tendo em mente que, muitas vezes, nem sempre as soluções mais complexas e sofisticadas são as melhores. Muitas vezes, a formulação de hipóteses simplificadoras adequadas e a adoção de um certo bom senso profissional são muito bem-vindas, evitando-se desperdício de tempo e recursos. Desta forma, as principais etapas necessárias para a modelação de um sistema ambiental genérico podem ser agrupadas da seguinte forma (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001) (Figura 6):

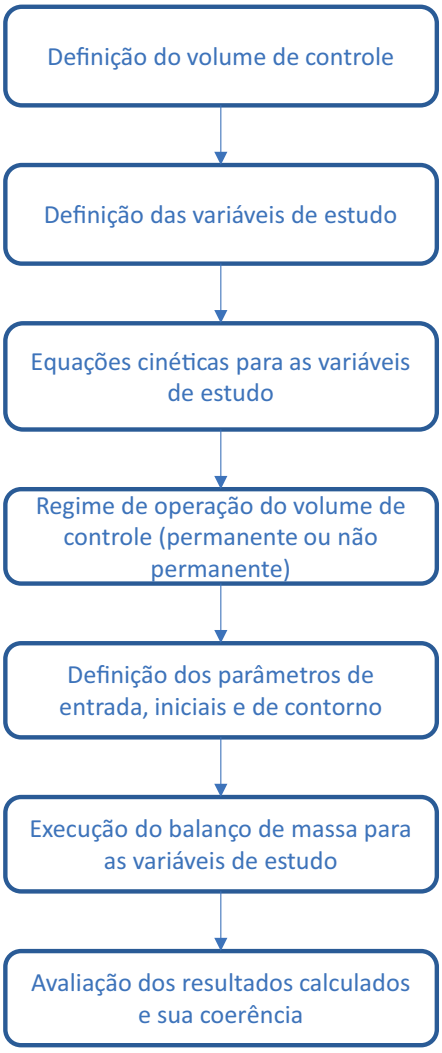


Figura 6 – Passos sugeridos para a modelação de um sistema ambiental.

- Etapa 1: Definição do volume de controle, ou seja, qual é a região de estudo.
  A depender do sistema ambiental a ser estudado e do grau de sofisticação do modelo proposto, poderá haver um ou mais volumes de controle. Por exemplo, um reservatório de acumulação poderá ser modelado como um conjunto de volumes de controle em série caso as suas condições hidrodinâmicas de escoamento assim sugerirem.

- Etapa 2: Definição das grandezas que necessitam ser avaliadas e conhecidas para o volume de controle em questão.
  O número de grandezas a serem estudadas também depende do tipo de resposta que se deseja obter. Sempre que possível, é melhor trabalhar com um menor número de variáveis que sejam significativas do que com um número elevado, mas com variáveis de pouca significância relativa. Por exemplo, se porventura uma estação de tratamento de esgotos não é operada com a finalidade de remoção de nutrientes, não faz muito sentido incorporar os parâmetros nitrogênio e fósforo na modelação do comportamento do tanque de aeração.

- Etapa 3: Estabelecimento das equações que governam as transformações físico-químicas das grandezas selecionadas.
  Se porventura o nosso objetivo for o cálculo de três grandezas (por exemplo, oxigênio dissolvido, DBO e SST), deveremos obter três equações independentes, uma para cada grandeza. Essas equações de transformação são estabelecidas com base em ensaios experimentais específicos ou mediante a utilização de equações propostas na literatura.

- Etapa 4: Condições de operação do sistema (regime permanente ou não permanente)
  As condições de operação do sistema ambiental deverão ser definidas com base no tipo de resposta que se deseja obter e em função das condições dos parâmetros de entrada. Normalmente, para condições de projeto, adota-se condição de regime permanente; para condições de operação em que os parâmetros de entrada variem com o tempo, deve-se adotar a condição de regime não permanente.

- Etapa 5: Definição dos parâmetros de entrada, das suas condições iniciais e condições de contorno para cada grandeza.
  Para cada grandeza a ser avaliada, devem ser definidas as suas condições de entrada, que podem ser tanto constantes como variáveis no tempo. Para que a solução das equações que governem as variações das grandezas para cada volume de controle seja possível, as suas condições iniciais e de contorno deverão serem definidas.

- Etapa 6: Execução do balanço de massa de cada grandeza individualmente para o volume de controle e solução das equações pertinentes.
  O balanço de massa efetuado para cada grandeza deverá possibilitar o cálculo de suas variações temporais e espaciais para os volumes de controle definidos anteriormente. A solução dessas equações poderá ser obtida de forma analítica ou mediante o emprego de métodos numéricos.

- Etapa 7: Análise dos resultados obtidos e avaliação da sua coerência.
  Esta etapa é de grande importância, pois nos permite julgar a coerência dos resultados calculados e verificar se porventura algum erro grosseiro foi cometido. Por exemplo, podemos calcular as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) na fase líquida à pressão atmosférica e obtermos valores em torno de 20 mg O_2/L. Devemos, então, analisar e verificar a fonte do erro, haja vista que não é possível obter valores superiores ao OD de saturação, que se situa em torno de 9,0 mg O_2/L.

As Etapas 1 e 2 são definidas com base nos objetivos do problema a ser resolvido e das variáveis que são mais relevantes. Portanto, é uma condicionante do problema que, *a priori*, é definido pelo usuário.

A Etapa 3 deverá ser obtida com base em resultados de ensaios experimentais ou em dados de literatura, preferencialmente aqueles cujas condições sejam bastante próximas às do problema em análise. Infelizmente, é muito difícil que tais condições sejam atendidas, no entanto, na ausência de resultados experimentais específicos, a sua utilização pode ser justificada. A obtenção de expressões cinéticas que permitam expressar as taxas de variação de parâmetros em função do tempo deverá ser abordada com mais detalhes no Capítulo 2 (Equilíbrio e cinética química).

As Etapas 4 e 5 também deverão ser definidas pelo usuário *a priori*, uma vez que são condicionantes do problema. Para condições de projeto, a adoção de regime permanente é, na maioria das vezes, adequada. Para estudos mais apurados de sistemas em operação, justifica-se a adoção de regime não permanente. As condições de entrada também poderão exigir que o sistema seja calculado em regime não permanente, caso as suas variações ao longo do tempo sejam relevantes.

A Etapa 6 objetiva a execução do balanço de massa para as variáveis de estudo, e a obtenção dos seus resultados permite avaliar as suas variações espaciais e temporais ao longo do volume de controle. Os Capítulos 3 (Balanço de massa e reatores ideais) e 4 (Reatores não ideais) deverão oferecer ao leitor ferramentas e habilidades para a execução do balanço de massa em sistemas homogêneos. O tema será posteriormente complementado no Capítulo 6 (Reatores Heterogêneos e Transferência de Massa), mas para sistemas ambientais dotados de mais de uma fase.

Exemplo 1-1

Problema: Uma água subterrânea empregada para abastecimento público apresenta uma concentração de manganês igual a 0,5 mg Mn^{+2}/L e deseja-se sua redução para 0,05 mg Mn^{+2}/L. Para tanto, o sistema de tratamento proposto deverá ser constituído por um sistema de cloração seguido a jusante por uma unidade de filtração, conforme apresentado na Figura 7. Desta forma, (a) efetue a seleção de um volume de controle adequado para a solução do problema, (b) determine o número de variáveis que deverão ser empregadas no equacionamento e (c) adote o regime de escoamento mais adequado para o sistema em questão.

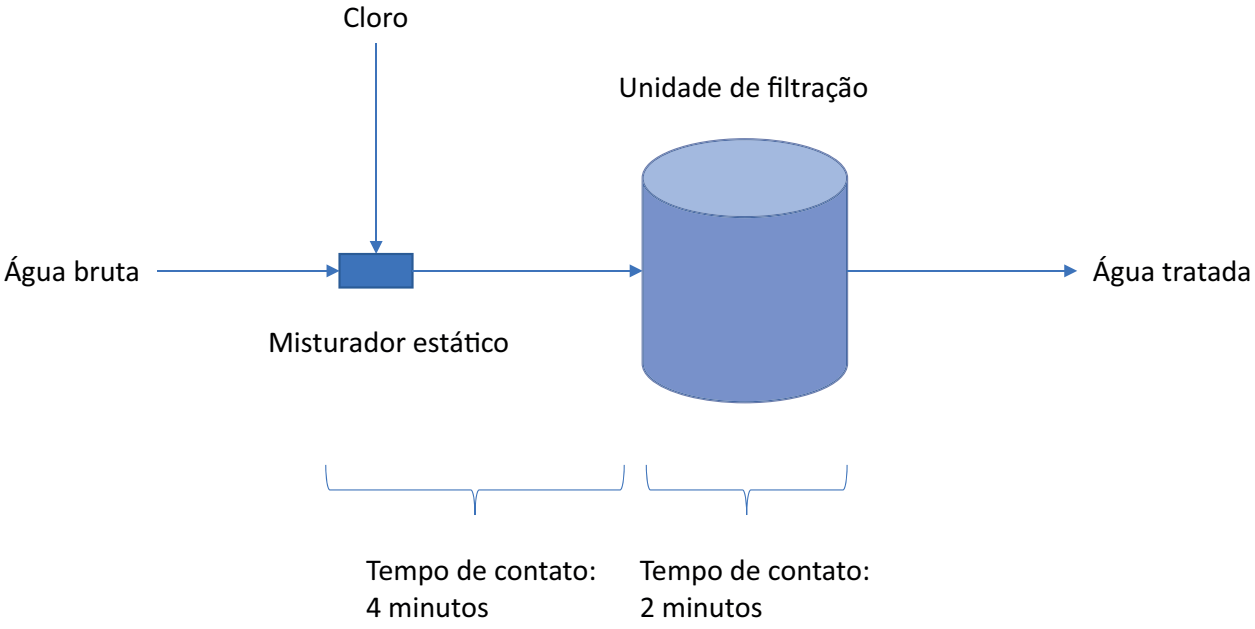


Figura 7 – Concepção do sistema de tratamento proposto dotado de unidades de oxidação química e filtração.

Dados adicionais: Admita que a oxidação do Mn^{+2} seja oxidado pelo cloro conforme a equação (1).

$$Mn^{+2} + HOCl + H_2O \Leftrightarrow MnO_{2(s)} + Cl^- + 3H^+ \quad (1)$$

A taxa de variação do manganês na forma de Mn^{+2} com o tempo pode ser descrita da seguinte forma:

$$\frac{d(Mn^{+2})}{dt} = -k.[Mn^{+2}].[HOCl].[OH^-]^2 \quad (2)$$

k=constante de reação

Solução

a) Seleção do volume de controle

Para que possamos determinar o volume de controle, é importante efetuarmos uma análise da equação (1) e da função da unidade de filtração. A oxidação do Mn^{+2} pelo cloro permite a alteração do seu estado de oxidação de +2 para +4, tornando possível a sua precipitação na forma de MnO_2. Desta forma, a oxidação do Mn^{+2} deverá ocorrer antes da unidade de filtração, de forma que os sólidos (MnO_2) possam ser separadas da fase líquida de forma satisfatória.

Em uma primeira análise, poderíamos selecionar um volume de controle que incorporasse ambas as unidades de filtração e o misturador estático (Volume de controle 1), conforme apresentado na Figura 8. No entanto, essa opção não seria a mais adequada, considerando-se que o Mn^{+2} deverá ter sido oxidado a montante da unidade de filtração. Logo, a opção mais adequada deverá ser assumirmos um volume de controle que incorpore somente o misturador estático (Volume de controle 2).

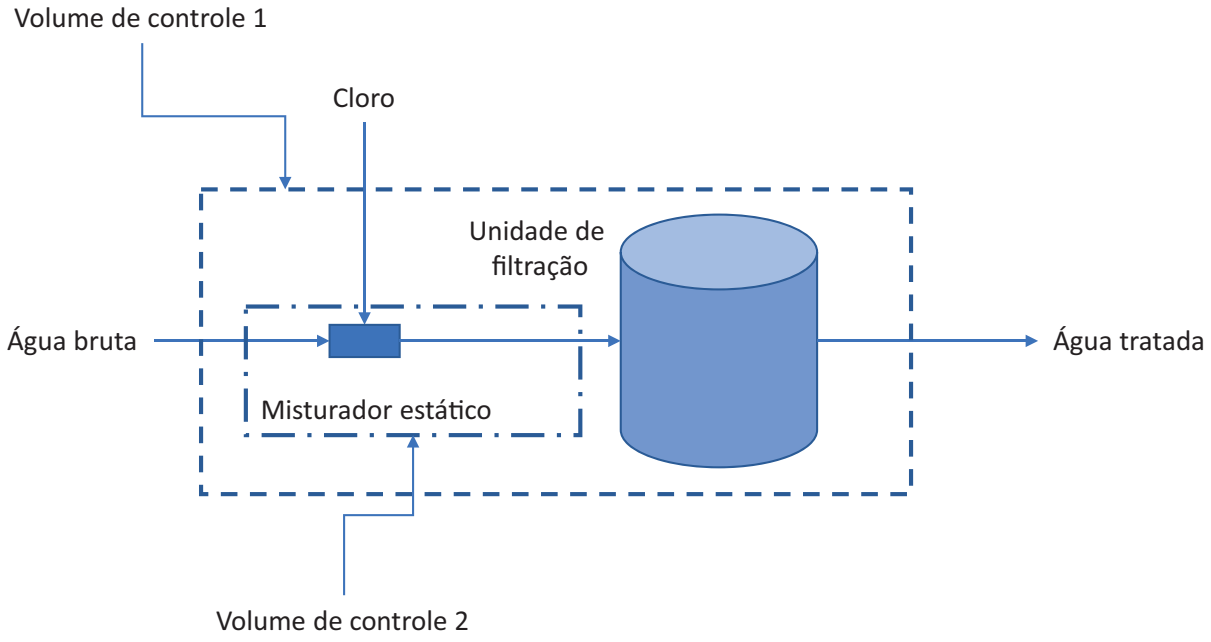


Figura 8 – Alternativas de volumes de controle que podem ser adotados para a solução do problema.

Observe que, ao selecionarmos o volume de controle 2, o tempo disponível para a oxidação do manganês deverá ser de 4 minutos. Deste modo, não podemos incorporar o tempo de contato na unidade de filtração.

b) Determinação do número de variáveis a serem incorporadas no equacionamento

Observando a equação (2), temos que a taxa de oxidação do manganês é proporcional à concentração de cloro livre (HOCl) e do pH da fase líquida. Portanto, o sistema apresenta três variáveis que deverão ser incorporadas no equacionamento, sendo elas a concentração de Mn^{+2}, a concentração de cloro livre (HOCl) e o pH da fase líquida.

c) Seleção do regime de escoamento

Como o objetivo é o dimensionamento do sistema de tratamento, tem-se um típico problema de projeto. Desta forma, é razoável admitirmos que o sistema opere em condições de regime permanente. Por ser um problema de projeto, deverão ser estudadas as diferentes condições de dosagem de cloro aplicadas na fase líquida e o respectivo valor de pH que possibilite

maximizar a taxa de oxidação do Mn^{+2} para um tempo de contato bastante reduzido (em torno de 4 minutos), viabilizando a sua redução de 0,5 mg Mn^{+2}/L para 0,05 mg Mn^{+2}/L.

1.2 Formas de concentração de constituintes na fase líquida, sólida e gasosa

Para que possamos estabelecer padrões de qualidade da água, padrões de potabilidade, padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores ou avaliar qualquer sistema ambiental, é necessário quantificarmos os constituintes presentes nas fases líquida, sólida e gasosa. A medida de concentração pode ser entendida como uma propriedade intensiva, ou seja, independe da massa do volume de controle. Algumas medidas de concentração são mais comuns na fase líquida, sólida e gasosa e estas diferem entre si.

Concentração de constituintes na fase líquida

As maneiras mais comuns de se expressar concentrações na fase líquida são na forma de massa por volume (mg/L) e de números de moles por litro (M), e seu emprego depende da aplicação. Na engenharia ambiental é mais comum o uso de unidades na forma de mg/L, ao passo que em cálculos de equilíbrios químicos a sua unidade ocorre sempre na forma de moles por litro. A Tabela 1 apresenta as unidades mais comumente empregadas para expressar concentrações na fase líquida.

Tabela 1 – Unidades mais comumente empregadas para expressar concentrações na fase líquida ((MOTT, 2014))

Unidade	Descrição
mg/L, μg/L, ng/L	Relação entre a massa do constituinte e o volume da fase líquida
ppm	Relação entre a massa do constituinte e a massa da fase líquida
mol/L (M)	Relação entre o número de moles do constituinte e o volume da fase líquida
eq/L (N)	Relação entre o número de equivalentes do constituinte e o volume da fase líquida
%	Relação entre a massa do constituinte e a massa da fase líquida expressa em porcentagem
mg $CaCO_3$/L	Relação entre a massa do constituinte expresso como $CaCO_3$ e o volume da fase líquida
mg/L como X	Relação entre a massa do constituinte expresso como X e o volume da fase líquida

Cada unidade de concentração é mais conveniente conforme sua aplicação. Por exemplo, os padrões de qualidade e potabilidade são normalmente estabelecidos na forma de mg/L e μg/L, ao passo que, para cálculos que envolvam equilíbrios químicos, é necessário o emprego de concentrações na forma de molaridade.

Para soluções concentradas, é mais comum que as concentrações de determinados constituintes sejam expressas na forma de massa/massa como porcentagem (%). Por sua vez, para algumas aplicações que envolvam o estudo das relações entre os parâmetros alcalinidade e dureza na fase líquida, pode ser conveniente expressar as concentrações na forma de mg $CaCO_3$/L.

Em algumas aplicações bastante relevantes, pode haver diferentes constituintes com um elemento comum. Desta forma, torna-se conveniente que todos sejam expressos na forma desse elemento comum. O nitrogênio pode estar presente na fase líquida na forma de íon amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) ou nitrato (NO_3^-), e suas concentrações podem ser expressas nas formas de mg NH_4^+/L, mg NO_2^-/L e mg NO_3^-/L. No entanto, como o nitrogênio é o elemento comum a todos, é possível expressar as suas concentrações nas formas de mg NH_4^+-N/L, mg NO_2^--N/L e mg NO_3^--N/L.

Seja qual for a forma de se expressar um constituinte qualquer na fase líquida, é conveniente que saibamos transformar as suas concentrações e, mais do que isso, entender o que está sendo expresso e de que forma.

Relação entre concentração molar e concentração em mg/L

A concentração molar se define como o número de moles do constituinte divido pelo volume de solução. Por sua vez, o número de moles pode ser calculado dividindo-se a massa pelo mol. Portanto, tem-se que:

$$C_M = \frac{n° \; de \; moles}{V} = \frac{m}{V.mol} \qquad (3)$$

C_M=concentração molar em M
m=massa em gramas
V=volume da solução em L
mol=massa molar do constituinte

Rearranjando-se a equação (3), tem-se que:

$$C_M = \frac{m}{V.mol} \Longrightarrow C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_M.mol.1000 \qquad (4)$$

C(mg/L)=concentração expressa como mg/L

Desta forma, uma vez conhecida a concentração molar de um constituinte qualquer, a determinação da sua concentração em mg/L requer somente o conhecimento de sua massa molar.

Relação entre concentração em mg/L e concentração em ppm

A concentração expressa em ppm (parte por milhão) é uma relação entre a massa do constituinte e a massa da solução. Desta forma, tem-se que:

$$C_{ppm} = \frac{massa\ do\ constituinte\ em\ mg}{massa\ da\ solução\ em\ kg} \quad (5)$$

C(ppm)=concentração expressa em ppm

Uma vez conhecida a massa específica da solução, pode-se escrever que:

$$C_{ppm} = \frac{massa\ do\ constituinte\ em\ mg}{\rho\left(\frac{kg}{L}\right).V(L)} \quad (6)$$

ρ=massa específica da solução em kg/L
V=volume da solução em L

Rearranjando-se a equação (6), tem-se que:

$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_{ppm}.\rho \quad (7)$$

Observe que, para a água a 20 °C , a sua massa específica é aproximadamente igual a 1,0 kg/L, e, desta forma, a concentração de um constituinte X em mg/L será aproximadamente igual em ppm.

É importante considerar que uma concentração em mg/L representa uma relação entre massa e volume, ao passo que uma concentração em ppm expressa uma relação entre massa e massa. Desta forma, teoricamente, são grandezas distintas e somente muito próximas para soluções aquosas diluídas.

Relação entre concentração em mg/L e concentração expressa como porcentagem (%)

A concentração expressa como porcentagem (%) é uma relação entre a massa do constituinte e a massa da solução. Desta forma, tem-se que:

$$C_{\%} = \frac{massa\ do\ constituinte\ em\ g}{massa\ da\ solução\ em\ g}.100 \qquad (8)$$

C(%)=concentração expressa em %

Uma vez conhecida a massa específica da solução (ρ) em kg/L e substituindo-se na equação (8), tem-se que:

$$C_{\%} = \frac{massa\ do\ constituinte\ em\ g}{\rho\left(\frac{kg}{L}\right).V(L).1000}.100 \qquad (9)$$

Dado que a relação entre a massa do constituinte e o volume da solução é uma concentração que pode ser escrita em mg/L, a equação (9) pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$C_{\%} = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{\rho\left(\frac{kg}{L}\right).10^4} \qquad (10)$$

Relação entre concentração em eq/L e concentração em mg/L

A concentração expressa como eq/L é também conhecida como concentração normal ou normalidade, sendo definida como o número de equivalentes do constituinte divido pelo volume de solução. O número de equivalentes pode ser calculado como a massa dividido pelo equivalente grama. Portanto, tem-se que:

$$C_N = \frac{n° \; de \; equivalentes}{V} = \frac{m}{V.Equiv} \qquad (11)$$

C_N=concentração normal em N
m=massa em gramas
V=volume da solução em L
Equiv=equivalente grama do constituinte

O equivalente grama de um constituinte qualquer é calculado como sendo a relação entre a sua massa molar e uma grandeza K que é função da valência do cátion ou ânion. Para compostos monovalentes, o valor de K é igual a 1; para divalentes, é igual a 2 – e assim por diante. Para reações de óxido-redução, o valor de K é proporcional ao número de elétrons liberados ou recebidos por mol do constituinte em questão. Deste modo, a equação (11) pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_N = \frac{m}{V.Equiv} = \frac{m.K}{V.mol} \qquad (12)$$

Uma vez que a relação entre massa e volume representa uma concentração em mg/L, tem-se que:

$$C_N = \frac{m.K}{V.mol} \Longrightarrow C\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{C_N.mol.1000}{K} \qquad (13)$$

Relação entre concentração em mg/L e concentração expressa como mg $CaCO_3$/L

A concentração de qualquer constituinte X expressa em mg X/L pode ser transformada em concentração na forma de mg $CaCO_3$/L. Embora possa parecer estranho, alguns parâmetros de qualidade da água são comumente expressos como mg $CaCO_3$/L, de forma a ser possível efetuar comparações relativas entre ambos.

Os parâmetros mais comumente expressos como mg $CaCO_3$/L são a dureza e a alcalinidade, e sua importância reside no fato de que a remoção de íons cálcio da fase líquida por processos de abrandamento envolve a sua precipitação na forma de $CaCO_3$. Como a remoção de cada íon cálcio requer um íon de carbonato e a maior ou menor concentração deste está associada ao parâmetro alcalinidade, torna-se interessante comparar ambas as grandezas (dureza e alcalinidade) utilizando uma base comum.

Portanto, o conceito empregado para essa equivalência baseia-se em afirmar que a concentração normal do constituinte X pode ser escrito como sendo igual à concentração normal como $CaCO_3$. Desta forma, tem-se que:

$$C_{N,X} = C_{N,CaCO_3} \Longrightarrow \frac{m_X}{V.Equiv_X} = \frac{m_{CaCO3}}{V.Equiv_{CaCO3}} \qquad (14)$$

$C_{N,X}$ e $C_{N,CaCO3}$=concentração normal do constituinte X e do $CaCO_3$ em N
m_x e m_{CaCO3}=massa do constituinte X e do $CaCO_3$ em gramas
V=volume da solução em L
$Equiv_X$ e $Equiv_{CaCO3}$ =equivalente grama do constituinte X e do $CaCO_3$

A massa molar do $CaCO_3$ é igual a 100, e por se tratar de um composto divalente, o seu equivalente grama é igual a 50. Portanto, a equação (14) pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{CaCO_3} = C_X\left(\frac{mg}{L}\right).\frac{50}{Equiv_X} \qquad (15)$$

C_{CaCO3}=concentração do constituinte X expressa como mg $CaCO_3$/L
C_X=concentração do constituinte X expressa como mg X/L

Relação entre concentração em mg/L e concentração como mg/L expresso em relação a um elemento comum

Esta é uma das formas mais comuns de expressar concentrações na fase líquida e, com certeza, a que mais conduz a erros de interpretação de resultados. A finalidade de se expressar a concentração de um determinado constituinte como um outro elemento é possibilitar comparações relativas entre diferentes elementos, além de viabilizar determinadas operações algébricas. Por exemplo, a concentração de nitrato na fase líquida pode ser expressa como mg NO_3^-/L, portanto, tem-se que 50 mg NO_3^-/L corresponde de fato a 50 mg de íons nitrato em um volume de 1 litro de solução.

No entanto, pode-se expressar a concentração de íons nitrato como nitrogênio, ou seja, mg NO_3^--N/L. Observe que o N maiúsculo após o NO_3^- indica que a concentração de íons nitrato está sendo expressa como nitrogênio. A grande vantagem de expressar concentrações tomando por base um elemento comum é a possibilidade de trabalhar com diferentes constituintes que tenham esse elemento em comum. Por exemplo, o nitrogênio pode estar presente na fase líquida na forma de íons amônio, nitrito e nitrato, e todos esses apresentam em comum o elemento nitrogênio. O enxofre pode também estar presente na fase líquida em diferentes formas, como íons sulfeto (S^{-2}), íons sulfato (SO_4^{-2}) ou ácido sulfídrico (H_2S). Desta forma, todos esses

constituintes poderão ser expressos como S e torna-se mais fácil a realização de balanços de massa e demais cálculos.

Portanto, a base para expressar um constituinte na forma de outro elemento pode ser derivada a partir de relações estequiométricas ou baseadas em reações de óxido-redução. Um exemplo bastante interessante diz respeito às diferentes espécies de cloro que podem estar presentes em meio aquoso, como o ácido hiplocloroso (HOCl), íons hiploclorito (OCl^-), a monocloramina (NH_2Cl) e a dicloramina ($NHCl_2$).

Conforme se pode observar, todas essas espécies são diferentes entre si, no entanto, as suas concentrações são normalmente expressas como mg Cl_2/L ((APHA, 2017)). Chama a atenção a vantagem de todas essas espécies serem expressas como mg Cl_2/L, pois isso possibilita sua manipulação em cálculos algébricos. Como todas as espécies mencionadas podem ser consideradas agentes oxidantes, a sua equivalência é efetuada com base em seu comportamento em reações de óxido-redução (Equações (16) a (20)).

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \quad (16)$$

$$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O \quad (17)$$

$$OCl^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O \quad (18)$$

$$NH_2Cl + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + NH_4^+ \quad (19)$$

$$NHCl_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow 2Cl^- + NH_4^+ \quad (20)$$

Uma observação das reações químicas apresentadas nas equações (16) a (20) permite concluir que um mol de Cl_2, HOCl, OCl^- e NH_2Cl está associado a dois moles de elétrons e um mol de $NHCl_2$ está associado a quatro moles de elétrons. Desta forma, podemos escrever que:

$$1\ mol\ Cl = 1\ mol\ HOCl = 1\ mol\ HCl = 1\ mol\ NH_2Cl$$

$$1\ mol\ NHCl_2 = 2\ moles\ Cl_2$$

Alguns exemplos poderão elucidar melhor como é possível efetuar transformações de unidades de concentração de diferentes constituintes na fase.

Exemplo 1-2

Problema: Uma água bruta apresenta concentrações de íons cálcio, magnésio e cloretos iguais a 65 mg Ca^{+2}/L, 20 mg Mg^{+2}/L e 40 mg Cl^-/L, respectivamente. Determine a sua concentração (a) como concentração molar ou molaridade, (b) como eq/L ou como normalidade e (c) como mg $CaCO_3$/L.

Dados adicionais: mol do Ca^{+2} igual a 40, mol do Mg^{+2} igual a 24 e mol do Cl- igual a 35,5.

Solução

a) Cálculo das concentrações como concentração molar

Para tornar possível a transformação de concentrações mássicas em concentrações molares, podemos utilizar a equação (4). Assim sendo, para cada constituinte em questão, tem-se que:

$$C_M = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{65\ mg\ Ca^{+2}/L}{40.1000} = 1{,}625.10^{-3}\ M \tag{21}$$

$$C_M = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{20\ mg\ Mg^{+2}/L}{24.1000} = 8{,}333.10^{-4}\ M \tag{22}$$

$$C_M = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{40\ mg\ Cl^{-}/L}{35{,}5.1000} = 1{,}127.10^{-3}\ M \tag{23}$$

b) Cálculo das concentrações como concentração normal ou normalidade

O cálculo das concentrações expressas como concentração normal ou normalidade pode ser efetuado empregando-se a equação (13). Os íons cálcio e magnésio são divalentes e, desta forma, o seu valor de K é igual a 2. O íon cloreto, por ser monovalente, possui um valor de K igual a 1. Assim, tem-se que:

$$C_N = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right).K}{mol.1000} = \frac{65\ mg\frac{Ca^{+2}}{L}.2}{40.1000} = 3{,}250.10^{-3}\ N \tag{24}$$

$$C_N = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right).K}{mol.1000} = \frac{20\ mg\frac{Mg^{+2}}{L}.2}{24.1000} = 1{,}667.10^{-3}\ N \tag{25}$$

$$C_N = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right).K}{mol.1000} = \frac{40\ mg\frac{Cl^{-}}{L}.1}{35{,}5.1000} = 1{,}127.10^{-3}\ N \tag{26}$$

c) Cálculo das concentrações como mg $CaCO_3$/L

O cálculo das concentrações como mg $CaCO_3$/L pode ser efetuado empregando-se a equação (15). Os compostos cálcio e magnésio são ambos divalentes, de modo que o seu equivalente-grama é igual ao valor do mol dividido por 2. Sendo assim, os seus valores de equivalente-grama

são iguais a 20 e 12, respectivamente. Como o cloreto é um íon monovalente, o seu equivalente-grama é igual ao mol e, portanto, igual a 35,5. Desta forma, tem-se que:

$$C_{Ca-CaCO_3} = C\left(\frac{mg}{L}\right).\frac{50}{20} = \frac{65\ mg\frac{Ca^{+2}}{L}.50}{20} = 162{,}5\ mg\frac{CaCO_3}{L} \quad (27)$$

$$C_{Mg-CaCO_3} = C\left(\frac{mg}{L}\right).\frac{50}{12} = \frac{20\ mg\frac{Mg^{+2}}{L}.50}{12} = 83{,}3\ mg\frac{CaCO_3}{L} \quad (28)$$

$$C_{Cl-CaCO_3} = C\left(\frac{mg}{L}\right).\frac{50}{35{,}5} = \frac{40\ mg\frac{Cl^{-}}{L}.50}{35{,}5} = 56{,}3\ mg\frac{CaCO_3}{L} \quad (29)$$

Observação: A dureza total de uma água é obtida considerando-se a somatória da concentração dos cátions divalentes. Em nosso problema em questão, caso as unidades sejam expressas como mg Ca^{+2}/L e mg Mg^{+2}/L, não é possível efetuar a soma direta de ambas as concentrações, uma vez que elas não são equivalentes. Ao procedermos à sua transformação em mg $CaCO_3$/L, ambas as concentrações passam a ser expressas em uma base comum e, agora, podem ser adicionadas. Logo, a dureza total da água é igual a 245,8 mg $CaCO_3$/L (162,5 mg $CaCO_3$/L devido aos íons cálcio e 83,3 mg $CaCO_3$/L devido aos íons magnésio)

Exemplo 1-3

Problema: Uma indústria têxtil está efetuando a compra de coagulante (sulfato de alumínio líquido) e exige-se que a concentração máxima de cromo no produto comercial não exceda 18 mg Cr/L. O fornecedor de produtos químicos garante o fornecimento de coagulante com uma concentração inferior a 17 mg Cr/kg. Com base nessas informações, é possível a aquisição do coagulante?

Dados adicionais: Massa específica do coagulante igual a 1.350 kg/m^3.

Solução

Como as unidades não são semelhantes, vamos efetuar o cálculo da concentração de Cr como mg Cr/L e compará-lo com o valor máximo admissível estabelecido pela indústria. Desta forma, podemos utilizar a equação (7). A concentração em ppm é equivalente à concentração expressa em mg/kg, uma vez que ambas são uma relação entre massa e massa. Portanto, tem-se que:

$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_{\frac{mg}{kg}}.\rho = 17\,\frac{mg}{kg}.\,1{,}325\,\frac{kg}{L} = 22{,}5\,\frac{mg\ Cr}{L} \qquad (30)$$

Desta forma, tem-se que a concentração de Cr na solução de coagulante é igual a 22,5 mg Cr/L e, portanto, superior a 18 mg Cr/L. Com base nos cálculos efetuados, o produto do fornecedor deve ser descartado.

Observação: Como a solução do coagulante apresenta massa específica superior à massa específica da água, as concentrações dos contaminantes em ppm ou mg/kg não são iguais à concentração em mg/L.

Exemplo 1-4

Problema: Uma estação de tratamento de água efetua a aquisição de sulfato de alumínio líquido como coagulante e o catálogo do fornecedor indica uma concentração igual a 8,1% (como Al_2O_3). O operador da ETA necessita saber a concentração do coagulante expressa como kg $Al_2(SO_4)_3.14H_2O/m^3$ e como kg Al^{+3}/m^3.

Dados adicionais: Massa específica do coagulante igual a 1.350 kg/m³. Mol do Al: 27; mol do S: 32; mol do O: 16; mol do H: 1.

Solução

Esse é um problema muito comum em engenharia ambiental, pois, muitas vezes, a concentração do constituinte é expressa de uma forma e necessitamos corrigir a sua concentração para uma outra forma. Como a matéria-prima empregada na produção do sulfato de alumínio líquido é a bauxita (Al_2O_3), é comum que a concentração do coagulante seja expressa como massa de Al_2O_3 por massa de solução.

Vamos incialmente calcular a concentração do coagulante em kg Al_2O_3/m^3 empregando a equação (10).

Rearranjando a equação (10) e efetuando uma correção de unidades, podemos escrevê-la da seguinte forma:

$$C\left(\frac{kg\ Al_2O_3}{m^3}\right) = \frac{C(\%)\ .\rho\left(\frac{kg}{m^3}\right)}{100} = \frac{8{,}1\%.1350\ kg/m^3}{100} \cong 109{,}4\ \frac{kg\ Al_2O_3}{m^3} \quad (31)$$

Para que possamos transformar a concentração do coagulante de kg Al_2O_3/m^3 para kg $Al_2(SO_4)_3.14H_2O/m^3$ e kg Al^{+3}/m^3, precisamos estabelecer algumas relações estequiométricas relevantes. Cada mol de Al_2O_3 possui dois moles de Al e, da mesma forma, cada mol de $Al_2(SO_4)_3.14H_2O$ também possui dois moles de Al.

As massas molares do Al_2O_3 e do $Al_2(SO_4)_3.14H_2O$ são iguais a 102 g e 594 g. Portanto, tem-se a seguinte equivalência:

$$1\ mol\ Al_2O_3 \longrightarrow 1\ mol\ Al_2(SO_4)_3.14H_2O$$

$$102\ g\ Al_2O_3 \longrightarrow 594\ g\ Al_2(SO_4)_3.14H_2O$$

$$1\ mol\ Al_2O_3 \longrightarrow 2\ moles\ de\ Al$$

$$102\ g\ Al_2O_3 \longrightarrow 54\ g\ de\ Al$$

Desta forma, pode-se escrever que:

$$C\left(\frac{kg\ Al_2(SO_4)_3.14H_2O}{m^3}\right) = \frac{C\left(\frac{kg\ Al_2O_3}{m^3}\right).594}{102} = \frac{109{,}4\ \frac{kg\ Al_2O_3}{m^3}.594}{102} \cong 637{,}1\ \frac{kg\ Al_2(SO_4)_3.14H_2O}{m^3} \quad (32)$$

$$C\left(\frac{kg\ Al}{m^3}\right) = \frac{C\left(\frac{kg\ Al_2O_3}{m^3}\right).54}{102} = \frac{109{,}4\ \frac{kg\ Al_2O_3}{m^3}.54}{102} \cong 57{,}9\ \frac{kg\ Al}{m^3} \quad (33)$$

Observação: Uma vez estabelecida uma relação estequiométrica entre as espécies em questão – Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3.14H_2O$ e Al^{+3} –, é possível expressar a concentração da solução do coagulante de diferentes formas.

Exemplo 1-5

Problema: Uma indústria produz um efluente com vazão média igual a 80 L/s e alta quantidade de enxofre, cujas concentrações médias de sulfato (SO_4^{-2}), sulfito (SO_3^{-2}) e metabissulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$) situam-se em torno de 700 mg SO_4^{-2}/L, 80 mg SO_3^{-2}/L e 150 mg $Na_2S_2O_5$/L. Existe a possibilidade de encaminhamento do efluente para tratamento na estação de tratamento de esgotos da cidade (ETE Nova Cidade), no entanto, para que não haja inibição dos processos biológicos de tratamento, a máxima carga de enxofre afluente enviado à ETE não pode ser superior a 6.000 kg S/dia. Atualmente, a carga afluente de S na ETE situa-se em torno de 3.500 kg S/dia. Avalie se é possível o encaminhamento do efluente à ETE Nova Cidade.

Dados adicionais: Mol do Na: 23; mol do S: 32; mol do O: 16.

Solução

Inicialmente, devemos observar que a máxima carga de enxofre admissível na ETE Nova Cidade está expressa como kg de S por dia e as concentrações de sulfato, sulfito e metabissulfito de sódio, como mg SO_4^{-2}/L, mg SO_3^{-2}/L e mg $Na_2S_2O_5$/L. Desta forma, temos que transformar as concentrações de cada um desses contaminantes em uma base comum, que, neste caso, é o enxofre.

As massas molares dos íons sulfato, sulfito e metabissulfito de sódio são iguais a 96 g, 80 g e 190 g, respectivamente. Portanto, tomando por base o número de átomos de enxofre em cada molécula, temos a seguinte equivalência:

$$1\ mol\ SO_4^{-2} \longrightarrow 1\ mol\ S$$

$$96\ g\ SO_4^{-2} \longrightarrow 32\ g\ de\ S$$

$$1\ mol\ SO_3^{-2} \longrightarrow 1\ mol\ S$$

$$80\ g\ SO_3^{-2} \longrightarrow 32\ g\ de\ S$$

$$1\ mol\ Na_2S_2O_5 \longrightarrow 2\ moles\ de\ S$$

$$190\ g\ Na_2S_2O_5 \longrightarrow 64\ g\ de\ S$$

Portanto, pode-se escrever que:

$$C\left(\frac{mg\ SO_4^{-2}-S}{L}\right)=\frac{C\left(\frac{mg\ SO_4^{-2}}{L}\right).32}{96}=\frac{700\ \frac{mg\ SO_4^{-2}}{L}.32}{96}\cong 233{,}3\ \frac{mg\ SO_4^{-2}-S}{L} \quad (34)$$

$$C\left(\frac{mg\ SO_3^{-2}-S}{L}\right)=\frac{C\left(\frac{mg\ SO_3^{-2}}{L}\right).32}{80}=\frac{80\ \frac{mg\ SO_3^{-2}}{L}.32}{80}\cong 32{,}0\ \frac{mg\ SO_3^{-2}-S}{L} \quad (35)$$

$$C\left(\frac{mg\ Na_2S_2O_5-S}{L}\right)=\frac{C\left(\frac{mg\ Na_2S_2O_5}{L}\right).64}{190}=\frac{150\ \frac{mg\ Na_2S_2O_5}{L}.64}{190}\cong 50{,}5\ \frac{mg\ Na_2S_2O_5-S}{L} \quad (36)$$

Observe que, agora, todas as concentrações dos íons sulfato, sulfito e metabissulfito de sódio estão expressas como um elemento comum, que, neste caso, é o enxofre. É importante observar a nomenclatura comumente adotada. Quando se tem um valor de concentração igual a 700 mg SO_4^{-2}/L, isso significa que ela está expressa como íons sulfato. Após a sua transformação, tem-se um valor igual a 233,3 mg SO_4^{-2}-S/L, o que significa que se está expressando a concentração de sulfato como S. Para que não haja dúvidas, é comum indicar a fórmula do íon ou composto avaliado seguida de traço e do elemento comum (SO_4^{-2}-S).

Como agora temos uma base comum, podemos efetuar a soma das concentrações dos compostos sulfato, sulfito e metabissulfito de sódio expressos como S:

$$C_{total}=233{,}3\ \frac{mg\ SO_4^{-2}-S}{L}+32{,}0\ \frac{mg\ SO_3^{-2}-S}{L}+50{,}5\ \frac{mg\ Na_2S_2O_5-S}{L}\cong 315{,}8\ mg\ S/L \quad (37)$$

Veja que, como efetuamos a soma de diferentes espécies expressas como um elemento comum, podemos indicar a sua concentração total como mg S/L.

A carga total de S a ser enviada pela indústria pode ser calculada conhecendo-se a sua vazão afluente. Para o nosso problema, temos que:

$$Carga_S = Q.C_S = \frac{80.10^{-3}\frac{m^3}{s}.315{,}8\,\frac{g}{m^3}.86400\frac{s}{dia}}{1000\frac{L}{m^3}} \cong 2.182{,}8\ \frac{kg\ S}{dia} \quad (38)$$

$Carga_S$=carga de enxofre em kg S/dia
Q=vazão em m^3/s
C_S=concentração de enxofre em g S/m^3

A capacidade da ETE Nova Cidade para recebimento de enxofre limita-se a um total de 6.000 kg S/dia, e atualmente a sua carga afluente é igual a 3.500 kg S/dia. Desta forma, a disponibilidade da ETE para recebimento de enxofre é igual a 2.500 kg S/dia. Como a carga de S a ser enviada pela indústria deverá ser igual a 2.183 kg S/dia – e, portanto, inferior a 2.500 kg/dia –, o efluente industrial poderá ser encaminhado para tratamento na ETE Nova Cidade.

Concentração de constituintes na fase gasosa

Assim como para a fase líquida, existem diferentes modos de se expressarem concentrações de contaminantes na fase gasosa, também na forma de relações massa/massa, massa/volume e algumas outras envolvendo volume/volume e pressão parcial. Mais uma vez, a seleção da unidade mais conveniente depende da aplicação. Em alguns casos, é mais comum trabalharmos com relações massa/volume e, em outros, torna-se mais interessante empregar relações volume/volume ou mesmo utilizar pressão parcial. A Tabela 2 apresenta as unidades mais comumente empregadas para expressar concentrações na fase gasosa.

Tabela 2 – Unidades mais comumente empregadas para expressar concentrações na fase gasosa ((MOTT, 2014))

Unidade	Descrição
mg/m^3, $\mu g/m^3$	Relação entre a massa do constituinte e volume da fase gasosa
ppm_v	Relação entre o volume do constituinte e o volume da fase gasosa
Pressão parcial	Pressão exercida pelo constituinte na fase gasosa
mol/L (M)	Relação entre o número de moles do constituinte e o volume da fase gasosa

Normalmente, os padrões de qualidade do ar são expressos como relação massa/volume (mg/m^3, $\mu g/m^3$) ou como relação volume/volume (ppm_v). Conforme já visto anteriormente, podemos expressar uma concentração de um determinado constituinte na fase líquida como uma relação massa/massa, sendo ppm a unidade mais usual. Para constituintes presentes na fase gasosa, em vez de exprimirmos a sua concentração como uma relação massa/massa (ppm), é mais comum fazê-lo como volume/volume (ppm_v) – daí o subscrito "v", justamente para diferenciarmos uma relação massa/massa de outra volume/volume.

Para algumas aplicações específicas, podemos apresentar ou calcular concentrações de determinados compostos na fase gasosa como pressão parcial, especialmente quando estudamos a capacidade de partição de determinados poluentes entre as fases gasosa e líquida ou gasosa e sólida.

Não é muito comum o cálculo ou a apresentação de concentração de poluentes na fase gasosa como concentração molar (mol/L). No entanto, é importante que saibamos como essas diferentes formas de concentração se relacionam.

Relação entre concentração molar e concentração na forma de pressão parcial

Para um constituinte presente na fase gasosa, a concentração molar é definida como sendo o seu número de moles divido pelo volume da fase gasosa. O conceito de pressão parcial admite que, dado um conjunto de "n" gases presentes em um determinado volume fixo (V), ao retirarmos "n-1" gases do sistema, mantido o volume V constante, o gás restante "i" passa a exercer uma pressão denominada pressão parcial. Desta forma, tem-se que:

$$P.V = n.R.T \Longrightarrow P_{p,i} = \frac{n_i.R.T}{V} \qquad (39)$$

$P_{p,i}$=pressão parcial do gás "i" em atm
n_i=número de moles do gás "i"
R=constante universal dos gases em L.atm/(mol.^{o}K)
V=volume em L
T= temperatura em Kelvin

No entanto, a relação entre o número de moles do gás "i" e o volume da fase gasosa é o próprio conceito de concentração molar. Desta forma, rearranjando-se a equação (39), tem-se que:

$$P_{p,i} = \frac{n_i.R.T}{V} \Longrightarrow C_M = \frac{P_{p,i}}{R.T} \qquad (40)$$

C_M=concentração molar em M

Desta forma, se porventura for conhecida a concentração do constituinte na forma de pressão parcial, é possível efetuar a sua transformação para concentração molar e vice-versa mediante o emprego da equação (40).

Um ponto bastante importante é que a relação entre a concentração molar e a pressão parcial é função da temperatura, portanto, ao se efetuar essa mudança de unidade deve-se sempre referenciar a temperatura adotada nos cálculos. Não existe um valor de temperatura padrão: muitas vezes, adota-se 0 °C; algumas vezes, adota-se 25 °C. De qualquer modo, é sempre importante referenciar a temperatura adotada nos cálculos.

Relação entre concentração molar e concentração na forma de mg/m³ ou µg/m³

Da mesma forma que para a fase líquida, a concentração molar é definida como o número de moles do constituinte dividido pelo volume. Como o número de moles pode ser calculado dividindo-se a massa pelo mol, tem-se que:

$$C_M = \frac{n° \; de \; moles}{V} = \frac{m}{V.mol} \qquad (41)$$

C_M=concentração molar em M
m=massa em gramas
V=volume da fase gasosa em L
mol=massa molar do constituinte

Rearranjando-se a equação (41) e expressando-se a concentração na fase gasosa como mg/m³ ou µg/m³, tem-se que:

$$C\left(\frac{mg}{m^3}\right) = C_M.mol.10^6 \qquad (42)$$

$$C\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = C_M.mol.10^9 \qquad (43)$$

Uma vez que as concentrações expressas como concentração molar, mg/m³ ou µg/m³ são relações entre massa e volume, o único fator a ser levado em conta é a massa molar do constituinte.

Relação entre concentração na forma de mg/m³ ou µg/m³ e concentração na forma de pressão parcial

A relação entre concentrações na forma de pressão parcial e como mg/m³ ou µg/m³ podem ser facilmente relacionadas mediante a combinação das equações (40), (42) e (43). Desta forma, tem-se que:

$$C\left(\frac{mg}{m^3}\right) = \frac{P_{p,i}.mol.10^6}{R.T} \quad (44)$$

$$C\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = \frac{P_{p,i}.mol.10^9}{R.T} \quad (45)$$

Relação entre concentração como ppm_v e concentração na forma de mg/m³ ou µg/m³

É muito comum expressarmos a concentração de um constituinte na fase gasosa como uma relação volume/volume, sendo ppm_v a unidade mais comum. Portanto, uma concentração de um poluente igual a 5 ppm_v indica 5 m³ do poluente em 10^6 m³ da fase gasosa. Logo, tem-se que:

$$C_{ppm_v} = \frac{V_i}{V_t}.10^6 \quad (46)$$

V_i=volume do constituinte na fase gasosa em L
V_t=volume total da fase gasosa em L
C_{ppmv}= concentração do constituinte como ppm_v

O princípio básico para a transformação da unidade do constituinte de mg/m³ ou µg/m³ para ppm_v é a combinação da Lei de Dalton e a equação dos gases perfeitos. A Lei de Dalton estabelece que a relação entre o volume de um constituinte na fase gasosa em relação ao volume total é igual à relação entre as suas pressões parcial e total e a sua fração molar. Portanto, pode-se escrever que:

$$\frac{V_i}{V_t} = \frac{P_i}{P_t} = x_i \ ^{6} \quad (47)$$

V_i=volume do constituinte na fase gasosa em L
V_t=volume total da fase gasosa em L
P_i=pressão parcial do gás "i" em atm
P_t=pressão total da fase gasosa em atm
x_i=fração molar do gás "i"

Como a pressão parcial do gás relaciona-se com a concentração do constituinte – vide equações (44) e (45) –, efetuando-se a combinação entre essas equações e as equações (46) e (47), tem-se que:

$$C_{ppm_v} = \frac{C\left(\frac{mg}{m^3}\right).R.T}{P_t.mol} \quad (48)$$

$$C_{ppm_v} = \frac{C\left(\frac{\mu g}{m^3}\right).R.T}{P_t.mol.1000} \quad (49)$$

Observe que a mudança de unidade de concentração de mg/m³ ou µg/m³ para ppm_v requer que sejam conhecidos ambos os parâmetros temperatura e pressão.

A grande vantagem de expressarmos concentrações de contaminantes gasosos na forma de ppm_v é que esta independe das condições de temperatura e pressão. Sendo assim, os seus valores apresentados para diferentes localidades podem ser facilmente comparados. Por sua vez, quando se reportam as concentrações de qualquer constituinte na forma de mg/m³ ou µg/m³, torna-se necessário citar em que condições de temperatura e pressão elas foram obtidas (DAVIS; CORNWELL, 1991).

As mudanças de unidades de concentração na fase gasosa requerem que seja conhecida a constante universal dos gases (R) e deve-se ter muito cuidado com as suas unidades, assim evitando-se erros de cálculo. A Tabela 3 apresenta os valores mais usuais de R empregados em engenharia ambiental e as unidades de pressão, volume e temperatura pertinentes.

Tabela 3 – Valores mais usuais da constante universal dos gases (R) e respectivas unidades de pressão, volume e temperatura

Constante universal dos gases	Unidade	Pressão	Volume	Temperatura
0,08205	L.atm/mol.K	atm	L	Kelvin
$8{,}205.10^{-5}$	m^3.atm/mol.K	atm	m^3	Kelvin
8,314	J/mol.K	N/m^2	m^3	Kelvin

Exemplo 1-6

Problema: Um sistema de coleta e afastamento de esgotos sanitários é dotado de uma elevatória principal que requer manutenção periódica em seus conjuntos moto-bombas. De modo a manter a integridade física dos operadores, as concentrações de H_2S na fase gasosa não podem ser superiores a 20 ppm_v. Durante um programa de manutenção preventiva da unidade, foi efetuada uma leitura da concentração de H_2S no ar, reportando-se um valor igual a 68 mg/m^3. Com base no valor obtido, o ambiente está devidamente seguro para os operadores? Admita que a estação elevatória se situe a uma altitude igual a 930 m e que a temperatura na hora da medição fosse igual a 32 °C.

Dados adicionais: Mol do H: 1; mol do S: 32.

Solução

O cálculo da concentração de H_2S na fase gasosa em ppm_v pode ser efetuado mediante o emprego da equação (48). Para tanto, é necessário que sejam conhecidas a temperatura e a pressão. Para uma altitude igual a 930 m, a pressão atmosférica é igual a 0,890 atm. Desta forma, tem-se que:

$$C_{ppm_v} = \frac{C\left(\frac{mg}{m^3}\right).R.T}{P_t.mol}$$

$$= \frac{68\ \frac{mg}{m^3}\ .0{,}08205.(32+237{,}15)K}{0{,}890\ atm.34\ g/mol} \tag{50}$$

$$\cong 56{,}6\ ppm_v$$

Uma vez que a concentração de H_2S na fase gasosa (56,6 ppm_v) é maior do que a concentração limite estabelecida pela legislação local (20 ppm_v), os operadores não poderão ter acesso ao local de trabalho sem os equipamentos de segurança adequados.

Exemplo 1-7

Problema: A cidade de Grande Esperança deseja estabelecer um padrão de qualidade do ar para um poluente X e, considerando a ausência de estudos locais, pretende adotar um valor limite máximo igual a 100 μg/m³. Ocorre que esse valor foi estabelecido para a cidade de Nova Luz, localizada ao nível do mar e com temperatura média igual a 28 °C, e a cidade de Grande Esperança situa-se a uma altitude igual a 2.800 m, sendo a sua temperatura média igual a 18 °C. Desta forma, é correto adotar-se o padrão de qualidade para o poluente X igual a 100 μg/m³ na cidade de Grande Esperança? Como é possível efetuar a correção do seu valor para as suas respectivas condições ambientais?

Solução

Na verdade, não é conveniente adotar-se o padrão de qualidade do ar do poluente X igual a 100 μg/m³ para a cidade de Grande Esperança, uma vez que as suas condições de pressão e temperatura são diferentes das da cidade de Nova Luz. Desta forma, é necessário efetuar uma correção em seu valor, e a base para tal correção é partir do pressuposto de que em ambas as localidades a concentração do poluente X em ppm_v é igual. Desta forma, tem-se que:

$$C_{ppm_v} = \frac{C_1 \left(\frac{\mu g}{m^3}\right) . R . T_1}{P_1 . mol . 1000} \quad (51)$$

$$C_{ppm_v} = \frac{C_2 \left(\frac{\mu g}{m^3}\right) . R . T_2}{P_2 . mol . 1000} \quad (52)$$

C_1, T_1 e P_1= concentração, temperatura e pressão para a condição 1
C_2, T_2 e P_2= concentração, temperatura e pressão para a condição 2

Uma vez que as concentrações do poluente X em ppm_v são iguais em ambas as condições 1 e 2, podem-se igualar as equações (51) e (52) e, após algumas manipulações, tem-se que:

$$C_2\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = C_1\left(\frac{\mu g}{m^3}\right).\left(\frac{T_1}{T_2}\right).\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad (53)$$

Logo, uma vez conhecidos os valores de pressão e temperatura para as condições 1 e 2, as concentrações do poluente X em μg/m³ podem ser facilmente calculadas. As pressões atmosféricas ao nível do mar e a uma altitude de 2.800 metros são iguais a 1 atm e 0,704 atm, respectivamente. Portanto, tem-se que:

$$\begin{aligned} C_2\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) &= C_1\left(\frac{\mu g}{m^3}\right).\left(\frac{T_1}{T_2}\right).\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \\ &= 100\ \frac{\mu g}{m^3}.\left(\frac{28+273{,}15}{18+273{,}15}\right).\left(\frac{0{,}704}{1{,}0}\right) \quad (54) \\ &\cong 72{,}8\ \frac{\mu g}{m^3} \end{aligned}$$

Desta forma, de modo a se manter a equivalência entre as concentrações do poluente X nas cidades de Grande Esperança e Nova Luz, é necessário efetuar uma correção em razão de suas diferentes condições ambientais, sendo que uma concentração de X igual a 73 μg/m³ em Grande Esperança equivale a aproximadamente 100 μg/m³ em Nova Luz.

Observação: Em razão do exposto, é sempre relevante que qualquer concentração de constituintes na fase gasosa expressa como uma relação massa/volume (mg/m³ ou μg/m³) esteja associada a valores de temperatura e pressão devidamente padronizados. Uma vez que o ar é um fluido compressível e a variação de sua massa específica é significativa para diferentes valores de temperatura e pressão, é mais interessante expressar concentrações na fase gasosa na forma de relação volume/volume (ppm_v), o que possibilita comparar seus valores para diferentes locais sem a necessidade de correções.

Concentração de constituintes na fase sólida

Uma grande variedade de contaminantes podem estar associados à fase sólida e, desta forma, é importante que saibamos efetuar a sua quantificação. Normalmente, expressam-se concentrações de constituintes na fase sólida na forma de massa/massa. A Tabela 3 apresenta as unidades mais comumente empregadas para expressar concentrações na fase sólida.

Tabela 3 – Unidades mais comumente empregadas para expressar concentrações na fase sólida (MOTT, 2014)

Unidade	Descrição
mg/kg, µg/kg	Relação entre a massa do constituinte e a massa da fase sólida
%	Relação entre a massa do constituinte e massa da fase sólida expressa em porcentagem

A avaliação ambiental de corpos d'água e ambientes terrestres pode ser muitas vezes efetuada com base na qualidade físico-química do sedimento, sendo possível efetuar estudos de padrões de contaminação em função do tempo. Para tanto, torna-se necessário estimar a concentração dos poluentes na fase sólida e expressá-la de forma conveniente.

Além disso, em inúmeros problemas na engenharia ambiental, pode-se postular que as concentrações de determinados poluentes na fase sólida encontram-se em equilíbrio com a sua concentração na fase líquida e essa relação pode ser descrita por uma equação matemática. Logo, uma vez que essa relação seja conhecida, determinando-se a concentração do poluente na fase líquida, pode-se estimar a sua concentração na fase sólida, sendo esta comumente expressa na forma de relações massa/massa (mg/kg, µg/kg).

Exemplo 1-8

Problema: O sedimento de fundo de um reservatório urbano encontra-se severamente contaminado com cobre em razão do lançamento contínuo de efluentes industriais no corpo d'água durante cerca de 50 anos. Tendo em vista a descontaminação do reservatório, propôs-se a remoção de aproximadamente $8{,}0.10^8$ kg de sedimento de fundo (expresso na forma de massa de sedimentos secos) ao longo de um período de 2 anos. Os estudos de qualidade do sedimento de fundo apresentaram concentrações médias de cobre em torno de 200 mg Cu/kg. Desta forma, estime a quantidade de cobre que deverá ser removida do reservatório por mês.

Solução

Uma vez que a concentração média de cobre na fase sólida é conhecida e sabendo-se da quantidade de sedimentos secos que será removida do fundo do reservatório, pode-se efetuar o cálculo da massa de cobre. Desta forma, tem-se que:

$$q_{Cu} = \frac{M_{Cu}}{M_s} \Longrightarrow 200\,\frac{mg}{kg} = \frac{M_{Cu}}{8{,}0.\,10^8\ kg} \qquad (55)$$

$$M_{Cu} = 200\frac{mg}{kg}.8{,}0.10^8\ kg \Longrightarrow 1{,}6.10^8\ kg \qquad (56)$$

q_{Cu}= concentração de cobre na fase sólida em mg/kg
M_{Cu}= massa de cobre em mg
M_s= massa de sólidos em kg

Considerando que os serviços de descontaminação do reservatório ocorrerão durante um período de 2 anos (24 meses), estima-se uma massa de cobre removida mensalmente em torno de:

$$M_{Cu} = \frac{1{,}6.10^8\ kg}{24\ meses} \cong 6{,}67.10^6\ kg \qquad (57)$$

Observação: É importante notar que, na maioria das vezes, as concentrações de constituintes na fase sólida expressas como relações massa/massa referem-se à fase sólida quantificada como sólidos secos. Por isso, os cálculos devem ser efetuados levando-se em conta somente a massa de sólidos secos, ou seja, em ausência de água.

Exemplo 1-9

Problema: O esgoto bruto afluente a uma estação de tratamento de esgotos sanitários (ETE Sorriso) apresenta uma concentração de chumbo na fase líquida em torno de 5 μg/L. Devido à sua alta afinidade com os sólidos produzidos pelo processo biológico, admite-se que toda a concentração de chumbo na fase líquida seja transferida para a fase sólida. Admitindo-se uma produção de sólidos secos diária em torno de 1.600 kg SST/dia, calcule a concentração esperada de chumbo na fase sólida.

Dados adicionais: Vazão média afluente à ETE Sorriso igual a 150 L/s.

Solução

A vazão média afluente à ETE Sorriso é igual a 150 L/s e a concentração média de chumbo na fase líquida gira em torno de 5 μg/L. Logo, pode-se calcular a massa de chumbo afluente ao processo de tratamento.

$$Carga_{Pb} = Q.C_{Pb}$$

$$= \frac{150.10^{-3}\,\frac{m^3}{s}.5{,}0\,\frac{\mu g}{L}.86400\,\frac{s}{dia}.1000\,\frac{L}{m^3}}{1.000\,\frac{\mu g}{mg}} \qquad (58)$$

$$\cong 64.800\,\frac{mg\ Pb}{dia}$$

$Carga_{Pb}$=carga de chumbo em mg Pb/dia
Q=vazão em m^3/s
C_{Pb}=concentração de chumbo em µg Pb/L

Uma vez que a produção de sólidos secos na ETE Sorriso deverá situar-se em torno de 1.600 kg SST/dia, a concentração de chumbo na fase sólida pode ser estimada da seguinte forma:

$$q_{Pb} = \frac{M_{Pb}}{M_s} = \frac{64.800\,\frac{mg}{dia}}{1.600\ kg\,\frac{SST}{dia}} \cong 40{,}5\,\frac{mg\ Pb}{kg\ SST} \qquad (59)$$

q_{Pb}= concentração de chumbo na fase sólida em mg/kg
M_{Pb}= massa de chumbo afluente em mg/dia
M_s= massa de sólidos secos em kg/dia

Desta forma, estima-se uma concentração média de chumbo na fase sólida em torno de 40,5 mg Pb/kg.

Observação: A presença de metais pesados em lodos gerados em estações de tratamento de esgotos sanitários é uma ocorrência normal em razão da sua afinidade com os sólidos biológicos produzidos no processo de tratamento. Desta forma, é sempre importante que a qualidade físico-química do lodo seja monitorada ao longo do tempo.

Referências Bibliográficas

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water 'Environment Federation, 2017.

DAVIS, M. .; CORNWELL, D. **Introduction to environmental engineering**. 2. ed. Boston: McGraw-Hill, 1991.

MOTT, H. V. **Environmental process analysis: principles and modeling**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

NAZAROFF, W. .; ALVAREZ-COHEN, L. **Environmental Engineering Science**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

WEBER, W. .; DIGIANO, F. **Process dynamics in environmental systems**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

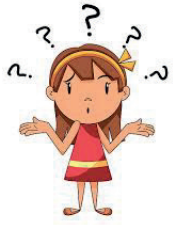
CAPÍTULO 2

Equilíbrio e Cinética Química

2.1 Considerações Iniciais

Existem inúmeros casos na engenharia ambiental cujo foco são as transformações de compostos mediante a ocorrência de reações químicas dentro de um sistema. Para estudá-los, é necessário estabelecer os conceitos que permitam responder algumas questões. Por exemplo, será que determinada reação química pode acontecer? Se ela pode acontecer, com que velocidade ela se processa? É possível que o equilíbrio químico seja atingido? Podemos citar alguns casos de grande relevância na engenharia ambiental.

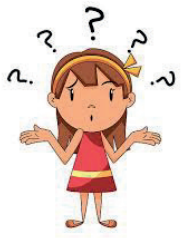
Caso 1: É comum determinadas águas subterrâneas apresentarem concentrações elevadas de ferro e manganês em estado de oxidação reduzido (Fe^{+2} e Mn^{+2}), e muitas vezes se pergunta sobre a viabilidade de sua oxidação a Fe^{+3} e Mn^{+4} mediante utilização do oxigênio como agente oxidante.



$$4Fe^{+2} + 10H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+$$

$$2Mn^{+2} + O_2 + 2H_20 \rightarrow 2MnO_2 + 4H^+$$

Caso 2: O controle do pH é de grande importância em inúmeros processos e operações unitárias em estações de tratamento de água, e o agente alcalinizante mais comumente empregado é a cal virgem (CaO) adquirida na forma sólida. Para que a sua aplicação possa ocorrer de forma mais satisfatória, é necessário preparar uma suspensão de leite de cal ($Ca(OH)_2$). Será que essa reação é viável? Em quais condições ela é favorecida?



$$CaO_{(s)} + H_2O \rightarrow Ca^{+2} + 2OH^-$$

Caso 3: Águas residuárias podem apresentar elevadas concentrações de sulfetos que, quando submetidos a processos aeróbios de tratamento, tendem a oxidar a íons sulfato. Essa reação é sempre possível de ocorrer?

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{-2} + 2H^+$$

Caso 4: Esgotos sanitários normalmente apresentam elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, que, em razão de sua toxicidade para a vida aquática, deve ser removido mediante a sua oxidação a íons nitrato (nitrificação). Em que condições essa reação pode ocorrer em um processo biológico aeróbio de tratamento?

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+$$

Sob determinadas condições, a maioria das reações químicas apresentadas pode acontecer. A oxidação de ferro na forma de Fe^{+2} para Fe^{+3}, com sua posterior precipitação na forma de $Fe(OH)_3$, mediante o uso o oxigênio como agente oxidante é possível, sendo uma técnica empregada em algumas estações de tratamento de água (Figura 1a). No entanto, a oxidação do manganês na forma de Mn^{+2} para Mn^{+4} pelo oxigênio não é viável, devendo-se empregar outro agente oxidante mais efetivo.

A transformação da cal virgem (CaO) em cal hidratada é uma prática regularmente empregada no tratamento de águas de abastecimento e de águas residuárias. Para efetuá-la, são empregados equipamentos específicos denominados extintores de cal (Figura 1b). A oxidação de sulfetos (Figura 1c) a sulfatos ocorre com naturalidade em processos aeróbios no tratamento de águas residuárias, e a ocorrência da nitrificação (transformação de nitrogênio amoniacal em nitrato) pode ocorrer quando os sistemas biológicos aeróbios são operados em condições que favoreçam a sua ocorrência (Figura 1d).

(a) Sistema de aeração tipo cascata – Remoção de ferro

(b) Extintor de cal empregado em estações de tratamento de água

(c) Reator UASB – Efluente com elevadas concentrações de sulfetos

(d) Tanque de aeração – Ocorrência de nitrificação

Figura 1 – Exemplos de reações químicas e sua ocorrência em processos de engenharia.

No entanto, para que seja possível definirmos a viabilidade de uma determinada reação química, é necessário que consigamos estabelecer um critério, e, para tanto, se faz conveniente a apresentação do conceito de energia livre de Gibbs.

2.2 O Conceito de Energia Livre de Gibbs

Uma forma interessante de entendermos o conceito da energia livre de Gibbs é efetuarmos uma comparação com o escoamento de fluido entre dois reservatórios (Figura 2).

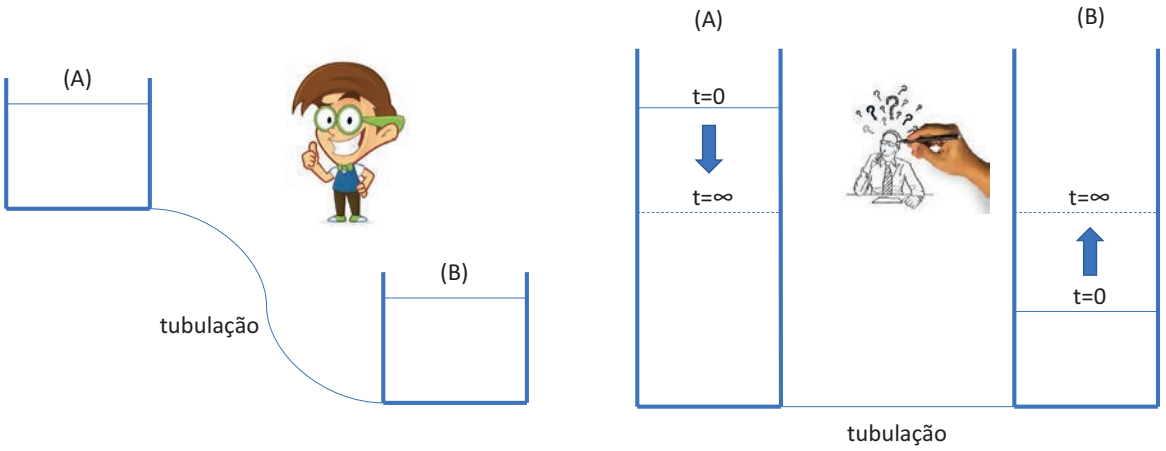


Figura 2a

Figura 2b

Figura 2 – Escoamento entre dois reservatórios.

Nós sabemos que, se dois reservatórios estiverem interligados por uma tubulação, a água escoará do reservatório A para o reservatório B (vide Figura 2a). Mas por que o escoamento ocorre? Utilizando conceitos da mecânica dos fluidos e da hidráulica, podemos afirmar que o escoamento se processa porque a carga hidráulica no reservatório A é maior do que a carga hidráulica no reservatório B. De fato, tem-se que:

$$H_a = z_a + \frac{P_a}{\rho . g} + \frac{v_a^2}{2 . g} \qquad (1)$$

$$H_b = z_b + \frac{P_b}{\rho . g} + \frac{v_b^2}{2 . g} \qquad (2)$$

H_a e H_b= carga hidráulica nos pontos A e B em m.c.a.
z_a e z_b= cota dos pontos A e B em metros
P_a e P_b= pressão relativa dos pontos A e B em N/m^2
V_a e V_b= velocidade nos pontos A e B em m/s

Uma vez que ambos os reservatórios se encontram submetidos à pressão atmosférica e desprezando-se os termos cinéticos, tem-se que a carga hidráulica nos pontos A e B é numericamente igual às suas cotas. Como a cota no ponto A é superior à cota no ponto B, tem-se que a carga hidráulica no ponto A é superior à carga hidráulica no ponto B. Mas qual é a consequência direta disto? A consequência é que haverá escoamento de fluido entre os reservatórios, sendo que este se processará do ponto A para o ponto B.

Bem, mas por que do ponto A para o ponto B? Porque a carga hidráulica do ponto A é maior do que a carga hidráulico do ponto B. Ademais, em razão disso, há a possibilidade de energia ser

dissipada ou perdida pelo sistema. Essa perda de energia é conhecida por perda de carga. De fato, aplicando-se a equação de Bernoulli entre os pontos A e B, pode-se escrever que:

$$H_a = H_b + \Delta H_{a,b} \Rightarrow z_a - z_b = \Delta H_{a,b} \qquad (3)$$

$\Delta H_{a,b}$= perda de carga no trecho A-B em m.c.a.

Portanto, enquanto houver energia disponível a ser perdida pelo sistema, haverá escoamento. Podemos fazer a nossa análise ir um pouco mais além. Vamos supor que dois reservatórios sejam ligados por uma tubulação e que ambos sejam muito altos (vide Figura 2b). No tempo t=0, existe uma diferença de nível d'água entre os reservatórios que faz com que a carga hidráulica no ponto A seja maior do que no ponto B. Em razão disso, haverá escoamento entre ambos e, com o passar do tempo, o nível d'água no reservatório A deverá diminuir, enquanto no reservatório B deverá aumentar. Em um tempo infinito, os níveis d'água deverão se igualar, e a lógica nos indica que o escoamento deverá cessar. Mas por que isso ocorre? Porque quando os reservatórios se encontram com os mesmos níveis d'água as cargas hidráulicas em A e B são rigorosamente iguais. Desta forma, não haverá energia disponível a ser liberada. Podemos dizer que, nesta condição, o sistema está em equilíbrio, pois não há a ocorrência de escoamento entre os pontos A e B.

Em resumo, a ocorrência do escamento está condicionada à existência de uma energia que pode ser perdida ou liberada pelo sistema. Sem essa energia, não há escoamento, e o sistema estará em "equilíbrio". Mas como podemos usar esse conceito para avaliarmos a possibilidade de ocorrência de uma determinada reação química?

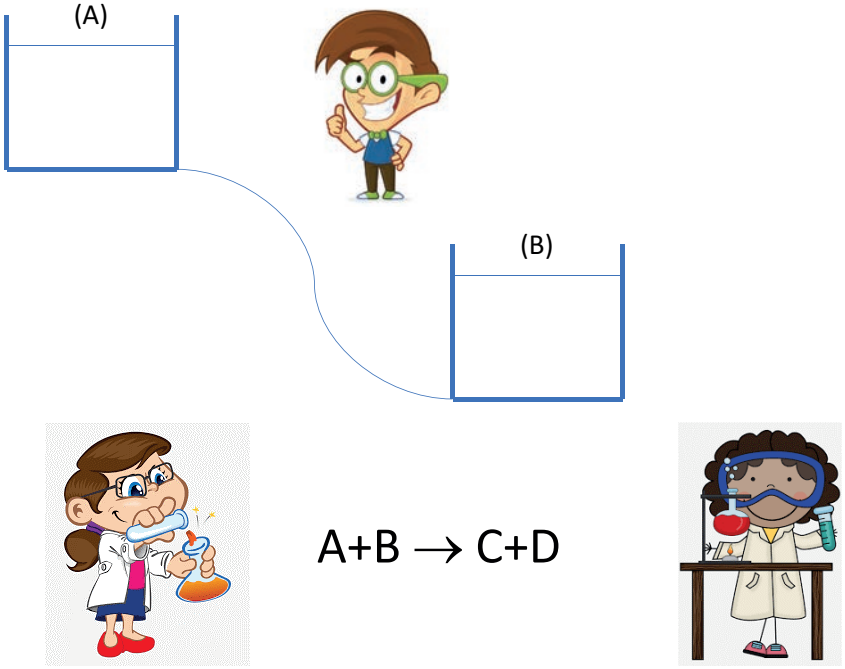


Figura 3 – Analogia entre os conceitos de carga hidráulica e energia livre de Gibbs.

Utilizando a nossa analogia com um sistema hidráulico composto por dois reservatórios interligados por uma tubulação e sabendo que a ocorrência de escoamento está associada a uma energia que deve estar disponível para ser liberada (denominamos esta energia de perda de carga), podemos também afirmar que uma reação química apenas ocorrerá caso haja energia disponível para ser liberada. Essa energia é denominada energia livre de Gibbs, e trata-se de uma propriedade termodinâmica que se relaciona com a entalpia e a entropia de um sistema conforme a relação (SNOEYINK; JENKINS, 1980):

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (4)$$

ΔG= energia livre de Gibbs em kJ/mol
ΔH= entalpia em kJ/mol
ΔS= entropia em kJ/mol
T= temperatura em Kelvin

Essas três grandezas (ΔG, ΔH e ΔS) são grandezas termodinâmicas, e sua unidade é sempre expressa na forma de kJ/mol ou J/mol. Para que se possa avaliar se uma reação química seja espontânea, é necessário que se definam dois estados: um estado inicial 1 e um estado final 2. Desta forma, é possível calcular a energia livre de Gibbs para os estados 1 e 2 e avaliar se há ou não energia disponível que possa ser liberada pelo sistema. Portanto, tem-se que:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (5)$$

Desta forma, se porventura o valor de ΔG for negativo, G_2 é menor do que G_1, indicando que houve uma liberação de energia para o sistema – e, deste modo, a reação pode ser classificada como espontânea. Caso G_1 seja igual a G_2, o valor de ΔG é igual a zero, não havendo a possibilidade de liberação de energia – e, portanto, a reação química está em equilíbrio.

Pode ocorrer de G_2 ser maior do que G_1, logo, o valor de ΔG será maior do que zero. Inadvertidamente, podemos concluir que a reação não ocorrerá, dado que o valor de ΔG é maior do que zero. No entanto, se a reação não estiver ocorrendo, é certo que as concentrações dos produtos e dos reagentes tendem a permanecer inalteradas com o tempo, e esta é uma condição de equilíbrio. Porém, a reação química não está em equilíbrio, e isso não significa que ela não esteja ocorrendo, e sim que não é possível de ocorrer da forma como foi escrita. Vamos trabalhar com um exemplo para entendermos melhor o conceito da energia livre de Gibbs e como é possível efetuar o seu cálculo. Podemos admitir uma reação química geral tendo A e B como reagentes e C e D como produtos. Deste modo, tem-se que:

$$a.A + b.B \Leftrightarrow c.C + d.D \quad (6)$$

No instante inicial, as concentrações de A e B são iguais a A_0 e B_0 e as concentrações de C e D são iguais a zero. Admitindo-se que a reação ocorra em função do tempo, haverá uma diminuição das concentrações de A e B e um aumento gradativo das concentrações de C e D (Figura 4).

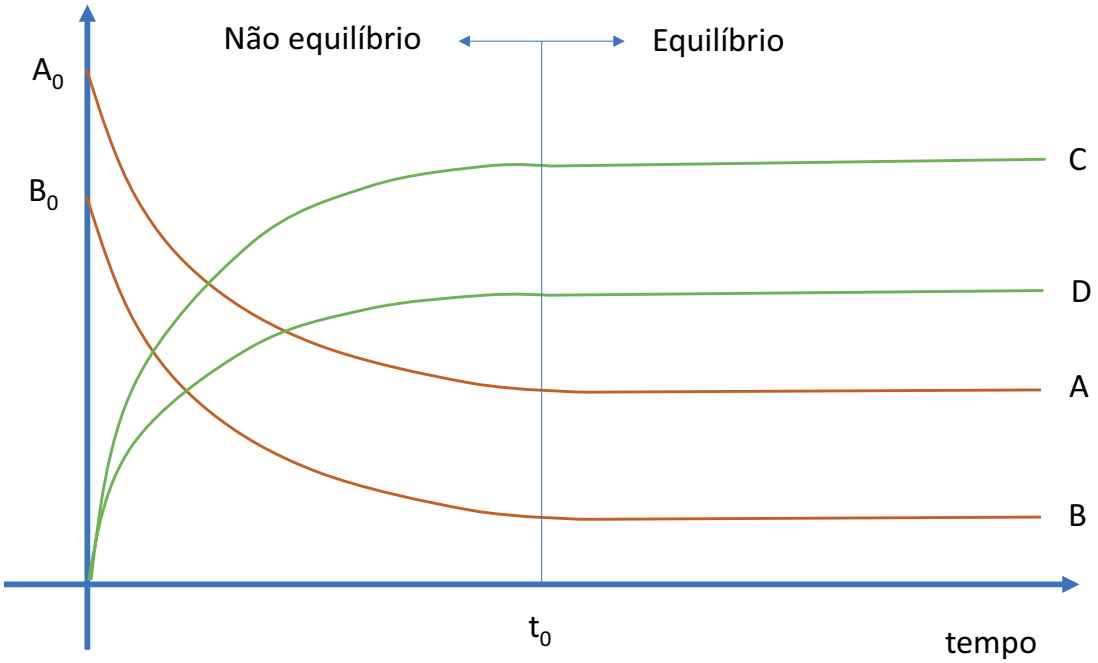


Figura 4 – Variação das concentrações de A, B, C e D com o tempo.

Após um tempo $t=t_0$, a reação química tenderá ao equilíbrio, portanto, nessa condição, as concentrações de A, B, C e D permanecerão inalteradas com o tempo. Logo, para qualquer valor de tempo igual ou superior a $t=t_0$, o valor do ΔG da reação química deverá ser igual a zero. Para valores de tempo inferiores a $t=t_0$, o valor de ΔG deverá ser menor do que zero, indicando que há uma liberação de energia livre para o sistema.

Agora, é necessário que saibamos como calcular o valor da energia livre de Gibbs de uma reação química. Para fins didáticos, vamos novamente lançar mão de uma analogia com sistemas hidráulicos. Quando precisamos efetuar o cálculo da carga hidráulica em qualquer ponto de um sistema hidráulico, é necessário adotarmos um nível de referência. Normalmente, assume-se o nível do mar como valor padrão. Do mesmo modo, quando calculamos o valor da energia livre de Gibbs, precisamos adotar uma condição de referência de pressão, temperatura e concentração, e esses valores equivalem à pressão atmosférica (1 atm), 25 ^{0}C e 1 M, respectivamente.

Para essas condições, os valores de energia livre de Gibbs para cada composto químico são estabelecidos como valores padrão e normalmente indicados como ΔG^0. Os valores de ΔG^0 são propriedades termodinâmicas de cada composto químico; seus valores são conhecidos e podem ser consultados na internet ou em bons livros na área de química e engenharia química (PANKOW, 1991; PERRY; GREEN, 2008; STUMM; MORGAN, 1996). A Tabela 1 apresenta algumas grandezas termodinâmicas de alguns compostos químicos de relevância para a engenharia ambiental.

Tabela 1 – Grandezas termodinâmicas de alguns compostos de grande relevância para a engenharia ambiental (STUMM; MORGAN, 1996)

Espécie	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)
CO_2 (g)	-394,37	-393,5	213,6
$H_2CO_3^*$ (aq)	-623,2	-699,6	187,0
H_2CO_3(aq)	-607,1		
HCO_3^- (aq)	-586,8	-692,0	91,2
CO_3^{-2} (aq)	-527,9	-677,1	-56,9
Ca^{+2} (aq)	-553,54	-542,83	-53
$CaCO_3$ (s)	-1.128,8	-1.207,4	91,7
H_2O (aq)	-237,18	-285,83	69,91
H_2O (g)	-228,57	-241,8	188,72
H^+ (aq)	0	0	0
OH^- (aq)	-157,29	-230,0	-10,75
NH_3 (g)	-16,48	-46,1	192
NH_3 (aq)	-26,57	-80,29	111
NH_4^+ (aq)	-79,37	-132,5	113,4
O_2 (g)	0	0	205
O_2 (aq)	16,32	-11,71	111

* Os valores de ΔG^0, ΔH^0 e ΔS^0 apresentados são válidos para temperatura igual a 25 °C e pressão igual a 1 atm.

Como as concentrações molares dos compostos que normalmente encontramos em ambientes naturais não são iguais a 1M, o valor de energia livre de Gibbs para um composto A pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$\Delta G_A = \Delta G_{0,A} + R.T.\ln[A] \quad (7)$$

ΔG_A= energia livre de Gibbs do composto A em kJ/mol
$\Delta G_{0,A}$= energia livre de Gibbs padrão do composto A em kJ/mol
R= constante universal dos gases
T= temperatura em Kelvin
A= concentração molar do composto A

Então, podemos entender o valor de energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) como um valor de referência, análogo ao nível do mar como referência empregada no cálculo da carga hidráulica em um escoamento de fluido (Figura 5).

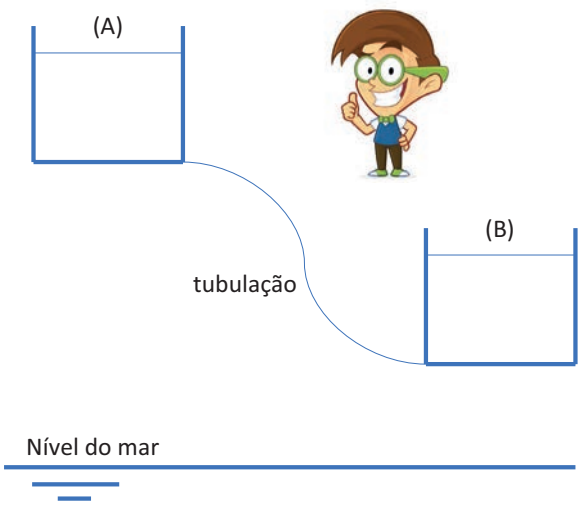


Figura 5a

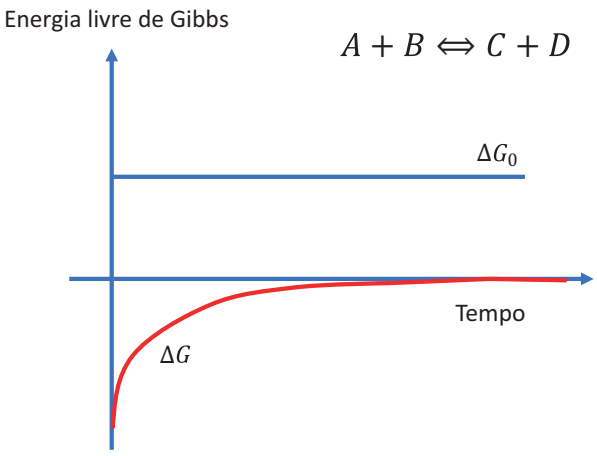


Figura 5b

Figura 5 – Analogia entre os valores de referência necessários para o cálculo da carga hidráulica e energia livre de Gibbs.

Mas, então, como é possível calcular o valor da energia livre de Gibbs de uma reação química? Vamos admitir a seguinte reação química genérica:

$$a.A + b.B \Leftrightarrow c.C + d.D \qquad (8)$$

O valor do ΔG da reação química pode ser calculado pela somatória dos valores de ΔG dos produtos menos o valor do ΔG dos reagentes. Como o valor de ΔG de uma reação química é uma grandeza expressa em kJ ou J, é necessário levar em conta os coeficientes estequiométricos da reação química. Desta forma, tem-se que:

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_p - \Delta G_r$$
$$\Longrightarrow c.\Delta G_C + d.\Delta G_D - a.\Delta G_A - b.\Delta G_B \qquad (9)$$

ΔG_{rq}= energia livre de Gibbs da reação química em kJ
ΔG_p= energia livre de Gibbs dos produtos em kJ
ΔG_r= energia livre de Gibbs dos reagentes em kJ

Substituindo a equação (7) na equação (9) e após algumas manipulações matemáticas, tem-se que:

$$\Delta G_{rq} = c.\Delta G_{0,C} + d.\Delta G_{0,D} - a.\Delta G_{0,A} - b.\Delta G_{0,B} + R.T.ln\left(\frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}\right) \quad (10)$$

Podemos agrupar alguns termos e obtemos a seguinte expressão:

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln\left(\frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}\right) \quad (11)$$

$$\Delta G_{0,rq} = c.\Delta G_{0,C} + d.\Delta G_{0,D} - a.\Delta G_{0,A} - b.\Delta G_{0,B} \quad (12)$$

Vamos procurar explicar cada um dos termos que compõem a equação (11). A relação entre as concentrações molares dos produtos e reagentes elevadas ao seu respectivo coeficiente estequiométrico será indicada por Q (equação (13)).

$$Q = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} \quad (13)$$

Desta forma, a equação (11) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln(Q) \quad (14)$$

Note que o valor da energia livre de Gibbs padrão ($\Delta G_{0,rq}$) é uma grandeza constante, sendo apenas função dos compostos envolvidos na reação química e os seus respectivos coeficientes estequiométricos.

No entanto, a grandeza Q deve ser vista como variável no tempo, ou seja, com o decorrer da reação química e não estando ela em equilíbrio, as concentrações dos produtos e reagentes tenderão a sofrer variações temporais. No início da reação, a concentração dos produtos é igual a zero, portanto, Q é igual a 0. Com o passar do tempo, a concentração dos produtos tende a aumentar e a concentração dos reagentes a diminuir; deste modo, a grandeza Q vai aumentando. Como o valor de Q varia com o tempo, também o valor de ΔG da reação química (ΔG_{rq}) sofre uma variação temporal.

Observe a Figura 4: para valores de tempo inferiores a t_0, ocorre uma variação nas concentrações dos produtos e reagentes, portanto, o valor de Q é também uma grandeza variável. Como Q

varia com o tempo, também o valor de ΔG_{rq} é variável no tempo. Caso o valor de ΔG_{rq} seja negativo, tem-se que a reação química é espontânea e está ocorrendo na forma como foi escrita, ou seja, A e B como reagentes (concentrações diminuindo com o tempo) e C e D como produtos (concentrações aumentando com o tempo).

Mas o que acontece se porventura for obtido um valor de ΔG_{rq} positivo? Nesse caso, a reação química está ocorrendo no sentido inverso, isto é, as concentrações de A e B estão aumentando e as concentrações de C e D estão diminuindo. Se invertermos o sentido da equação (8), teremos:

$$c.C + d.D \Leftrightarrow a.A + b.B \quad (15)$$

Efetuando-se os cálculos de Q e $\Delta G_{0,rq}$, haverá uma mudança de sinal em ambas as grandezas e, desta forma, o valor de ΔG_{rq} passará a ser uma grandeza negativa, indicando a espontaneidade da reação química tal como ela foi proposta (C e D como reagentes e A e B como produtos).

Voltando à Figura 4, o que ocorre caso haja valores de tempo superiores a t_0? Quando as concentrações de produtos e reagentes não mais variarem no tempo, tem-se uma condição de equilíbrio químico e, deste modo, o valor de ΔG_{rq} deverá ser igual a 0. Se porventura a reação química estiver em equilíbrio, a equação (14) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_{0,rq} = -R.T.ln(K) \quad (16)$$

K= constante de equilíbrio

Agora, a grandeza anteriormente denominada Q passa, na condição de equilíbrio, a ser denominada constante de equilíbrio (K), assumindo, evidentemente, um valor constante.

Então, as equações (14) e (16) nos permitem efetuar cálculos de grande relevância em engenharia ambiental, a saber:

- Situação 1: Efetuar o cálculo de constantes de equilíbrio para uma determinada reação química proposta.
- Situação 2: Avaliar o sentido de uma determinada reação química.

Para que possamos utilizar as equações (14) e (16), é importante que tomemos alguns cuidados. É possível que haja reações químicas envolvendo espécies em diferentes fases. Seguem alguns exemplos:

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \quad (17)$$

$$CaCO_{3(s)} \Leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2} \quad (18)$$

$$O_{2(g)} \Leftrightarrow O_{2(aq)} \quad (19)$$

A reação química (17) apresenta apenas espécies dissolvidas, ao passo que a reação química (18) possui uma espécie na forma sólida e a reação química (19), uma espécie na fase gasosa. Para que seja possível efetuarmos o cálculo da grandeza Q, as unidades precisam apresentar compatibilidade entre si. Desta forma, tem-se que (MIHELCIC; ZIMMERMAN, 2010):

- Para espécies iônicas e dissolvidas, todas as concentrações devem estar expressas como concentração molar ou molaridade.
- Para reações que envolvam qualquer tipo de fase sólida, a sua concentração molar é igual a 1.
- Para reações que tenham H_2O como reagente ou produto, a sua concentração molar é sempre igual a 1.
- Se porventura houver qualquer espécie na forma gasosa, a sua concentração deve ser expressa como concentração parcial em atm.

De posse dos principais conceitos que delineiam a energia livre de Gibbs para uma reação química, agora podemos explorar melhor a sua aplicabilidade na engenharia ambiental.

2.3 Determinação de Constantes de Equilíbrio Empregando o Conceito de Energia Livre de Gibbs

Constantes de equilíbrio são grandezas de grande importância em química aquática e, normalmente, os seus valores podem ser consultados para uma grande variedade de reações químicas. No entanto, podemos empregar o conceito de energia livre de Gibbs para calcular constantes de equilíbrio de determinadas reações químicas de interesse.

Exemplo 2-1

Problema: Um estudante esqueceu o valor da constante de equilíbrio da água e necessita do seu valor para efetuar cálculos. Desta forma, determine a constante de equilíbrio da reação química abaixo:

$$H_2O_{aq} \Leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Utilize os seguintes valores de energia livre de Gibbs padrão a 25 °C: H_2O (-237,18 kJ/mol), H^+ (0 kJ/mol) e OH^- (-157,29 kJ/mol).

Solução

Para calcular a constante de equilíbrio da reação química acima, podemos utilizar a equação geral (14) e efetuar as simplificações pertinentes. Como a reação química se encontra em equilíbrio, tem-se que o valor do seu ΔG_{rq} é igual a zero. Desta forma, tem-se que:

$$\Delta G_{0,rq} = -R.T.ln(K) \tag{20}$$

Portanto, para o cálculo da constante de equilíbrio, necessitamos somente do valor do $\Delta G_{0,rq}$. Com base nos valores fornecidos, tem-se que:

$$\Delta G_{0,rq} = 1.\Delta G_{0,H^+} + 1.\Delta G_{0,OH^-} - 1.\Delta G_{0,H_2O} \tag{21}$$

$$\Delta G_{0,rq} = 1.0\,\frac{kJ}{mol} + 1.(-157{,}29\,\frac{kJ}{mol} - 1.(-237{,}18\,\frac{kJ}{mol}) = +79{,}89\,kJ \tag{22}$$

Com o valor de $\Delta G_{0,rq}$ pode-se efetuar o cálculo da constante de equilíbrio da reação química proposta.

$$ln(K) = -\frac{\Delta G_{0,rq}}{R.T} = -\frac{79{,}89\,kJ.1000\,\frac{J}{kJ}}{8{,}314\,\frac{J}{mol.K}.298{,}15\,K} = -32{,}229 \tag{23}$$

$$K = 1{,}007.10^{-14}\ \ (para\ 25°C) \tag{24}$$

$$\frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]} = [H^+].[OH^-] = 1{,}007.10^{-14} \tag{25}$$

Observações importantes:

- Quando efetuamos o cálculo dos valores de $\Delta G_{0,rq}$, é importante lembrar que eles são válidos para temperatura igual a 25 °C. Portanto, o valor de temperatura que deverá ser empregado na equação (16) deverá ser igual a 298,15 K, que corresponde a 25 °C.
- Um cuidado especial deve ser tomado com a unidade da constante universal dos gases (R). Observe que o valor de $\Delta G_{0,rq}$ está expresso em kJ e, desta forma, a unidade de R deve também ser compatível com J ou kJ.
- Como o valor de $\Delta G_{0,rq}$ e a temperatura são iguais a 25 °C, a constante de equilíbrio calculada é válida para uma temperatura igual a 25 °C. Mais adiante veremos como é possível calcular constantes de equilíbrio para outros valores de temperatura.

Note que, para o cálculo de qualquer constante de equilíbrio, necessitamos tão somente dos valores de ΔG_0 dos compostos envolvidos na reação química.

De modo a fixarmos os conceitos relacionados ao cálculo de constantes de equilíbrio empregando a energia livre de Gibbs, vamos analisar um segundo exemplo, agora utilizando uma fase gasosa.

Exemplo 2-2

Problema: O oxigênio na fase gasosa encontra-se em equilíbrio com o oxigênio na fase aquosa conforme a seguinte reação química:

$$O_{2(g)} \Leftrightarrow O_{2(aq)}$$

Determine a constante de equilíbrio dessa reação química e calcule a concentração de oxigênio dissolvido de saturação na fase líquida para pressão atmosférica ao nível do mar e a 4.000 m de altitude. Assuma que o ar atmosférico apresente uma concentração de oxigênio igual a 21% (v/v). Utilize os seguintes valores de energia livre de Gibbs padrão a 25 °C: $O_{2(aq)}$ (16,32 kJ/mol) e $O_{2(g)}$ (0 kJ/mol).

Solução

Para o cálculo da constante de equilíbrio da reação química acima, podemos utilizar a equação (16), ou seja, já sabemos que o valor de ΔG_{rq} é igual a zero. Logo, tem-se que:

$$\Delta G_{0,rq} = -R.T.ln(K) \qquad (26)$$

Com base nos valores de ΔG_0 fornecidos, vamos proceder ao cálculo de $\Delta G_{0,rq}$.

$$\Delta G_{0,rq} = 1.\Delta G_{0,O_{2(aq)}} - 1.\Delta G_{0,O_{2(g)}} \quad (27)$$

$$\Delta G_{0,rq} = 1.16{,}32\,\frac{kJ}{mol} - 1.0\,\frac{kJ}{mol} = +16{,}32\,kJ \quad (28)$$

Com o valor de $\Delta G_{0,rq}$ pode-se efetuar o cálculo da constante de equilíbrio da reação química proposta.

$$ln(K) = -\frac{\Delta G_{0,rq}}{R.T} = -\frac{16{,}32\,kJ.1000\,\frac{J}{kJ}}{8{,}314\,\frac{J}{mol.K}.298{,}15\,K} = -6{,}584 \quad (29)$$

$$K = 1{,}383.10^{-3}\,\frac{mol}{atm.L}\;\;(para\;25\,°C) \quad (30)$$

Veja que a constante de equilíbrio da reação química proposta possui unidade, uma vez que a concentração na fase líquida é expressa como concentração molar e a concentração na fase gasosa deve ser expressa em atm. Desta forma, é sempre importante apresentar a unidade das constantes de equilíbrio calculadas que envolvam fase gasosa, de forma que o usuário possa efetuar cálculos posteriores.

O conceito da constante de equilíbrio calculada nos permite relacionar uma máxima concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida em equilíbrio com uma concentração de oxigênio na fase gasosa. Matematicamente, tem-se que:

$$K = \frac{[O_2]_{aq}}{[O_2]_g} = 1{,}383.10^{-3}\,\frac{mol}{atm.L} \quad (31)$$

Como o ar atmosférico apresenta uma concentração de oxigênio igual a 21% e se conhecem os valores da pressão atmosférica ao nível do mar e à altitude de 4.000 metros, pode-se determinar a sua concentração em atm (vide Capítulo 1). Para ambas as altitudes (0 m e 4.000 m), tem-se que os valores de pressão atmosférica são iguais a 1 atm e 0,606 atm, respectivamente. Desta forma, as concentrações de O_2 na fase gasosa são iguais a:

$$[O_2]_g = 1{,}00\ atm . 0{,}21 = 0{,}21\ atm \tag{32}$$

$$[O_2]_g = 0{,}606\ atm . 0{,}21 = 0{,}127\ atm \tag{33}$$

Uma vez conhecida a concentração de oxigênio na fase gasosa, pode-se determinar a concentração de oxigênio de saturação na fase líquida por meio da equação (31).

$$[O_2]_{aq} = K . [O_2]_g = 1{,}383 . 10^{-3}\ \frac{mol}{atm . L} . 0{,}21\ atm = 2{,}904 . 10^{-4}\ M \tag{34}$$

$$[O_2]_{aq} = K . [O_2]_g = 1{,}383 . 10^{-3}\ \frac{mol}{atm . L} . 0{,}127\ atm = 1{,}760 . 10^{-4}\ M \tag{35}$$

Na engenharia ambiental, não é muito usual apresentarmos valores de concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida como concentração molar. Desta forma, vamos expressá-la em mg O_2/L, que é a forma mais usual. Desta forma, tem-se que:

$$C_{O_2} = 2{,}904 . 10^{-4}\ M . 32 . 10^3 \cong 9{,}3\ \frac{mg\ O_2}{L} \rightarrow Para\ nível\ do\ mar \tag{36}$$

$$C_{O_2} = 1{,}760 . 10^{-4}\ M . 32 . 10^3 \cong 5{,}6\ \frac{mg\ O_2}{L} \rightarrow Para\ 4.000\ de\ altitude \tag{37}$$

Observação 1: Veja que os valores de concentração de oxigênio dissolvido de saturação são muito diferentes ao nível do mar e a 4.000 metros de altitude. Desta forma, evidencia-se a importância da altitude em cálculos que exijam o conhecimento das concentrações de oxigênio dissolvido de saturação, podendo-se citar estudos de qualidade da água e dimensionamento de processos biológicos de tratamento.

Observação 2: É importante ressaltar que os valores calculados de concentrações de oxigênio dissolvido de saturação são válidos para temperatura igual a 25 ^{0}C, uma vez que a constante de equilíbrio foi calculada para esse valor de temperatura.

Observação 3: A constante de equilíbrio calculada no Exemplo 2-2, envolvendo equilíbrio entre um constituinte na fase líquida e outro na fase gasosa, recebe o nome de constante de Henry.

2.4 Efeito da Temperatura na Constante de Equilíbrio

Conforme visto anteriormente, já sabemos calcular constantes de equilíbrio com base nos valores de ΔG_0 dos compostos envolvidos na reação química. No entanto, seus valores são válidos somente para temperatura igual a 25 ^{0}C.

Em muitos problemas ambientais, não podemos assumir temperatura constante igual a 25 ^{0}C, por isso, precisamos de alguma forma efetuar a correção para diferentes valores. No exemplo anterior, foi efetuado um cálculo da concentração de oxigênio dissolvido de saturação para uma altitude igual a 4.000 m. A grandes altitudes, é muito comum que ocorram temperaturas muito baixas, o que justifica a importância de efetuarmos as devidas correções nos valores das constantes de equilíbrio.

A base matemática que nos permitirá obter uma expressão para efetuar as correções nas constantes de equilíbrio para diferentes valores de temperatura está na derivação da equação (16) em função da temperatura. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{d}{dT}\left(\Delta G_{0,rq}\right) = -\frac{d}{dT}\left(R.T.ln(K)\right) \qquad (38)$$

A energia livre de Gibbs é um parâmetro que é função da temperatura. Substituindo-se a equação (4) na equação (38), tem-se que:

$$\frac{d}{dT}\left(\Delta H_{0,rq} - T.\Delta S_{0,rq}\right) = -\frac{d}{dT}\left(R.T.ln(K)\right) \qquad (39)$$

Efetuando-se a derivação da equação (39) e após algumas manipulações matemáticas, tem-se que:

$$ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_{0,rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad (40)$$

T_1 e T_2= temperatura em Kelvin
K_1= constante de equilíbrio associada à temperatura T_1
K_2= constante de equilíbrio associada à temperatura T_2
$\Delta H_{0,rq}$= entalpia padrão da reação química em kJ

Portanto, uma vez conhecida a constante de equilíbrio K_1 associada a uma temperatura T_1 e definindo-se um valor de T_2, pode-se efetuar o cálculo do valor da nova constante de equilíbrio K_2. Como vimos anteriormente, podemos calcular com facilidade a constante de equilíbrio da reação química para um valor de temperatura igual a 25 ^{0}C, portanto, já conhecemos o par de valores K_1 e T_1. Agora, basta fixarmos um novo valor de T_2 e podemos proceder ao cálculo do valor de K_2. É sempre importante ressaltar que os valores de temperatura T_1 e T_2 na equação (40) devem ser expressos em Kelvin.

Um ponto interessante a ser enfatizado é que, para uso da equação (40), deve-se lançar mão do valor da entalpia padrão da reação química, que é também referenciado para temperatura igual a 25 ^{0}C. Então, como é possível utilizá-la no cálculo de constantes de equilíbrio para diferentes temperaturas?

Normalmente, as variações de temperatura esperadas para a fase aquosa em aplicações ambientais são relativamente pequenas, variando de 5 ^{0}C a 40 ^{0}C. Ainda que os valores de entalpia também sofram variações com a temperatura, nesse grau de variação (de 5 ^{0}C a 40 ^{0}C) elas podem ser consideradas desprezíveis. Portanto, podemos admitir como constante o valor da entalpia padrão da reação química a 25 ^{0}C (BENJAMIN, 2002; JENSEN, 2003).

Exemplo 2-3

Problema: No Exemplo 2-2, calcularam-se os valores da concentração de oxigênio de saturação na fase líquida a 25 ^{0}C ao nível do mar e à altitude de 4.000 metros. Agora, determine as concentrações de oxigênio dissolvido de saturação para temperatura igual a 5 ^{0}C. Utilize os seguintes valores de entalpia padrão a 25 °C: $O_{2(aq)}$ (-11,71 kJ/mol) e $O_{2(g)}$ (0 kJ/mol).

Solução

No Exemplo 2-2, efetuamos o cálculo da constante de equilíbrio da reação para um valor de temperatura igual a 25 ^{0}C e obtivemos o seguinte valor:

$$K = \frac{[O_2]_{aq}}{[O_2]_g} = 1{,}383.10^{-3}\ \frac{mol}{atm.L} \quad (41)$$

Para que possamos utilizar a equação (40), é necessário que determinemos a entalpia padrão da reação química. Desta forma, tem-se que:

$$\Delta H_{0,rq} = 1.\Delta H_{0,O_{2(aq)}} - 1.\Delta H_{0,O_{2(g)}} \quad (42)$$

$$\Delta H_{0,rq} = -1.11{,}71\frac{kJ}{mol} - 1.0\ \frac{kJ}{mol} = -11{,}71\ kJ \quad (43)$$

Com o valor de $\Delta H_{0,rq}$ podemos efetuar o cálculo da constante de equilíbrio da reação química para a nova temperatura: 5 ^{0}C. Portanto, tem-se que:

$$\begin{aligned} ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) &= -\frac{\Delta H_{0,rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \\ &\Rightarrow ln\left(\frac{K_2}{1{,}383.10^{-3}\ \frac{mol}{atm.L}}\right) \\ &= -\frac{-11{,}71.10^3\ J}{8{,}314\frac{J}{mol.K}}.\left[\frac{1}{278{,}15\ K}\right. \\ &\left. - \frac{1}{298{,}15\ K}\right] \end{aligned} \quad (44)$$

Resolvendo a equação (44), é possível determinar a nova constante de equilíbrio K_2.

$$K_2 = \frac{[O_2]_{aq}}{[O_2]_g} = 1{,}942.10^{-3}\ \frac{mol}{atm.L} \quad (45)$$

Com o valor da nova constante de equilíbrio para temperatura igual a 5 ^{0}C, podemos proceder ao cálculo das concentrações de oxigênio dissolvido de saturação para ambas as altitudes.

$$[O_2]_{aq} = K.[O_2]_g = 1{,}942.10^{-3}\ \frac{mol}{atm.L}.0{,}21\ atm = 4{,}079.10^{-4}\ M \quad (46)$$

$$C_{O_2} = 4{,}079.10^{-4}\ M.32.10^3 \cong 13{,}0\ \frac{mg\ O_2}{L} \quad (47)$$

$$\rightarrow Para\ nível\ do\ mar\ e\ temperatura\ igual\ a\ 5°C$$

$$[O_2]_{aq} = K.[O_2]_g = 1{,}942.10^{-3}\ \frac{mol}{atm.L}.0{,}127\ atm = 2{,}467.10^{-4}\ M \quad (48)$$

$$C_{O_2} = 2{,}467.10^{-4}\ M.32.10^3 \cong 7{,}9\ \frac{mg\ O_2}{L} \quad (49)$$

$$\rightarrow Para\ 4.000\ m\ de\ altitude\ e\ temperatura\ igual\ a\ 5°C$$

Observações: Os Exemplos 2-2 e 2-3 discutem a influência da altitude e da temperatura nos valores de concentração de oxigênio dissolvido de saturação ($O_{2,sat}$). É importante observar que, quanto maior a altitude e mantida a temperatura constante, menores serão os valores de $O_{2,sat}$; do mesmo modo, mantida a altitude constante e aumentando-se a temperatura, os valores de $O_{2,sat}$ também tendem a decrescer.

Até o momento, utilizamos os conceitos de energia livre de Gibbs e entalpia para o cálculo de constantes de equilíbrio e de sua variação com a temperatura para reações químicas envolvendo espécies dissolvidas e constituintes na fase gasosa. Também podemos expandir a sua aplicação para o cálculo de constantes de equilíbrio envolvendo constituintes na forma sólida, sendo estas denominadas produto de solubilidade.

Exemplo 2-4

Problema: Um engenheiro recém-formado foi chamado para solucionar um problema de incrustação em uma tubulação de condução de água quente, tendo sido alertado pelo supervisor que, muito provavelmente, tratava-se de precipitação de cálcio na forma de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O engenheiro não concordou com o diagnóstico do supervisor, pois alegou que problemas de incrustação não foram observados nas tubulações de água fria e, dado que a solubilidade dos sais tende a aumentar com a temperatura, não seria possível que houvesse precipitação de cálcio na forma de $CaCO_3$ em temperaturas mais elevadas. Você concorda com a argumentação do engenheiro? Admita a seguinte reação de precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio:

$$CaCO_{3(s)} \Leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2}$$

Dados adicionais: Utilize os seguintes valores de energia livre de Gibbs e entalpia padrão a 25 °C: $CaCO_{3(s)}$ (ΔG_0=-1.128,8 kJ/mol; ΔH_0=-1.207,4 kJ/mol), Ca^{+2} (ΔG_0=-553,54 kJ/mol; ΔH_0=-542,83 kJ/mol) e CO_3^{-2} (ΔG_0=-527,9 kJ/mol; ΔH_0=-677,1 kJ/mol).

Solução

O problema pode ser solucionado estudando-se a variação da constante de equilíbrio da reação com a temperatura. Inicialmente, deve-se proceder ao cálculo da constante de equilíbrio para temperatura igual a 25 °C. Portanto:

$$\Delta G_{0,rq} = -R.T.ln(K) \tag{50}$$

Com base nos valores de ΔG_0 fornecidos, vamos proceder o cálculo de $\Delta G_{0,rq}$.

$$\Delta G_{0,rq} = 1.\Delta G_{0,Ca^{+2}} + 1.\Delta G_{0,CO_3^{-2}} - 1.\Delta G_{0,CaCO_{3(s)}} \tag{51}$$

$$\Delta G_{0,rq} = -553{,}54\,\frac{kJ}{mol} - 527{,}9\,\frac{kJ}{mol} - (-1.128{,}8\,\frac{kJ}{mol}) = +47{,}36\,kJ \tag{52}$$

Com o valor de $\Delta G_{0,rq}$ pode-se efetuar o cálculo da constante de equilíbrio da reação química proposta.

$$ln(K) = -\frac{\Delta G_{0,rq}}{R.T} = -\frac{47{,}36\ kJ.1000\frac{J}{kJ}}{8{,}314\frac{J}{mol.K}.298{,}15\ K} = -19{,}106 \quad (53)$$

$$K = 5{,}040.10^{-9} = 10^{-8{,}30}\ (para\ 25\ °C) \quad (54)$$

De posse da constante de equilíbrio K_1 associada a uma temperatura T_1 igual a 25 °C, pode-se efetuar o cálculo de K_2 para diferentes valores de temperatura T_2. Para tanto, temos que efetuar o cálculo da entalpia padrão para a reação química proposta. Com base nos valores de ΔH_0 fornecidos, tem-se que:

$$\Delta H_{0,rq} = 1.\Delta H_{0,Ca^{+2}} + 1.\Delta H_{0,CO_3^{-2}} - 1.\Delta H_{0,CaCO_{3(s)}} \quad (55)$$

$$\Delta H_{0,rq} = -542{,}83\frac{kJ}{mol} - 677{,}1\ \frac{kJ}{mol} - \left(-1.207{,}4\ \frac{kJ}{mol}\right) = -12{,}53\ kJ \quad (56)$$

Empregando-se a equação (40), podemos efetuar o cálculo da constante de equilíbrio da reação química para qualquer valor de temperatura T_2. Portanto, tem-se que:

$$ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_{0,rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \Rightarrow ln\left(\frac{K_2}{5{,}040.10^{-9}}\right) = -\frac{-12{,}53.10^3\ J}{8{,}314\frac{J}{mol.K}}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298{,}15\ K}\right] \quad (57)$$

Efetuando-se o cálculo da constante de equilíbrio para temperaturas variando de 5 °C a 60 °C, obtemos os valores apresentados na Figura 6.

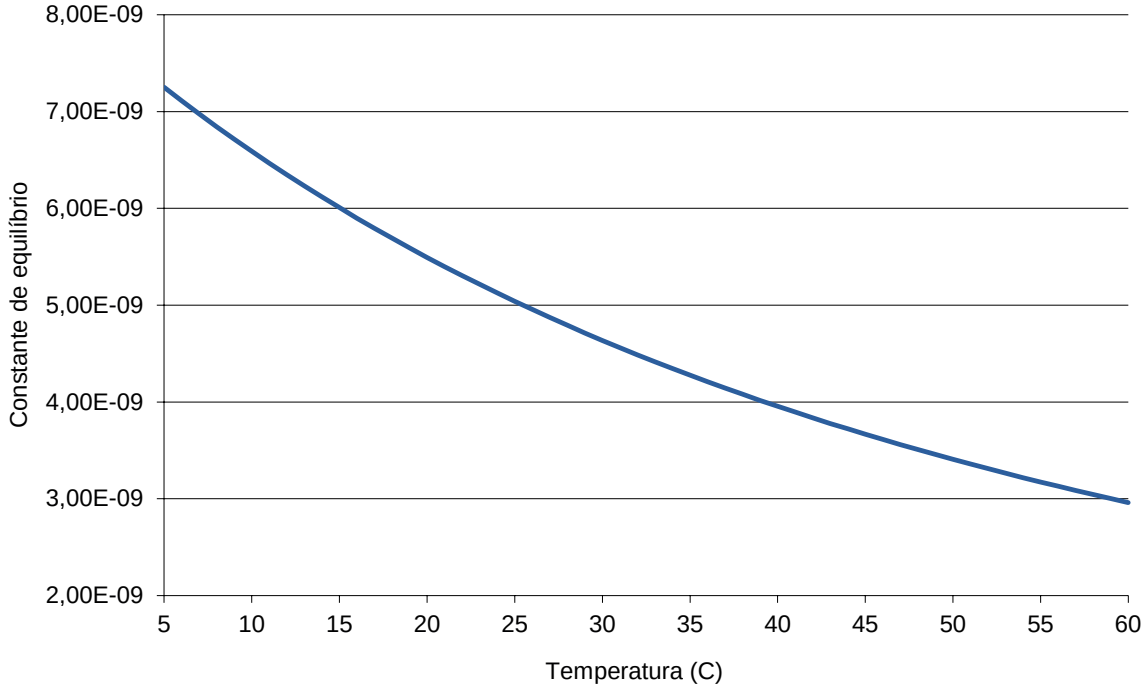


Figura 6 – Variação da constante de equilíbrio em função da temperatura da fase líquida.

Com base nos resultados apresentados na Figura 6, observa-se que, com o aumento da temperatura, há uma diminuição da constante de equilíbrio da reação química proposta. Desta forma, a solubilidade do carbonato de cálcio tende a diminuir com a temperatura, favorecendo a precipitação dos íons cálcio presentes em meio aquoso. Logo, a argumentação do engenheiro não estava correta.

Observação 1: A precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio em águas que apresentam elevada dureza é um problema de grande relevância em inúmeras aplicações, como determinadas captações de água subterrânea, instalações industriais e domiciliares de condução de água quente, sistemas de osmose reversa e nanofiltração, entre outras.

Observação 2: De fato, o carbonato de cálcio apresenta comportamento diverso quando se compara a sua solubilidade com a da maioria dos sais. Enquanto, para estes, a solubilidade tende a aumentar conforme aumenta a temperatura, para aquele, a sua solubilidade tende a diminuir com o aumento da temperatura.

Observação 3: A constante de equilíbrio calculada no Exemplo 2-4, por envolve uma fase sólida, recebe o nome de produto de solubilidade.

2.5 Utilização do Conceito de Energia Livre de Gibbs para Determinação do Sentido de uma Reação Química

Conforme já vimos anteriormente, o cálculo do valor da energia livre de Gibbs (ΔG) nos permite avaliar o sentido de uma reação química. Para uma reação química genérica, pode-se calcular o seu valor de ΔG mediante o emprego das equações (13) e (14), agora reapresentadas como (58) e (59).

$$a.A + b.B \Leftrightarrow c.C + d.D$$

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln(Q) \tag{58}$$

$$Q = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} \tag{59}$$

A grandeza Q está associada a uma relação entre a concentração molar dos reagentes e a dos produtos, devendo ser vista como uma grandeza variável no tempo (caso a reação não esteja em equilíbrio). Mediante o valor calculado do ΔG_{rq}, pode-se interpretar o sentido da reação química (Figura 7).

Reação química proposta

$a.A + b.B \longrightarrow c.C + d.D$

Caso A

$a.A + b.B \Leftrightarrow c.C + d.D$

$\Delta G = 0$ ⟶ Reação química em equilíbrio !!

Caso B

$a.A + b.B \longrightarrow c.C + d.D$

$\Delta G < 0$ ⟶ Reação química espontânea !!

Caso C

$c.C + d.D \longrightarrow a.A + b.B$

$\Delta G > 0$ ⟶ Reação química não espontânea !!

Figura 7 – Definição do sentido de uma reação química mediante o cálculo da energia livre de Gibbs.

Desta forma, como passo inicial, propõe-se uma reação química, estipulando-se inicialmente quais são os seus reagentes e produtos. As concentrações molares dos produtos e dos reagentes devem ser conhecidas, e, de posse dos seus valores, pode-se proceder ao cálculo da grandeza Q. Facilmente podemos calcular o valor do $\Delta G_{0,rq}$ da reação química e, finalmente, temos o valor do ΔG_{rq}.

Se porventura o valor de ΔG_{rq} for igual a 0, a reação química estará em equilíbrio – e, desta forma, não haverá nenhuma alteração nas concentrações dos produtos e dos reagentes (Figura 7 – Caso A). Caso o valor de ΔG_{rq} seja negativo, o sentido proposto para a reação química está correto, ou seja, A e B como reagentes e C e D como produtos. Logo, a concentração de A e B tenderão a decrescer com o tempo e as concentrações de C e D deverão aumentar com o tempo (Figura 7 – Caso B). Entretanto, pode ocorrer de o valor de ΔG_{rq} ser maior do que zero. Se for esse o caso, o sentido da reação química proposta está invertido, ou seja, C e D devem ser vistos como reagentes e A e B, como produtos (Figura 7 – Caso C). Alguns exemplos nos ajudarão a compreender melhor a sequência de cálculo.

Exemplo 2-5

Problema: Um aluno de graduação efetuou uma coleta de amostras de um efluente de lagoa de estabilização e encontrou um valor de concentração de oxigênio dissolvido igual a 13,4 mg O_2/L. Sabendo que a concentração de oxigênio dissolvido de saturação é da ordem de 9,3 mg O_2/L (para temperatura igual a 25 ^{0}C), o aluno questionou o resultado obtido. Em conversa com colegas mais experientes, eles confirmaram que, em razão da elevada atividade fotossintética em lagoas de estabilização, é possível que ocorram concentrações de O_2 na fase líquida superiores à saturação. O aluno, então, decidiu avaliar a possibilidade de transferência do oxigênio dissolvido da fase líquida para a fase gasosa e postulou a seguinte reação química:

$$O_{2(aq)} \Leftrightarrow O_{2(g)}$$

Avalie se porventura haverá transferência de oxigênio dissolvido da fase líquida para a fase gasosa com base no valor da energia livre de Gibbs da reação química. A lagoa de estabilização situa-se a uma altitude de 1.200 metros e a temperatura da fase líquida é igual a 18 ^{0}C. Considere que o ar atmosférico apresente uma concentração de oxigênio equivalente a 21% (v/v).

Dados adicionais: Utilize os seguintes valores de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia padrão a 25 °C:

$O_{2(aq)}$: ΔG_0=16,32 kJ/mol, ΔH_0=-11,71 kJ/mol, ΔS_0=111 J/mol.K

$O_{2(g)}$: ΔG_0=0 kJ/mol, ΔH_0=0 kJ/mol, ΔS_0=205 J/mol.K

Solução

Como desejamos avaliar o sentido da reação química proposta, é necessário efetuar o seu cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG_{rq}). Desta forma, podemos utilizar a equação (14).

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln(Q) \tag{60}$$

Inicialmente, podemos efetuar o cálculo da variação da energia livre de Gibbs padrão.

$$\Delta G_{0,rq} = 1.\Delta G_{0,O_{2(g)}} - 1.\Delta G_{0,O_{2(aq)}} \tag{61}$$

Agora, é importante que tenhamos muito cuidado! Veja que os valores de ΔG_0 fornecidos são válidos para temperatura igual a 25 ^{0}C, mas a nossa amostra apresenta uma temperatura igual a 18 ^{0}C. Então, é necessário que efetuemos o cálculo dos valores de ΔG_0 para cada constituinte para a temperatura de 18 ^{0}C mediante a utilização da equação (4).

$$\Delta G_{O_{2(g)}} = \Delta H_{O_{2(g)}} - T.\Delta S_{O_{2(g)}} \tag{62}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{O_{2(g)}} &= 0\ \frac{kJ}{mol} - 291{,}15.205.10^{-3}\ \frac{kJ}{mol.K} \\ &= -59{,}69\ \frac{kJ}{mol} \end{aligned} \tag{63}$$

$$\Delta G_{O_{2(aq)}} = \Delta H_{O_{2(aq)}} - T.\Delta S_{O_{2(aq)}} \tag{64}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{O_{2(aq)}} = &\ -11{,}71\frac{kJ}{mol} \\ &- 291{,}15.111.10^{-3}\ \frac{kJ}{mol.K} \\ &= -44{,}03\ \frac{kJ}{mol} \end{aligned} \tag{65}$$

Mais uma vez, é importante que façamos algumas considerações. Veja que, para o cálculo do valor de ΔG_0 à temperatura de 18 ^{0}C, empregamos valores de ΔH_0 e ΔS_0 fornecidos para temperatura igual a 25 ^{0}C. Ocorre que a variação dos valores padrão de entalpia e entropia na faixa de variação da temperatura em condições ambientais é muito pequena, podendo ser considerada desprezível. Não podemos assumir a mesma coisa para a energia livre de Gibbs, portanto, é necessário efetuarmos a correção.

Outro ponto bastante relevante diz respeito aos cuidados com as unidades. Veja que os valores de entalpia e energia livre de Gibbs foram fornecidos em kJ/mol, enquanto a entropia foi fornecida em J/mol.K. Portanto, quando da realização dos cálculos, muito cuidado com as unidades, pois a maioria dos erros ocorre devido a discrepâncias entre elas.

De posse dos valores de ΔG_0 corrigidos, podemos efetuar ao cálculo do ΔG_{rq} da reação química. Portanto, tem-se que:

$$\begin{aligned}\Delta G_{0,rq} &= 1.\Delta G_{0,O_{2(g)}} - 1.\Delta G_{0,O_{2(aq)}} \\ &\Rightarrow -59{,}69\ \frac{kJ}{mol} - \left(-44{,}03\ \frac{kJ}{mol}\right) \\ &= -15{,}66\ kJ\end{aligned} \tag{66}$$

Para que seja possível calcularmos o valor de ΔG_{rq}, precisamos do valor de Q. Como já visto, define-se a grandeza Q como a relação entre a concentração dos produtos e dos reagentes. Desta forma, tem-se que:

$$Q = \frac{[O_2]_g}{[O_2]_{aq}} \tag{67}$$

Lembre-se de que, para o cálculo de Q, a concentração de O_2 na fase gasosa deve estar expressa em atm e a concentração na fase líquida, como concentração molar. Para a altitude de 1.200 metros, a pressão atmosférica é igual a 0,861 atm. Portanto, a concentração de oxigênio na fase gasosa em atm é dada por:

$$[O_2]_g = 0{,}861\ atm.\,0{,}21 = 0{,}181\ atm \tag{68}$$

Como a concentração de O_2 na fase líquida foi fornecida em mg O_2/L, é necessário transformar a sua unidade em concentração molar. Desta forma, tem-se que:

$$[O_2]_{aq} = \frac{C_{O_2,mg/L}}{mol\ O_2 . 10^3} = \frac{13{,}4\ \frac{mg\ O_2}{L}}{32 . 10^3} \cong 4{,}19 . 10^{-4}\ M \quad (69)$$

Agora, de posse de todos os valores calculados, podemos efetuar o cálculo do ΔG_{rq} da reação química.

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R . T . ln\left(\frac{[O_2]_g}{[O_2]_{aq}}\right) = -15{,}66\ kJ + 8{,}314 . 10^{-3}\ \frac{kJ}{mol . K} . 291{,}15\ K . ln\left(\frac{0{,}181\ atm}{4{,}19 . 10^{-4}\ M}\right) \cong -0{,}97\ kJ \quad (70)$$

Logo, como o valor do ΔG_{rq} da reação química é menor do que zero, tem-se que ela é espontânea, tal qual originalmente proposto. Desta forma, o oxigênio na fase líquida está sendo transferido para a fase gasosa.

Entretanto, o aluno diligente perguntou a si mesmo: ora, se o oxigênio da fase líquida está sendo transferido para a fase gasosa, o que acontecerá no tempo infinito? Bem, com a transferência do oxigênio da fase líquida para a fase gasosa, haverá uma diminuição da sua concentração ao longo do tempo, até que seja atingido o equilíbrio químico.

O que significa a condição de equilíbrio químico? Na condição de equilíbrio, as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem inalteradas com o tempo. Matematicamente, tem-se, na condição de equilíbrio, que a energia livre de Gibbs da reação química (ΔG_{rq}) é igual a zero. Com isso, pode-se calcular qual deverá ser a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida na condição de equilíbrio.

$$\Delta G_{0,rq} + R.T.ln\left(\frac{[O_2]_g}{[O_2]_{aq}}\right) = 0$$
$$\Rightarrow -15{,}66\ kJ$$
$$+ 8{,}314.10^{-3}\frac{kJ}{mol.K}.291{,}15\ K.ln\left(\frac{0{,}181\ atm}{[O_2]_{aq}}\right)$$
$$= 0 \quad (71)$$

Resolvendo-se a equação (87), obtém-se um valor de concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida igual a:

$$[O_2]_{aq} = 2{,}806.10^{-4}\ M \quad (72)$$

$$C_{O_2} = 2{,}806.10^{-4}\ M.32.10^3 \cong 8{,}98\ \frac{mg\ O_2}{L}$$
$$\rightarrow Para\ altitude\ igual\ a\ 1.200\ m\ e\ temperatura\ igual\ a\ 18°C \quad (73)$$

Observação: A concentração de oxigênio dissolvido calculada, que é igual a 8,98 mg O_2/L, é a concentração de saturação da fase líquida em equilíbrio com a atmosfera para um valor de altitude igual a 1.200 m e temperatura de 18 ^{0}C.

A equação (14) pode ser reescrita de uma segunda forma. Originalmente, tem-se que:

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln(Q) \quad (74)$$

Mas sabe-se que a grandeza $\Delta G_{0,rq}$ (equação (16)) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_{0,rq} = -R.T.ln(K) \quad (75)$$

Substituindo a equação (75) na equação (74), tem-se que:

$$\Delta G_{rq} = -R.T.ln(K) + R.T.ln(Q) \quad (76)$$

$$\Delta G_{rq} = R.T.ln\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (77)$$

Então, como já dissemos anteriormente, temos que entender que a grandeza Q é variável no tempo. No início da reação, o valor de Q é baixo. Assim, caso a relação Q/K seja menor do que 1, obtém-se um valor de ΔG_{rq} negativo e a reação é espontânea da forma como proposta.

Por sua vez, caso a relação Q/K seja maior do que 1, o valor de ΔG_{rq} será positivo e a reação não deverá ser espontânea, e sim apresentar sentido inverso. Se porventura a relação Q/K for igual a 1, o valor de ΔG_{rq} será igual a zero – logo, a reação química estará em equilíbrio. Portanto, a evolução de Q com o tempo para uma determinada reação química pode ser visualizada como mostrado na Figura 8.

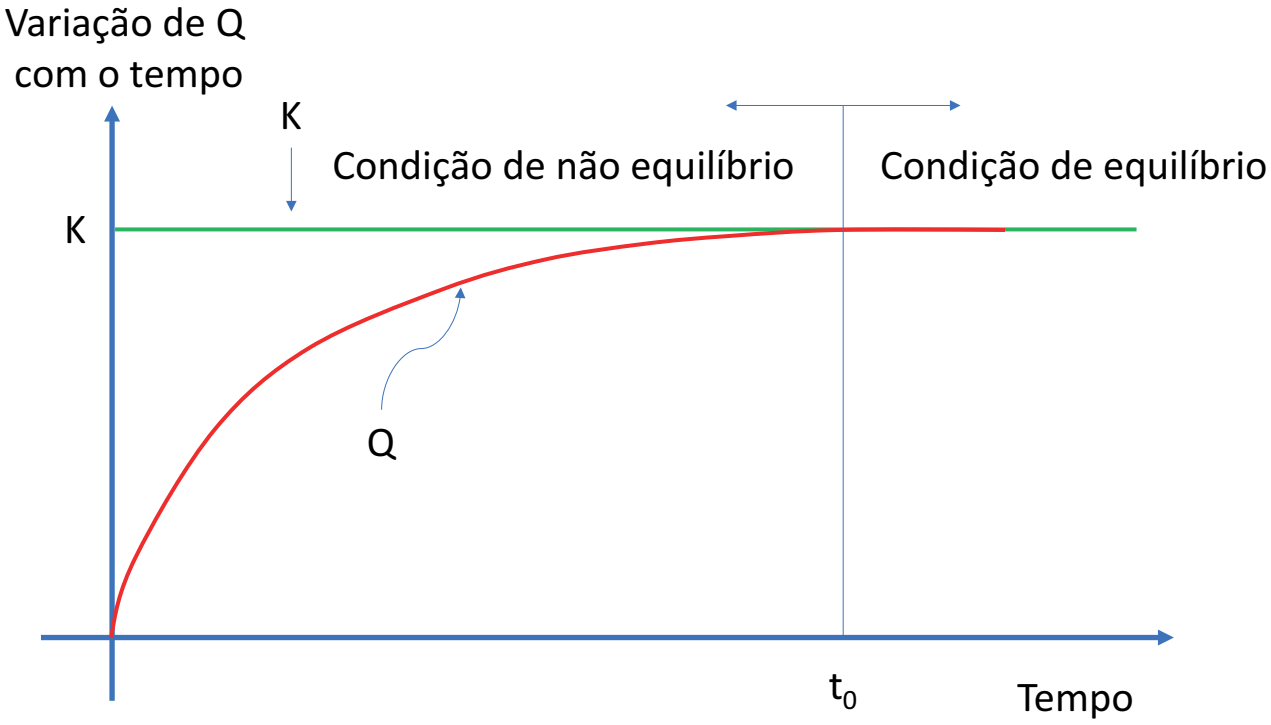


Figura 8 – Evolução da grandeza Q com o tempo em uma reação química espontânea.

No início da reação química, o valor de Q é igual a 0, uma vez que a concentração dos produtos é igual a zero. Com o decorrer da reação, a concentração dos produtos tende a aumentar e a concentração dos reagentes decresce com o tempo, o que faz com que o valor de Q sofra um aumento gradativo.

Esse aumento no valor de Q é observado para valores de tempo inferiores a t_0, o que caracteriza que a reação química ainda está se processando e, portanto, está em uma condição de não

equilíbrio. Para um tempo igual ou superior a t_0, não há mais alteração nas concentrações dos produtos e reagentes e, desta forma, a reação química está em equilíbrio. Para essa condição, o valor de Q é numericamente igual a K.

Quando analisamos qualquer uma das situações em que o valor de ΔG_{rq} é negativo, o que significa que a reação química ainda não atingiu o equilíbrio, muitas vezes nos perguntamos: bem, se a reação química não atingiu o equilíbrio, em quanto tempo será atingido o equilíbrio?

Muitas vezes, os estudantes menos avisados tendem a interpretar o valor do ΔG_{rq} como um indicativo da taxa da reação química. Por exemplo, uma determinada reação química A apresenta um valor de ΔG_{rq} igual a -250 kJ, enquanto outra reação B possui um valor de ΔG_{rq} igual a -5 kJ. Como a reação A possui um valor de ΔG_{rq} maior do que B, existe a tendência de se acreditar que o tempo requerido para se atingir o equilíbrio químico na reação A é maior do que B, o que é um grande engano.

É importante que fique bem claro que a magnitude do valor de ΔG_{rq} nada diz sobre a taxa ou velocidade com que a reação química se processa. Desta forma, o que importa é somente o sinal do ΔG_{rq}, que, se for negativo, indica a espontaneidade da reação química, se for positivo, indica sentido oposto da reação química, se for igual a zero, indica uma condição de equilíbrio.

Exemplo 2-6

Problema: Uma água bruta apresenta sazonalmente altas concentrações de Fe^{+2} e a equipe de engenharia da estação de tratamento de água sugeriu a instalação de um sistema de aeração afirmando que o oxigênio dissolvido na fase líquida já seria suficiente para oxidar o ferro na forma de Fe^{+2} para Fe^{+3}, conforme reação química abaixo:

$$4Fe^{+2} + O_{2(aq)} + 10H_2O \Leftrightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H^+$$

O químico responsável pela operação do processo de tratamento alegou que essa reação não seria viável e recomendou que a solução adotada fosse descartada. Nesse embate entre o químico e a equipe de engenharia, quem está com a razão? Admita que o pH da água bruta seja igual a 6,0 e a concentração de ferro na forma de Fe^{+2} seja igual a 1,0 mg Fe/L. A concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida é próxima da saturação é igual a 8,0 mg O_2/L e a temperatura da fase líquida corresponde a 25 ^{0}C.

Dados adicionais: Utilize os seguintes valores de energia livre de Gibbs padrão a 25 °C:
$O_{2(aq)}$ (ΔG_0=16,32 kJ/mol);
Fe^{+2} (ΔG_0=-78,87 kJ/mol);
$Fe(OH)_{3(s)}$ (ΔG_0=-699 kJ/mol);
H_2O (ΔG_0=-273,18 kJ/mol);
H^+ (ΔG_0=0 kJ/mol).

Solução

O problema pode ser solucionado efetuando-se o cálculo do valor da energia livre de Gibbs (ΔG_{rq}) da reação química proposta. Mais uma vez, podemos utilizar a equação (14).

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln(Q) \tag{78}$$

Vamos efetuar o cálculo da variação da energia livre de Gibbs padrão para a reação química em questão:

$$\Delta G_{0,rq} = 4.\Delta G_{0,Fe(OH)_{3(s)}} + 8.\Delta G_{0,H^+} - 4.\Delta G_{0,Fe^{+2}} - \Delta G_{0,O_2} - 10.\Delta G_{0,H_2O} \tag{79}$$

$$\Delta G_{0,rq} = 4.\left(-699\frac{kJ}{mol}\right) + 8.\left(0\ \frac{kJ}{mol}\right) - 4.\left(-78{,}87\frac{kJ}{mol}\right) - \left(16{,}32\frac{kJ}{mol}\right) - 10.\left(-273{,}18\frac{kJ}{mol}\right) \cong 234{,}96\ kJ \tag{80}$$

Agora, é necessário determinar o valor de Q. Para a reação química proposta, a grandeza Q pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q = \frac{[H^+]^8.\left[Fe(OH)_{3(s)}\right]^4}{[Fe^{+2}]^4.[O_2].[H_2O]^{10}} \tag{81}$$

Devemos sempre lembrar que a concentração molar da água e de qualquer fase sólida sempre é igual a 1. Portanto, a equação (81) pode ser simplificada, obtendo-se:

$$Q = \frac{[H^+]^8}{[Fe^{+2}]^4.[O_2]} \tag{82}$$

Como as concentrações de O_2 e Fe^{+2} na fase líquida foram fornecidas em mg O_2/L e mg Fe/L, temos que passá-las para concentração molar. Desta forma, tem-se que:

$$[O_2]_{aq} = \frac{C_{O_2,mg/L}}{mol\ O_2.10^3} = \frac{8{,}0\ \frac{mg\ O_2}{L}}{32.10^3} \cong 2{,}5.10^{-4}\ M \qquad (83)$$

$$[Fe^{+2}] = \frac{C_{Fe,mg/L}}{mol\ Fe.10^3} = \frac{1{,}0\ \frac{mg\ Fe}{L}}{56.10^3} \cong 1{,}786.10^{-5}\ M \qquad (84)$$

Desta forma, de posse de todos os valores calculados, podemos efetuar o cálculo do ΔG_{rq} da reação química.

$$\begin{aligned} \Delta G_{rq} &= \Delta G_{0,rq} + R.T.ln\left(\frac{[H^+]^8}{[Fe^{+2}]^4.[O_2]}\right) \\ &= +234{,}96\ kJ \\ &+ 8{,}314.10^{-3}\ \frac{kJ}{mol.K}.298{,}15\ K.ln\left(\frac{(10^{-6})^8}{(1{,}786.10^{-5})^4.(2{,}5.10^{-4})}\right) \\ &\cong +89{,}95\ kJ \end{aligned} \qquad (85)$$

Portanto, como o valor do ΔG_{rq} da reação química obtido foi positivo, a oxidação do ferro na forma de Fe^{+2} para $Fe(OH)_3$, de fato, não é termodinamicamente possível. Assim sendo, o químico está correto.

Realmente, a experiencia prática indica que a oxidação do ferro na forma de Fe^{+2} pelo oxigênio dissolvido não é uma técnica adequada para a sua remoção quando o pH da fase líquida situa-se próximo da neutralidade.

Por outro lado, uma pesquisa na literatura indica que a oxidação do ferro pelo oxigênio dissolvido é viável quando o pH da fase líquida é superior a 8,0. Veja que, se o pH da fase líquida for alterado para 8,0, o novo valor do ΔG_{rq} deverá ser igual a:

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln\left(\frac{[H^+]^8}{[Fe^{+2}]^4.[O_2]}\right)$$
$$= +234{,}96\ kJ$$
$$+ 8{,}314.10^{-3}\frac{kJ}{mol.K}.298{,}15\ K.ln\left(\frac{(10^{-8})^8}{(1{,}786.10^{-5})^4.(2{,}5.10^{-4})}\right) \quad (86)$$
$$\cong -1{,}37\ kJ$$

Logo, se o pH da fase líquida for elevado de 6,0 para 8,0, a reação química torna-se espontânea do ponto de vista termodinâmico. Assim sendo, a elevação do pH da água bruta pode tornar viável tanto o processo de oxidação do Fe^{+2} pelo oxigênio dissolvido como o aproveitamento da unidade de aeração.

Observação: Este exemplo de cálculo justifica muitos procedimentos que são adotados em estações de tratamento de água e explicados com base em experiencia prática – e que, na verdade, são passíveis de serem justificados com base teórica adequada.

Todos os exemplos que foram apresentados puderam responder apenas parte do problema, determinando se a reação é espontânea ou não e se a reação química está em equilíbrio.

No entanto, se a reação química não estiver em equilíbrio, quanto tempo levará para o equilíbrio ser atingido? Infelizmente, essa questão não pode ser respondida por meio de cálculos termodinâmicos envolvendo a determinação da energia livre de Gibbs, o que faz com que seja necessário buscarmos alternativas para a sua solução.

2.6 Cinética Química

2.6.1 Conceitos Gerais

Quando calculamos o valor da energia livre de Gibbs de uma determinada reação química, apenas conseguimos determinar o seu sentido, que pode ser dos reagentes para os produtos ou vice-versa. Porém, se a reação química não estiver em equilíbrio, quanto tempo levará para que ela se processe? Infelizmente, apenas por meio de ensaios experimentais podemos responder, não existindo nenhuma ferramenta puramente matemática que responda à questão.

Mas por que precisamos determinar em quanto tempo uma reação química ocorre? Na verdade, estamos interessados em conhecer as variações das concentrações dos reagentes e dos produtos em função do tempo, isto é, precisamos determinar as suas taxas de variação temporal. Portanto, a determinação das taxas de variação envolve o estabelecimento de uma equação matemática que possibilite efetuar o cálculo das concentrações ao longo do tempo.

Se porventura conhecemos a taxa de variação de qualquer constituinte em função do tempo, podemos efetuar cálculos que viabilizam o dimensionamento de unidades, assim como estudar a

sua variação em sistemas ambientais e proceder à verificação de processos de engenharia, além de muitas outras aplicações de enorme relevância.

No entanto, antes que possamos discutir como obter essas expressões matemáticas, é importante que façamos uma breve classificação das reações químicas.

Reações homogêneas e reações heterogêneas

Reações homogêneas são aquelas cujos reagentes e produtos encontram-se presentes em uma mesma fase; já nas reações heterogêneas eles estão presentes em mais de uma fase (LEVENSPIEL, 1999). Por exemplo, a oxidação do ferro na forma de Fe^{+2} pelo cloro livre em meio aquoso pressupõe que todos os reagentes estejam solúveis em fase líquida. Portanto, essa reação pode ser tratada como uma reação homogênea. A transferência de oxigênio da atmosfera para a fase líquida envolve duas fases, portanto, deve ser tratada como uma reação heterogênea.

Existem muitas situações em que determinados processos ocorrem em mais de uma fase, no entanto, é possível procedermos à sua simplificação. Por exemplo, a oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis em processos biológicos aeróbios de tratamento envolve a presença dos compostos orgânicos dissolvidos na fase líquida, a massa microbiológica responsável pela sua oxidação encontra-se como fase sólida e, além disso, há a necessidade de transferência do oxigênio na fase gasosa para a fase líquida. Ainda que esse sistema apresente elevada complexidade e seja notadamente um sistema heterogêneo, ele pode ser tratado como um sistema homogêneo em função das simplificações passíveis de se efetuarem em seu equacionamento.

Reações reversíveis e reações irreversíveis

Reações reversíveis são aquelas cujas concentrações dos reagentes e produtos tendem, em algum momento, a atingir uma condição de equilíbrio. Desta forma, haverá sempre produtos e reagentes coexistindo no sistema. Normalmente, indicam-se as reações reversíveis da seguinte forma:

$$a.A + b.B \Leftrightarrow c.C + d.D \tag{87}$$

A dupla seta que efetua a separação entre os reagentes e os produtos indica que, sob certas condições, os reagentes podem dar origem aos produtos e vice-versa. Conforme já vimos anteriormente, toda reação reversível é caracterizada por uma constante de equilíbrio.

$$K = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} \tag{88}$$

Por sua vez, as reações irreversíveis são aquelas nas quais observa-se a completa exaustão dos reagentes com o tempo, dando-se origem aos produtos. Quando uma reação química é admitida como irreversível, costuma-se indicar a separação dos reagentes e produtos com uma seta unidirecional.

$$a.A + b.B \longrightarrow c.C + d.D \tag{89}$$

É interessante notar que muitas reações reversíveis apresentam valores de constantes de equilíbrio muito elevados, o que faz com que, na condição de equilíbrio, as concentrações dos produtos sejam muito maiores do que as concentrações dos reagentes (vide equação (88)). Desta forma, a reação pode ser admitida como irreversível.

Reações elementares e reações não elementares

Vamos admitir que uma reação química possa ser escrita da seguinte forma:

$$A + B \longrightarrow C \tag{90}$$

Ao analisar essa notação, entendemos que uma molécula de A em contato com uma molécula de B dá origem diretamente a uma molécula de C (Figura 9).

$$aA + bB \Leftrightarrow cC$$

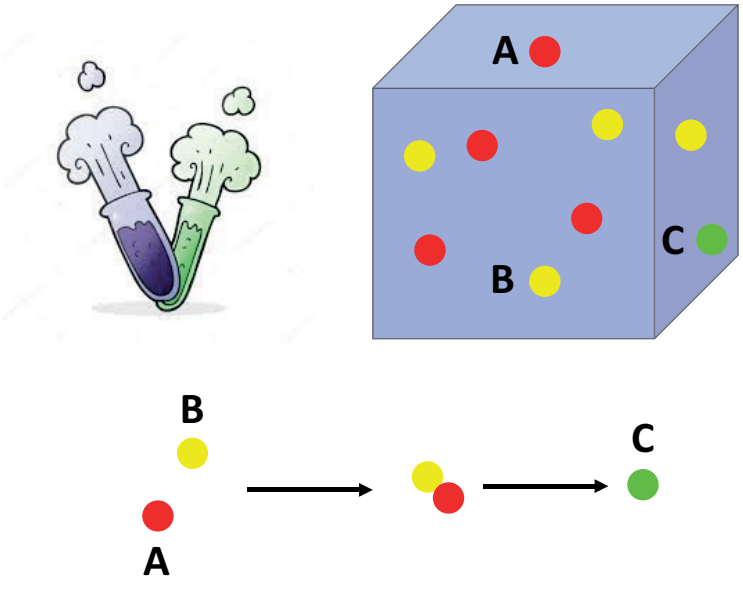


Figura 9 – Mecanismo de reações químicas elementares.

Deste modo, não há passos intermediários entre A, B e C, ou seja, A e B estão presentes na fase líquida e, como resultado do choque direto entre as moléculas de ambos os reagentes, haverá a formação de C. Reações em que os reagentes interagem diretamente para dar origem aos produtos, sem a ocorrência de passos intermediários, são chamadas de reações elementares.

Ocorre que a mesma reação (equação (90)) pode ser escrita de uma forma diferente:

$$A + B \longrightarrow C \tag{91}$$

$$AB^* \longrightarrow C \tag{92}$$

Agora, observe que a reação entre A e B dá origem a um composto intermediário AB* e este, por sua vez, se transforma em C. Se porventura combinarmos ambas as reações químicas apresentadas nas equações (91) e (92), veremos que temos exatamente a reação química indicada pela equação (90).

Portanto, reações químicas que envolvem múltiplos passos (ou etapas) são denominadas reações não elementares (Figura 10).

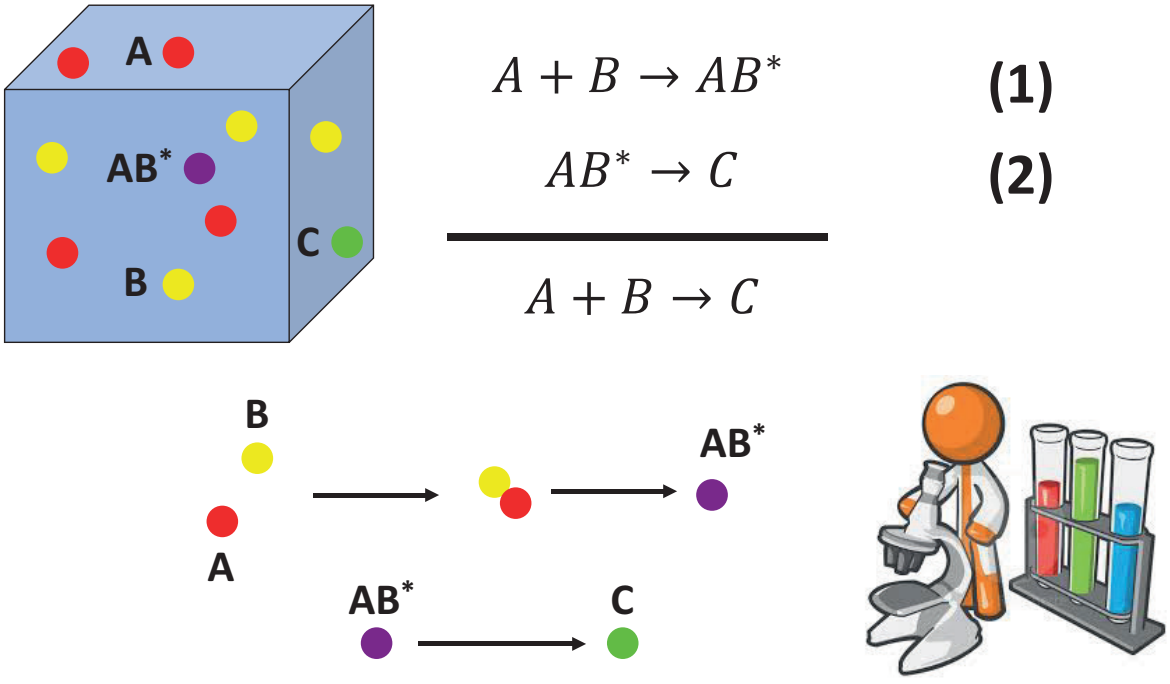


Figura 10 – Mecanismo de reações químicas não elementares.

Infelizmente, a maior parte das reações químicas é não elementar, e apenas alguns casos particulares podem ser considerados reações elementares. Existem campos específicos da química e da engenharia química que estudam os mecanismos de reações químicas, com a postulação dos diferentes passos e etapas que envolvem a formação de produtos a partir de um conjunto de reagentes

específicos. Para maiores informações ou estudos mais aprofundados, recomenda-se a leitura de bibliografias mais específicas (FOGLER, 1999; LEVENSPIEL, 1999).

Na engenharia ambiental, na maior parte das vezes, não estamos interessados em estudar, formular ou propor mecanismos de reações químicas, mas sim em obter expressões que nos permitam estudar as variações das concentrações dos reagentes e dos produtos em função do tempo.

Cinética de reações elementares

Caso uma reação química seja elementar, é necessário que ocorra um choque entre os reagentes, de forma que se possibilite a formação dos produtos. Vamos assumir que a seguinte reação química possa ser admitida como elementar:

$$a.A + b.B \longrightarrow c.C \tag{93}$$

Nosso objetivo é postularmos uma equação matemática que possibilite descrever a variação dos reagentes e dos produtos em função do tempo, e expressá-los na forma de taxa de variação é a melhor forma de fazer isso. Matematicamente, pode-se escrever:

$$\frac{Variação\ de\ A}{Variação\ do\ tempo} = \frac{\Delta A}{\Delta t} \Longrightarrow \frac{dA}{dt} = ? \tag{94}$$

$$\frac{Variação\ de\ B}{Variação\ do\ tempo} = \frac{\Delta B}{\Delta t} \Longrightarrow \frac{dB}{dt} = ? \tag{95}$$

$$\frac{Variação\ de\ C}{Variação\ do\ tempo} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \Longrightarrow \frac{dC}{dt} = ? \tag{96}$$

Como a reação química é elementar, o aparecimento do produto C depende do choque entre as moléculas de A e B, portanto, a sua taxa de formação deve ser proporcional à concentração dos reagentes A e B. Assim, tem-se que:

$$\frac{dC}{dt} \approx [A]^a.[B]^b \tag{97}$$

Para reações elementares, é possível mostrar que a taxa de variação dos produtos é proporcional à concentração molar dos reagentes, cada um elevado ao seu correspondente coeficiente estequiométrico.

Veja que a equação (97) propõe que a taxa de variação de C com o tempo seja proporcional à concentração molar de A e B, mas não igual. Para que seja igual, é necessário que a equação (97) seja complementada por uma constante k denominada constante da reação. Portanto, tem-se que:

$$\frac{dC}{dt} = k.[A]^a.[B]^b \quad (98)$$

k=constante da reação química

Entretanto, analisando a reação química proposta, podemos observar que, com base em sua estequiometria, a formação de um certo número de moles de C deverá acarretar uma redução do número de moles de A e B. Portanto, pode-se escrever que:

$$\frac{1}{a}.\frac{dA}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{dB}{dt} = -\frac{1}{c}.\frac{dC}{dt} \quad (99)$$

Desta forma, uma vez conhecida a taxa de variação de qualquer reagente ou produto, é possível determinar a dos demais compostos que fazem parte da reação química. Logo, tem-se que:

$$\frac{dC}{dt} = k.[A]^a.[B]^b \quad (100)$$

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{a}{c}.k.[A]^a.[B]^b \quad (101)$$

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{b}{c}.k.[A]^a.[B]^b \quad (102)$$

A relação matemática apresentada na equação (99) é válida tanto para reações químicas elementares como para reações não elementares. É importante observar que, como o constituinte C é um produto, a sua taxa de variação com o tempo tem que ser uma grandeza positiva, pois as suas concentrações tendem a aumentar com o tempo. Por sua vez, a taxa de variação dos reagentes A e B tem que ser negativa, uma vez que as suas concentrações decrescem com o tempo.

Como exemplo de reação química elementar muito importante na engenharia ambiental, podemos citar a do cloro com a amônia, que possibilita a formação da monocloramina, conforme reação abaixo:

$$NH_3 + HOCl \longrightarrow NH_2Cl + H_2O \quad (103)$$

Por ser uma reação química elementar – e com base em resultados experimentais –, a taxa de variação do cloro com o tempo pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d[HOCl]}{dt} = -k.[HOCl].[NH_3] \quad (104)$$

k=5,1.10^6 L/mol.s (válido para 25 °C).

A constante da reação química k apenas pode ser obtida com base em ensaios experimentais, e, para tanto, devem ser conduzidos ensaios específicos que tenham por finalidade sua obtenção. Discutiremos mais tarde que a constante da reação química (k) possui unidade, devendo sempre ser checada antes da realização de cálculos e da execução de balanços de massa.

Cinética de reações não elementares

Se porventura uma reação química for não elementar, não há como propor uma taxa de variação dos seus produtos e reagentes sem que sejam postulados os seus mecanismos de reação, devendo-se confirmá-los posteriormente por meio de ensaios experimentais específicos. Conforme já comentado anteriormente, a grande maioria das reações químicas mais relevantes na engenharia ambiental é não elementar, e a taxa de variação de seus produtos e reagentes pode assumir diferentes estruturas matemáticas. Por exemplo, a oxidação de Fe^{+2} pelo oxigênio (equação (105)) pode ser assumida como sendo igual a:

$$4Fe^{+2} + O_{2(g)} + 10H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H^+ \quad (105)$$

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = -k.\left[P_{p,O_2}\right].[OH^-]^2.[Fe^{+2}] \quad (106)$$

k=8,0.10^{13} $L^2M^{-2}atm^{-1}min^{-1}$ (válido para 20,5 °C).

Outro exemplo bastante interessante é a reação de autodecomposição do ozônio na fase aquosa.

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2 \tag{107}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k.[O_3]^2.[OH^-]^{0,55} \tag{108}$$

Observe que, para as reações químicas (105) e (107), a cinética proposta contém constituintes que não participam diretamente da reação e seus expoentes não estão associados a seus coeficientes estequiométricos. Por exemplo, na reação de oxidação do Fe^{+2} pelo oxigênio atmosférico, o pH é uma variável importante, e a sua taxa de variação com o tempo é uma função ao quadrado da concentração de íons OH^- na fase líquida. Desta forma, com o aumento do pH da fase líquida há um correspondente aumento na concentração de íons OH^-, e maior é a sua taxa de oxidação.

Na reação de autodecomposição do ozônio, observe que a taxa de variação com o tempo varia ao quadrado em relação à sua concentração e é proporcional à concentração de íons OH^- na fase líquida. Portanto, quanto maior for o pH, maior será a taxa de decomposição do ozônio em meio aquoso.

Ainda que as cinéticas de reações não elementares possam parecer matematicamente estranhas, é importante ressaltar que a sua formulação deve sempre estar apoiada em ensaios experimentais. Assim, a sua formulação matemática será tanto mais precisa quanto melhor ela explicitar as grandezas intervenientes na reação química.

É importante ressaltar que os expoentes dos constituintes envolvidos em uma determinada cinética química não precisam ser números inteiros necessariamente. Veja que, na cinética de autodecomposição do ozônio (equação (108)), a concentração de íons OH^- está elevada a 0,55.

Molecularidade e ordem de uma reação química

Para que as reações químicas possam ocorrer, é necessário (com algumas exceções) que haja um choque entre as moléculas dos reagentes, de modo a se viabilizar a formação dos produtos, que podem ser intermediários ou finais. Portanto, define-se como molecularidade de uma reação química o número de constituintes que devem necessariamente se chocar para tornar possível a ocorrência de uma determinada reação química. É importante frisar que o conceito de molecularidade somente se aplica para reações elementares (SNOEYINK; JENKINS, 1980).

Por exemplo, se porventura um composto A reage com B para formar um composto C, a molecularidade da reação é igual a 2. Caso a reação exija o choque entre três compostos, a sua molecularidade será igual a 3.

Por sua vez, o conceito de ordem de uma reação química está intimamente ligado à sua cinética. Por exemplo, vamos admitir que a seguinte reação química não elementar e sua respectiva cinética possam ser escritas de forma genérica:

$$a.A + b.B \longrightarrow c.C + d.D \tag{109}$$

$$\frac{dA}{dt} = -k.[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}.[R]^{\rho}.[S]^{\delta} \tag{110}$$

Observe que a cinética de decaimento do composto A foi escrita como sendo função da concentração dos reagentes A e B, e os expoentes α e β podem ser diferentes dos coeficientes estequiométricos a e b, uma vez que a reação química não é elementar. Da mesma forma, a sua cinética pode conter outros compostos R e S que não necessariamente tomam parte da equação geral.

Portanto, define-se como ordem global de uma reação química a somatória dos expoentes α, β, ρ e δ que compõem a sua cinética. Deste modo, analisando a cinética de oxidação do Fe^{+2} pelo oxigênio atmosférico (equação (106)), temos que a sua ordem global é igual a 4.

Podemos também explicitar a ordem da reação em relação a um constituinte qualquer. Por exemplo, a sua cinética é de primeira ordem em relação à pressão parcial do oxigênio, igualmente de primeira ordem em relação à concentração molar do Fe^{+2} e de segunda ordem em relação à concentração de íons OH^{-}.

Uma vez que saibamos a ordem de uma reação química, podemos manipulá-la matematicamente, sendo possível estimar a evolução da concentração de constituintes em função do tempo.

2.6.2 Reações de ordem zero

Vamos admitir uma reação química que tenha como reagente e produto os compostos A e B.

$$A \longrightarrow B \tag{111}$$

A cinética de decaimento do composto A com o tempo pode ser definida como de ordem 0. Nesse sentido, podemos escrevê-la da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = -k.[A]^{0} \Longrightarrow \frac{dA}{dt} = -k \tag{112}$$

Por ser de ordem 0 em relação a A, tem-se que A_0 é igual a 1. Desta forma, a equação (112) pode ser facilmente integrada, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\int_{A_0}^{A} dA = -\int_{0}^{t} k.dt \tag{113}$$

$$A(t) = A_0 - k.t$$

Analisando a equação (113), observamos que o constituinte A apresenta uma variação linear com tempo, sendo ela uma função da constante da reação k. Veja que, se a reação for de ordem zero, a constante da reação apresenta unidade igual à concentração por tempo. Podemos calcular o valor de A/A_0 em função do tempo para diferentes valores de k. Os resultados são apresentados na Figura 11.

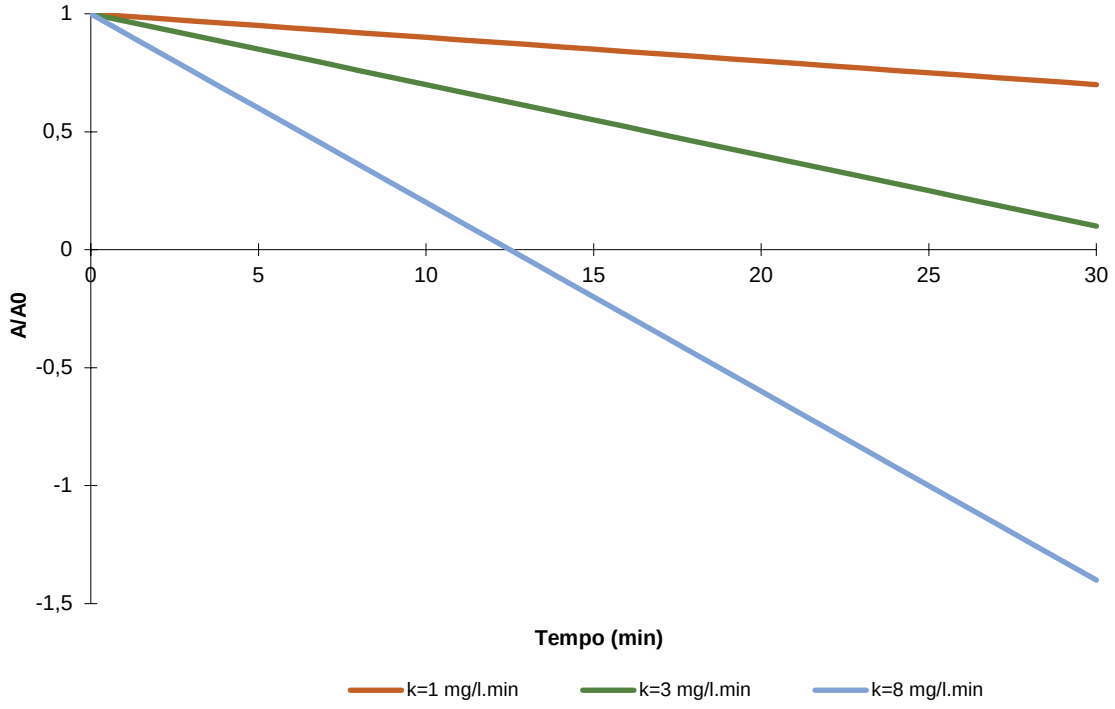


Figura 11 – Relação A/A_0 em função do tempo para diferentes valores de constantes de reação para reações de ordem zero.

Os valores de A/A_0 foram calculados para diferentes valores de k e, conforme se pode observar nos resultados apresentados na Figura 11, quanto maior o valor de k para um mesmo tempo, menor é o seu valor.

Um dos inconvenientes de reações de ordem zero é que, para tempos muito longos, o valor de A/A_0 pode atingir valores negativos, o que não é possível.

Embora não seja muito comum, existem reações químicas que são convenientemente modeladas como sendo de ordem zero, podendo-se citar algumas que envolvem a remoção de certas classes de compostos orgânicos e de amônia em biofilmes estruturados.

2.6.3 Reações de primeira ordem

A cinética de decaimento de um composto A com o tempo pode ser considerada de primeira ordem e expressa da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = -k.[A]^1 \Longrightarrow \frac{dA}{dt} = -k.A \tag{114}$$

A equação (114) pode ser também facilmente integrada, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\int_{A_0}^{A} \frac{dA}{A} = -\int_{0}^{t} k.dt \tag{115}$$

$$A(t) = A_0.e^{-k.t}$$

Diferentemente das reações de ordem zero, veja que a variação do constituinte A com o tempo apresenta um decaimento exponencial, e a sua variação também é função da constante da reação.

Para reações de primeira ordem, veja que a unidade de k é diferente da que encontramos em reações de ordem zero. Se, para reações de ordem zero, a unidade de k é igual à concentração por tempo, para reações de primeira ordem equivale ao inverso do tempo. Vamos calcular o valor de A/A_0 em função do tempo para diferentes valores de k. Os resultados são apresentados na Figura 12.

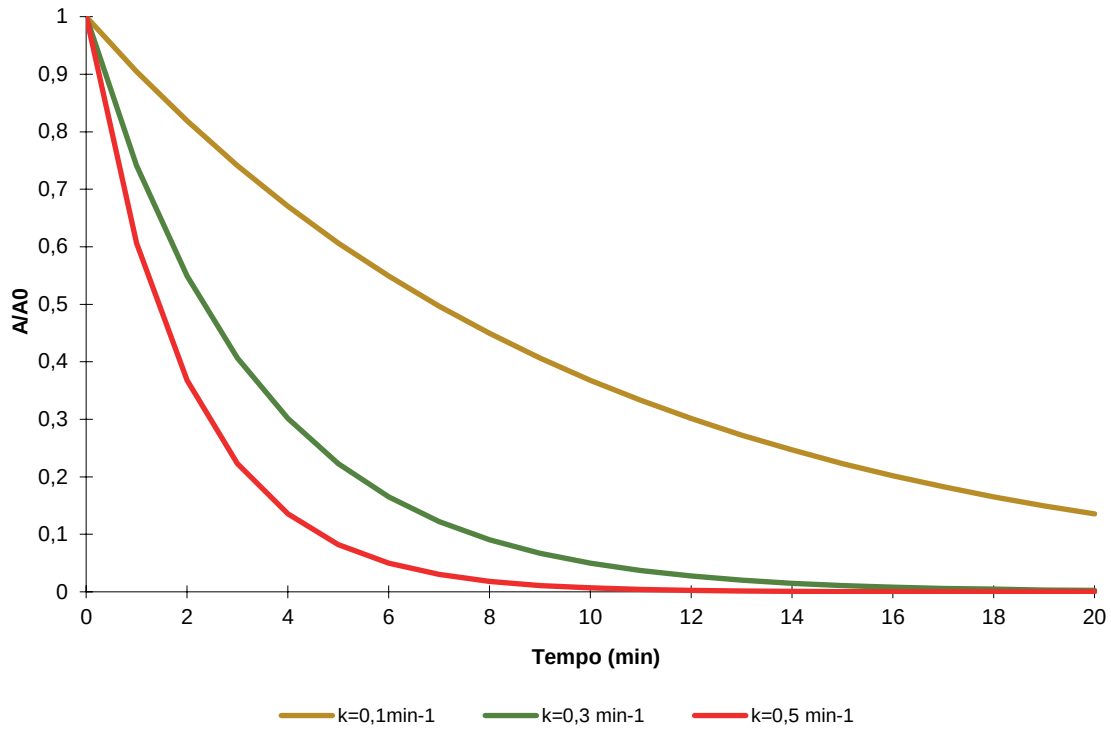


Figura 12 – Relação A/A_0 em função do tempo para diferentes valores de constantes de reação para reações de primeira ordem.

Da mesma forma que para reações de ordem zero, também se pode observar que, quanto maior o valor de k para um mesmo tempo, menor são os valores de A/A_0. Como a concentração do composto A varia exponencialmente com o tempo, quando este tende a infinito o seu valor tende a zero, o que fisicamente é mais realista quando se compara com reações de ordem zero, especialmente para elevados valores de tempo.

As reações de primeira ordem são, sem sombra de dúvidas, as de ocorrência mais comum na engenharia ambiental, o que se justifica pela sua simplicidade matemática e boa aderência a uma grande variedade de processos físico-químicos.

2.6.4 Reações de segunda ordem

Caso a cinética de decaimento de um composto A com o tempo seja considerada de segunda ordem, podemos expressá-la da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = -k.[A]^2 \Longrightarrow \frac{dA}{dt} = -k.A^2 \qquad (116)$$

A equação (116) pode ser integrada, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\int_{A_0}^{A} \frac{dA}{A^2} = -\int_{0}^{t} k.dt$$

(117)

$$\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} + k.t$$

É interessante efetuarmos uma análise do comportamento das reações de segunda ordem e compará-lo com o de reações de primeira ordem. Veja que, para reações de primeira ordem, a taxa de variação de A com o tempo altera-se linearmente de acordo com a sua concentração, ao passo que, para reações de segunda ordem, a taxa de variação equivale ao quadrado da sua concentração.

Portanto, como as concentrações de A são mais elevadas para valores de tempo próximos de zero, observa-se uma maior taxa de variação de A para reações de segunda ordem em relação às reações de primeira ordem.

Mais uma vez, é importante reforçar que a unidade da constante de reação é função da ordem da reação e que, para reações de segunda ordem, a unidade de k é igual ao inverso da concentração vezes o tempo. Podemos calcular o valor de A/A_0 em função do tempo para diferentes valores de k. Os resultados são apresentados na Figura 13.

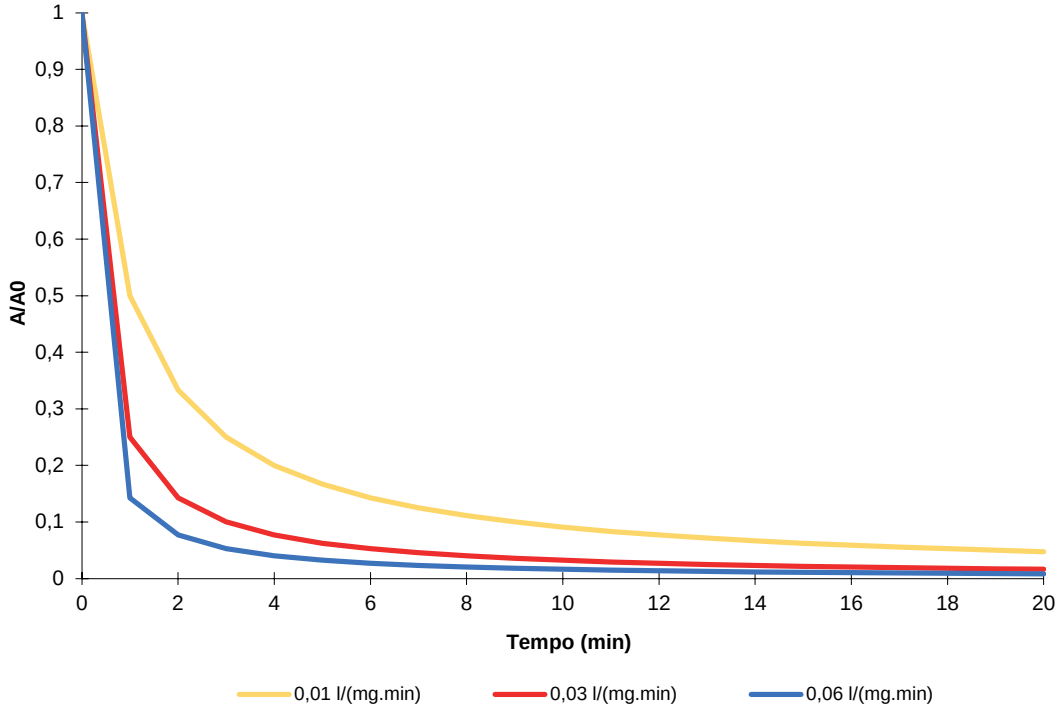


Figura 13 – Relação A/A_0 em função do tempo para diferentes valores de constantes de reação para reações de segunda ordem.

Os resultados apresentados na Figura 13 indicam de modo bastante claro que há maiores taxas de variação de A para baixos valores de tempo. Na verdade, quanto mais elevada a ordem da reação, tanto maiores serão as taxas de variação do composto com o tempo, especialmente durante o início da reação química, quando se observam maiores concentrações de A.

Também é possível observar que, para tempo tendendo a infinito, o valor de A tende a zero, não havendo ocorrência de valores negativos, o que torna atrativa a sua aplicação na modelação de determinados processos físico-químicos.

É importante considerarmos que não é possível efetuarmos comparações diretas entre os valores das constantes de reação para reações químicas de diferentes ordens. Para melhor elucidarmos a questão, a Figura 14 apresenta alguns resultados calculados de variações de um composto A para diferentes ordens de reação em função do tempo.

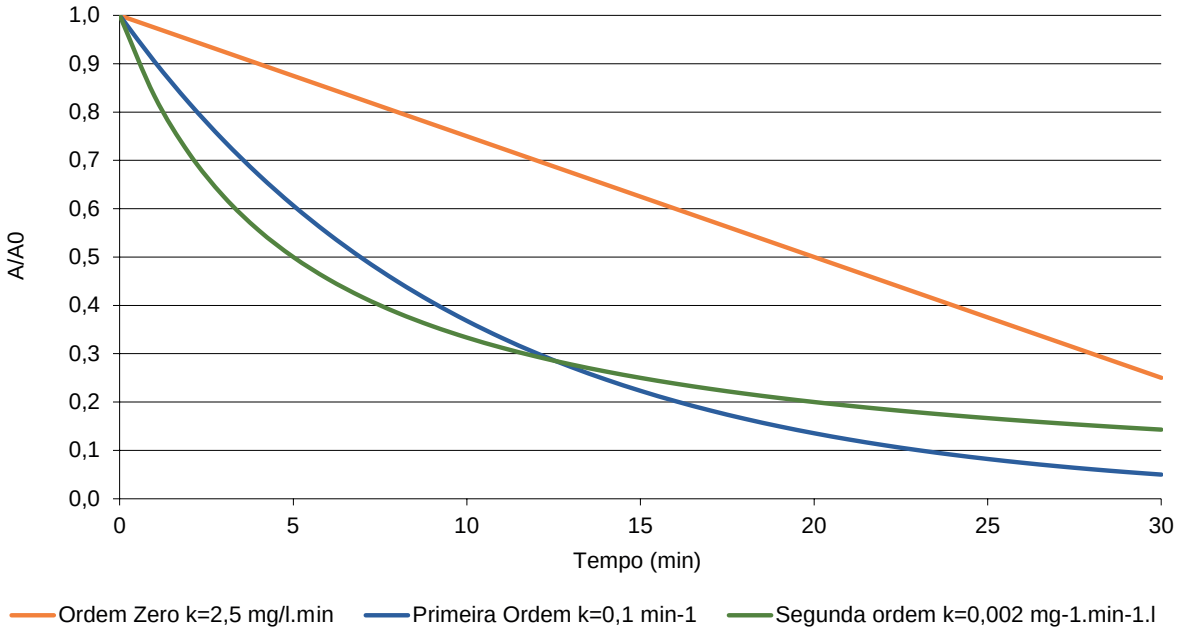


Figura 14 – Relação A/A_0 em função do tempo para reações de ordem zero e de primeira e segunda ordem.

Os resultados apresentados na Figura 14 devem ser vistos com bastante cuidado. Conforme já frisamos anteriormente, não é possível efetuarmos uma comparação direta entre os valores de k para reações químicas com diferentes ordens de reação. Observe que os valores de k utilizados nos cálculos apresentados na Figura 14 são bastante distintos uns dos outros, não possibilitando uma comparação direta entre si.

Talvez o aspecto mais importante a ser observado nos resultados apresentados na Figura 14 é a forma das curvas: as reações de ordem zero produzem uma variação linear da concentração do composto A com o tempo, as reações de primeira ordem produzem uma variação exponencial em função do tempo e assim por diante.

É importante termos em mente que, para a grande maioria das aplicações e problemas na engenharia ambiental, não estamos interessados em propor mecanismos de reação e sua respectiva cinética química. Na verdade, o nosso maior interesse é obter uma expressão matemática relativamente simples que descreva o mais fielmente possível o comportamento da variação dos constituintes com o tempo. Isso ficará mais claro no Capítulo 3.

2.7 Determinação da Ordem de Reações Químicas

Conforme já vimos anteriormente, as reações químicas podem ser classificadas em elementares e não elementares. Para reações elementares, é mais simples determinarmos a ordem da reação química, uma vez que ela é função da sua molecularidade e dos seus coeficientes estequiométricos.

Para reações não elementares, essa tarefa já é bem mais difícil, pois envolve a necessidade de formularmos mecanismos de reação e realizarmos ensaios experimentais que possibilitem a sua comprovação. Além disso, seja para reações elementares ou para não elementares, é necessário que determinemos as constantes de reação. Sendo assim, sempre há a necessidade de condução de ensaios experimentais específicos.

Podemos empregar diversos métodos para a determinação da ordem de reações químicas e suas respectivas constantes de reação, no entanto, dois deles são os mais comuns: o método diferencial e o método integral (BENEFIELD; JUDKINS; WEAND, 1982; LEVENSPIEL, 1999).

O método diferencial postula que a cinética seja apresentada da forma mais genérica possível, isto é, apresentando-se ordem n. Assim sendo, tem-se que:

$$\frac{dA}{dt} = -k.[A]^n \Longrightarrow \frac{dA}{dt} = -k.A^n \tag{118}$$

Desta forma, podem-se obter os valores de n e k linearizando-se a equação (118), conforme segue:

$$log\left(-\frac{dA}{dt}\right) = log(k.A^n) \Longrightarrow log\left(-\frac{\Delta A}{dt}\right) = log(k) + n.log(A) \tag{119}$$

Esse método é chamado de diferencial porque a linearização da equação (118) envolve trabalhar com valores de $\Delta A/\Delta t$. Logo, uma vez obtido um conjunto de valores de A em função do tempo, pode-se proceder ao cálculo de $\Delta A/\Delta t$ e, plotando-se em função de A, é possível calcular os valores de k e n. A eficácia desse método depende do número de dados experimentais obtidos e do intervalo de tempo entre valores consecutivos. Caso o valor de Δt seja muito elevado, o método diferencial pode resultar em erros indesejáveis.

Uma vez que, atualmente, os recursos computacionais estão cada vez mais disponíveis, o método integral é o de mais fácil utilização, além de particularmente mais simples. No método integral, em vez de trabalharmos com a linearização da equação diferencial, trabalhamos com as equações já integradas. Portanto, para reações de ordem zero e primeira e segunda ordem, temos que:

$$A(t) = A_0 - k.t \tag{120}$$

$$A(t) = A_0.e^{-k.t} \tag{121}$$

$$\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} + k.t \tag{122}$$

Desta forma, o método integral envolve a verificação da aderência dos resultados experimentais a alguma cinética proposta. O método cujos resultados calculados mais se aproximem dos resultados observados passa a ser adotado, por descrever com maior exatidão a taxa de variação do composto em função do tempo.

Exemplo 2-7

Problema: Uma indústria efetuou um estudo da decomposição de um composto A em função do tempo, obtendo os seguintes valores experimentais:

Tempo (minutos)	A (mol/L)
0	100,0
1	50,0
2	37,0
3	28,6
4	23,3
5	19,6
6	16,9
7	15,2
8	13,3
9	12,2
10	11,1

Com base nos resultados experimentais, determine a ordem e a constante da reação utilizando os métodos diferencial e integral.

Solução

Vamos inicialmente empregar o método diferencial. Conforme já vimos anteriormente, a determinação da ordem da reação e da sua respectiva constante pode ser obtida mediante a linearização da equação (122). Portanto, tem-se que:

$$log\left(-\frac{\Delta A}{dt}\right) = log(k) + n.log(A) \tag{123}$$

Os valores de ΔA/Δt e A podem ser calculados da seguinte forma:

$$\frac{\Delta A}{dt} \cong \frac{(A_{i+1} - A_i)}{(t_{i+1} - t_i)} \tag{124}$$

$$A = \frac{(A_{i+1} + A_i)}{2} \tag{125}$$

Os valores calculados encontram-se apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores calculados de ΔA/Δt, A e demais grandezas requeridas para a determinação da ordem e da constante de reação pelo método diferencial

Tempo (minutos)	A (mol/L)	$A_{médio}$ (mol/L)	$Log(A_{médio})$ (mol/L)	-(ΔA/Δt) (mol/(L.min)	Log(-ΔA/Δt) (mol/(L.min)
0	100,0	-----	-----	-----	-----
1	50,0	75,00	1,875	50,0	1,699
2	37,0	43,50	1,638	13,0	1,114
3	28,6	32,80	1,516	8,4	0,924
4	23,3	25,95	1,414	5,3	0,724
5	19,6	21,45	1,331	3,7	0,568
6	16,9	18,25	1,261	2,7	0,431
7	15,2	16,05	1,205	1,7	0,230
8	13,3	14,25	1,154	1,9	0,279
9	12,2	12,75	1,106	1,1	0,041
10	11,1	11,65	1,066	1,1	0,041

Plotando-se os valores de log(-ΔA/Δt) em função de log(A), obtém-se a equação linearizada apresentada na Figura 15.

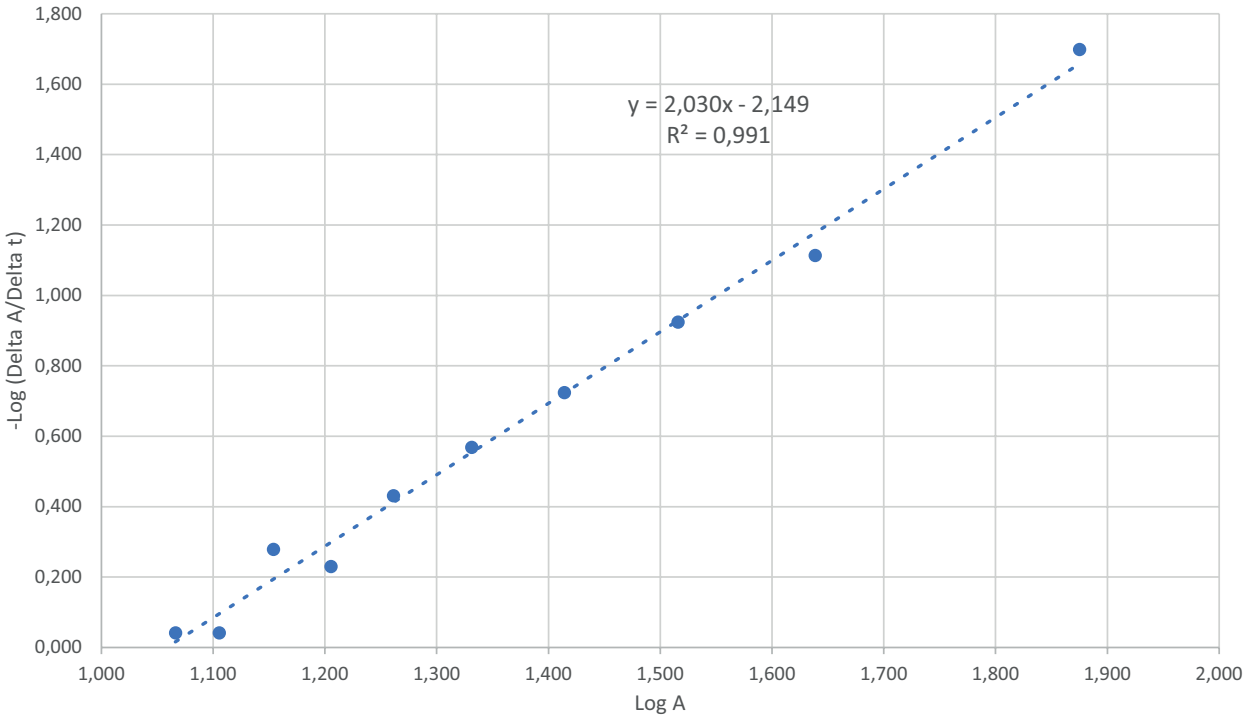


Figura 15 – Valores de log(-ΔA/Δt) em função de log(A) e respectiva equação da reta.

Com base na equação da reta apresentada na Figura 15, tem-se que os valores de intersecção com o eixo das abcissas e a inclinação da reta são iguais a:

$$Log(k) = -2{,}149 \Rightarrow k = 7{,}101.10^{-3}\ \frac{L}{min.mol} \tag{126}$$

$$n = 2{,}03 \tag{127}$$

Portanto, como o valor de n é próximo de 2, vamos assumir que a reação química possa ser de segunda ordem. Veja que, por tratar-se de uma cinética de segunda ordem, a constante da reação deve ter unidade compatível. Logo, tem-se que:

$$\frac{dA}{dt} = -7{,}101.10^{-3}.A^2 \tag{128}$$

A=concentração de A em mol/min
t=tempo em minutos

A Figura 16 apresenta os valores calculados pela equação (128) e os valores observados. Observa-se que a aderência dos resultados calculados em relação aos observados é bem razoável, justificando-se a adoção de uma cinética de segunda ordem.

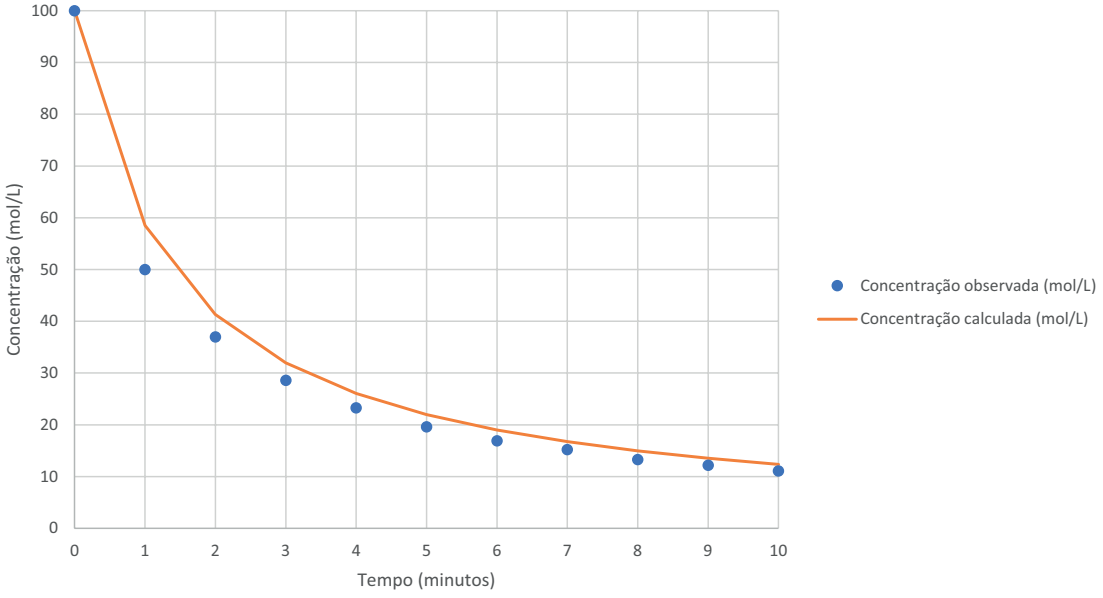


Figura 16 – Valores calculados e observados para cinética de segunda ordem determinada pelo método diferencial.

A solução do problema pelo método integral requer que assumamos uma ordem para a reação química e avaliemos o quanto os resultados calculados se aproximam dos valores observados. Vamos avaliar a aderência dos resultados experimentais aos modelos cinéticos de ordem zero e de primeira e segunda ordem. Portanto, os cálculos deverão ser efetuados com base nas equações (120), (121) e (122).

$$A(t) = A_0 - k.t \tag{129}$$

$$A(t) = A_0.e^{-k.t} \tag{130}$$

$$\frac{1}{A(t)} = \frac{1}{A_0} + k.t \tag{131}$$

Os valores de k podem ser calculados para cada um dos modelos cinéticos mediante técnicas de otimização (Solver®) disponíveis em planilhas eletrônicas. Com isso, buscamos minimizar a diferença dos valores calculados em relação aos valores observados. Os resultados calculados e os respectivos valores de k estão apresentados na Figura 17.

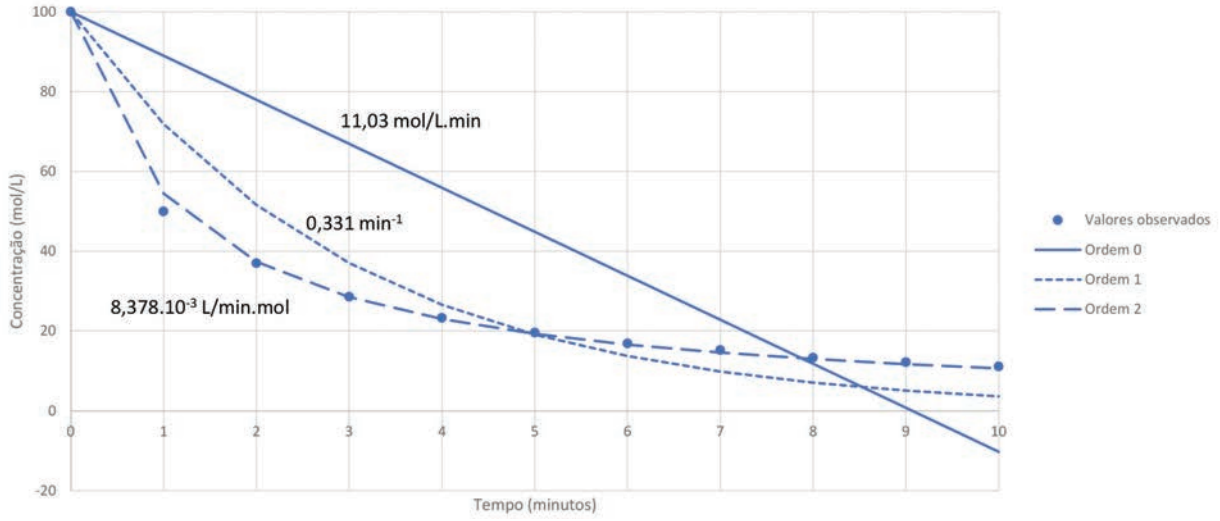


Figura 17 – Valores calculados e observados para diferentes ordens da reação pelo método integral.

Com base nos resultados calculados e apresentados na Figura 17, nota-se que a cinética de segunda ordem é a que fornece maior aderência aos resultados observados. O valor de k estimado pelo método integral resultou ligeiramente superior se comparado ao método diferencial e a aderência aos resultados calculados foi visualmente melhor. Desta forma, a cinética da reação química estimada pelo método integral pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = -8{,}378.10^{-3}.A^2 \qquad (132)$$

A=concentração de A em mol/min
t=tempo em minutos

Observação: Os métodos diferencial e integral forneceram resultados muito próximos, no entanto, observa-se que o método integral possibilitou uma melhor aderência dos resultados calculados aos valores observados.

Exemplo 2-8

Problema: Um estudante de pós-graduação deseja obter a constante da reação referente à decomposição de um composto A em meio aquoso, podendo a sua cinética ser descrita como uma reação de primeira ordem. Ocorre que, devido a questões analíticas, é mais fácil quantificar o produto B do que o reagente A, podendo a reação química ser escrita da seguinte forma:

$$A \longrightarrow 2B \qquad (133)$$

Desta forma, foi conduzido um ensaio experimental específico, obtendo-se os seguintes valores de concentração de B em função do tempo:

Tempo (minutos)	B (mol/L)
0	0
5	0,051
10	0,093
15	0,152
20	0,176
30	0,232
45	0,388
60	0,425
90	0,602
120	0,701
150	0,766
180	0,811

Solução

Já sabemos que a cinética de decomposição do composto A é de primeira ordem. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{dA}{dt} = -k.A \tag{134}$$

O ensaio experimental não permitiu que se obtivessem as concentrações de A com o tempo, somente as concentrações de B. No entanto, podemos calcular indiretamente as concentrações de A com base nas concentrações de B empregando a seguinte relação:

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{1}{2}.\frac{dB}{dt} \Longrightarrow \frac{\Delta A}{\Delta t} = -\frac{1}{2}.\frac{\Delta B}{\Delta t} \tag{135}$$

Assumindo um valor de Δt fixo, temos que:

$$\Delta A = -\frac{1}{2}.\Delta \mathrm{B} \Longrightarrow (A - A_0) = -\frac{1}{2}.(B - B_0) \tag{136}$$

Admitindo que a concentração de B no tempo igual a zero é nula, podemos calcular a concentração de A em qualquer tempo como função somente de B.

$$A(t) = A_0 - \frac{1}{2}.B(t) \tag{137}$$

Desta forma, podemos proceder ao cálculo das concentrações de A em função do tempo. Os valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de concentração dos compostos A e B em função do tempo

Tempo (minutos)	B (mol/L)	A (mol/L)
0	0	0,500
5	0,051	0,475
10	0,093	0,454
15	0,152	0,424
20	0,176	0,412
30	0,232	0,384
45	0,388	0,306
60	0,425	0,288
90	0,602	0,199
120	0,701	0,150
150	0,766	0,117
180	0,811	0,095

Agora, de posse das concentrações de A em função do tempo, podemos efetuar a determinação da sua constante de reação usando métodos de otimização (conforme já visto no Exemplo 2-7) ou mediante a linearização da equação (130).

$$A(t) = A_0 . e^{-k.t} \Longrightarrow ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k.t \qquad (138)$$

Portanto, plotando-se os valores de $\ln(A/A_0)$ em função do tempo, tem-se que a inclinação da reta deverá ser igual ao valor de k. A Figura 18 apresenta os valores calculados e a respectiva equação da reta obtida.

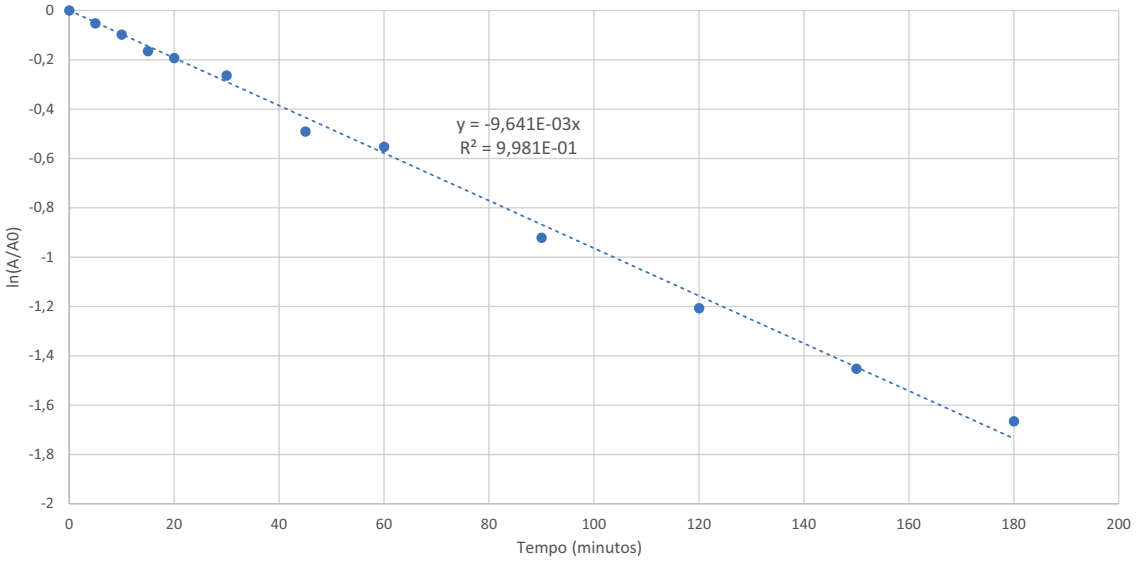


Figura 18 – Valores de $\ln(A/A_0)$ em função de tempo e respectiva equação da reta.

Sendo assim, obtivemos um valor de k igual a $9{,}641.10^{-3}$ min^{-1}, podendo a cinética de decomposição de A ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = -9{,}641.10^{-3}.A \qquad (139)$$

A=concentração de A em mol/min
t=tempo em minutos

O coeficiente de determinação da equação da reta apresentada na Figura 18 foi bastante elevado (igual a 0,99), e, de fato, os resultados experimentais indicam que a cinética de decomposição do composto A pode ser descrita adequadamente como uma cinética de primeira ordem.

Integrando-se a equação (139) é possível obter uma expressão que permita calcular as concentrações de A em função do tempo.

$$A(t) = A_0.e^{-9{,}641.10^{-3}.t} \qquad (140)$$

Também podemos calcular a cinética de produção de B com o tempo e, para tanto, basta combinarmos as equações (137) e (140). Assim sendo, tem-se que:

$$B(t) = 2.\left(A_0 - A(t)\right) \Longrightarrow B(t) = 2.A_0.\left(1 - e^{-9{,}641.10^{-3}.t}\right) \quad (141)$$

Observação: Este exemplo indica a importância de sabermos relacionar a cinética dos diferentes compostos que participam de uma reação química.

2.8 Influência da Temperatura nas Constantes de Reação

Assim como as constantes de equilíbrio são dependentes da temperatura, as constantes de reação sofrem variações com a temperatura. É intuitivo imaginarmos que, com o aumento da temperatura, se eleva também a taxa de colisão entre os reagentes – e, por extensão, a probabilidade de ocorrer a sua transformação em produtos. Portanto, quanto maior a temperatura, maiores deverão ser as constantes de reação; da mesma forma, quanto menor a temperatura, menores os valores de constantes de reação.

Em locais onde predomina o clima tropical, as variações de temperatura da fase aquosa são, em geral, muito reduzidas, portanto, as variações nas constantes de reação tendem a não ser muito significativas. Por outro lado, em locais de clima temperado, as variações de temperatura podem chegar a 40 °C, o que necessariamente requer que as constantes de reação sejam corrigidas.

A estrutura da equação que possibilita a correção das constantes de reação em função da temperatura apresenta muita semelhança com a equação que relaciona as constantes de equilíbrio com a temperatura, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{\Delta E_{rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad (142)$$

T_1 e T_2= temperatura em Kelvin
k_1= constante de reação associado a temperatura T_1
k_2= constante de reação associado a temperatura T_2
ΔE_{rq}= energia de ativação da reação química em kJ

Da mesma forma que para a equação (39), uma vez conhecida a constante de reação k_1 associada a uma temperatura T_1 pode-se efetuar o cálculo do valor da nova constante de equilíbrio k_2 associado a um valor de temperatura T_2. Lembrando sempre que os valores de temperatura T_1 e T_2 na equação (142) devem ser expressos em Kelvin.

A principal diferença entre as equações (39) e (142) é que, para usar a equação (39), é necessário termos o valor da entalpia padrão da reação química, ao passo que, para a equação (142), devemos conhecer a sua energia de ativação. A determinação do valor da energia de ativação de uma reação química deve ser efetuada experimentalmente com base nos valores de constantes de reação obtidos para diferentes valores de temperatura. A equação (142) pode ser manipulada, sendo possível escrevê-la da seguinte forma:

$$ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{\Delta E_{rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \Longrightarrow ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{\Delta E_{rq}}{R}.\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2.T_1}\right) \quad (143)$$

$$k_2 = k_1.e^{\frac{\Delta E_{rq}}{R}.\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2.T_1}\right)} \quad (144)$$

Podemos agrupar a energia de ativação, a constante universal dos gases e o produto $T_2.T_1$ em um único parâmetro β. Desta forma, temos que:

$$\beta = \frac{\Delta E_{rq}}{R.T_2.T_1} \quad (145)$$

$$k_2 = k_1.e^{\beta.(T_2 - T_1)} \Longrightarrow k_2 = k_1.\theta^{(T_2 - T_1)} \quad (146)$$

Os valores de energia de ativação para as reações tipicamente encontradas na engenharia ambiental variam de 30 kJ/mol a 70 kJ/mol, com a faixa de temperatura tendendo a variar de 0 °C a 30 °C. Substituindo essa faixa de valores na equação (145), tem-se que o valor de θ poderá variar de 1,02 a 1,15 (MIHELCIC; ZIMMERMAN, 2010).

Normalmente, a literatura reporta os valores de constantes de reação para diferentes processos físico-químicos e biológicos para temperatura igual a 20 °C. Caso seja necessário corrigir esses valores, podem ser empregadas as equações (142) ou (146).

A equação (146) é de utilização muito mais fácil do que a equação (142), razão pela qual o seu emprego é mais generalizado quando se deseja efetuar correções nas constantes de reação em função da temperatura.

Os valores de θ são normalmente conhecidos, recomendando-se valores iguais a 1,047 para sistemas biológicos e 1,024 para sistemas que envolvam transferência de massa em sistemas gás-líquido (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

Exemplo 2-9

Problema: Um engenheiro foi chamado para avaliar um processo de tratamento biológico no município de Guarapuava (Paraná). Para sua surpresa, foi avisado de que, em algumas épocas do ano, a temperatura da fase líquida pode chegar a 10 °C. Para que pudesse avaliar as condições de operação do sistema de tratamento para as condições de campo, o engenheiro teria de calcular a taxa máxima de crescimento de microrganismos nitrificantes. Uma pesquisa na literatura permitiu que ele adotasse um valor de μ_{max} igual a 0,7 dia^{-1} (válido para 20 °C). Efetue a correção para temperatura igual a 10 °C.

Dados adicionais: Utilize um valor de θ igual a 1,07.

Solução

O valor da taxa máxima de crescimento de microrganismos nitrificantes para a nova temperatura de 10 °C pode ser facilmente calculado mediante o emprego da equação (146). Desta forma, tem-se que:

$$k_2 = k_1.\theta^{(T_2-T_1)} \Longrightarrow k_2 = 0{,}7\ d^{-1}.1{,}07^{(10-20)}$$
$$k_2 \cong 0{,}36\ d^{-1} \quad (147)$$

Observação 1: Note que uma redução de 10 ^{0}C na temperatura ocasionou uma redução de quase 50% no valor de μ_{max}, o que ressalta a relevância da temperatura na correção das constantes de reação.

Observação 2: O cálculo da correção de constantes de reação pela temperatura mediante a utilização da equação (147) pode ser efetuado utilizando-se valores em Celsius por se tratar de uma diferença de temperatura. Assim, não é necessário que os valores sejam expressos em Kelvin.

2.9 Reações em Paralelo e em Série

Existem inúmeras situações nas quais uma determinada reação química pode ocorrer em diferentes etapas, como, por exemplo, em série ou em paralelo. Uma reação bastante interessante e de grande relevância na engenharia ambiental é a oxidação da amônia a nitrato (nitrificação), que ocorre em duas etapas mediadas por diferentes grupos de microrganismos. Na primeira (reação 1), a amônia é oxidada a nitrito e, na segunda (reação 2), o nitrito é oxidado a nitrato (Figura 19).

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+ \quad (1)$$

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_3^- \quad (2)$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \quad (3)$$

Figura 19 – Reações de nitrificação: oxidação de íons amônia a nitrito e nitrito a nitrato.

Esse é um exemplo de uma reação em série em que o primeiro reagente (amônia) dá origem a um primeiro produto (nitrito) e este, posteriormente, possibilita o aparecimento dos íons nitrato. A ocorrência de reações em série pode ser indicada como mostrado na Figura 20.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Figura 20 – Ocorrência de reações em série.

Veja que cada reação pode ter valores distintos de constantes de reação e a magnitude relativa de seus valores possibilita que ocorram diferentes padrões de concentração dos compostos A, B e C em função do tempo.

Muitas reações de interesse na engenharia ambiental podem ser descritas como reações em paralelo, nas quais um determinado reagente pode dar origem a diferentes produtos (Figura 21).

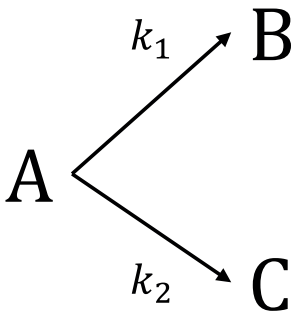


Figura 21 – Ocorrência de reações em paralelo.

A decomposição do reagente A nos produtos B e C também pode ocorrer com diferentes valores de constantes de reação. Intuitivamente, é fácil perceber que, se k_1 for maior do que k_2, haverá uma maior produção de B em relação a C e vice-versa. Um exemplo bastante interessante é a reação do cloro com certas classes de compostos orgânicos que forma diferentes subprodutos da desinfecção. Sob certas condições específicas, pode haver maior formação de trihalometanos do que de ácidos haloacéticos, mas, alterando-se essas condições, o efeito pode se inverter, isto é, pode-se observar uma maior formação de ácidos haloacéticos do que de trihalometanos.

O comportamento de reações em série e em paralelo pode ser bem entendido partindo-se do pressuposto de que elas ocorrem em um sistema termodinâmico fechado, isto é, sem entrada e saída de massa. Para fins didáticos, admitamos que todas as reações sejam de primeira ordem em relação ao reagente. Vamos imaginar um conjunto de duas reações em paralelo em que um reagente A é decomposto em B e C, conforme apresentado na Figura 21. Desta forma, tem-se que:

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \tag{149}$$

$$A \overset{k_2}{\rightarrow} C \tag{150}$$

Assumindo que a concentração de A no tempo t igual a zero seja igual a A_0, que as concentrações iniciais de B e C sejam também iguais a zero e efetuando um balanço de massa para o sistema termodinâmico para o composto A, temos que:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1.A - k_2.A \tag{151}$$

Desta forma, parte do composto A decompõe-se a uma taxa k_1 e dá origem a B; parte decompõe-se a uma taxa k_2 e possibilita a formação de C. Portanto, com relação aos compostos B e C, pode-se escrever que:

$$\frac{dB}{dt} = +k_1.A \tag{152}$$

$$\frac{dC}{dt} = +k_2.A \tag{153}$$

Observe que, como o composto A está sendo decomposto com o tempo, a sua taxa de decaimento deve apresentar sinal negativo, ao passo que, para os compostos B e C, as suas taxas têm

que ser positivas, uma vez que haverá formação de ambos no sistema. A equação (151) pode ser facilmente integrada, obtendo-se a seguinte expressão para o cálculo das concentrações de A em função do tempo:

$$A(t) = A_0 . e^{-(k_1+k_2).t} \quad (154)$$

Substituindo-se a equação (154) nas equações (152) e (153), pode-se integrá-las em relação a B e C, obtendo-se as seguintes expressões:

$$B(t) = \frac{k_1 . A_0}{(k_1 + k_2)} . \left(1 - e^{-(k_1+k_2).t}\right) \quad (155)$$

$$C(t) = \frac{k_2 . A_0}{(k_1 + k_2)} . \left(1 - e^{-(k_1+k_2).t}\right) \quad (156)$$

As concentrações de A, B e C podem ser calculadas em função do tempo para diferentes valores de k_1 e k_2. Vamos admitir uma concentração A_0 igual a 100 mg/L e valores de k_1 e k_2 iguais a 0,1 min^{-1} e 0,01 min^{-1}, respectivamente. Os valores de concentração de A, B e C em função do tempo encontram-se na Figura 22.

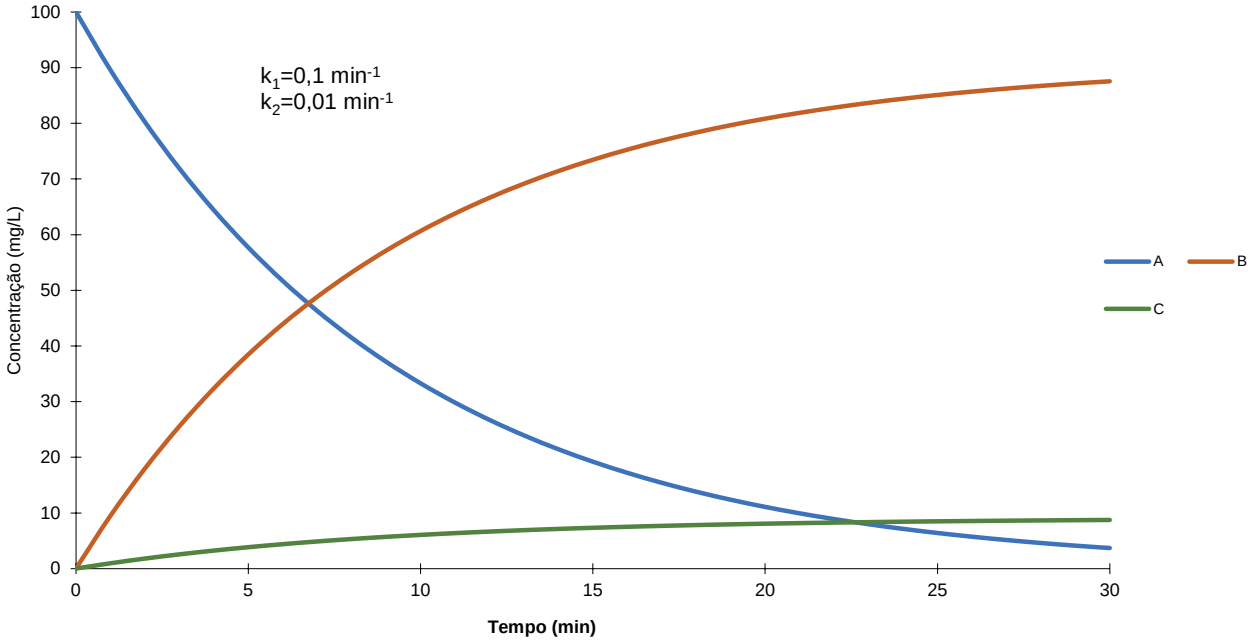


Figura 22 – Concentrações de A, B e C em função do tempo para reações em paralelo com valores de k_1 e k_2 iguais a 0,1 min^{-1} e 0,01 min^{-1}, respectivamente.

Como era de se esperar, como o valor de k_1 é bem maior do que o de k_2, a decomposição de A possibilita maior formação de B em relação a C. Para um tempo infinito, as concentrações finais de B e C na fase líquida serão função da relação entre as constantes de reação k_1 e k_2. De fato, aplicando o limite nas equações (154), (155) e (156) para tempo infinito, obtêm-se as seguintes concentrações de A, B e C:

$$\lim_{t\to\infty} A(t) = \lim_{t\to\infty}\left(A_0.e^{-(k_1+k_2).t}\right) = 0 \tag{157}$$

$$\lim_{t\to\infty} B(t) = \lim_{t\to\infty}\left(\frac{k_1.A_0}{(k_1+k_2)}.\left(1-e^{-(k_1+k_2).t}\right)\right) = \frac{k_1.A_0}{(k_1+k_2)} \cong 90{,}9\frac{mg}{L} \tag{158}$$

$$\lim_{t\to\infty} C(t) = \lim_{t\to\infty}\left(\frac{k_2.A_0}{(k_1+k_2)}.\left(1-e^{-(k_1+k_2).t}\right)\right) = \frac{k_2.A_0}{(k_1+k_2)} \cong 9{,}1\frac{mg}{L} \tag{159}$$

Em muitas aplicações industriais em que a decomposição de um determinado reagente ocorre por meio de reações em paralelo, deseja-se maximizar a formação de um produto em relação a outro. Dado que a concentração dos produtos B e C é função das constantes de reação k_1 e k_2, a maior formação de um em relação a outro pode ser efetuada criando-se condições operacionais tais que permitam o aumento de uma constante de reação em relação a outra.

É possível, por exemplo, realizar as reações sob diferentes condições de pH, temperatura, pressão, presença de catalisadores e, desta forma, criar condições que permitam a variação das constantes de reação de interesse.

Podemos agora supor um conjunto de duas reações em série, em que um reagente A é decomposto em B e este, por sua vez, dá origem a C, conforme apresentado na Figura 20. Logo, tem-se que:

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \overset{k_2}{\rightarrow} C \tag{160}$$

Vamos novamente assumir que a concentração de A no tempo t igual a zero seja igual a A_0 e que as concentrações iniciais de B e C sejam iguais a zero. Podemos efetuar um balanço de massa para os compostos A, B e C admitindo que não haja nem entrada nem saída de massa, obtendo as seguintes equações:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1.A \tag{161}$$

$$\frac{dB}{dt} = +k_1.A - k_2.B \tag{162}$$

$$\frac{dC}{dt} = +k_2.B \tag{163}$$

A taxa de decomposição do composto A ocorre proporcionalmente a k_1 e, como resultado, há o aparecimento do composto B. Por sua vez, a taxa de decomposição de B é proporcional a k_2 e este, por sua vez, dá origem ao composto C.

A equação (161) pode ser facilmente integrada, sendo possível obter uma expressão que relacione a concentração do composto A em função do tempo. Desta forma, tem-se que:

$$A(t) = A_0.e^{-k_1.t} \tag{164}$$

Substituindo-se a equação (164) na equação (162), é possível efetuar a sua integração e obter uma expressão de B em função do tempo:

$$B(t) = \frac{A_0.k_1}{(k_2 - k_1)}.(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{165}$$

Em seguida, pode-se substituir a equação (165) na equação (163) e efetuar a sua integração, obtendo-se uma expressão para C em função do tempo. Logo, tem-se que:

$$C(t) = A_0.(1 - e^{-k_1 t}) - \frac{A_0.k_1}{(k_2 - k_1)}.(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{166}$$

As equações (165) e (166) são válidas para valores de k_1 diferentes de k_2. A evolução das concentrações de A, B e C com o tempo é função da magnitude da diferença entre as constantes de reação k_1 e k_2. Vamos assumir valores de k_1 e k_2 iguais a 0,2 min-1 e 0,15 min-1 respectivamente e uma concentração inicial de A, B e C iguais a 100 mg/L (A) e 0 mg/L (B e C). As concentrações de A, B e C calculadas em função do tempo encontram-se apresentadas na Figura 23.

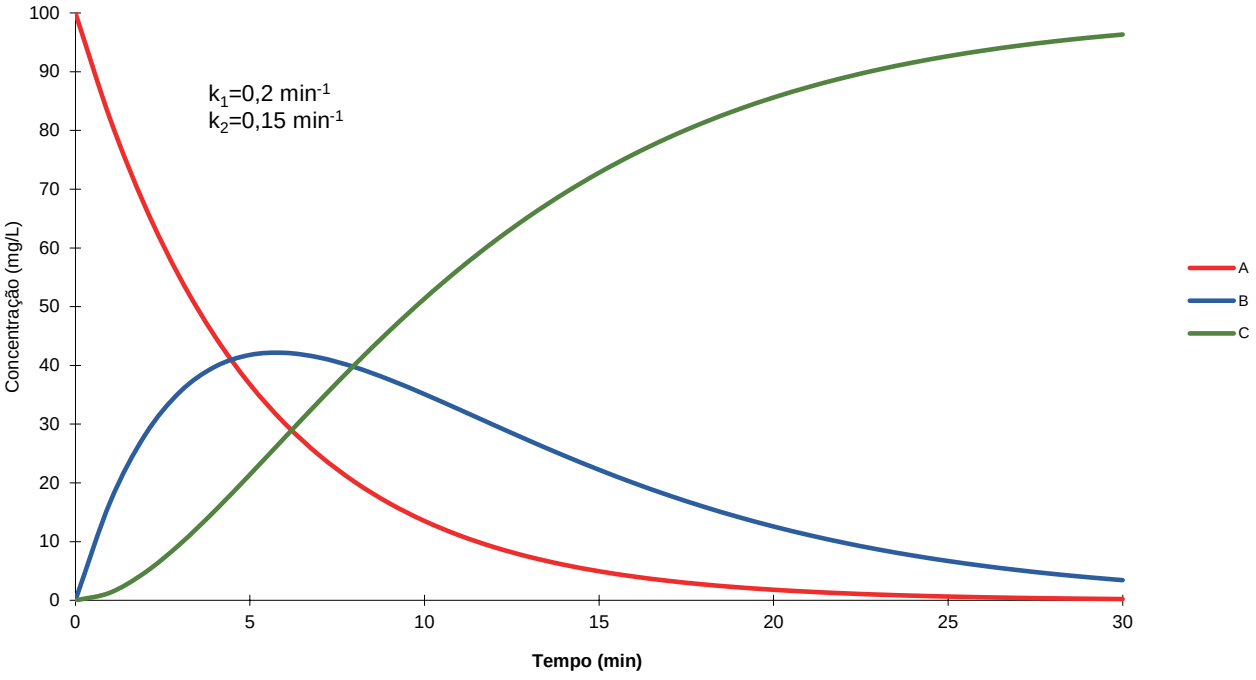


Figura 23 – Concentrações de A, B e C em função do tempo para reações em série e valores de k_1 e k_2 iguais a 0,2 min^{-1} e 0,15 min^{-1}, respectivamente.

Como as constantes de reação k_1 e k_2 apresentam mesma ordem de magnitude, observe que, com o início da reação, há um decréscimo nas concentrações de A e aparecimento de B. Como a concentração de B aumenta em função do tempo, da mesma forma que ocorre o seu aumento como resultado da decomposição de A, , existe a sua decomposição proporcional a k_2, o que possibilita o aparecimento de C. Se porventura aplicarmos o limite para tempo tendendo ao infinito para as equações (164) a (166), teremos que:

$$\lim_{t\to\infty} A(t) = \lim_{t\to\infty} (A_0 . e^{-k_1 . t}) = 0 \qquad (167)$$

$$\lim_{t\to\infty} B(t) = \lim_{t\to\infty} \left(\frac{A_0 . k_1}{(k_2 - k_1)} . (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right) = 0 \qquad (168)$$

$$\lim_{t\to\infty} C(t) = \lim_{t\to\infty}\left(A_0.(1-e^{-k_1 t}) - \frac{A_0.k_1}{(k_2-k_1)}.(e^{-k_1 t}-e^{-k_2 t})\right) = A_0 \quad (169)$$

De fato, o decaimento da concentração de A com o tempo é apenas função de k_1. Para tempo igual a infinito, todo composto A terá se transformado em B, que, por sua vez, terá se transformado em C. Mas vamos analisar o que ocorre quando k_2 for muito maior do que k_1. A Figura 24 apresenta os valores de concentração de A, B e C em função do tempo para valores de k_1 e k_2 iguais a 0,2 min-1 e 10,0 min-1, respectivamente, e uma concentração inicial de A, B e C iguais a 100 mg/L (A) e 0 mg/L (B e C).

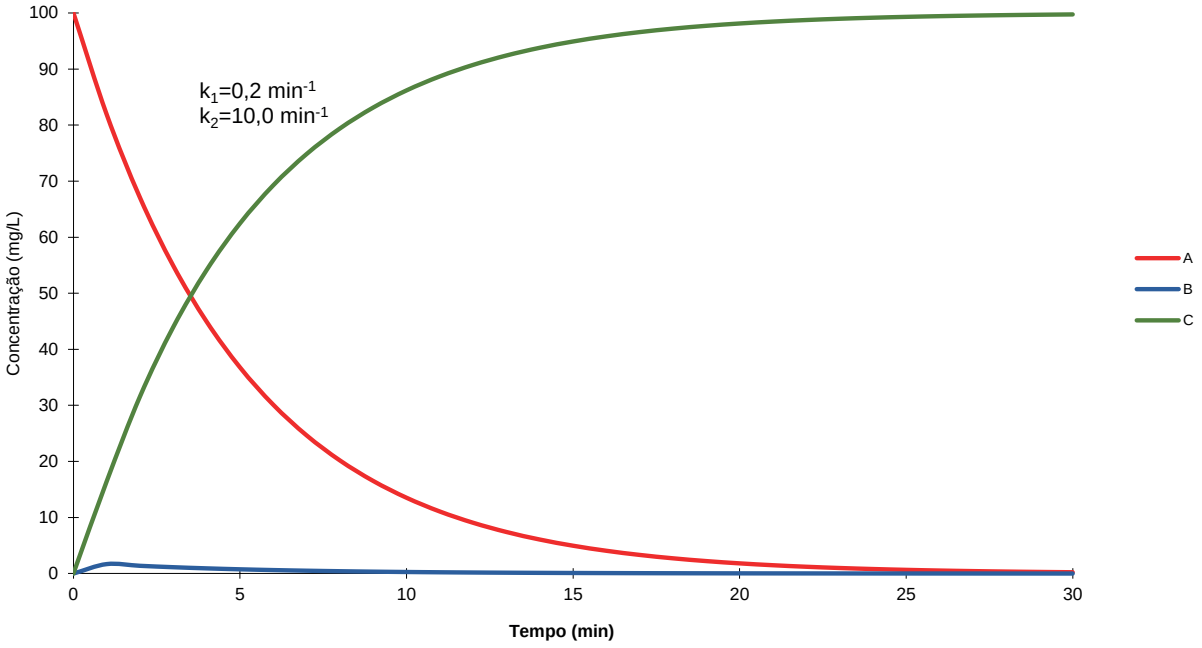


Figura 24 – Concentrações de A, B e C em função do tempo para reações em série e valores de k_1 e k_2 iguais a 0,2 min^{-1} e 10,0 min^{-1}, respectivamente.

Agora, observe que são quase imperceptíveis as concentrações de B no sistema, haja vista que o valor de k_2 é muito maior do que k_1. Desta forma, todo composto B formado como resultado da decomposição de A é rapidamente transformado em C, não havendo condições para o seu acúmulo no sistema. Logo, quem controla a velocidade da reação é k_1, ou seja, a transformação de A em B, uma vez que este é rapidamente convertido em C.

De fato, se analisarmos as equações (164), (165) e (166) e impusermos k_2 muito maior do que k_1, elas podem ser escritas da seguinte forma:

$$A(t) = A_0 . e^{-k_1 . t} \quad (170)$$

$$B(t) \cong 0 \quad (171)$$

$$C(t) \cong A_0 . (1 - e^{-k_1 t}) \quad (172)$$

Observe que, como a concentração de A em função do tempo é função de k_1, não há alteração em seu equacionamento, sendo a equação (170) idêntica à equação (164). Como k_2 é muito maior do que k_1, note que a concentração de B é praticamente igual a zero e a concentração de C passa a ser exclusivamente dependente de A_0 e k_1.

Um exemplo de reação dessa natureza é o processo de nitrificação mediado por microrganismos autotróficos. A taxa de conversão de amônia a nitrito é muito menor do que a taxa de conversão de nitrito a nitrato, razão pela qual não se observa acúmulo de íons nitrito em sistemas biológicos aeróbios de tratamento.

Podemos agora efetuar uma análise inversa, ou seja, vamos estudar o que ocorre quando k_1 for muito maior do que k_2. A Figura 25 apresenta os valores de concentração de A, B e C em função do tempo para valores de k_1 e k_2 iguais a 10,0 min-1 e 0,2 min-1, respectivamente, e uma concentração inicial de A, B e C iguais a 100 mg/L (A) e 0 mg/L (B e C).

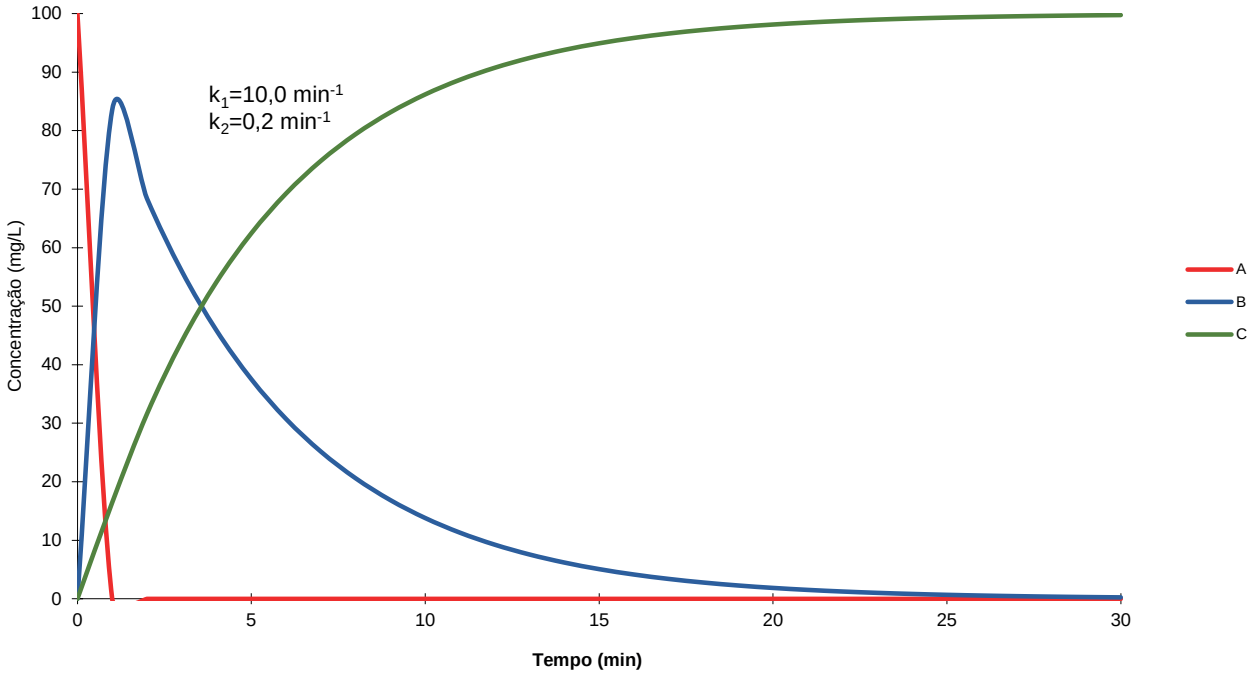


Figura 25 – Concentrações de A, B e C em função do tempo para reações em série e valores de k_1 e k_2 iguais a 10,0 min^{-1} e 0,2 min^{-1}, respectivamente.

Como o valor de k_1 é muito maior do que o de k_2, veja que muito rapidamente o composto A se decompõe, transformando-se em B e este, posteriormente, em C. Portanto, agora, quem controla a reação química é a constante de reação k_2.

Podemos novamente analisar as equações (164), (165) e (166) impondo k_1 muito maior do que k_2. Deste modo, as equações podem ser escritas da seguinte forma:

$$A(t) \cong 0 \tag{173}$$

$$B(t) \cong A_0.(e^{-k_2 t}) \tag{174}$$

$$C(t) \cong A_0.(1 - e^{-k_2 t}) \tag{175}$$

Agora, veja que a concentração de A é aproximadamente igual a zero, e esse fato se justifica porque rapidamente ocorre a sua transformação em B. Por sua vez, as concentrações de B e C passam a ser função exclusiva de A_0 e k_2.

A análise efetuada para reações em série e em paralelo foi efetuada partindo-se do pressuposto de que as taxas de reação são todas de primeira ordem em relação ao reagente. No entanto, essa análise pode ser expandida para outras cinéticas. Nesse caso, o que ocorre é uma maior dificuldade na integração das equações resultantes, impossibilitando a obtenção de soluções analíticas, o que deverá exigir a adoção de métodos alternativos, podendo-se citar os métodos numéricos.

2.10 Cinética de Reações Reversíveis

Já vimos anteriormente que uma reação pode ser considerada reversível se as concentrações dos produtos e dos reagentes tendem a não sofrer alterações ao longo do tempo. Para essa condição, dizemos que a equação está em equilíbrio. Ocorre que, para que uma reação atinja a condição de equilíbrio, requer-se um certo tempo t_0 (vide Figura 4), e até que o equilíbrio seja atingido deverão ser observadas variações nas concentrações dos produtos e dos reagentes.

Sendo assim, podemos postular que a reação se processe dos reagentes para os produtos com uma constante de reação k_1 e dos produtos para os reagentes com uma constante de reação k_2.

$$a.A + b.B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} c.C + d.D$$

Admitindo que ambas as reações sejam tratadas como elementares, podemos escrever a taxa de variação do composto A em função do tempo da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1.[A]^a.[B]^b + k_2.[C]^c.[D]^d \quad (176)$$

O primeiro termo à direita na equação (176) expressa a taxa de decomposição de A em C e D, ao passo que o segundo termo corresponde à taxa de formação de A como resultado da reação entre C e D. Quando a reação química estiver atingindo o equilíbrio, a taxa de variação de A com o tempo deverá ser igual a zero. Logo, a equação (176) poderá ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dA}{dt} = 0 \Longrightarrow -k_1.[A]^a.[B]^b + k_2.[C]^c.[D]^d = 0 \quad (177)$$

Rearranjando a equação (177), tem-se que:

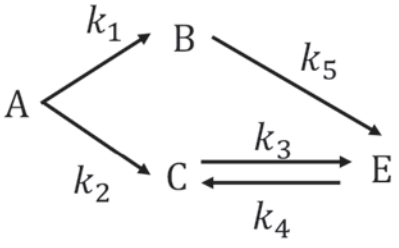
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b} = K \quad (178)$$

A relação entre a concentração molar dos produtos e a concentração dos reagentes para a condição de equilíbrio é denominada constante de equilíbrio. Portanto, a constante de equilíbrio deve ser vista como uma relação entre as constantes de reação k_1 e k_2. Um valor elevado para a constante de equilíbrio indica que a constante de reação k_1 é muito maior do que k_2 e vice-versa.

Uma vez que já possuímos condições de expressar as taxas de reação para reações reversíveis e irreversíveis, podemos propor o equacionamento de reações químicas compostas por múltiplas etapas.

Exemplo 2-10

Problema: Um engenheiro químico efetuou uma proposição para uma reação química envolvendo um reagente A e a formação de um produto E conforme esquema apresentado abaixo.



Com base no esquema proposto, determine a taxa de reação de todos os compostos envolvidos.

Dados adicionais: Admita que as reações sejam de primeira ordem em relação à concentração dos reagentes.

Solução

A reação química proposta envolve um total de cinco compostos e o objetivo é determinar as taxas de reação de cada um deles. Vamos inicialmente efetuar uma análise do composto A. Este decompõe-se em B e C mediante duas reações em paralelo com constantes de reação iguais a k_1 e k_2. Deste modo, tem-se que:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1.A - k_2.A \tag{179}$$

Vamos agora considerar a cinética do composto B. Esse composto apresenta uma taxa de formação oriunda da decomposição de A (associada à constante de reação k_1) e de sua decomposição a E (associada à constante de reação k_5). Logo, tem-se que:

$$\frac{dB}{dt} = +k_1.A - k_5.B \tag{180}$$

Dando prosseguimento, podemos efetuar um balanço para o composto C. Note que há duas contribuições para a sua formação, sendo elas oriundas da decomposição de A e de E. Por sua vez, parte de C decompõe-se a E a uma constante de reação k_3. Portanto, pode-se escrever que:

$$\frac{dC}{dt} = +k_2.A + k_4.E - k_3.C \tag{181}$$

Finalmente, podemos agora escrever a taxa de variação do composto E, que envolve duas taxas de formação associadas à decomposição de B e C e uma taxa de decomposição de E dando origem a C. Logo, tem-se que:

$$\frac{dE}{dt} = +k_5.B + k_3.C - k_4.E \tag{182}$$

Desta forma, temos um total de quatro incógnitas (concentrações de A, B, C e E) e quatro equações (equações (179), (180), (181) e (182)), o que faz com que o sistema seja determinado. Chegar a uma solução analítica para as equações obtidas não é muito fácil, e, em muitos casos, temos de utilizar métodos numéricos para a sua completa solução.

Observação: De forma simplificada, admitimos que as taxas de reação pudessem ser descritas como de primeira ordem. No entanto, a obtenção das cinéticas de variação dos compostos A, B, C e E poderia ser proposta com diferentes ordens de reação. O maior inconveniente seria uma maior dificuldade na solução das equações pertinentes.

Referências Bibliográficas

BENEFIELD, L.; JUDKINS, J.; WEAND, B. **Process chemistry for water and wastewater treatment**. 1. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1982.

BENJAMIN, M. **Water chemistry**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

FOGLER, H. S. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

JENSEN, J. **A problem-solving approach to aquatic chemistry**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

MIHELCIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B. **Environmental engineering: fundamentals, sustainability, design**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

PANKOW, J. **Aquatic chemistry concepts**. 1. ed. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, 1991.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. **Water chemistry**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

STUMM, W.; MORGAN, J. . **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. . **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2014.

CAPÍTULO 3

Balanço de Massa e Reatores Ideais

3.1 Balanço de Massa

Conforme já discutimos no Capítulo 1, o objetivo principal da modelação de sistemas ambientais é estabelecer um certo conjunto de leis físicas que permitam descrever o seu comportamento quando submetidos a diferentes condições, que podem envolver desde uma condição de projeto (nesse caso, a unidade ainda não existe) até uma condição operacional (a unidade já existe). Desta forma, a primeira etapa para a solução do problema envolve a definição de um volume de controle adequado e, a partir daí, de variáveis de interesse e suas respectivas equações que descrevam as suas variações temporais.

Admitamos um volume de controle genérico que apresente múltiplas entradas e saídas (Figura 1). Suponha que estejamos interessados em estudar as variações das concentrações dos compostos A, B e C em função do tempo. O composto C pode ser admitido como conservativo (ou seja, a sua concentração não sofre alterações em razão de reações físico-químicas), enquanto o composto A se decompõe em B.

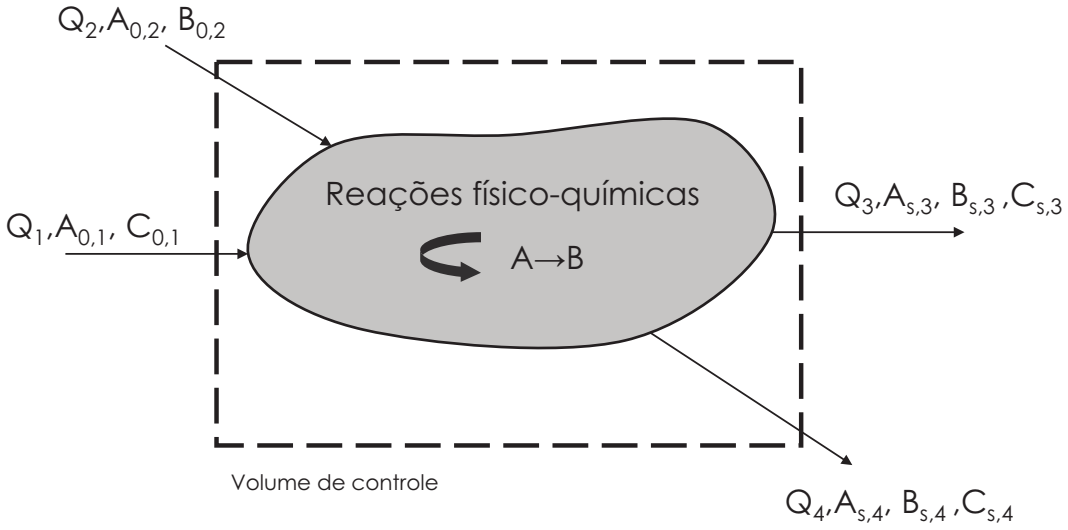


Figura 1 – Volume de controle genérico com múltiplas entradas e saídas.

Como nosso objetivo é descrever as variações das concentrações dos compostos A, B e C em função do tempo, devemos elaborar o balanço de massa para cada um deles para o volume de controle definido. Desta forma, o balanço de massa deve considerar todas as entradas e saídas de cada composto para o volume de controle, bem como explicitar todas as suas taxas de variação resultantes de reações físico-químicas e biológicas. Logo, para cada composto individualmente, matematicamente pode-se escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,i} - \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,i} \pm \sum\left(\frac{dm}{dt}\right)_{r} \qquad (1)$$

O primeiro e o segundo termos à direita na equação (1) representam as taxas de entrada e saída de massa do volume de controle, podendo este apresentar "n" entradas e "m" saídas. Por sua vez, o terceiro termo à direita na equação (1) explicita as taxas de variação do composto em razão de transformações que ele possa apresentar dentro do volume de controle. Veja que, se porventura o composto apresentar uma taxa de formação no volume de controle, o seu sinal deve ser positivo, ao passo que, se for observado o seu consumo ou desaparecimento, o sinal deve ser negativo.

O termo à esquerda na equação (1) representa a taxa de variação líquida do composto para o volume de controle, e este compreende um balanço que considera todas as taxas de entrada e saída de massa do composto no volume de controle e suas respectivas taxas de formação e decomposição.

Se porventura um determinado composto estiver presente na vazão de entrada ou de saída, a sua taxa de variação de massa pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = Q.C \qquad (2)$$

Q=vazão (M)

C=concentração do composto na fase líquida (ML^{-3})

Por sua vez, as taxas de formação e decomposição do composto em função do tempo são função de sua cinética química, podendo ser escritas da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_r = \left(\frac{dC}{dt}\right).V \quad (3)$$

dc/dt=taxa de formação ou decomposição do composto ($(ML^{-3}T^{-1})$)
V=volume (L^3)

Veja que o valor de dC/dt nada mais é do que a expressão que representa a sua cinética química – podendo esta ser uma cinética de ordem zero, de primeira ordem ou da que melhor se ajuste a resultados experimentais obtidos em escala de laboratório.

Portanto, para o volume de controle apresentado na Figura 1, podemos efetuar o balanço de massa para o composto A, obtendo as seguintes equações:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_A = Q_1.A_{0,1} + Q_2.A_{0,2} - Q_3.A_{s,3} - Q_4.A_{s,4} - \left(\frac{dA}{dt}\right).V \quad (4)$$

Q=vazões de entrada e saída do volume de controle
A_0= concentrações de A associadas às vazões de entrada ao volume de controle
A_s= concentrações de A associadas às vazões de saída do volume de controle

Veja que o composto A se encontra associado tanto às vazões Q_1 e Q_2 de entrada como às vazões Q_3 e Q_4 de saída, além de conter um termo associado à sua decomposição representado por dA/dt.

Para o composto B, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_B = +Q_2.B_{0,2} - Q_3.B_{s,3} - Q_4.B_{s,4} + \left(\frac{dA}{dt}\right).V \quad (5)$$

Q=vazões de entrada e saída do volume de controle
B_0= concentrações de B associadas às vazões de entrada ao volume de controle
B_s= concentrações de B associadas às vazões de saída do volume de controle

Veja que, agora, a taxa de formação de B deve necessariamente ter um valor positivo, uma vez que a decomposição de A dá origem ao aparecimento de B dentro do volume de controle. Para o composto C, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_C = +Q_1.C_{0,2} - Q_3.C_{s,3} - Q_4.C_{s,4} \quad (6)$$

Q=vazões de entrada e saída do volume de controle
C_0= concentrações de C associadas às vazões de entrada ao volume de controle
C_s= concentrações de C associadas às vazões de saída do volume de controle

Observe que, como o composto C não apresenta taxas de formação ou decomposição, o seu valor de dC/dt é igual a zero, ou seja, o composto é considerado conservativo. Portanto, dado que o sistema possui um total de três compostos em análise (A, B e C) e possuímos três equações (equações (6), (5) e (4)), tem-se que o sistema é determinado.

Desta forma, a base para a execução de balanços de massa em volumes de controle é a equação (1), que pode ser simplificada em algumas aplicações específicas. Embora possa ser tentador efetuar balanços de massa explicitando-se o parâmetro concentração, sempre recomendamos aos estudantes que, primeiro, elaborem o balanço de massa em termos de taxas de variação de massa para que, posteriormente, possam avaliar eventuais simplificações que permitam transformar massa em concentração.

Exemplo 3-1

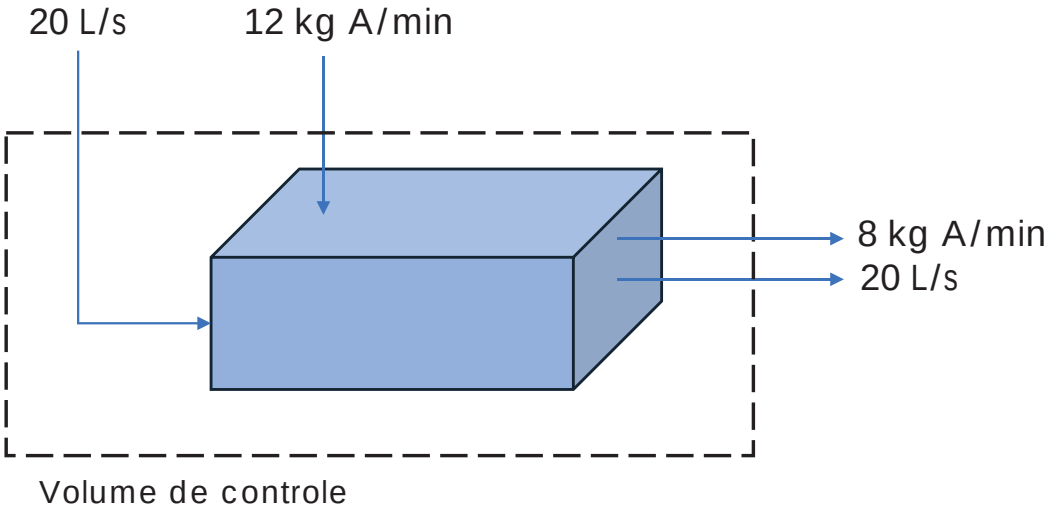
Problema: Uma indústria possui um tanque de equalização de volume igual a 150 m^3 e vazão afluente e efluente igual a 20 L/s. Um determinado composto A é introduzido no tanque a uma taxa constante (12 kg/min) e sua retirada também ocorre a uma taxa constante (8 kg/min). O composto A apresenta uma taxa de decomposição no interior do tanque igual a 0,2 mg/L.s. Desta forma, (a) determine a taxa de variação da massa do composto A no tanque de equalização, (b) determine a taxa de variação da concentração do composto A no tanque de equalização, (c) obtenha uma expressão que permita calcular a concentração média de A no tanque de equalização em função do tempo e (d) calcule a concentração de A no tanque de equalização no tempo igual a 30 minutos.

Dados adicionais: Admita que a concentração de A no tanque de equalização no tempo igual a zero seja igual a 100 mg/L.

Solução

a) Determinação da taxa de variação da massa do composto A no tanque de equalização

Para que possamos resolver o problema, precisamos incialmente definir um sistema e estabelecer um volume de controle adequado, com todas as entradas e saídas de massa. Podemos adotar como sistema o tanque de equalização e um volume de controle que o envolva completamente (Figura 2).



$$\frac{dA}{dt} = -0{,}2\,\frac{mg}{L.s}$$

Figura 2 – Volume de controle adotado para o tanque de equalização.

A nossa análise envolve somente um único composto A. Podemos, então, empregar a equação (1) para o cálculo da taxa de variação de massa de A no tanque de equalização. Precisamos ter bastante cuidado com as unidades, pois as taxas de entrada e saída de massa do tanque de equalização são dadas em kg/min e a taxa de decomposição está expressa como mg/L.s. Como a vazão de entrada é igual à vazão de saída não há variação do volume do tanque de equalização. Desta forma, a taxa de decomposição de A expressa em kg/min pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_r = -\left(\frac{dA}{dt}\right).V \Rightarrow \left(\frac{dm}{dt}\right)_r$$

$$= -\frac{0{,}2\ \frac{g}{m^3.s}.150\ m^3.60\frac{s}{min}}{1000\frac{g}{kg}} \qquad (7)$$

$$= -1{,}8\ \frac{kg}{min}$$

Assim, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_e - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s - \left(\frac{dm}{dt}\right)_r \Rightarrow \left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC}$$

$$= 12\ \frac{kg}{min} - 8\ \frac{kg}{min} - 1{,}8\ \frac{kg}{min} \qquad (8)$$

$$= +2{,}2\ \frac{kg}{min}$$

Portanto, a taxa de variação de massa do composto A com o tempo é igual a 2,2 kg A/min, o que indica que haverá o seu acúmulo no tanque de equalização.
Como a taxa de variação da massa do composto A no volume de controle é diferente de zero (+2,2 kg/min), veja que a operação do tanque de equalização não pode ser tratada como regime permanente.

b) Determinação da taxa de variação da concentração do composto A no tanque de equalização

Como não há variação do volume do tanque de equalização, a taxa de variação de concentração de A em função do tempo pode ser determinada dividindo-se todos os termos da equação (8) pelo seu volume. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \frac{1}{V}\cdot\left(\frac{dm}{dt}\right)_{e} - \frac{1}{V}\cdot\left(\frac{dm}{dt}\right)_{s} - \frac{1}{V}\cdot\left(\frac{dm}{dt}\right)_{r}$$

$$\Longrightarrow \left(\frac{dA}{dt}\right)_{VC} \tag{9}$$

$$= \frac{12\ \frac{kg}{min} - 8\ \frac{kg}{min} - 1{,}8\ \frac{kg}{min}}{150\ m^3}$$

$$\cong +0{,}0147\ \frac{kg}{min.m^3}$$

c) Determinação da concentração média de A em função do tempo

Uma vez determinada a taxa de variação da concentração de A com o tempo, a equação (9) pode ser integrada. Dada a concentração de A no tempo igual a zero, tem-se que:

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{VC} = +0{,}0147\ \frac{kg}{min.m^3} \Longrightarrow \int_{C_0}^{C} dA = \int_{0}^{t} 0{,}0147.dt \tag{10}$$

$$A(t) = A_0 + 0{,}0147.t \tag{11}$$

A= concentração de A em kg/m³
t=tempo em minutos

d) Concentração de A no tanque de equalização para o tempo igual a 30 minutos

A concentração de A no tanque de equalização no tempo igual a 30 minutos pode ser facilmente calculada por meio da equação (11). É importante que tomemos um cuidado especial com as unidades de tempo e concentração, assim evitando erros de cálculo. Portanto, tem-se que:

$$A(t) = A_0 + 0{,}0147.t \Longrightarrow$$

$$A = 0{,}1\,\frac{kg}{m^3} + 0{,}0147.30\,min = 0{,}54\,\frac{kg}{m^3}\,(540\,\frac{mg}{L}) \quad (12)$$

Observação: O Exemplo 3-1 apresenta um balanço de massa simples para um tanque de equalização, mas, didaticamente, podemos utilizá-lo para demonstrar a sequência de cálculos necessários para a definição das taxas de entrada e saída de massa e sua respectiva taxa de consumo. É sempre importante que haja um cuidado especial com as unidades das grandezas a serem calculadas, de modo a se evitarem erros desnecessários.

O Exemplo 3-1 propõe a operação do tanque de equalização com vazões de entrada e saída iguais. Como consequência, não há variação de volume com o tempo. Ocorre que, em muitos problemas, as vazões de entrada e saída não são iguais, o que faz com que haja variação de volume. Desta forma, é sempre importante verificar as condições de operação do volume de controle, de modo que o equacionamento do balanço de massa possa levar em conta a eventual variação de volume. O Exemplo 3-2 apresenta uma situação em que há variação do volume com o tempo e a maneira como podemos proceder ao seu equacionamento.

Exemplo 3-2

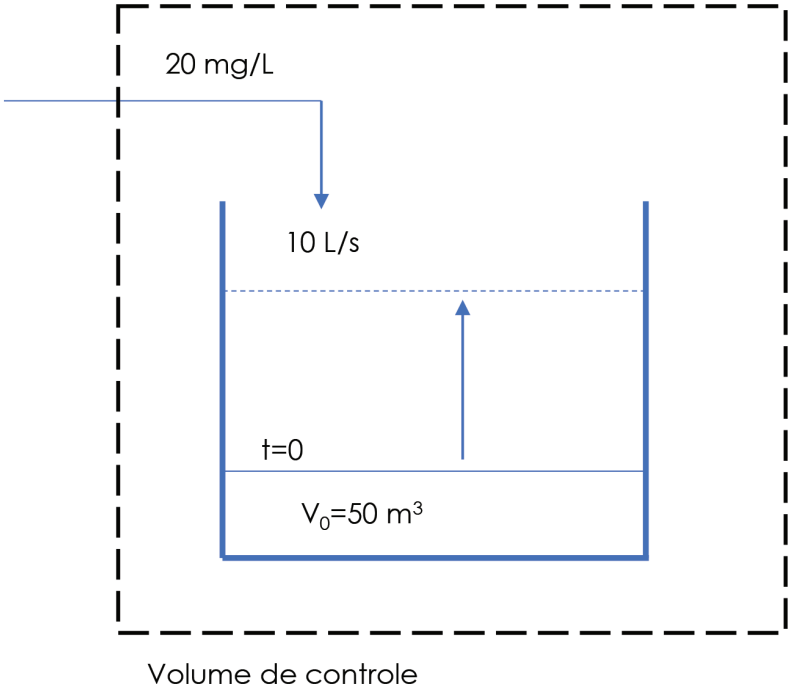
Problema: Um tanque de equalização é alimentado com uma vazão igual a 10 L/s, apresentando um composto C cuja concentração é igual a 20 mg/L. Durante um período de 30 minutos, não há retirada de vazão a partir do tanque de equalização, ou seja, a sua vazão efluente é igual a zero. O composto C apresenta uma taxa de decomposição no interior do tanque igual a 0,2 mg/L.min. Desta forma, (a) obtenha uma expressão que permita calcular a concentração média de C no tanque de equalização para um tempo igual ou inferior a 30 minutos e (b) calcule a concentração de C no tanque de equalização no tempo igual a 30 minutos.

Dados adicionais: Admita que a concentração de C no tanque de equalização e seu respectivo volume no tempo igual a zero sejam equivalentes a 100 mg/L e 50 m^3, respectivamente.

Solução

a) Determinação da concentração média de C em função do tempo

Mais uma vez, precisamos definir um sistema e estabelecer um volume de controle. Vamos adotar novamente como sistema o tanque de equalização e um volume de controle que o envolva (Figura 3).



$$\frac{dC}{dt} = -0{,}2\frac{mg}{L.s}$$

Figura 3 – Volume de controle adotado para o tanque de equalização.

Uma vez determinado o volume de controle, podemos fazer o balanço de massa para o composto C empregando a equação (1). Desta forma, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_e - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s - \left(\frac{dm}{dt}\right)_r \qquad (13)$$

Como o volume de controle não apresenta nenhuma vazão de saída, o segundo termo à direita na equação (13) é igual a zero. Por sua vez, a taxa de entrada de massa do composto C pode ser calculada por meio da equação (2). Desta forma, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_e = Q.C_0 \Longrightarrow \left(\frac{dm}{dt}\right)_e = \frac{10\frac{L}{s}.60\ \frac{s}{min}}{1000\ \frac{L}{m^3}}.20\ \frac{g}{m^3} \tag{14}$$

$$= 12\ \frac{g}{min}$$

A taxa de decomposição de C no volume de controle pode ser calculada por intermédio da equação (3). Logo, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_r = -\left(\frac{dC}{dt}\right).V \Longrightarrow \left(\frac{dm}{dt}\right)_r = -0{,}2\ \frac{g}{m^3.min}.V \tag{15}$$

Substituindo-se as equações (14) e (15) na equação (13), tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = 12\ \frac{g}{min} - 0{,}2\ \frac{g}{m^3.min}.V \tag{16}$$

É importante observarmos que o volume do tanque de equalização é variável no tempo. Portanto, como a equação (16) deverá ser integrada em função do tempo, temos que explicitar a grandeza V em função do tempo. Como a vazão afluente ao tanque de equalização é constante com o tempo, o seu volume pode ser escrito da seguinte forma:

$$V(t) = V_0 + Q.t \tag{17}$$

Substituindo a equação (17) em (16), tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = 12\ \frac{g}{min} - 0{,}2\ \frac{g}{m^3.min}.(V_0 + Q.t) \tag{18}$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = 12\ \frac{g}{min} - 0{,}2\ \frac{g}{m^3.min}.\left(50\ m^3 + 0{,}6\ \frac{m^3}{min}.t\right) \quad (19)$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = 2{,}0\ \frac{g}{min} - 0{,}12\ .t\frac{g}{min^2} \quad (20)$$

A equação (20) pode ser facilmente integrada, impondo-se os seguintes limites de integração:

$$\int_{M_0}^{M} dm = \int_{0}^{t} (2{,}0 - 0{,}12t).dt \quad (21)$$

M_0=massa de C no tanque de equalização no tempo t igual a zero
M=massa no tanque de equalização no tempo igual a t

$$M(t) = M_0 + 2{,}0t - 0{,}06.t^2 \quad (22)$$

M=massa em gramas
t=tempo em minutos

De posse da massa de C e do volume do tanque de equalização em função do tempo, podemos obter uma expressão para calcular a concentração média. Desta forma, combinando-se as equações (17) e (22), temos que:

$$C(t) = \frac{M(t)}{V(t)} = \frac{M_0 + 2{,}0t - 0{,}06.t^2}{V_0 + Q.t}$$

$$= \frac{50\ m^3.100\ \frac{g}{m^3} + 2{,}0t - 0{,}06.t^2}{50\ m^3 + 0{,}6\ \frac{m^3}{min}\ .t} \qquad (23)$$

$$= \frac{5.10^3\ g\ + 2{,}0t - 0{,}06.t^2}{50\ m^3 + 0{,}6\ \frac{m^3}{min}\ .t}$$

C=concentração em g/m^3
t=tempo em minutos

b) Concentração média de C no tempo igual a 30 minutos

O cálculo da concentração média de C no tanque de equalização no tempo igual a 30 minutos pode ser efetuado por intermédio da equação (23). Desta forma, tem-se que:

$$C(t) = \frac{5.10^3\ g\ + 2{,}0t - 0{,}06.t^2}{50\ m^3 + 0{,}6\ \frac{m^3}{min}\ .t}$$

$$= \frac{5.10^3\ g\ + 2{,}0.30 - 0{,}06.30^2}{50\ m^3 + 0{,}6.30} \qquad (24)$$

$$= \frac{5.006\ g}{68\ m^3} \cong 73{,}6\frac{mg}{L}$$

Observação: Note que, no tempo igual a zero, a concentração de C no reator é igual a 100 mg/L. Como a vazão afluente apresenta uma concentração de C inferior a 100 mg/L (20 mg/L) e, adicionalmente, ocorre a sua decomposição com o tempo, espera-se que o seu valor no tanque de equalização diminua com o tempo. Desta forma, tem-se que o valor calculado (73,6 mg/L) apresenta-se coerente.

Nos Exemplos 3-1 e 3-2, vimos como efetuar balanços de massa para volumes de controle operando em diferentes condições (regime permanente e não permanente). Agora, deve estar mais claro para o leitor quais são as etapas necessárias para a elaboração dos balanços de massa que foram citados no Capítulo 1 e que vamos reforçar novamente:

- Etapa 1: Estabelecimento do volume de controle – Conforme vimos, trata-se da definição da região de estudo que, por sua vez, define todas as entradas e saídas de massa do sistema.
- Etapa 2: Seleção das variáveis de estudo – O nosso objetivo principal é estudar as variações de concentração ou massa de um determinado número de compostos em um determinado volume de controle. Logo, se estivermos interessados em X compostos, deveremos estabelecer X equações pertinentes, uma para cada composto.
- Etapa 3: Definição das equações cinéticas – As variáveis de estudo podem ser conservativas ou não. Se não forem conservativas, deveremos determinar quais são as suas taxas de variação em função do tempo. Assim, deve ter ficado claro para o leitor por que sempre buscamos equações cinéticas mais simples. Se elas apresentarem muita complexidade, sendo assim de difícil solução, exigirão técnicas mais sofisticadas para que possamos resolvê-las. Desta forma, quanto mais simples forem as equações cinéticas, mais fácil será a solução do problema.
- Etapa 4: Definição do modo de operação do volume de controle – Em muitos casos, podemos assumir que as variáveis possam ser estudadas admitindo-se uma condição de regime permanente, ou seja, que não ocorram variações em sua concentração em função do tempo. No entanto, existem muitos casos em que a hipótese de regime permanente não pode ser admitida, o que faz com que tenhamos que calcular as variações em função do tempo. É evidente que isso acarreta maior complexidade para a solução do problema, sendo necessário, muitas vezes, utilizar métodos numéricos para a obtenção da solução final.
- Etapa 5: Uma vez conhecidas todas as variáveis de estudo, temos que determinar as suas taxas de entrada e saída do volume de controle, bem como as suas condições iniciais e de contorno.
- Etapa 6: Execução do balanço de massa – Agora, já possuímos todos os elementos que nos permitem efetuar o balanço de massa para as variáveis de estudo. É sempre importante lembrar que, se estamos interessados em avaliar X compostos, deveremos ter, necessariamente, X equações que retratem o balanço de massa para cada composto individualmente.
- Etapa 7: Análise dos resultados – Esta é, sem dúvida, uma das etapas mais importantes, pois permite avaliar a qualidade dos resultados obtidos e se eles estão dentro do esperado. É muito comum que cometamos erros, seja na montagem das equações, seja em sua solução, portanto, é de grande relevância que os resultados sejam submetidos a uma avaliação crítica, de modo que possam ser identificadas eventuais incoerências com a realidade física.

Agora que já possuímos a base necessária para a execução de balanços de massa, podemos estudar alguns volumes de controle definidos como ideais. Em mecânica dos fluidos e hidráulica, é mais usual que as nossas regiões de estudo sejam designadas como volumes de controle; na engenharia química, costuma-se chamá-las de reatores.

Como um dos objetivos principais da engenharia química é definir quais são as condições ótimas para a transformação de determinados reagentes em produtos, é necessário que as reações químicas que viabilizam essas transformações ocorram em espaços físicos delimitados, de modo que seja possível controlar todas as variáveis de interesse, incluindo entradas, saídas, condições de operação (pressão, temperatura, pH etc.), tempo de reação, entre outras.

Assim sendo, devemos entender como reator todo espaço físico no qual ocorram determinadas reações físico-químicas ou biológicas. Do ponto de vista de nomenclatura, faz um certo sentido trabalharmos com o conceito de reator na engenharia ambiental, pois muitos processos e operações unitárias rotineiramente utilizados no projeto de estações de tratamento de água ou de águas residuárias envolvem reações físico-químicas e biológicas que devem ser devidamente controladas.

Desta forma, podemos, a partir de agora, estendermos o nosso conceito de balanço de massa para reatores que são definidos como ideais, apresentando peculiaridades que são de grande relevância em seu equacionamento. Os reatores que iremos abordar são chamados de ideais porque apresentam padrões de mistura considerados como extremos (FOGLER, 1999; LEVENSPIEL, 1999). Alguns tipos de reatores possuem condições máximas de mistura ou condições mínimas de mistura, daí serem considerados como ideais. Em quaisquer condições situadas entre esses extremos, os reatores são tidos como não ideais, e serão eles o nosso objeto de estudo no Capítulo 4. Os reatores ideais que serão abordados neste capítulo são de quatro tipos:

- Reatores em batelada (em inglês, *batch reactor*)
- Reatores em semibatelada (em inglês, *semi-batch reactor*)
- Reatores de mistura completa (em inglês, *continuous flow stirred tank reactor*)
- Reatores pistonados ideais (em inglês, *plug flow reactor*)

3.2 Reator em Batelada

Os reatores em batelada caracterizam-se por ser descontínuos, isto é, não apresentam entrada e saída de massa. Desta forma, não há variação de seu volume com o tempo. Além disso, não apresentam gradientes de concentração, o que significa dizer que, para um tempo fixo, as concentrações na fase líquida são rigorosamente iguais (Figura 4).

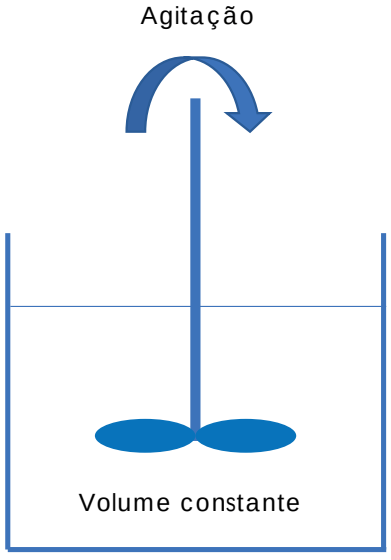


Figura 4 – Princípio de operação de reatores em batelada.

Ao admitirmos a hipótese de que, para um tempo fixo, as concentrações são constantes em todo o reator, estamos afirmando que, fisicamente, todo o seu volume é submetido a uma mistura completa, que pode ser garantida por meio de agitadores mecanizados, introdução de ar ou qualquer outro dispositivo que garanta a devida homogeneização de seu volume.

Matematicamente, a concentração de um determinado composto pode ser função do espaço e do tempo, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$Função\ concentração = C(x, y, z, t) \tag{25}$$

Desta forma, como a concentração não varia com o espaço, tem-se que os seus gradientes de concentração são iguais a zero.

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \tag{26}$$

Efetuando um balanço de massa para o reator em batelada, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \pm \sum \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r} \tag{27}$$

Portanto, a taxa de variação da massa de um composto qualquer em um reator em batelada deve ser igual à sua taxa de formação ou decomposição em função do tempo. Como muitas vezes estamos interessados em concentração ao invés de massa, agora podemos explicitá-la, pois sabemos que esta é função da concentração vezes o volume do reator. Logo, tem-se que:

$$\left(\frac{d(C.V)}{dt}\right)_{VC} = \pm \sum \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r} \tag{28}$$

Como não há entrada e saída de massa de reatores em batelada, o volume V é constante. Portanto, tem-se que:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \pm\frac{1}{V}.\sum\left(\frac{dm}{dt}\right)_r \Rightarrow$$
$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \pm\left(\frac{dC}{dt}\right)_r \quad (29)$$

Veja que a taxa de variação do composto no volume de controle é igual à sua taxa de variação em função do tempo quando submetido a reações físico-químicas ou biológicas, ou seja, é igual à sua cinética química.

Dada a sua simplicidade, os reatores em batelada são comumente empregados em ensaios em escala de laboratório quando se deseja estudar a cinética de reações químicas, uma vez que, monitorando-se as variações de um determinado composto em função do tempo, é possível obter a sua cinética química (SNOEYINK; JENKINS, 1980). Por exemplo, para reações de ordem zero e de primeira e segunda ordem, tem-se que:

- Ordem Zero

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \pm\left(\frac{dC}{dt}\right)_r \Rightarrow \left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = -k \quad (30)$$

$$C(t) = C_0 - k.t \quad (31)$$

- Primeira Ordem

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \pm\left(\frac{dC}{dt}\right)_r \Rightarrow \left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = -kC \quad (32)$$

$$C(t) = C_0.e^{-k.t} \quad (33)$$

- Segunda Ordem

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \pm\left(\frac{dC}{dt}\right)_r \Rightarrow \left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = -kC^2 \quad (34)$$

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k.t \tag{35}$$

Caso a reação seja de enésima ordem, podemos generalizar a equação (29) e integrá-la, obtendo a seguinte expressão:

- Ordem "n"

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \pm\left(\frac{dC}{dt}\right)_{r} \Longrightarrow \left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = -kC^{n} \tag{36}$$

$$\frac{C(t)^{(1-n)}}{(1-n)} = \frac{C_0{}^{(1-n)}}{(1-n)} - k.t \tag{37}$$

A aplicação de reatores em batelada em engenharia ambiental é muito restrita, uma vez que são descontínuos – isto é, as suas vazões de entrada e saída são iguais a zero. A sua maior aplicação restringe-se a sistemas de tratamento cuja geração de efluente seja muito reduzida, de modo que possa ser estocado e tratado posteriormente (DAVIS; CORNWELL, 1991). Assim, a sua vantagem operacional é que a qualidade do efluente pode ser mais bem controlada, pois, como o seu modo de operação é descontínuo, o descarte apenas ocorrerá quando for atingido um determinado nível de tratamento ou quando a concentração de um poluente for inferior a um certo valor predeterminado.

Talvez a maior aplicação de reatores em batelada na engenharia ambiental ocorra no tratamento de águas residuárias, mediante utilização de sistemas de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados em batelada (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014). Um exemplo desse tipo de aplicação é mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Reatores em batelada empregados no tratamento de águas residuárias.

Outra aplicação muito comum de reatores em batelada na engenharia ambiental está associada à execução de ensaios de jarros, seja quando realizam-se estudos de tratabilidade de água e efluentes, na otimização de processos unitários em estações de tratamento de água e ou na definição de dosagens de produtos químicos empregados no processo de tratamento. Nesses casos, as etapas de coagulação, floculação e sedimentação são representados fisicamente por meio de ensaios operados em reatores em batelada.

Exemplo 3-3

Problema: Uma indústria química produz um efluente que contém um composto X de alta periculosidade cuja concentração na fase líquida é igual a 250 mg/L. Sabe-se que esse composto é degradado fotoquimicamente e a taxa de decomposição pode ser descrita por uma reação de segunda ordem. O volume de efluente diário produzido pelo processo industrial é igual a 50 m^3 e o seu tratamento deverá ser efetuado em um reator em batelada. O efluente tratado poderá ser descartado apenas se a concentração de X na fase líquida for inferior a 5 mg/L. De posse dessas informações, determine o tempo mínimo de operação do processo de tratamento, de forma que o efluente possa ser descartado de forma segura.

Dados adicionais: Admita uma constante de decomposição de X igual a 0,04 L/mg.h.

Solução

Uma vez que o processo de tratamento deverá ocorrer em um reator em batelada, o balanço de massa do composto X pode ser escrito da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{VC} = \pm\left(\frac{dX}{dt}\right)_{r} \Longrightarrow \left(\frac{dX}{dt}\right)_{VC} = -k.X^2 \qquad (38)$$

Integrando a equação (38) e sabendo que no tempo t igual a zero a concentração de X no reator é igual a X_0, tem-se que:

$$\int_{X_0}^{X} \frac{dX}{X^2} = -\int_{0}^{t} k.dt$$

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_0} + k.t \qquad (39)$$

Uma vez que os valores de X_0 e X são determinados e que a constante da reação também é conhecida, a única variável desconhecida na equação (39) é o tempo. Portanto, isolando o tempo, temos que:

$$t = \frac{\left(\frac{1}{X} - \frac{1}{X_0}\right)}{k} \Longrightarrow \frac{\left(\frac{1}{5} - \frac{1}{250}\right)\frac{L}{mg}}{0{,}04\ \frac{L}{mg.h}} \cong 4{,}9\ h \qquad (40)$$

Assim sendo, para que a concentração de X possa ser reduzida de 250 mg/L para 5 mg/L é necessário prever-se um tempo mínimo de reação igual a 4,9 horas.

Observação: É importante que o leitor tenha muito cuidado com as unidades. Veja que a constante de reação k possui unidades iguais a L/mg.h, portanto, as concentrações de X devem ser expressas em mg/L e o tempo, em horas.

3.3 Reator em Semibatelada

Os reatores em semibatelada são caracterizados por apresentarem vazão de entrada, mas não possuem vazão de saída. Logo, diferentemente dos reatores em batelada, os reatores em semibatelada apresentam variação do seu volume com o tempo. No entanto, da mesma forma que os reatores em batelada, também não apresentam gradientes de concentração em seu interior. A Figura 6 apresenta um esquema geral do princípio de operação de um reator em semibatelada.

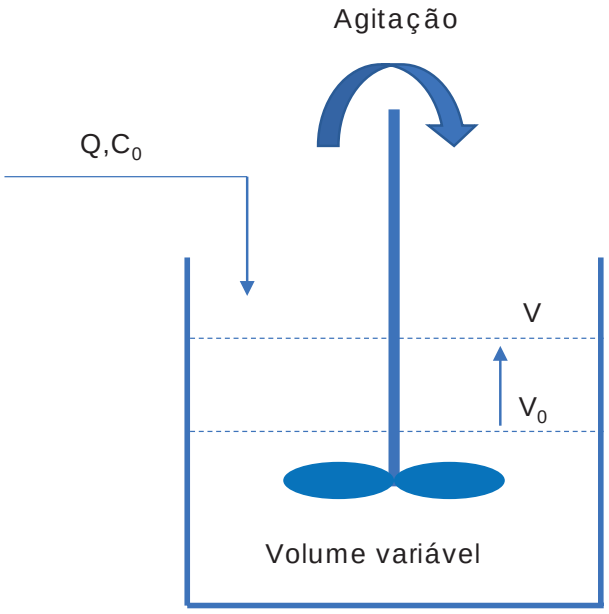


Figura 6 – Princípio de operação de reatores em semibatelada.

Portanto, efetuando-se um balanço de massa para o reator em semibatelada, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,i} \pm \sum\left(\frac{dm}{dt}\right)_{r} \qquad (41)$$

Veja que, diferentemente dos reatores em batelada, o reator em semibatelada apresenta uma taxa de entrada de massa, o que, por sua vez, ocasiona a sua variação de volume com o tempo. Portanto, agora não mais podemos admitir que o volume permaneça inalterado com o tempo. Se admitirmos que a vazão afluente ao reator em semibateada seja constante, o volume do reator em função do tempo pode ser escrito da seguinte forma:

$$V(t) = V_0 + Q.t \qquad (42)$$

A partir da equação geral do balanço de massa para o reator em semibatelada (equação (41)), podemos agora transformar massa em concentração, lembrando que a massa de um determinado composto C no reator em semibatelada é numericamente igual à sua concentração vezes o seu volume. Assim sendo, tem-se que:

$$\left(\frac{d(C.V)}{dt}\right)_{VC} = Q.C_0 \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r .V \qquad (43)$$

Observe que tanto o volume como a concentração são variáveis que dependem do tempo. Então, o primeiro termo à esquerda na equação (43) pode ser escrito da seguinte forma:

$$V.\frac{dC}{dt} + C.\frac{dV}{dt} = Q.C_0 \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r .V \qquad (44)$$

Caso a vazão afluente ao reator em semibatelada seja constante, dV/dt é igual a Q. Logo, tem-se que:

$$V.\frac{dC}{dt} + Q.C = Q.C_0 \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r .V \qquad (45)$$

Como o volume do reator em semibatelada é variável no tempo, pode-se substituir a equação (42) na equação (45). Após o rearranjo de termos, tem-se que:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q.(C_0 - C)}{(V_0 + Q.t)} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \qquad (46)$$

Se porventura o composto C for conservativo, o segundo termo à direita na equação (46) será igual a zero. Caso, por exemplo, o composto C esteja sendo decomposto e sua taxa de variação com o tempo seja descrita como uma reação de primeira ordem, a equação (46) pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q.(C_0 - C)}{(V_0 + Q.t)} - k.C \qquad (47)$$

A maior dificuldade quando se trabalha com reatores em semibatelada não é exatamente o seu equacionamento, mas, sim, a resolução de sua equação geral, que, muitas vezes, não apresenta uma solução analítica. Por exemplo, a equação (47) não é muito fácil de ser integrada, por isso, normalmente é mais simples resolvê-la usando-se métodos numéricos que podem ser facilmente solucionados por meio de planilhas eletrônicas. Vamos a um exemplo para melhor elucidarmos o comportamento de reatores em semibatelada e a solução de sua equação geral.

Exemplo 3-4

Problema: No Exemplo 3-3, o efluente de uma indústria química foi tratado em um reator em batelada. Sabia-se, então, que um composto X de alta periculosidade apresentava concentração na fase líquida igual a 250 mg/L. Tendo por objetivo acelerar a sua taxa de remoção, uma empresa de consultoria sugeriu que, assim que o efluente fosse direcionado para o reator, se iniciasse o processo de tratamento mediante o acionamento das lâmpadas do sistema fotoquímico. A vazão afluente ao reator é igual a 5 L/s e seu volume, igual a 50 m^3. As demais condições são iguais às do Exemplo 3-3, ou seja, a taxa de decomposição é descrita por uma reação de segunda ordem (k=0,04 L/mg.h) e o efluente tratado somente poderá ser descartado se a concentração de X na fase líquida for inferior a 5 mg/L. Assim sendo, determine o tempo mínimo de operação do processo de tratamento para que o efluente possa ser descartado de forma segura e compare o seu valor com o obtido no Exemplo 3-3.

Solução

Agora, durante o processo de enchimento do reator, o processo de tratamento ocorrerá como semibatelada, durando até o volume do reator completar 50 m^3. Desta forma, tem-se que:

$$\Delta t = \frac{V}{Q} = \frac{50\ m^3}{5{,}0.10^{-3}\ \frac{m^3}{s}} \cong 10.000\ s\ (2{,}78\ horas) \qquad (48)$$

Portanto, do tempo t=0 até t=10.000 s o reator deverá se comportar como semibatelada e o balanço de massa do composto X deverá ser expresso da seguinte forma (lembre-se de que a cinética de decomposição de X é uma equação cinética de segunda ordem):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q.(X_0 - X)}{(V_0 + Q.t)} - k.X^2 \qquad (49)$$

Não é muito fácil obter uma solução analítica da equação (49), mas podemos equacioná-la por meio de métodos numéricos simples – por exemplo, usando diferenças finitas. Se definirmos um intervalo de tempo relativamente pequeno, podemos escrever a equação (49) da seguinte forma:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} \cong \frac{X_{t+dt} - X_t}{\Delta t} = \frac{Q.(X_0 - X_t)}{(V_0 + Q.t)} - k.X_t^2 \qquad (50)$$

Isolando o valor de C_{t+dt} na equação (50), temos que:

$$X_{t+dt} = X_t + \left(\frac{Q.(X_0 - X_t)}{(V_0 + Q.t)}\right).\Delta t - k.X_t^2.\Delta t \qquad (51)$$

Portanto, conhecidas as condições iniciais de operação do reator (volume inicial V_0 e concentração do composto X no tempo 0) e definindo-se um passo de tempo Δt, pode-se proceder ao cálculo da concentração no tempo t+dt e assim por diante até o tempo 10.000 segundos. Naturalmente, esse cálculo é facilmente efetuado por meio de planilhas eletrônicas (Figura 7).

Dados de Entrada				
Volume inicial:			0	m3
Concentração inicial de X:			0	mg/L
Vazão de entrada:			5	L/s
Concentração de X no afluente:			250	mg/L
Constante de reação:			0,04	L/(mg.h)
Tempo (h)	Tempo (s)	Volume (m3)	X (mg/L)	
0,000	0	0,00	0,00	
0,014	50	0,25	250,00	
0,028	100	0,50	215,28	
0,042	150	0,75	201,10	
0,056	200	1,00	190,86	
0,069	250	1,25	182,45	

Figura 7 – Formato de planilha eletrônica empregada para a solução de equações de balanço de massa para reatores em semibatelada.

Efetuando-se o cálculo até o tempo igual a 10.000 segundos (2,78 horas), obtém-se um valor de concentração de X na fase líquida igual a 45,01 mg/L, que é inferior a 5,0 mg/L. Como a partir desse tempo não há mais vazão afluente ao reator e a concentração de X é superior a 5,0 mg/L, o reator deverá ser operado por um tempo no regime em batelada. O tempo de operação poderá ser calculado por intermédio da equação (40):

$$t = \frac{\left(\frac{1}{X} - \frac{1}{X_0}\right)}{k} \Rightarrow \frac{\left(\frac{1}{5} - \frac{1}{45{,}01}\right)\frac{L}{mg}}{0{,}04\ \frac{L}{mg.h}} \cong 4{,}4\ h \qquad (52)$$

Portanto, o tempo necessário para a redução de sua concentração de 250 mg/L para 5,0 mg/L deverá ser reduzido de 4,9 horas (se operado em batelada) para 4,4 horas (operação em semibatelada). A evolução da concentração de X em função do tempo e do volume do reator (considerando-se os tempos de operação tanto em semibatelada como em batelada) é apresentada na Figura 8.

Observe que, imediatamente após o início do enchimento do reator, a concentração de X é igual a X_0 (250 mg/L), uma vez que não houve tempo para ocorrer a sua decomposição. No entanto, com o passar do tempo e do correspondente enchimento, o composto X passa a se decompor, e a sua concentração na fase líquida tende a decair.

Desta forma, comparando-se os tempos requeridos para a redução da concentração do composto X para o reator operado em batelada (Exemplo 3-3) e em semibatelada (desconsiderando o tempo de enchimento), note que houve uma redução de 4,9 horas para 4,4 horas.

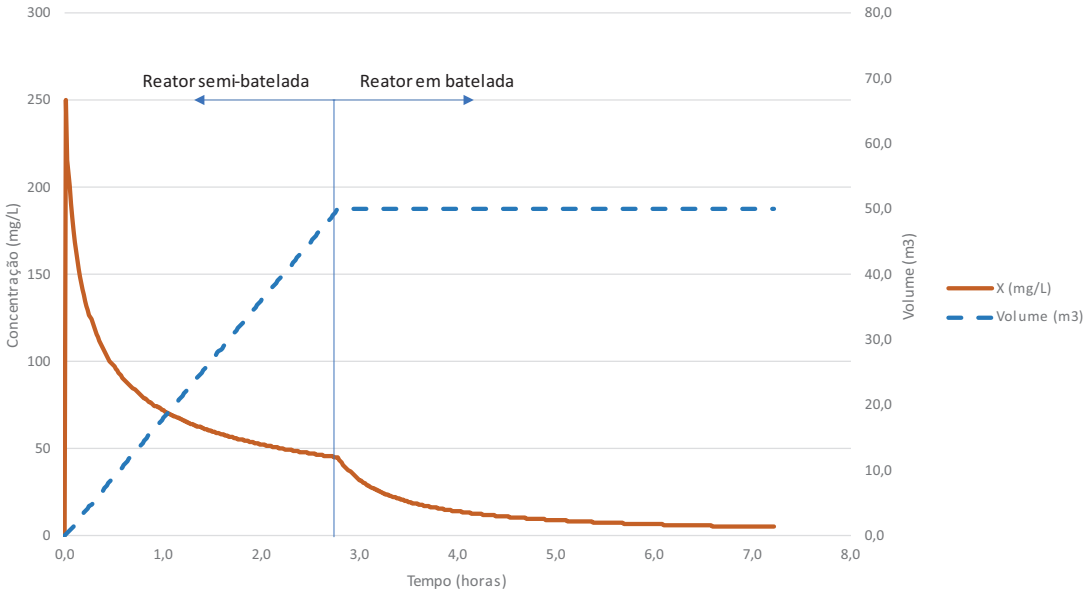


Figura 8 – Evolução da concentração de X em função do tempo para o reator operado nos modos de semibatelada e batelada.

É importante observar que o padrão de decaimento da concentração de X na fase líquida para o reator operado em semibatelada é função da cinética da reação e sua constante de reação, ocorrendo maior redução de X quanto maior for o valor de k.

Observação: A utilização de métodos numéricos para resolver equações diferenciais simples é uma ferramenta bastante útil para solucionar determinados problemas envolvendo reatores em semibatelada. No entanto, para que não ocorram problemas de estabilidade na solução numérica, é conveniente que os passos de tempo sejam reduzidos.

Podemos utilizar os dados do Exemplo 3-4 e plotarmos em um gráfico os valores de X em função do tempo para o reator em semibatelada para diferentes valores de constante de reação (Figura 9).

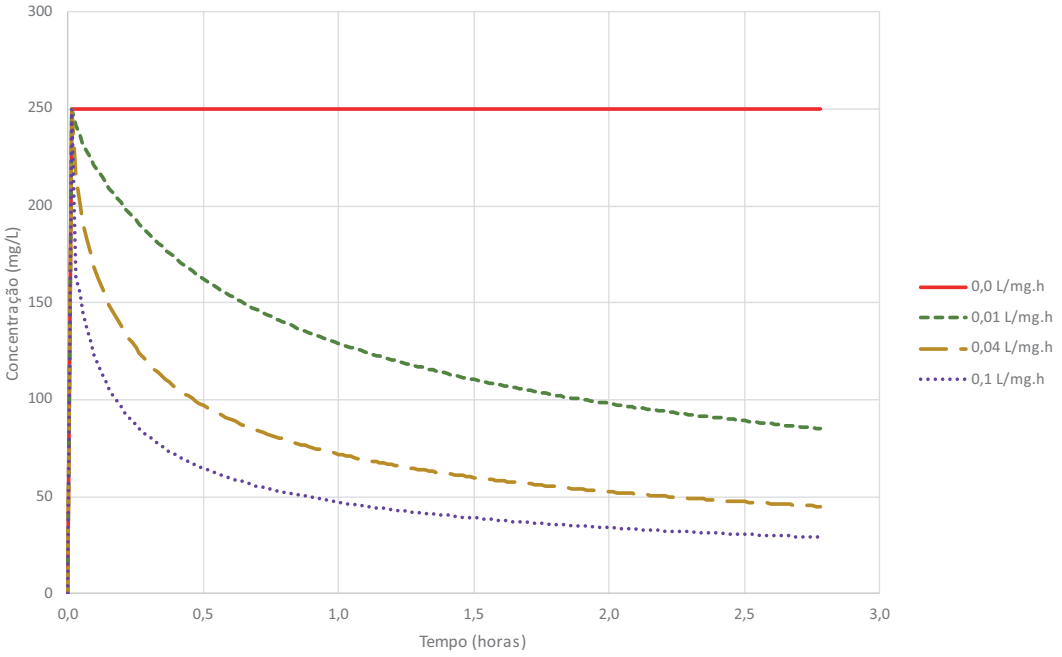


Figura 9 – Evolução da concentração de X em função do tempo para o reator operado em semibatelada – cinética de segunda ordem.

Como era de se esperar, caso o composto seja conservativo, isto é, tenha valor de constante de reação igual a zero, a concentração de X deverá ser sempre igual à concentração afluente – nesse caso, 250 mg/L. Para compostos não conservativos, concomitantemente ao enchimento do reator o composto passará a ser decomposto de acordo com a sua cinética química e a sua constante de reação – e a sua concentração tenderá a decair com o tempo.

Esse comportamento dos reatores em semibatelada é de grande importância no tratamento de águas residuárias, haja vista que uma modalidade de tratamento largamente empregada em algumas empresas de saneamento é a de lodos ativados por batelada. Esse processo de tratamento é bastante interessante, uma vez que durante o enchimento do reator é efetuada a sua aeração, o que possibilita a decomposição parcial da matéria orgânica carbonácea já durante essa fase (operação em semibatelada). No entanto, como ainda resta uma concentração residual de compostos orgânicos biodegradáveis na fase líquida ao final da fase de enchimento, é necessário prever-se uma etapa adicional de aeração sem enchimento do reator (operação em batelada), de forma a possibilitar a sua redução de forma satisfatória (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

3.4 Reator de Mistura Completa

Os reatores de mistura completa são sistemas de escoamento contínuo, isto é, apresentam vazões de entrada e saída. Essas vazões podem ser iguais (e, nesse caso, não há variação do volume do reator com o tempo) ou variáveis no tempo (consequentemente, o volume do reator também varia com o tempo). No entanto, a situação mais comum é admitirmos que as vazões de entrada e saída sejam iguais, logo, o volume do reator permanece constante.

Analogamente aos reatores em batelada e semibatelada, os reatores de mistura completa não apresentam gradientes de concentração em seu interior. Essa propriedade dos reatores de mistura completa é de grande importância, pois faz com que, em um tempo fixo, a concentração de qualquer composto C na vazão de saída tenha de ser numericamente igual à concentração de C no interior do reator. A Figura 10 apresenta um esquema geral do princípio de operação de um reator de mistura completa.

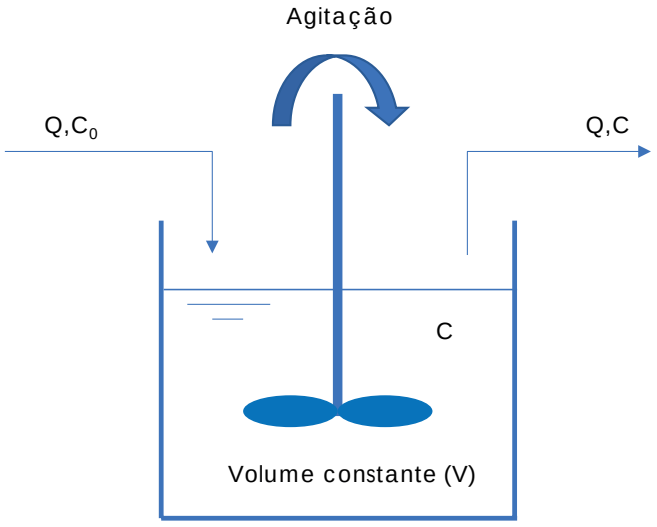


Figura 10 – Princípio de operação de reatores de mistura completa.

Os reatores de mistura completa são de utilização muito comum na engenharia ambiental, sendo largamente adotados como modelo para o dimensionamento de sistemas biológicos de tratamento (lagoas aeradas, tanques de aeração, lagoas de estabilização etc.) e de algumas unidades de processo em estações de tratamento de água (unidades de mistura rápida, sistemas de floculação etc.) (CRITTENDEN et al., 2012; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014). A Figura 11 apresenta algumas unidades comumente dimensionadas admitindo-se seu funcionamento como reatores de mistura completa.

a) Sistema de floculaçao – ETA Guaraú

b) Lagoas aeradas – ETE Paulínia

Figura 11 – Sistemas de engenharia dimensionados admitindo-se seu comportamento como reatores de mistura completa.

É sempre importante frisarmos que a idealização de um reator de mistura completa parte do pressuposto de que, para um tempo fixo, as concentrações de saída são necessariamente iguais às concentrações no interior do reator, portanto, algum sistema de mistura e homogeneização deverá garantir a inexistência de gradientes de concentração em seu volume.

Utilizando a equação geral do balanço de massa para um volume de controle genérico e partindo do pressuposto de que seu comportamento hidráulico se assemelha a um reator de mistura completa, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,i} - \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,i} \pm \sum\left(\frac{dm}{dt}\right)_{r} \quad (53)$$

Sabendo que a massa de um composto C no reator é dada pela multiplicação de sua concentração pelo volume, temos que:

$$\left(\frac{d(C.V)}{dt}\right)_{VC} = Q.C_0 - Q.C \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_{r}.V \quad (54)$$

$$V.\frac{dC}{dt} + C.\frac{dV}{dt} = Q.C_0 - Q.C \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_{r}.V \quad (55)$$

Admitindo que as vazões de entrada sejam iguais às vazões de saída, temos que dV/dt é igual a zero. Portanto, a equação (55) pode ser simplificada e escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_{r} \quad (56)$$

A relação entre o volume do reator e a sua vazão afluente é denominada tempo de detenção hidráulico (o conceito e justificativa desta relação será explicado posteriormente no Capítulo 4). Portanto, tem-se que:

$$\theta = \frac{V}{Q} \tag{57}$$

Substituindo-se a equação (57) na equação (56), tem-se que:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \tag{58}$$

A equação (58) é a equação geral para um reator de mistura completa e permite calcular a concentração no efluente para diferentes taxas de decomposição. Se assumirmos uma condição de operação do reator de mistura completa como regime permanente, a concentração de um composto C no efluente poderá ser calculada da seguinte forma:

- Ordem Zero

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \tag{59}$$

$$C = C_0 - k.\theta \tag{60}$$

- Primeira Ordem

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \Longrightarrow \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - k.C = 0 \tag{61}$$

$$C = \frac{C_0}{1 + k.\theta} \tag{62}$$

- Segunda Ordem

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \Longrightarrow \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - k.C^2 = 0 \qquad (63)$$

$$C = \frac{\left(-1 + \sqrt{1 + 4.k.\theta.C_0}\right)}{2.k.\theta} \qquad (64)$$

As equações (60), (62) e (64) indicam que a concentração C no efluente de reatores em mistura completa é função do tempo de detenção hidráulico e da constante da reação. Assim, uma vez fixada a constante de reação, quanto maior o tempo de detenção hidráulico, menor deverá ser a concentração de C no efluente. Alguns exemplos ajudarão no entendimento do comportamento de reatores de mistura completa.

Exemplo 3-5

Problema: Deseja-se dimensionar um processo biológico de tratamento para um efluente industrial cuja concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) seja igual a 500 mg O_2/L. De acordo com estudos de tratabilidade efetuados em escala piloto, a DBO degrada-se conforme uma reação de primeira ordem e com um valor de constante de reação igual a 0,8 $hora^{-1}$. O sistema de tratamento deverá ser dotado de um reator de mistura completa e a vazão do efluente industrial a ser tratado é igual a 60 L/s. Sabendo que o padrão de lançamento estipulado para o efluente industrial equivale a 60 mg O_2/L, determine o tempo de detenção hidráulico a ser adotado para o sistema de tratamento, bem como o volume mínimo do reator.

Solução

Para que possamos resolver o problema de forma adequada, é importante estabelecermos algumas hipóteses:

- Operação do reator com volume constante: vamos assumir que a vazão de entrada seja igual à vazão de saída, portanto, não há variação do volume do reator com o tempo.
- Regime permanente: o reator deverá operar em regime permanente, isto é, a sua concentração não deverá apresentar variações em função do tempo.

Com base nessas hipóteses, podemos trabalhar com a equação geral de um reator de mistura completa e efetuar as simplificações pertinentes:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \tag{65}$$

Como o reator opera em regime permanente, o termo à esquerda na equação (65) é igual a zero. Também se sabe que a taxa de decomposição da DBO comporta-se como uma reação de primeira ordem, logo, a equação (65) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - k.C = 0 \Longrightarrow \theta = \frac{(C_0 - C)}{k.C} = \frac{(500 - 60)\frac{mg}{L}}{0{,}8\ h^{-1}.60\frac{mg}{L}} \cong 9{,}17\ horas \tag{66}$$

Portanto, o tempo mínimo de detenção requerido pelo processo de tratamento deverá ser igual a 9,17 horas. De posse desse valor, podemos calcular o volume do reator de mistura completa por intermédio da equação (57). Portanto, tem-se que:

$$\theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow V = Q.\theta = 60.10^{-3}\frac{m^3}{s}.9{,}17\ h.3600\frac{s}{h} \Longrightarrow V \cong 1.980{,}7\ m^3 \tag{67}$$

Observação: Este exemplo retrata uma típica condição de projeto, em que são fixadas as concentrações de entrada e saída do reator e a sua vazão afluente, determinando-se o seu volume.

Normalmente, quando trabalhamos em condições de projeto, é muito comum assumirmos uma condição de operação do reator em regime permanente, o que garante maior facilidade nos cálculos. Ademais, como as condições de entrada e saída são definidas *a priori* e, em geral, constantes no tempo, não se justifica a adoção de uma condição de regime não permanente. Ocorre que, às vezes, especialmente em algumas condições de operação, não podemos assumir a hipótese de regime permanente. Nesses casos, é necessário trabalharmos com a equação mais completa.

Exemplo 3-6

Problema: Um reator de mistura completa apresenta um volume de 500 m^3 e foi originalmente projetado para o tratamento de um efluente (vazão igual a 200 m^3/h) contendo um composto C cuja taxa de decomposição pode ser descrita por uma reação de primeira ordem ($k=1,6\ hora^{-1}$). A concentração afluente de projeto admitida ao reator é igual a 100 mg/L. A equipe de operadores da estação de tratamento de efluentes percebeu que, em alguns dias, ocorreu um súbito aumento na concentração afluente de 100 mg/L para 200 mg/L (vide Figura 12), e isso ocasionou um aumento na concentração do composto C no efluente tratado para mais de 30 mg/L, o que não é permitido pela legislação vigente. A gerência da indústria alega que as concentrações acima de 30 mg/L no efluente tratado tem origem em erros na operação do processo de tratamento; por sua vez, os operadores alegam que o aumento de C no efluente é motivado pelo seu súbito aumento na vazão afluente. Com base nos dados acima, quem está com a razão?

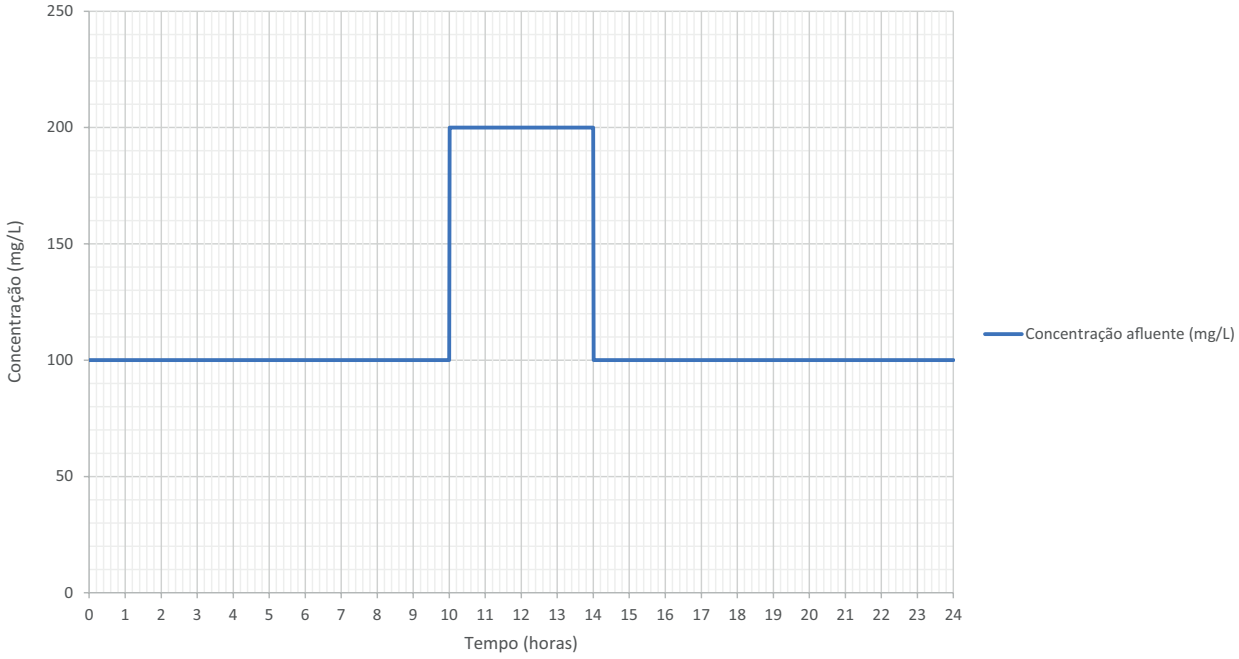


Figura 12 – Padrão de concentração do composto C no afluente ao sistema de tratamento em função do tempo.

Solução

Assumindo que o reator trabalhe em regime permanente e sabendo que a taxa de decomposição de C pode ser expressa como uma reação de primeira ordem, podemos calcular as concentrações esperadas no efluente por intermédio da equação (62). Para a condição de projeto (C_0=100 mg/L), tem-se que:

$$C = \frac{C_0}{1 + k.\theta} = \frac{100\,\frac{mg}{L}}{1 + 1{,}6\,h^{-1}.\left(\frac{500\,m^3}{200\,\frac{m^3}{h}}\right)} = 20\,\frac{mg}{L} \qquad (68)$$

Se a concentração afluente passar de 100 mg/L para 200 mg/L, a nova concentração esperada para o efluente tratado na condição de regime permanente deverá ser igual a:

$$C = \frac{C_0}{1 + k.\theta} = \frac{200\,\frac{mg}{L}}{1 + 1{,}6\,h^{-1}.\left(\frac{500\,m^3}{200\,\frac{m^3}{h}}\right)} = 40\,\frac{mg}{L} \qquad (69)$$

Podemos agora efetuar uma análise do comportamento do reator para as diferentes condições de concentração afluente. No período de 0 a 10 horas, podemos admitir uma condição de operação do reator em regime permanente, ou seja, a concentração afluente e a concentração efluente são iguais a 100 mg/L e 20 mg/L, respectivamente.

No entanto, no período de 10 a 14 horas, há um súbito aumento de 100 mg/L para 200 mg/L na concentração de C_0, e a tendência é a concentração de C no efluente aumentar gradativamente de 20 mg/L para 40 mg/L. Como esse aumento não ocorre de forma imediata, por um período de tempo o reator trabalha em condição de regime não permanente. Desta forma, a equação que rege a variação da concentração de C no efluente com o tempo é dada por:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - k.C \qquad (70)$$

A equação (70) pode ser rearranjada e escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC}{C.(1 + k.\theta) - C_0} = -\frac{dt}{\theta} \qquad (71)$$

Agora, vamos efetuar a integração da equação (71) para os seus limites de integração. Veja que, no tempo t igual a zero a concentração de C no efluente é igual a um valor inicial dado por C_i e para um tempo genérico t a concentração é igual a C. Portanto, tem-se que:

$$\int_{C_i}^{C} \frac{dC}{C.(1+k.\theta)-C_0} = -\int_{0}^{t} \frac{dt}{\theta} \tag{72}$$

$$C(t) = \frac{(C_i.(1+k.\theta)-C_0).e^{\frac{-t.(1+k.\theta)}{\theta}}+C_0}{(1+k.\theta)} \tag{73}$$

Para que a equação (73) possa ser empregada no cálculo da concentração de C no efluente, é importante que o tempo t e as concentrações C_i e C_0 sejam corretamente adotadas. No intervalo de tempo entre 10 e 14 horas, a concentração C_i deverá ser igual a 20 mg/L, que é válida para o tempo t igual a zero. Por sua vez, C_0 deverá ser igual a 200 mg/L, pois essa é a nova concentração afluente ao reator.

Uma análise mais cuidadosa da equação (73) poderá nos ajudar a interpretar os resultados obtidos. Veja que, para um valor de tempo igual a zero, tem-se que:

$$C(0) = \frac{(C_i.(1+k.\theta)-C_0).e^{\frac{-t.(1+k.\theta)}{\theta}}+C_0}{(1+k.\theta)} = C_i \tag{74}$$

Se fizermos o limite para a equação (74) com tempo tendendo a infinito, teremos:

$$\lim_{t\to\infty} \frac{(C_i.(1+k.\theta)-C_0).e^{\frac{-t.(1+k.\theta)}{\theta}}+C_0}{(1+k.\theta)} = \frac{C_0}{(1+k.\theta)} \tag{75}$$

Portanto, para tempo tendendo a infinito, a concentração de C no efluente é igual à concentração calculada para a condição de regime permanente, que, no nosso caso, deverá ser igual a 40 mg/L. Porém, como desejamos calcular o valor de C no tempo igual a 14 horas, o nosso tempo de cálculo equivale a 4 horas (14 horas menos 10 horas). Assim sendo, temos que:

$$C(t) = \frac{(C_i.(1+k.\theta) - C_0).e^{\frac{-t.(1+k.\theta)}{\theta}} + C_0}{(1+k.\theta)} \Rightarrow C(4\,h)$$

$$= \frac{\left(20\frac{mg}{L}.(1+1{,}6\,h^{-1}.2{,}5\,h) - 200\frac{mg}{L}\right).e^{\frac{-4\,h.\left(1+1{,}6\,h^{-1}.2{,}5\,h\right)}{2{,}5\,h}} + 200\frac{mg}{L}}{(1+1{,}6\,h^{-1}.2{,}5\,h)} \quad (76)$$

$$\cong 39{,}9\frac{mg}{L}$$

Note que a concentração de C no efluente é muito próxima de 40 mg/L, ou seja, praticamente já se atingiu uma condição de operação em regime permanente. Desta forma, no tempo igual a 14 horas a concentração de C no efluente deverá ser igual a 39,9 mg/L, e, portanto, superior a 30 mg/L, sendo devidamente justificada pelo aumento de 100 mg/L para 200 mg/L na concentração de C_0 no afluente ao reator.

Entretanto, o que ocorre quando a concentração de C_0 é reduzida de 200 mg/L para 100 mg/L (período de tempo superior a 14 horas)? Bem, a concentração C no efluente é igual a 39,9 mg/L e espera-se que seja reduzida para 20 mg/L, que é a concentração de C esperada no efluente para a condição de regime permanente e de um valor de C_0 igual a 100 mg/L. Por se tratar de uma condição de regime não permanente, podemos novamente empregar a equação (76) para o cálculo da concentração de C em função do tempo (lembrando, no entanto, que teremos novos valores de C_i e C_0: deverão ser iguais a 39,9 mg/L e 100 mg/L, respectivamente). Assim, tem-se que:

$$C(t) = \frac{(C_i.(1+k.\theta) - C_0).e^{\frac{-t.(1+k.\theta)}{\theta}} + C_0}{(1+k.\theta)} \Rightarrow C(t)$$

$$= \frac{\left(39{,}9\frac{mg}{L}.(1+1{,}6\,h^{-1}.2{,}5\,h) - 100\frac{mg}{L}\right).e^{\frac{-t.\left(1+1{,}6\,h^{-1}.2{,}5\,h\right)}{2{,}5\,h}} + 100\frac{mg}{L}}{(1+1{,}6\,h^{-1}.2{,}5\,h)} \quad (77)$$

Utilizando as equações (76) e (77), podemos calcular as concentrações de C no efluente do reator de mistura completa. Os valores resultantes são apresentados na Figura 13.

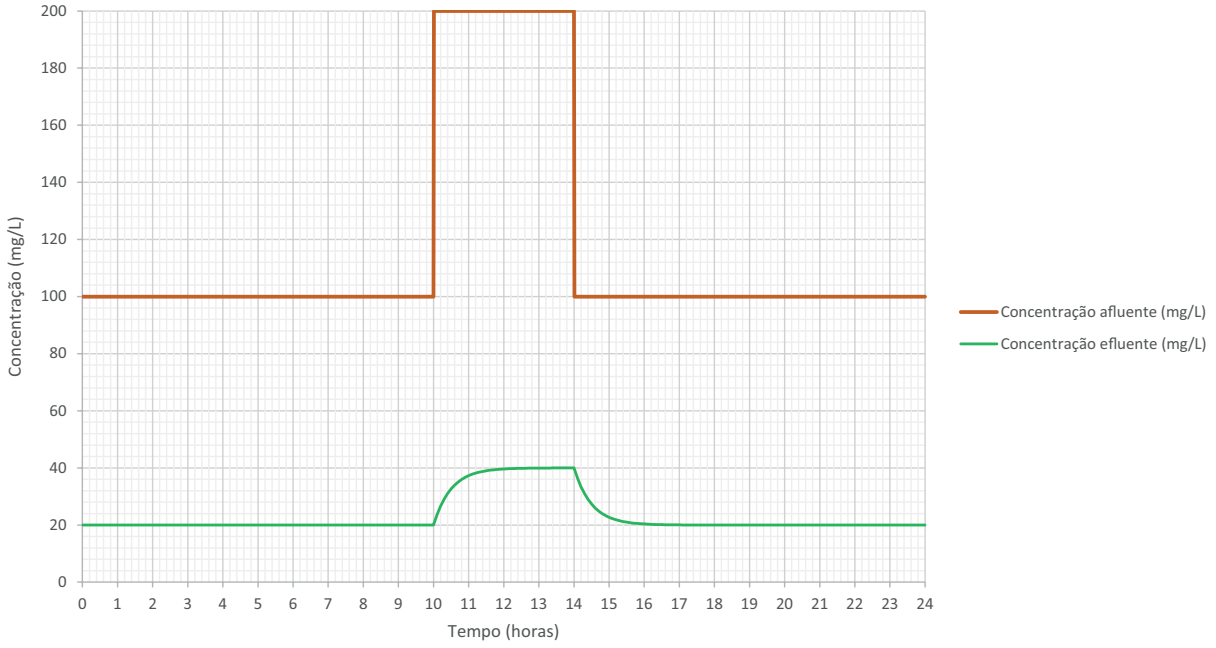


Figura 13 – Concentrações afluente e efluente do composto C no sistema de tratamento em função do tempo.

Portanto, com base nos resultados apresentados na Figura 13 , podemos concluir que os valores de concentração de C observados no efluente ao sistema de tratamento são justificáveis com base no aumento de 100 mg/L para 200 mg/L na concentração afluente de C ao sistema de tratamento.

Existem muitos problemas de engenharia que envolvem múltiplas reações (em paralelo e em série) em um reator de mistura completa. Desta forma, um reagente pode dar origem a diferentes produtos, o que requer que a execução do balanço de massa seja efetuada para cada composto individualmente. Assim, gera-se um conjunto de "n" equações que permite a determinação das concentrações dos "n" compostos envolvidos.

Exemplo 3-7

Problema: Sabe-se que um composto A dá origem a B quando decomposto. O composto B, por sua vez, também sofre um processo de degradação, dando origem a um composto C, conforme a reação química apresentada abaixo.

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \overset{k_2}{\rightarrow} C \tag{78}$$

Deseja-se processar a reação proposta em um reator de mistura completa. O composto de maior interesse econômico a ser produzido é B, de modo que C pode ser descartado por não

apresentar valor comercial significativo. Assumindo que a vazão e a concentração de A afluente ao reator sejam iguais a 5,0 L/s e 2,0 moles por litro, respectivamente, determine qual deverá ser o volume do reator para maximizar a produção de B. Assuma que as taxas de variação de A, B e C com o tempo possam ser descritas por reações de primeira ordem com valores de k_1 e k_2 iguais a 0,6 $hora^{-1}$ e 0,4 $hora^{-1}$, respectivamente. Admita que as concentrações de B e C no afluente ao reator sejam iguais a zero.

Solução

Como estamos interessados em otimizar a produção de B e a sua cinética de geração e consumo depende da evolução da concentração de A no reator, vamos efetuar o balanço de massa para os compostos A, B e C. Admitindo a hipótese de regime permanente, temos que:

- Balanço de massa para o composto A

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{VC} = \frac{A_0}{\theta} - \frac{A}{\theta} - k_1.A \implies \frac{A_0}{\theta} - \frac{A}{\theta} - k_1.A = 0 \tag{79}$$

$$A = \frac{A_0}{1 + k_1.\theta} \tag{80}$$

- Balanço de massa para o composto B

$$\left(\frac{dB}{dt}\right)_{VC} = \frac{B_0}{\theta} - \frac{B}{\theta} + k_1.A - k_2.B \implies -\frac{B}{\theta} + k_1.A - k_2.B = 0 \tag{81}$$

$$B = \frac{k_1.A.\theta}{1 + k_2.\theta} \tag{82}$$

Substituindo a equação (80) na equação (82), tem-se que:

$$B = \frac{k_1.A_0.\theta}{(1+k_1.\theta).(1+k_2.\theta)} \quad (83)$$

- Balanço de massa para o composto C

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{VC} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} + k_2.B \implies -\frac{C}{\theta} + k_2.B = 0 \quad (84)$$

$$C = k_2.B.\theta \quad (85)$$

Substituindo-se a equação (83) na equação (85), tem-se que:

$$C = \frac{k_1.k_2.A_0.\theta^2}{(1+k_1.\theta).(1+k_2.\theta)} \quad (86)$$

Com isso, tem-se que as equações (80), (83) e (86) explicitam as concentrações esperadas de A, B e C no efluente do reator, podendo-se observar que os seus valores são função unicamente do tempo de detenção hidráulico e da concentração de A no afluente (partindo-se do pressuposto de que os valores de k_1 e k_2 sejam conhecidos e constantes com o tempo).

Uma vez conhecidos os valores de A_0, k_1 e k_2, pode-se plotar em um gráfico a evolução de A, B e C em função do tempo de detenção hidráulico. Os valores são apresentados na Figura 14.

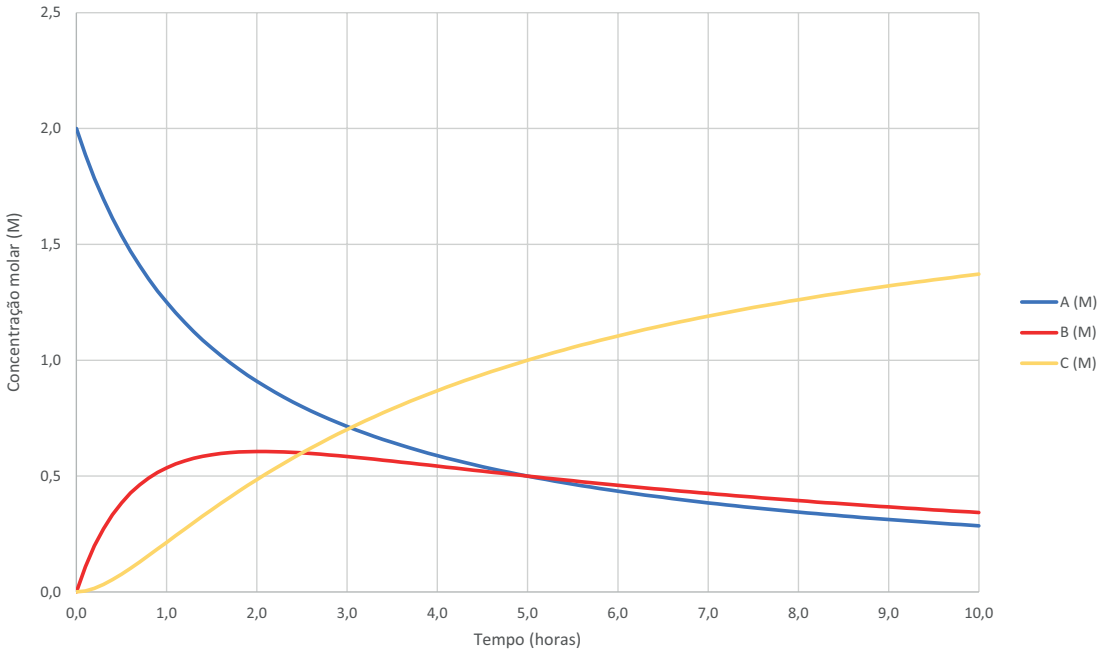


Figura 14 – Concentração dos compostos A, B e C em função do tempo de detenção hidráulico do reator.

Com base nos resultados apresentados na Figura 14 , observe que, à medida que a concentração de A decresce com o tempo de detenção, há um aumento na concentração de B, que, após atingir um valor máximo, passa a decair com o aumento do tempo de detenção. Por sua vez, a concentração de C apresenta sempre um valor crescente com o tempo. Evidentemente, para um valor de θ tendendo a infinito, os valores de A e B tendem a zero e o valor de C tende a A_0.

Desta forma, a maximização da geração de B deverá ocorrer no tempo em que a concentração de B é máxima. O valor do tempo de detenção que possibilita o máximo valor de B pode ser determinado graficamente, no entanto, podemos refinar a solução do problema sabendo que a variação de B com θ tem um ponto máximo. O valor de θ pode ser determinado derivando-se a equação (83) em relação a θ e igualando-se o resultado a zero. Assim, tem-se que:

$$\frac{dB}{d\theta} = \frac{d}{d\theta}\left(\frac{k_1.A_0.\theta}{(1+k_1.\theta).(1+k_2.\theta)}\right) = 0 \qquad (87)$$

$$\frac{dB}{d\theta} = k_1.k_2.\theta^2 - 1 = 0 \qquad (88)$$

$$\theta_{máx} = \sqrt{\frac{1}{k_1 . k_2}} \tag{89}$$

Substituindo o valor de θ (equação (89)) na equação (83), obtém-se o valor de B máximo associado a $\theta_{máx}$. Portanto, tem-se que:

$$B_{máx} = \frac{A_0 . k_1}{\left(2 . \sqrt{k_1 . k_2} + k_1 + k_2\right)} \tag{90}$$

Portanto, substituindo-se os valores de A_0, k_1 e k_2 nas equações (89) e (90) pode-se calcular o valor de θ que possibilita a máxima concentração de B no reator. Assim sendo, tem-se que:

$$\theta_{máx} = \sqrt{\frac{1}{k_1 . k_2}} = \sqrt{\frac{1}{0{,}6\ h^{-1} . 0{,}4\ h^{-1}}} \cong 2{,}04\ horas \tag{91}$$

$$\begin{aligned} B_{máx} &= \frac{A_0 . k_1}{\left(2 . \sqrt{k_1 . k_2} + k_1 + k_2\right)} \\ &= \frac{2{,}0\ M . 0{,}6\ h^{-1}}{\left(2 . \sqrt{0{,}6\ h^{-1} . 0{,}4\ h^{-1}} + 0{,}6\ h^{-1} + 0{,}4\ h^{-1}\right)} \\ &\cong 0{,}606\ M \end{aligned} \tag{92}$$

Uma vez conhecidos a vazão afluente e o tempo de detenção hidráulico que possibilita a máxima concentração de B no efluente, pode-se proceder ao cálculo do volume de reator.

$$\begin{aligned} \theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow V = Q . \theta &= 5 . 10^{-3} \frac{m^3}{s} . 2{,}04\ h . 3600 \frac{s}{h} \\ \Longrightarrow V &\cong 36{,}7\ m^3 \end{aligned} \tag{93}$$

Observação: Existem inúmeros processos biológicos que podem ser descritos como um conjunto de reações em série. Um excelente exemplo são os processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias (acidogênese seguida de metanogênese). Alguns processos de digestão anaeróbia são projetados para maximizar a produção de ácidos orgânicos voláteis (acidogênese), portanto, podem ser modelados como um conjunto de reações em série, de modo a se buscarem condições ideais para otimizar a produção de um composto intermediário.

3.5 Reator Pistonado Ideal

O reator pistonado ideal também é um reator de escoamento contínuo que apresenta uma vazão de entrada e uma vazão de saída. Normalmente, admite-se que a vazão de entrada é igual à vazão de saída e, sendo assim, não há variação do volume do reator com o tempo. Diferentemente do reator de mistura completa, o reator pistonado ideal apresenta um gradiente de concentração ao longo do eixo do escoamento e o balanço de massa deverá ser efetuado para um elemento de volume, conforme apresentado na Figura 15.

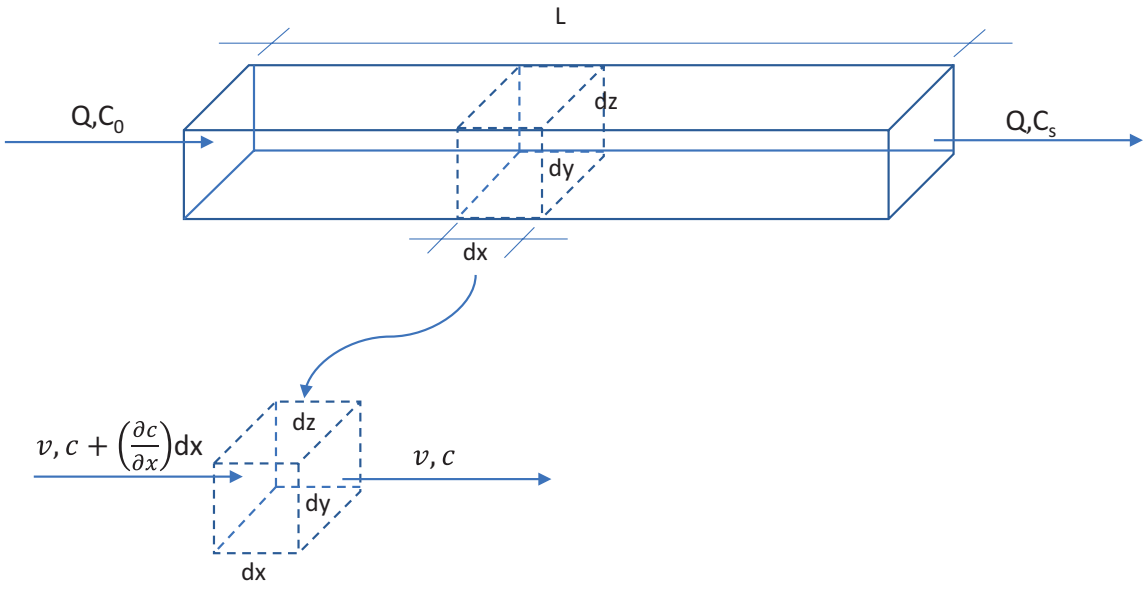


Figura 15 – Princípio de operação e balanço de massa em reatores pistonados ideais.

A principal diferença entre o reator pistonado ideal e o reator de mistura completa é que, enquanto neste não se admitem gradientes de concentração do espaço, nos reatores pistonados ideais assume-se a existência de um gradiente de concentração ao longo do eixo de escoamento (LEVENSPIEL, 1999). Como o escoamento é admitido como unidimensional para uma posição x fixa, no seu respectivo plano yz as concentrações são iguais. Portanto, formalmente, em qualquer plano yz não são observados gradientes de concentração, que existem apenas ao longo do eixo x.

Os reatores pistonados ideais são comumente empregados como modelos para a simulação e dimensionamento de uma grande variedade de processos físico-químicos na engenharia ambiental. Podemos citar como exemplos os decantadores convencionais de fluxo horizontal e os tanques de contato em estações de tratamento de água e de esgotos sanitários (CRITTENDEN et al., 2012). A Figura 16 apresenta algumas unidades que são comumente dimensionadas para funcionar como reatores pistonados ideais.

a) Decantador – ETA Guaraú

b) Tanque de contato – ETE Porto Novo

Figura 16 – Sistemas de engenharia dimensionados para funcionar como reatores pistonados ideais.

Conforme já dito anteriormente, as principais características de um reator pistonado ideal são a ocorrência de um escoamento unidimensional e a existência de um gradiente de concentração no eixo x. Portanto, do ponto de vista prático, quando se deseja que um determinado reator se comporte como um reator pistonado ideal, é comum que se adotem grandes relações de comprimento e largura (L/B), de forma que o escoamento seja preferencialmente unidimensional (vide Figura 16a).

Como nem sempre é possível construir unidades com grande relação de comprimento e largura (L/B), uma alternativa comumente empregada para aproximar o comportamento hidráulico de um reator como pistonado ideal é dotá-lo de chicanas horizontais (Vide Figura 16b), o que força a ocorrência de um escoamento preferencialmente unidimensional.

O equacionamento de um reator pistonado ideal utiliza também a equação geral do balanço de massa para um volume de controle. No entanto, como existe a ocorrência de gradientes de concentração no eixo x, o equacionamento deve ser efetuado para um elemento de volume (dV) conforme indicado na Figura 15. Desta forma, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s} \pm \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r} \qquad (94)$$

As taxas de entrada e saída de massa do volume de controle podem ser expressas pela velocidade multiplicada pela sua concentração e pela área, ou seja:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_e = v.C_x.A = -v.\left(C + \frac{\partial C}{\partial x}.dx\right).dy.dz \qquad (95)$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_s = v.C_{x+dx}.A = -v.C.dy.dz \qquad (96)$$

v=velocidade de escoamento (LT^{-1})
C_x=concentração de C no ponto x (ML^{-3})
C_{x+dx}=concentração de C no ponto x+dx (ML^{-3})
A=área da secção transversal de escoamento (L^2)

Como a massa de um composto C no volume de controle é dada pela multiplicação de sua concentração pelo volume, substituindo-se as equações (95) e (96) na equação (92) tem-se que:

$$\left(\frac{\partial(C.V)}{\partial t}\right)_{VC} = -v.\left(C + \frac{\partial C}{\partial x}.dx\right).dy.dz + v.C.dy.dz \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r.V \qquad (97)$$

A equação (97) foi escrita na forma de derivadas parciais, uma vez que a concentração de C varia tanto no espaço (eixo x) como no tempo. Simplificando-se a equação (97), pode-se escrever que:

$$V.\frac{\partial c}{\partial t} + c.\frac{\partial V}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right).dx.dy.dz \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_r.dx.dy.dz \quad (98)$$

Admitindo-se que a vazão de entrada no volume de controle seja igual à vazão de saída, não há variação desse volume, portanto, o segundo termo à esquerda na equação (98) é igual a zero. Por ser um volume de controle infinitesimal, a grandeza V pode ser escrita como sendo igual a dx.dy.dz. Portanto, após simplificações, a equação (98) se apresenta da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_r \quad (99)$$

A equação (99) é a equação geral para um reator pistonado ideal, que possibilita calcular a concentração no efluente para diferentes taxas de decomposição. Assumindo-se uma condição de regime permanente, a concentração de um composto C no efluente de um reator pistonado ideal poderá ser calculada da seguinte forma:

- Ordem Zero

$$-v.\left(\frac{dc}{dx}\right) - k = 0$$

$$\int_{C_0}^{C} v.dC = -\int_{0}^{L} k.dx \quad (100)$$

$$C = C_0 - k.\left(\frac{L}{v}\right) = C_0 - k.\theta \quad (101)$$

- Primeira Ordem

$$-v.\left(\frac{dc}{dx}\right) - k.C = 0$$

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -\int_{0}^{L} \frac{k}{v} dx \tag{102}$$

$$C = C_0.e^{-k.\frac{L}{v}} = C_0.e^{-k.\theta} \tag{103}$$

- Segunda Ordem

$$-v.\left(\frac{dc}{dx}\right) - k.C^2 = 0$$

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = -\int_{0}^{L} \frac{k}{v} dx \tag{104}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k.\left(\frac{L}{v}\right) = \frac{1}{C_0} + k.\theta \tag{105}$$

Portanto, as equações (101), (103) e (105) permitem calcular a concentração no efluente de reatores pistonados ideais quando sujeitos a diferentes taxas de conversão do composto C. Veja que o comprimento do reator (L) dividido pela velocidade de escoamento (v) nos permite calcular o tempo de detenção hidráulico na unidade (θ), e é por esse motivo que a grandeza θ encontra-se nas equações (101), (103) e (105). Vamos estudar alguns exemplos para que possamos compreender melhor o comportamento de reatores pistonados ideais.

Exemplo 3-8

Problema: No Exemplo 3-5, dimensionou-se um processo biológico para o tratamento de um efluente industrial em um reator de mistura completa cuja concentração de demanda bioquímica

de oxigênio (DBO) é igual a 500 mg O_2/L. Agora, efetue o mesmo dimensionamento admitindo que o reator se comporte hidraulicamente como um reator pistonado ideal. Adote um padrão de lançamento para o efluente industrial igual a 60 mg O_2/L e determine o tempo de detenção hidráulico a ser adotado para o sistema de tratamento, bem como o volume mínimo do reator.

Dados adicionais: A vazão afluente ao sistema de tratamento é igual a 60 L/s. A DBO apresenta uma taxa de decomposição de primeira ordem a um valor de constante de reação igual a 0,8 hora^{-1}.

Solução

Vamos formular algumas hipóteses para que seja possível solucionar o problema.

- O reator deverá operar com vazão afluente igual à vazão efluente, portanto, não haverá variação do volume do reator.
- Regime permanente: o reator deverá operar em regime permanente, isto é, a sua concentração não deverá apresentar variações em função do tempo.

Logo, podemos trabalhar com a equação geral de um reator pistonado ideal, efetuando as simplificações pertinentes:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_r \tag{106}$$

O reator opera em regime permanente, portanto, o termo à esquerda na equação (106) é igual a zero. Sabe-se que a taxa de decomposição da DBO comporta-se como uma reação de primeira ordem, logo, a equação (106) pode ser escrita da seguinte forma:

$$C = C_0.e^{-k.\theta} \Longrightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k.\theta \Longrightarrow \theta = -\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{k} \tag{107}$$

$$= -\frac{\ln\left(\frac{60\frac{mg}{L}}{500\frac{mg}{L}}\right)}{0{,}8\ h^{-1}} \cong 2{,}65\ horas$$

Assim sendo, o tempo mínimo de detenção requerido pelo processo de tratamento deverá ser igual a 2,65 horas. Logo, o volume do reator pistonado ideal poderá ser calculado da seguinte forma:

$$\theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow V = Q.\theta = 60.10^{-3}\,\frac{m^3}{s}.2{,}65\ h.3600\,\frac{s}{h} \qquad (108)$$

$$\Longrightarrow V \cong 572{,}5\ m^3$$

Observação: Ao comparar os Exemplos 3-5 e 3-8, é interessante observarmos que o volume requerido para o reator de mistura completa (1.981 m^3) é bem maior do que o requerido para o reator pistonado ideal (573 m^3), indicando-se uma condição mais econômica no caso de sua adoção.

Com base nos Exemplos 3-5 e 3-8, podemos observar que a adoção de um reator pistonado ideal proporciona mais economia do que a opção por um reator de mistura completa, pelo fato de o volume requerido por este último ser normalmente maior. No entanto, construir um reator de comportamento semelhante ao de um reator pistonado ideal é muito mais difícil do que construir um reator de mistura completa. Lembre-se de que um reator de mistura completa possui como principal característica não apresentar gradientes de concentração em seu volume, e o atendimento dessa condição pode ser facilmente garantido implantando-se equipamentos de agitação devidamente projetados para essa finalidade.

Por sua vez, os reatores pistonados ideais possuem como característica principal a ocorrência de escoamento unidirecional e de gradientes de concentração somente no plano de escoamento. Ainda que tais exigências possam ser parcialmente atendidas quando se admitem reatores com elevados valores de relação entre comprimento e largura – ou mesmo aqueles com chicanas instaladas em sua geometria –, é muito difícil executar a sua representação física de forma perfeita.

3.6 Comparação entre reatores em batelada, reatores de mistura completa e reatores pistonados ideais

Feito o equacionamento dos reatores em batelada, de mistura completa e pistonados ideais, podemos agora efetuar uma comparação entre eles. A Tabela 1 apresenta um resumo das equações características para esses reatores e para reações de ordem zero e de primeira ordem e segunda ordem.

Tabela 1 – Quadro resumo das equações características para reatores em batelada, de mistura completa e pistonados ideais operando em regime permanente para diferentes ordens de reação

Ordem da reação	Reator em batelada	Reator de mistura completa	Reator pistonado ideal
Ordem zero	$C = C_0 - k.t$	$C = C_0 - k.\theta$	$C = C_0 - k.\theta$
Primeira ordem	$C = C_0.e^{-k.t}$	$C = \frac{C_0}{1+k.\theta}$	$C = C_0.e^{-k.\theta}$
Segunda ordem	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k.t$	$C = \frac{\left(-1+\sqrt{1+4.k.\theta.C_0}\right)}{2.k.\theta}$	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k.\theta$

A diferença conceitual a ser observada nas equações apresentadas na Tabela 1 é: para reatores de batelada, a concentração de C varia com o tempo (t), ao passo que, para os reatores de mistura completa e pistonados ideais, a concentração de C varia com o tempo de detenção hidráulico (θ).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, podemos observar alguns fatos bastante interessantes. Observe que, para valores iguais de t e θ em reações de ordem zero, o valor da concentração de C para os reatores em batelada, mistura completa e pistonados ideais são rigorosamente iguais. Desta forma, para reações de ordem zero, é indiferente qual tipo de reator será empregado, uma vez que as suas taxas de conversão deverão ser semelhantes.

Um segundo ponto bastante interessante a ser notado nos resultados apresentados na Tabela 1: as concentrações de C esperadas para reatores em batelada e pistonados ideais também são absolutamente iguais, independentemente da ordem da reação. Portanto, para valores iguais de t e θ, os valores de C serão também iguais. Lembre-se: o que fundamentalmente difere os reatores em batelada dos pistonados ideais é o fato de os reatores em batelada serem descontínuos, isto é, suas vazões de entrada e de saída são nulas, enquanto os reatores pistonados ideais apresentam escoamento contínuo.

Podemos efetuar uma comparação entre o comportamento de reatores de mistura completa e pistonados ideais para reações de primeira e segunda ordem admitindo iguais valores de constantes de reação e plotando a concentração de C no efluente em função do tempo de detenção hidráulico. A Figura 17 apresenta a variação de C/C_0 em função do tempo de detenção hidráulico em reatores de mistura completa e pistonados ideais para uma reação de primeira ordem.

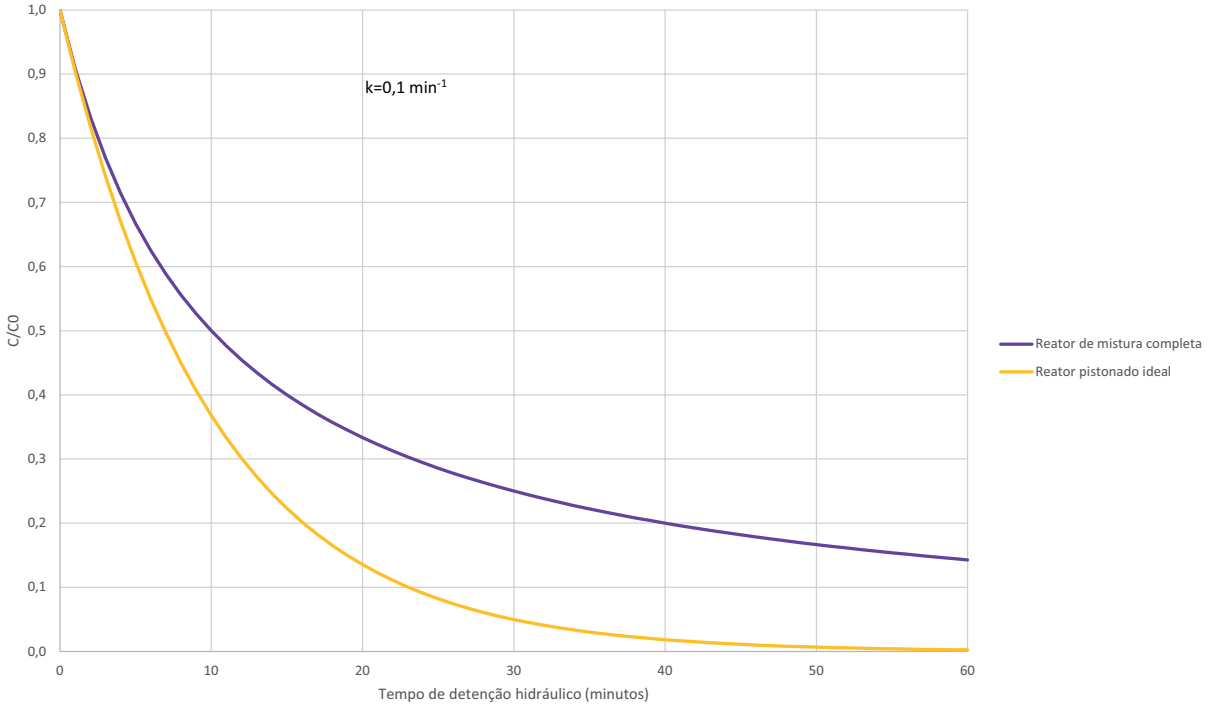


Figura 17 – Variação de C/C_0 em função do tempo de detenção hidráulico para reatores de mistura completa e pistonados ideais – Reação de primeira ordem ($k=0{,}1\ min^{-1}$).

Uma análise dos valores de C/C_0 apresentados na Figura 17 indica que, para um mesmo valor de constante de reação, os reatores pistonados ideais apresentam melhor eficiência do que os reatores de mistura completa quando operados com o mesmo tempo de detenção hidráulico. Inclusive, é possível notar que essa diferença de eficiência se torna mais acentuada quando se requerem menores valores de C/C_0. Veja que, para altos valores de C/C_0, quase não se observam diferenças entre os reatores, no entanto, à medida que C/C_0 diminui, a diferença de comportamento torna-se mais acentuada. Como na grande maioria dos casos da engenharia sanitária e ambiental exigem-se baixos valores de C/C_0, torna-se bastante evidente a superioridade dos reatores pistonados ideais em relação aos reatores de mistura completa.

Podemos fazer a mesma análise para os reatores operando com uma reação de decomposição de segunda ordem. A Figura 18 apresenta a variação de C/C_0 em função do tempo de detenção hidráulico para uma reação de segunda ordem.

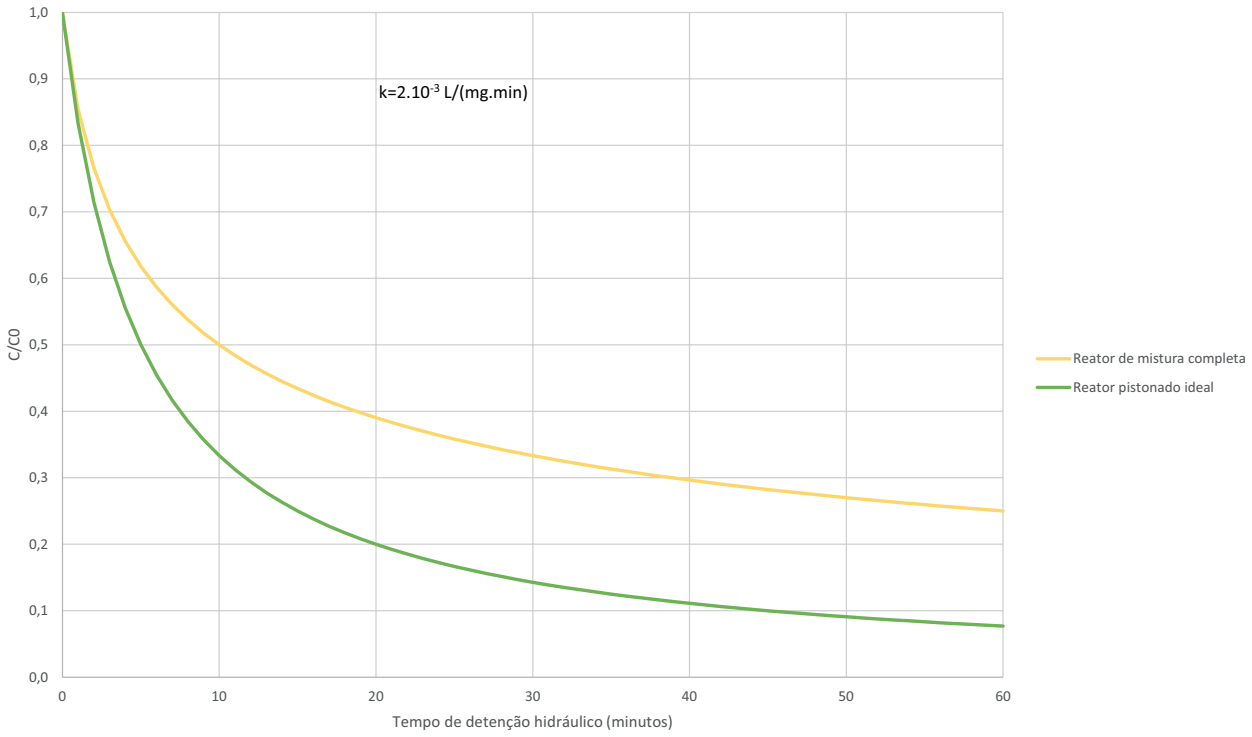


Figura 18 – Variação de C/C_0 em função do tempo de detenção hidráulico para reatores de mistura completa e pistonados ideais – Reação de segunda ordem ($k=2.10^{-3}$ min^{-1})

Veja que, também no caso de reações de segunda ordem, os reatores pistonados ideais apresentam maior eficiência do que os reatores de mistura completa para um mesmo tempo de detenção hidráulica, e esse mesmo raciocínio pode ser estendido para ordens de reação superiores. Mas por que os reatores pistonados ideais se apresentam superiores aos reatores de mistura completa?

Podemos responder a essa pergunta analisando como ocorre a variação da concentração de C nos reatores de mistura completa e nos pistonados ideais (vide Figura 19). Vamos assumir que a taxa de decomposição de C possa ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = -k.C^n \quad n \geq 1 \tag{109}$$

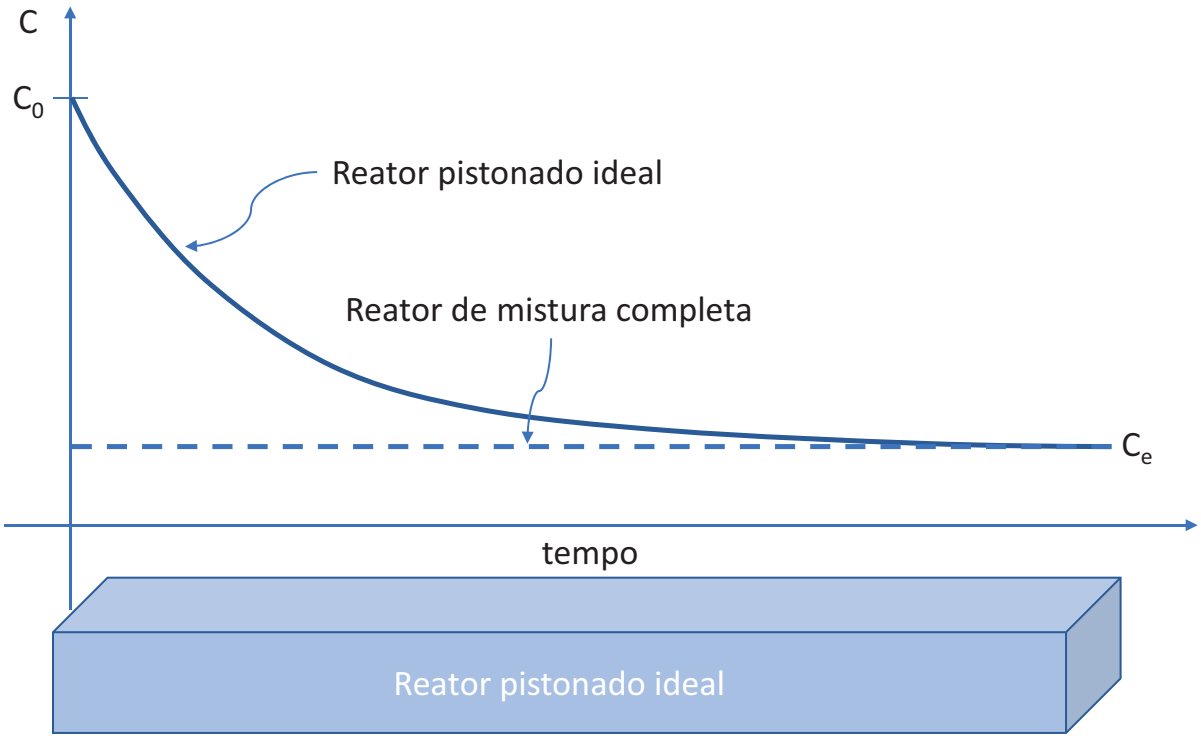


Figura 19 – Variação da concentração em função do tempo de detenção hidráulica para reatores de mistura completa e pistonados ideais.

Em um reator de mistura completa, a concentração do composto C é constante e igual à sua concentração efluente. Deste modo, a taxa de decomposição ocorre proporcionalmente à concentração C_e e é constante ao longo do tempo. Por sua vez, em um reator pistonado ideal, existe uma variação da concentração de C em seu interior, variando de C_0 (na entrada) até C_e (na saída). Então, a taxa de decomposição no tempo é variável e maior do que a do reator de mistura completa, uma vez que, ao longo do reator pistonado ideal, as concentrações são superiores a C_e. Desta forma, o comportamento de ambos os reatores em função de sua cinética pode ser resumido da seguinte forma:

- Para valores de n maiores ou iguais a 1 ($n > 1$), o reator pistonado ideal apresenta maior eficiência do que o reator de mistura completa.
- Para n igual a zero ($n = 0$), ambos os reatores apresentam o mesmo comportamento.
- Para valores de n menores do que zero ($n < 0$), o reator de mistura completa apresenta maior eficiência do que o reator pistonado ideal.

Exemplo 3-9

Problema: Uma indústria possui uma linha de efluentes cuja vazão é igual a 50 m^3/dia e seu valor de DBO em torno de 800 mg O_2/L. O processo de tratamento inclui um reator de mistura completa cujo volume é igual a 120 m^3. Sabe-se que a taxa de decomposição da DBO por processo biológico aeróbio de tratamento pode ser descrita por uma cinética de primeira ordem com um valor de

constante de reação igual a 0,25 $hora^{-1}$. Conforme determinação dos órgãos ambientais, o atual padrão de lançamento deverá ser reduzido de 60 mg O_2/L para 20 mg O_2/L, e, desta forma , a equipe de engenharia deseja avaliar o impacto dessa alteração na operação do processo de tratamento. Portanto, com base nas informações fornecidas, responda: (a) O sistema de tratamento existente é capaz de adequar-se ao futuro padrão de lançamento? (b) Uma vez que não há espaço para a implantação de unidades adicionais de tratamento, a transformação do reator de mistura completa em pistonado ideal pode solucionar o problema?

Solução

a) Avaliação do comportamento do sistema de tratamento em operação

Atualmente, o sistema de tratamento é dotado de um reator de mistura completa de volume igual a 120 m^3. Uma vez que a vazão afluente é conhecida, pode-se calcular o seu tempo de detenção hidráulico por intermédio da seguinte equação:

$$\theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow \theta = \frac{120\ m^3}{50\frac{m^3}{dia}} = 2{,}4\ dias \qquad (110)$$

O cálculo da concentração efluente de um reator de mistura completa para uma reação de primeira ordem pode ser efetuado por meio da equação (62).

$$C = \frac{C_0}{1 + k.\theta} = \frac{800\frac{mg}{L}}{1 + 0{,}25\ hora^{-1}.2{,}4\ dias.24\frac{h}{dia}} \cong 51{,}9\frac{mg}{L} \qquad (111)$$

Portanto, o atual reator de mistura completa é capaz de reduzir a concentração da DBO de 800 mg O_2/L para 51,9 mg O_2/L. Ainda que a sua concentração efluente seja inferior a 60 mg O_2/L, não é possível atingir 20 mg O_2/L.

b) Transformação do atual reator de mistura completa em reator pistonado ideal

Já que a vazão afluente e o volume do reator não sofrerão alterações, tem-se que o tempo de detenção hidráulico deverá ser mantido. Desta forma, pode-se proceder ao cálculo da concentração efluente em um reator pistonado ideal por meio da equação (103).

$$C = C_0 . e^{-k.\theta} = 800 \frac{mg}{L} . e^{-0{,}25\ h^{-1}.2{,}4\ dias.24\frac{h}{dia}} \Longrightarrow C < 1{,}0 \frac{mg}{L} \quad (112)$$

Portanto, a transformação do reator de mistura completa em reator pistonado ideal deverá garantir a produção de um efluente cuja concentração de DBO seja inferior a 1,0 mg O_2/L – e, portanto, bem inferior a 20 mg O_2/L. Assim sendo, a solução proposta é adequada.

Observação: Com base nos cálculos efetuados, a transformação do reator de mistura completa em reator pistonado ideal deverá garantir a produção de um efluente com concentração de DBO inferior a 1,0 mg O_2/L. No entanto, deve-se ter em mente que, na prática, é muito difícil que um reator se comporte hidraulicamente como pistonado ideal. Logo, a concentração da DBO no efluente deverá ser superior a 1,0 mg O_2/L.

Referências Bibliográficas

CRITTENDEN, J. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

DAVIS, M.; CORNWELL, D. **Introduction to environmental engineering**. 2. ed. Boston: McGraw-Hill, 1991.

FOGLER, H. S. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2014.

CAPÍTULO 4

Reatores Não Ideais

4.1 Considerações Iniciais

No Capítulo 3, abordamos quatro tipos diferentes de reatores que são bastante comuns na engenharia sanitária e ambiental: os reatores em batelada, em semibatelada, de mistura completa e pistonados ideais. Dentre estes, os reatores de mistura completa e pistonados ideais são de grande importância, pois apresentam escoamento contínuo, ou seja, vazões de entrada e saída. Além disso, são considerados reatores ideais.

Mas por que ambos esses reatores são considerados ideais? Na verdade, os reatores de mistura completa e pistonados ideais são considerados ideais porque apresentam um padrão de comportamento que delimita dois extremos de condições de mistura. O reator de mistura completa, por não apresentar gradientes de concentração em seu interior, faz com que as concentrações de um determinado composto C (em um tempo fixo) sejam rigorosamente iguais em todo o seu volume. Por sua vez, o reator pistonado ideal possui uma condição de escoamento unidimensional, apresentando um gradiente de concentração voltado à direção do escoamento.

Desta forma, os reatores de mistura completa e pistonados ideais apresentam condições limite de mistura. Os reatores de mistura completa respondem por condições "ótimas" de mistura porque não são admitidos gradientes de concentração; já os pistonados ideais apresentam uma condição de "ausência" de mistura ao longo do eixo de escoamento. No entanto, como também abordamos no Capítulo 3, esses dois reatores ideais (de mistura completa e pistonados ideais) devem ser vistos como modelos hidráulicos para a idealização de um espaço físico devidamente delimitado, no qual se processem determinadas reações físico-químicas e biológicas de interesse. A pergunta relevante que temos que fazer agora é: se não for possível garantir que um reator se comporte como de mistura completa ou pistonado ideal, o que fazer?

Do ponto de vista físico, é intuitivo concluirmos que é muito mais fácil construir um reator cujo comportamento hidráulico se aproxime do de um reator de mistura completa do que de um pistonado ideal. Mas, ainda assim, pode ser que haja uma série de ocorrências que façam com que um reator admitido como de mistura completa ou pistonado ideal apresente um comportamento que o distancie do ideal.

Além disso, os reatores concebidos em estações de tratamento de água (ETAs) e estações de tratamento de água residuárias (ETEs) são unidades que apresentam grandes dimensões e trabalham com grandes vazões. Por isso, é muito difícil garantir que o seu comportamento hidráulico seja igual ao de um reator de mistura completa ou pistonado ideal. A fuga da idealidade pode ser justificada em decorrência das seguintes situações (CRITTENDEN et al., 2012; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014) (Figura 1):

- Sistemas de agitação funcionando com deficiências, o que possibilita a formação de zonas mortas no interior do reator.
- Inadequação das estruturas de entrada e saída dos reatores, o que pode induzir à formação de zonas mortas e de curtos-circuitos nos reatores.
- A ação do vento pode criar correntes de escoamento secundárias na fase líquida, possibilitando a formação de zonas mortas.
- Ocorrência de fenômenos de estratificação térmica no reator devido a diferenças de temperatura entre a vazão de entrada e a fase líquida no interior do reator.

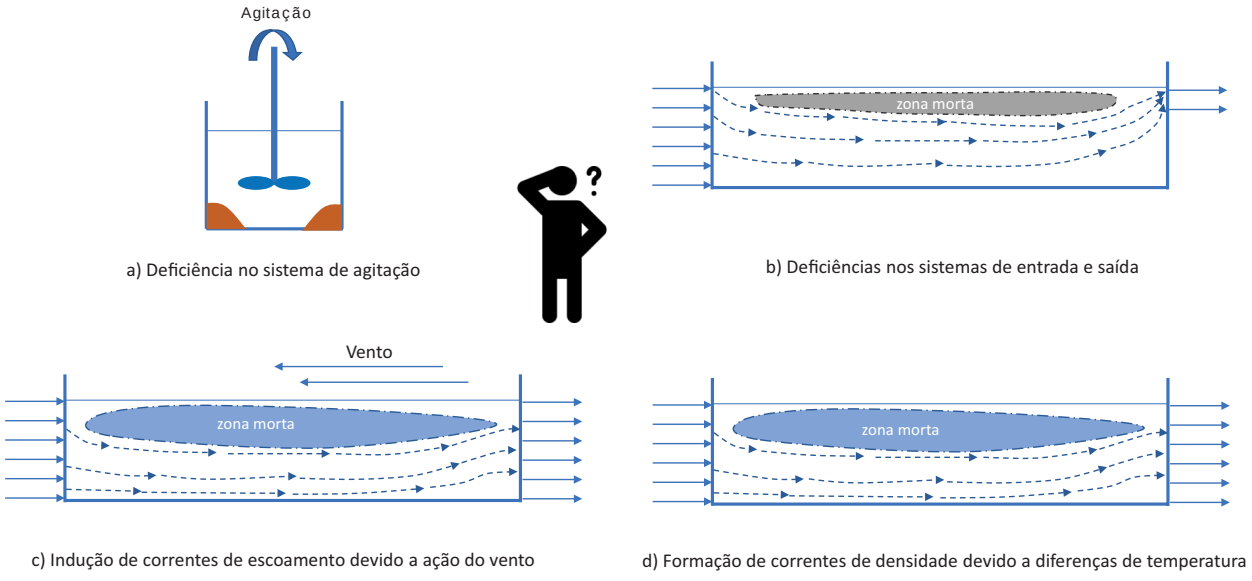


Figura 1 – Causas mais comuns para a ocorrência de reatores não ideais em estações de tratamento de água e esgotos sanitários.

Portanto, todo reator de escoamento contínuo cujo comportamento hidráulico não seja análogo ao comportamento de um reator pistonado ideal ou de mistura completa (reatores ideais) deve ser considerado um reator não ideal. Dada a dificuldade de implementação prática de reatores ideais, é importante que saibamos que a maior parte dos reatores que operam em condições reais de campo na engenharia sanitária e ambiental devem ser considerados não ideais.

A pergunta que temos que responder agora é: sabendo que dificilmente o seu comportamento será igual ao de um reator ideal, quanto um dado reator hipotético se afasta desse comportamento ideal? Para respondermos, é necessário estabelecer um padrão de comportamento para ambos os reatores ideais (de mistura completa e pistonado ideal) e confrontá-lo com o nosso reator em operação.

4.2 Comportamento Hidráulico de Reatores Ideais

Para definir o comportamento de reatores ideais, podemos marcar as moléculas do fluido que entram no reator e acompanhar a sua saída na vazão efluente em função do tempo (FOGLER, 1999; LEVENSPIEL, 1999). Se porventura conseguirmos estabelecer um padrão tanto para o reator de mistura completa quanto para o pistonado ideal, podemos confrontá-lo com o de um reator existente e estabelecer o seu grau de aproximação com reatores ideais. A técnica de marcação das moléculas do fluido afluente ao reator e o seu acompanhamento com o tempo na vazão de saída é conhecida como ensaio com traçadores. Ela é largamente empregada em estudos que buscam a otimização de reatores empregados na engenharia química e na engenharia sanitária e ambiental (Figura 2).

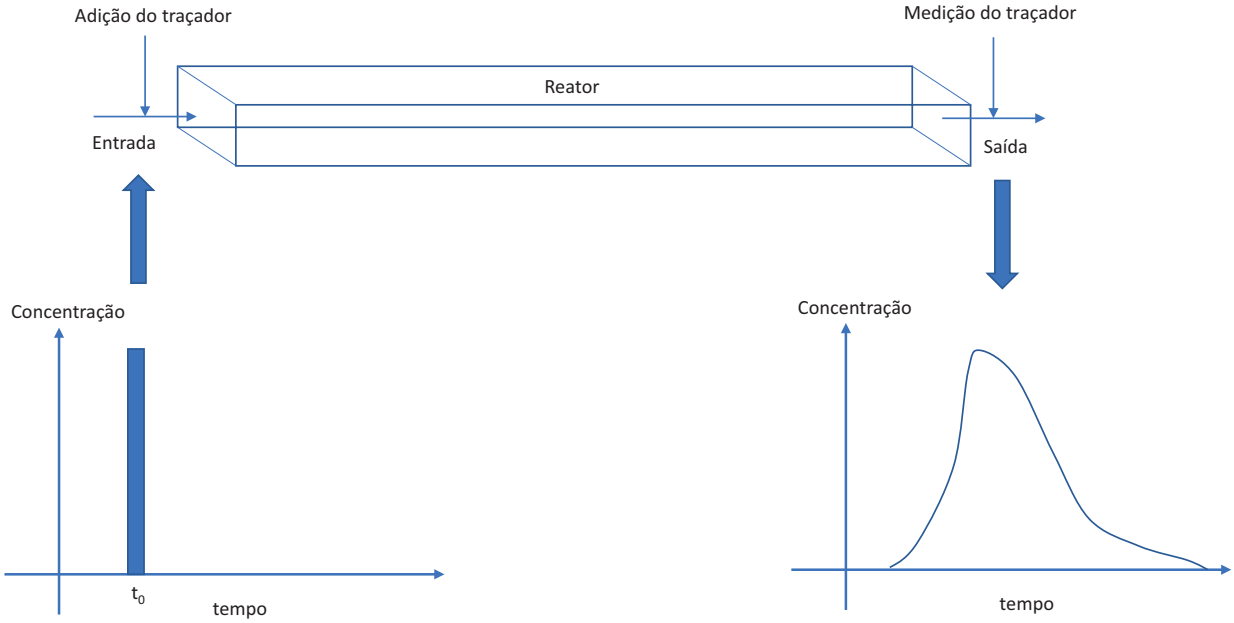


Figura 2 – Técnica de marcação das moléculas do fluido na entrada do reator e o seu acompanhamento na vazão efluente em função do tempo.

Existem diferentes tipos de traçadores empregados na caracterização de reatores. No entanto, seja qual for o escolhido, ele deve apresentar algumas propriedades, a saber:

- Deve ser um composto inerte (isto é, não sofrer degradação em função do tempo)
- O traçador deve ser miscível em água
- Apresentar baixo custo
- Deve ser de fácil quantificação analítica

Dentre os inúmeros compostos empregados como traçadores, podemos citar o cloreto de sódio (NaCl), os íons fluoreto, os traçadores radioativos, o azul de metileno e a rodamina B (BENJAMIN; LAWLER, 2013). A escolha entre um ou outro depende da aplicação e de questões de ordem analítica. Por exemplo, caso se deseje proceder à identificação do traçador na fase

líquida por meio de análises espectrofotométricas, a fase líquida não pode apresentar uma concentração de sólidos em suspensão totais que cause interferência na técnica analítica. Desta forma, não é conveniente usar o azul de metileno ou a rodamina B em ensaios de traçadores a serem efetuados em estações de tratamento de águas residuárias, sendo mais conveniente a utilização de traçadores radioativos. Por outro lado, a utilização de traçadores radioativos é normalmente mais cara e nem sempre de fácil operacionalização.

Caso seja necessário executar ensaios de traçadores em estações de tratamento de águas de abastecimento, não é adequado empregar traçadores que confiram alterações à qualidade estética da água. Logo, o azul de metileno e a rodamina B não são indicados, podendo-se, no entanto, fazer o uso do íons fluoreto ou traçadores radioativos, desde que a sua concentração na fase líquida não ofereça riscos à saúde pública.

Os ensaios de traçadores mais comumente empregados na engenharia sanitária e ambiental consideram duas formas diferentes de marcação das moléculas do fluido afluente ao reator: a marcação pode ser efetuada por meio da injeção na forma de pulso na entrada do reator ou na forma de injeção contínua na vazão afluente.

Injeção do traçador na forma de pulso

A injeção do traçador na forma de pulso envolve a introdução de uma determinada massa de traçador na entrada do reator no tempo zero e seu posterior acompanhamento na vazão efluente em função do tempo. Caso o reator seja pistonado ideal, a massa adicionada no tempo zero deverá percorrer o volume de controle em um tempo igual ao tempo de detenção hidráulico (θ), devendo ser identificada na vazão efluente em um tempo igual a θ (Figura 3).

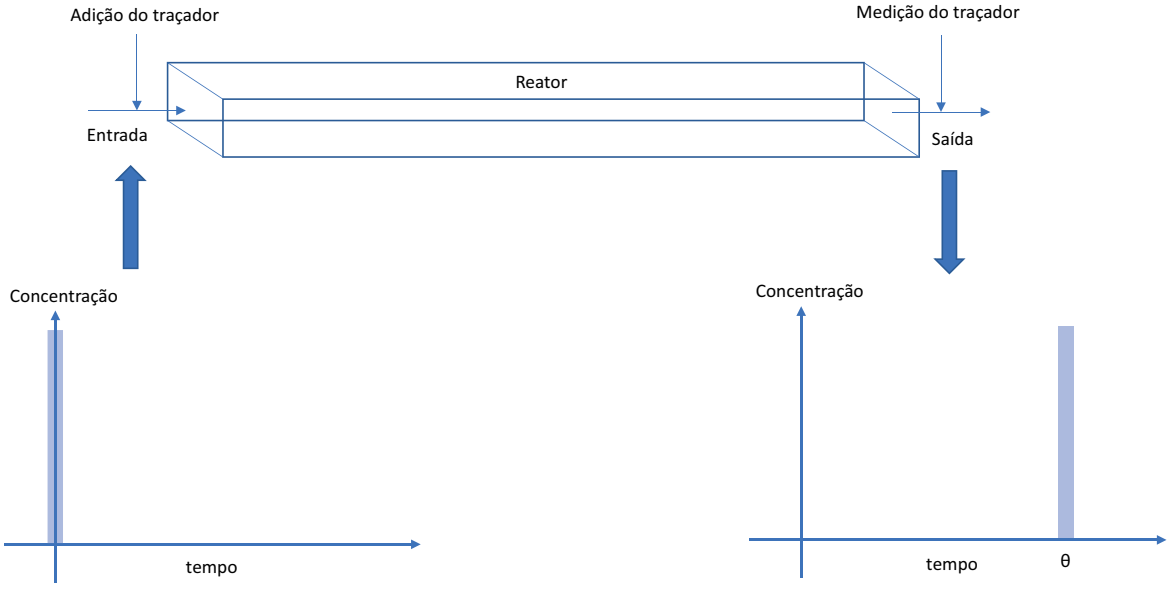


Figura 3 – Padrão de comportamento de reatores pistonados ideais submetidos a injeção de traçador na forma de pulso.

Isso significa que todas as moléculas que entram no reator no tempo igual a zero deverão sair no tempo igual a θ, portanto, o tempo de permanência no interior do reator também será igual a θ.

Caso o reator seja do tipo mistura completa, a adição de uma massa M de traçador na vazão afluente no tempo igual a zero deverá possibilitar a ocorrência de uma concentração inicial igual a C_0, que pode ser calculada dividindo-se a massa M pelo volume V do reator. Podemos admitir que a concentração inicial do traçador no reator C_0 pode ser calculada dividindo-se a massa M pelo volume do reator V porque as condições de mistura são ideais, isto é, a massa do traçador, uma vez adicionada na vazão afluente, é completamente homogeneizada na fase líquida no interior do reator. Como não há mais entrada do traçador na vazão afluente, a sua massa vai sendo continuamente encaminhada para fora do reator por meio de sua vazão efluente.

Matematicamente, podemos obter uma expressão para a variação da concentração do traçador com o tempo na vazão efluente utilizando a equação geral de um reator de mistura completa.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \tag{1}$$

Admitindo-se que o traçador seja conservativo e que a sua concentração na vazão afluente seja igual a zero, a equação (1) pode ser simplificada, obtendo-se:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{C}{\theta} \tag{2}$$

Efetuando-se a integração da equação (2) para a sua condição inicial, tem-se que:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -\int_{0}^{t} \frac{dt}{\theta} \tag{3}$$

$$ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{t}{\theta} \Longrightarrow C(t) = C_0 . e^{-t/\theta} \tag{4}$$

Portanto, a concentração do traçador no efluente de um reator de mistura completa submetido a injeção na forma de pulso apresenta um decaimento exponencial (equação (4)) e bem diferente quando comparado com um reator pistonado ideal (Figura 4).

É importante observarmos como são diferentes os padrões de comportamento da concentração do traçador na vazão efluente de ambos os reatores quando submetidos à injeção na forma de pulso. No reator pistonado ideal, note que a condição de mistura do traçador no reator é nula, uma vez que a sua concentração na vazão efluente é igual à sua concentração na vazão afluente e o seu tempo de permanência no reator é numericamente igual a θ.

Por sua vez, no reator de mistura completa, imediatamente após a adição do traçador na vazão afluente ocorre a sua completa homogeneização no volume do reator, e as moléculas do fluido que entram no tempo igual a zero no reator não necessariamente saem todas igualmente do tempo igual a θ.

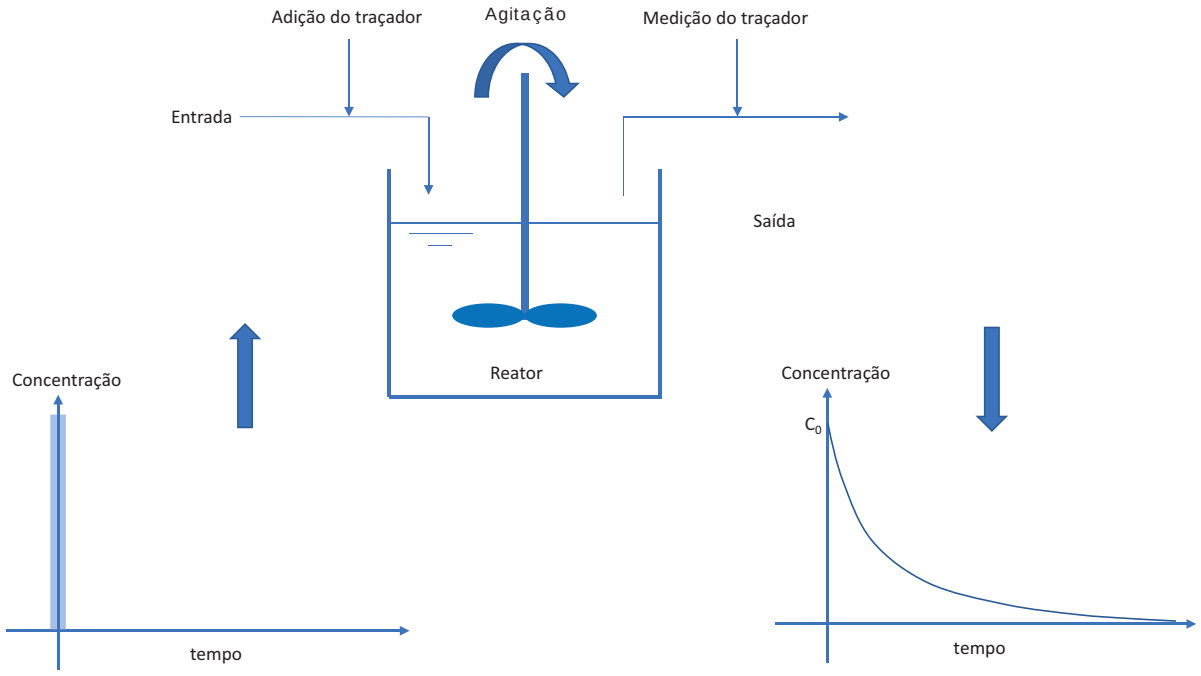


Figura 4 – Padrão de comportamento de reatores de mistura completa submetidos a injeção de traçador na forma de pulso.

Injeção do traçador na forma contínua

Uma outra forma de realizarmos um ensaio com traçadores é efetuar a sua introdução no reator na forma de uma injeção contínua com o tempo. Portanto, se o reator se comportar como um reator pistonado ideal, no tempo igual a zero inicia-se a introdução do traçador de forma contínua na vazão afluente e, após um tempo igual ao seu tempo de detenção hidráulico, a concentração do traçador afluente C_0 passa a ser também observada na vazão efluente (Figura 5).

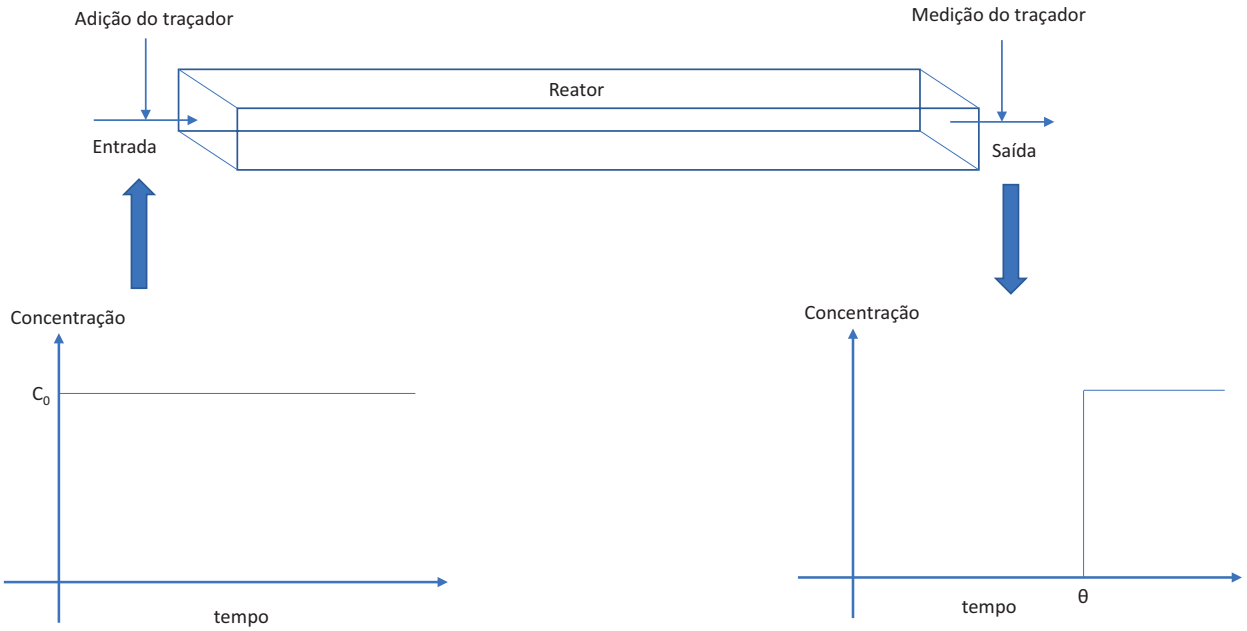


Figura 5 – Padrão de comportamento de reatores pistonados ideais submetidos a injeção de traçador na forma contínua.

Embora a evolução da concentração do traçador na vazão efluente em função do tempo para o reator pistonado ideal seja diferente dos ensaios efetuados com a injeção nas formas de pulso e contínua, o conceito é semelhante, isto é, como não há mistura do traçador ao longo do eixo de escoamento, a sua saída do reator em ambos os casos ocorre após um tempo numericamente igual ao tempo de detenção hidráulico θ.

Para reatores de mistura completa, a adição do traçador ocorre de forma contínua no tempo. Admitindo-se que a sua concentração inicial no reator seja igual a zero, intuitivamente espera-se que, em um tempo infinito, a sua concentração na vazão efluente seja igual à concentração afluente. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r \qquad (5)$$

Como se admite que o traçador seja conservativo, a equação (5) pode ser simplificada:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} \qquad (6)$$

Integrando-se a equação (6) para a sua condição inicial, tem-se que:

$$\int_0^C \frac{dC}{C - C_0} = -\int_0^t \frac{dt}{\theta} \tag{7}$$

$$ln\frac{(C - C_0)}{(-C_0)} = -\frac{t}{\theta} \Longrightarrow C(t) = C_0.\left[1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right] \tag{8}$$

Assim sendo, uma análise da equação (8) permite concluir que a concentração do traçador no efluente de um reator de mistura completa submetido a injeção contínua apresenta um crescimento exponencial (equação (8)). Como era de se esperar, a concentração do traçador na vazão efluente para um tempo infinito deverá ser igual à sua concentração na vazão afluente, ou seja, igual a C_0 (Figura 6).

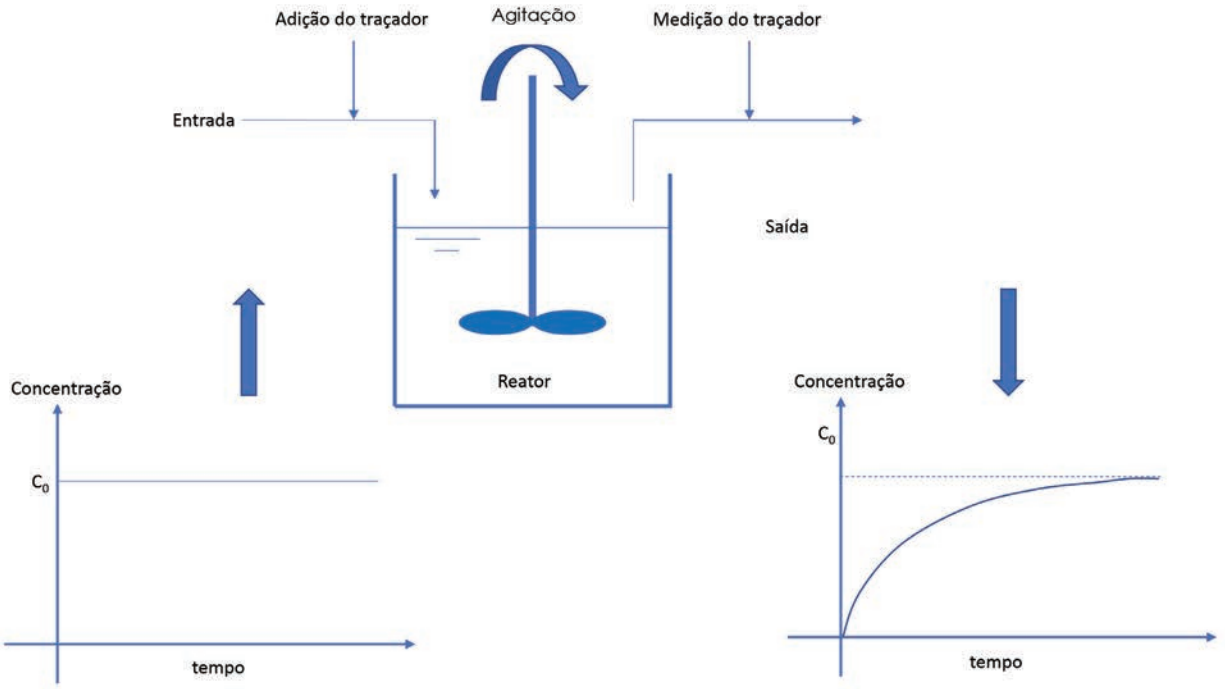


Figura 6 – Padrão de comportamento de reatores de mistura completa submetidos a injeção de traçador na forma contínua.

Portanto, para ambas as condições de injeção do traçador – forma de pulso ou forma contínua –, já conhecemos o padrão esperado para a variação da concentração do traçador na vazão efluente para os reatores ideais considerados (mistura completa e pistonado ideal).

Ocorre que o mero conhecimento das concentrações do traçador no efluente em função do tempo não é uma informação muito prática. Logo, é necessário criarmos uma ferramenta que viabilize a análise das concentrações do traçador na vazão efluente em função do tempo e que possibilite a sua normalização e posterior comparação com ensaios semelhantes.

4.3 Apresentação das Curvas E(t) e F(t)

No item anterior, apresentamos o perfil de concentração esperada para reatores ideais com o traçador introduzido nas formas de pulso e contínua. Vamos agora imaginar duas situações diferentes em que é relativamente comum a realização de ensaios com traçadores na engenharia sanitária e ambiental.

- Ensaio 1: Execução de um ensaio empregando-se traçadores radioativos em um conjunto de lagoas de estabilização (reator 1) cujo tempo de detenção hidráulico seja equivalente a cerca de 40 dias.
- Ensaio 2: Execução de um ensaio de empregando-se traçadores colorimétricos – por exemplo, azul de metileno – em uma instalação de tratamento piloto (reator 2) cujo tempo de detenção hidráulico seja de 30 minutos.

Em ambos os ensaios, algum traçador deverá ser adicionado na vazão afluente e, posteriormente, a sua concentração deverá ser determinada na vazão efluente. Porém, veja que, para o ensaio 1, a concentração a ser avaliada na vazão efluente deverá ser a radioatividade medida na fase líquida e a escala de tempo é da ordem de dias. Por outro lado, para o ensaio 2, o traçador empregado é o azul de metileno, cujas concentrações não são comparáveis com as obtidas no ensaio 1. Além disso, a escala de tempo é da ordem de minutos, enquanto no ensaio 1 é da ordem de dias.

Imaginemos que seja necessário comparar o comportamento hidráulico dos reatores 1 e 2 e alguém proponha plotar a evolução da concentração do traçador nos ensaios 1 e 2 em função do tempo. Observe a dificuldade de se efetuar a comparação entre os reatores 1 e 2 com base no estudo da evolução da concentração dos traçadores em função do tempo. Primeiro, as suas concentrações não são comparáveis; segundo, como é possível plotar uma escala de tempo se no ensaio 1 ela gira em torno de dias e, no ensaio 2, é da ordem de minutos?

Para contornar esses problemas, podemos transformar a curva de concentração do traçador em função do tempo C(t) em uma nova curva que apresente características semelhantes às de uma função densidade de probabilidade. Vamos denominar essa nova curva de E(t), devendo apresentar as seguintes características principais:

- A curva E(t) deverá apresentar características análogas às de uma função densidade de probabilidade.
- Deve-se obter a curva E(t) mediante ensaios de traçadores realizados por meio de injeção nas formas de pulso e contínua.
- A análise da curva E(t) poderá ser efetuada empregando-se técnicas de estatística e teoria das probabilidades.

Como a curva E(t) deve apresentar propriedades típicas de uma função densidade de probabilidade e a sua obtenção parte da premissa de que foi possível efetuar a "marcação" das moléculas de fluido no tempo de entrada no reator igual a zero – acompanhando-se posteriormente a sua saída na vazão efluente –, a curva E(t) pode ser encarada como uma distribuição de tempos de residência (DTR).

Portanto, o conhecimento da distribuição de tempos de residência de um determinado reator nos permite determinar qual a porcentagem de moléculas de fluido que sai do reator em um tempo t_1 ou a porcentagem do fluido que permanece no reator entre os tempos t_1 e t_2. Além disso, a curva E(t) também nos permite determinar o primeiro e o segundo momentos centrais, que são medidas de posição e de dispersão da distribuição dos tempos de residência. Como veremos mais adiante, trata-se de grandezas extremamente importantes e que nos possibilitarão definir o grau de aproximação ou afastamento dos reatores ideais (mistura completa e pistonado ideal) (FOGLER, 1999).

Assim, pelo fato de a curva E(t) apresentar comportamento semelhante ao de uma função densidade de probabilidade – que, no nosso caso, representa uma distribuição de tempos de residência do fluido no interior do reator –, seguem algumas propriedades relevantes:

$$\int_0^{\infty} E(t).dt = 1 \tag{9}$$

Como a função E(t) comporta-se como uma função densidade de probabilidade, a sua integral indefinida de zero a infinito deve ser numericamente igual a 1.

$$\int_0^{t_1} E(t).dt = p_1 \tag{10}$$

A integral da função E(t) do tempo 0 até um tempo t_1 deverá fornecer um valor numérico p_1 que, necessariamente, estará situado entre zero e 1. O valor p_1 deve ser entendido como a porcentagem das moléculas do fluido que entram no reator no tempo zero e saem dele em um tempo igual a t_1. Por exemplo, se o valor de p_1 for igual a 0,3 para um tempo t_1 igual a 20 minutos, isso indica que 30% do fluido que entrou no reator no tempo zero deverá sair em um tempo igual a 20 minutos. Logo, como consequência, 70% das moléculas que entraram no reator no tempo zero ainda deverão estar no interior do reator.

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t).dt = p_{12} \qquad (11)$$

Podemos efetuar a integração de E(t) entre os tempos t_1 e t_2 e, logicamente, o resultado p_{12} também deverá ser um número entre 0 e 1. Por exemplo, se p_{12} for igual a 0,18 e t_1 e t_2 iguais a 10 e 20 minutos, isso indica que 18% do fluído que entrou no reator no tempo zero deverá sair entre os tempos 10 e 20 minutos.

Como E(t) apresenta propriedades de uma função densidade de probabilidade, deve existir uma função denominada F(t) que seja a sua distribuição acumulada de probabilidade. Desta forma, tem-se que:

$$F(t) = \int_0^t E(t).dt \qquad (12)$$

Tendo em vista que as curvas E(t) e F(t) devem apresentar as propriedades descritas anteriormente, temos agora que determiná-las a partir de um ensaio de traçadores do qual conhecemos a variação de sua concentração com o tempo na vazão efluente do reator.

Obtenção da curva E(t): injeção do traçador na forma de pulso

Quando se efetua um ensaio com traçadores introduzidos no reator na forma de pulso, obtém-se uma curva de concentração do traçador na vazão efluente que normalmente apresenta um trecho ascendente, um ponto de máximo e, então, um trecho descendente (Figura 7).

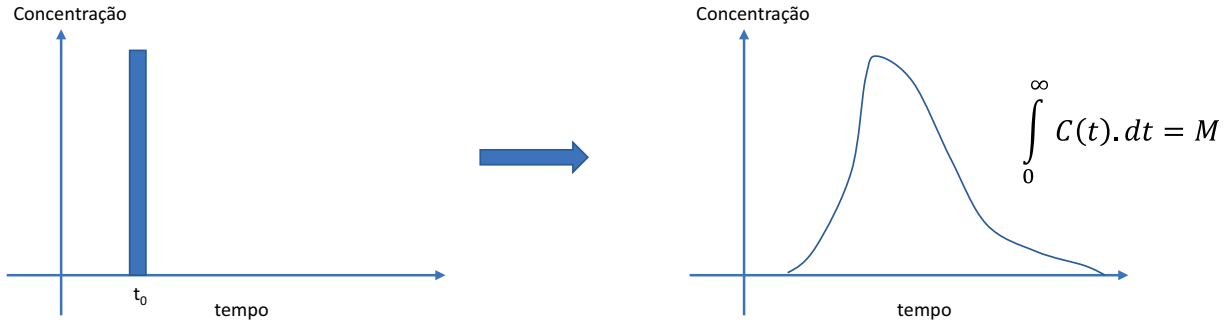


Figura 7 – Comportamento esperado para a concentração do traçador introduzido no reator na forma de pulso.

De posse dos valores de concentração do traçador em função do tempo na vazão de saída do reator – curva C(t) –, a curva E(t) pode ser calculada da seguinte forma:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t).dt} \tag{13}$$

O denominador na equação (13) é a área sob a curva da concentração do traçador em função do tempo calculada do tempo zero até infinito e equivale a um número, portanto, constante e igual a M. Assim sendo, dividindo-se cada valor de C(t) por M obtém-se a grandeza E(t). Veja que a curva E(t) foi definida desta forma para que a sua integração de zero a infinito tenha que ser numericamente igual a 1, o que é uma propriedade de funções de distribuição de probabilidade.

$$E(t) = \int_0^\infty E(t).dt = \frac{\int_0^\infty C(t).dt}{\int_0^\infty C(t).dt} = 1 \tag{14}$$

Uma vez determinada a curva E(t), pode-se proceder ao cálculo da curva F(t), lembrando ser esta uma função de distribuição acumulada de tempos de residência.

$$F(t) = \int_0^t E(t).dt \tag{15}$$

Portanto, quando se efetua um ensaio com traçadores injetados na forma de pulso, inicialmente obtém-se a sua concentração em função do tempo, procede-se ao cálculo da curva E(t) e posteriormente obtém-se a curva F(t), conforme Figura 8.

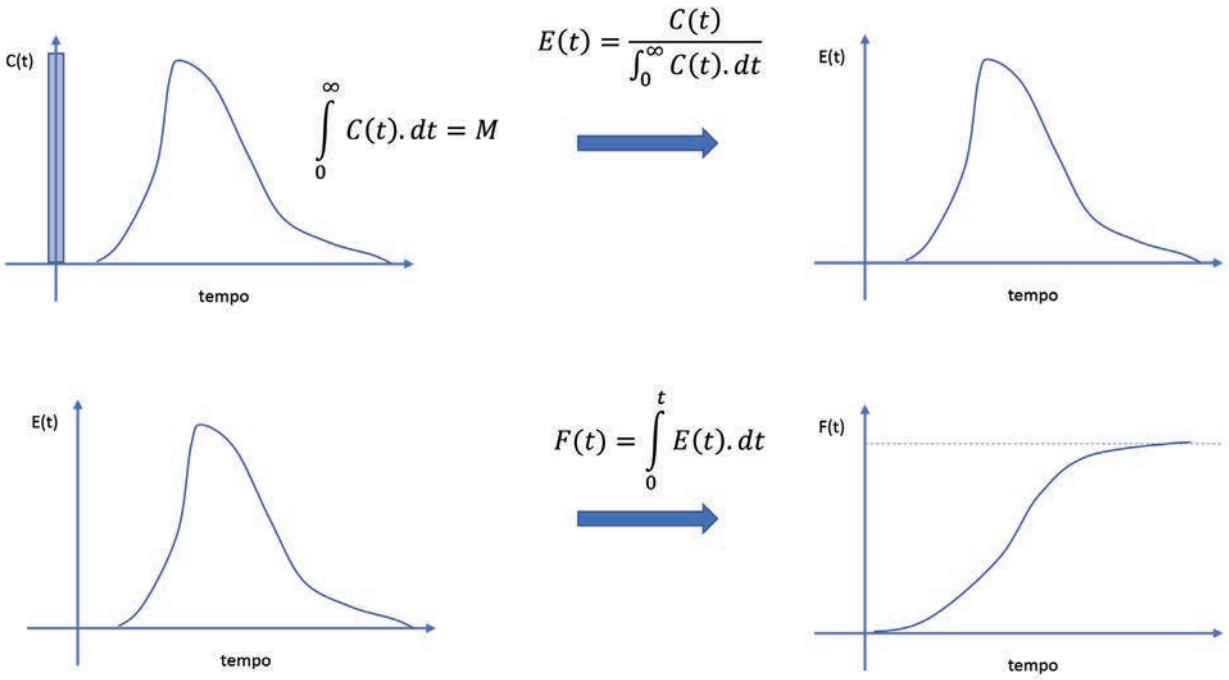


Figura 8 – Sequência de cálculos para a obtenção das curvas E(t) e F(t) para ensaios de traçadores efetuados com sua injeção na forma de pulso.

Obtenção da curva E(t): injeção do traçador na forma contínua

Quando se efetua um ensaio com traçadores introduzidos no reator na forma contínua, a variação da sua concentração com o tempo apresenta um comportamento diferente daquele dos ensaios efetuados com injeção na forma de pulso. Agora, a curva de concentração do traçador na vazão efluente apresenta um comportamento ascendente, atingindo, então, um valor constante para tempo infinito (Figura 9).

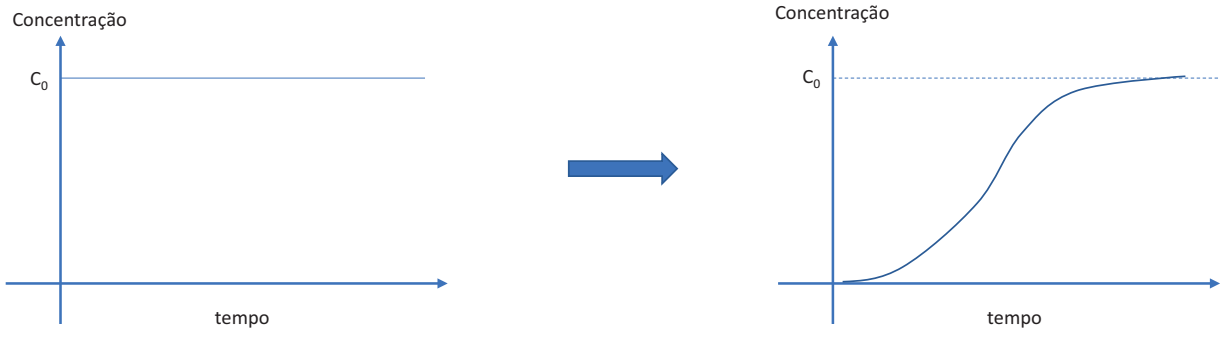


Figura 9 – Comportamento esperado para a concentração do traçador introduzido no reator na forma contínua.

Entretanto, note que, agora, a concentração do traçador apresenta uma variação crescente em função do tempo, atingindo C_0 em um tempo infinito. Portanto, a curva C(t) obtida em ensaios

de traçadores conduzidos com injeção na forma contínua apresenta características de uma distribuição acumulada de probabilidade. Assim sendo, podemos gerar a curva F(t) da seguinte forma:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \tag{16}$$

Veja que, por se tratar de uma função que deva apresentar características de uma função de distribuição acumulada de probabilidade, o valor de F(t) para tempo infinito deve ser igual a 1. Portanto, efetuando-se a divisão da concentração do traçador C(t) por C_0 obtém-se a curva F(t).

Agora, de posse da curva F(t), podemos obter a curva E(t) efetuando a sua diferenciação, conforme segue:

$$E(t) = \frac{d(F(t))}{dt} \tag{17}$$

Observe que, quando se executa um ensaio com traçadores mediante sua injeção na forma contínua, obtém-se a curva F(t) e, a partir desta, é possível obter-se a curva E(t), conforme demonstrado na Figura 10.

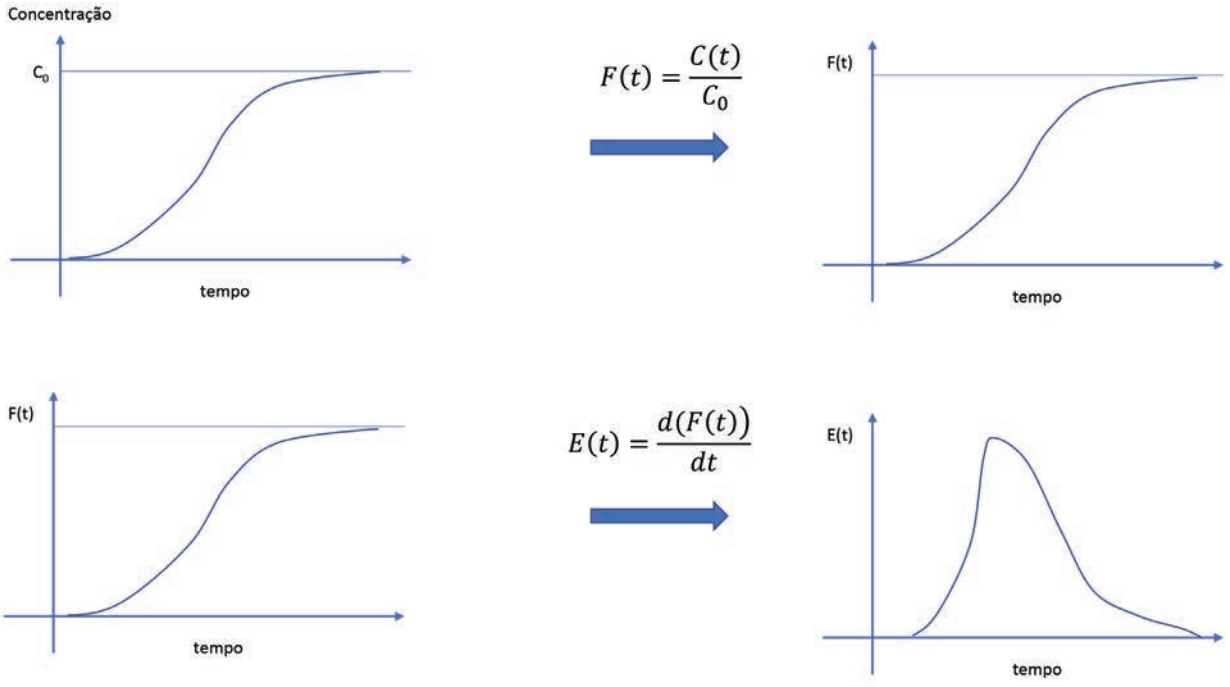


Figura 10 – Sequência de cálculos para a obtenção das curvas F(t) e E(t) para ensaios de traçadores efetuados com sua injeção na forma contínua.

Exemplo 4-1

Problema: Obtenha as curvas E(t) e F(t) para o reator de mistura completa considerando a injeção de traçadores na forma de pulso e na forma contínua.

Solução

a) Determinação das curvas E(t) e F(t) considerando a injeção de traçador na forma de pulso.

A obtenção da curva E(t) para reatores de mistura completa considerando a injeção de traçadores na forma de pulso pode ser efetuada caso se conheça a evolução da sua concentração C(t) em função do tempo (vide equação (4)). Assim sendo, a curva E(t) pode ser determinada com base na equação (13). Desta forma, tem-se que:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t).dt} \tag{18}$$

Vamos, portanto, calcular o denominador da equação (18), uma vez que o seu valor é necessário para o cálculo da função E(t).

$$\int_0^\infty C(t).dt = \int_0^\infty C_0.e^{-t/\theta}.dt = C_0.\theta \tag{19}$$

Portanto, tem-se que a curva E(t) para reatores de mistura completa é dada por:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t).dt} = \frac{C_0.e^{-t/\theta}}{C_0.\theta} \Longrightarrow E(t) = \frac{e^{-t/\theta}}{\theta} \tag{20}$$

Agora que já conhecemos a curva E(t), a curva F(t) pode ser facilmente calculada procedendo-se à integração da curva E(t), conforme indicado na equação (15).

$$F(t) = \int_0^t E(t).dt \Longrightarrow F(t) = \int_0^t \frac{e^{-t/\theta}}{\theta}.dt \Longrightarrow$$

$$F(t) = 1 - e^{-t/\theta} \tag{21}$$

b) Determinação das curvas E(t) e F(t) considerando a injeção de traçador na forma contínua.

Uma vez que a injeção do traçador é de forma contínua, é possível calcular a curva F(t) por meio da equação (16). Agora, é necessário que utilizemos a expressão de C(t) para reatores de mistura completa submetidos à injeção do traçador na forma contínua – vide equação (8). Desta forma, tem-se que:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \Longrightarrow F(t) = \frac{C_0.\left[1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right]}{C_0} \Longrightarrow$$

$$F(t) = 1 - e^{-t/\theta} \tag{22}$$

Uma vez conhecida a curva F(t), é possível obter-se a curva E(t) diferenciando-se a equação (22). Desta forma, tem-se que:

$$E(t) = \frac{d(F(t))}{dt} = \frac{d(1 - e^{-t/\theta})}{dt} \Longrightarrow E(t) = \frac{e^{-t/\theta}}{\theta} \tag{23}$$

Portanto, com base nos resultados obtidos, podemos elaborar um quadro resumo (Tabela 1).

Tabela 1 – Quadro resumo das curvas C(t), E(t) e F(t) para reatores de mistura completa e injeção de traçador nas formas de pulso e contínua

Curva	Injeção de traçador na forma de pulso	Injeção de traçador na forma contínua
C(t)	$C_0 . e^{-t/\theta}$	$C_0 . (1 - e^{-\frac{t}{\theta}})$
E(t)	$\frac{e^{-t/\theta}}{\theta}$	$\frac{e^{-t/\theta}}{\theta}$
F(t)	$1 - e^{-t/\theta}$	$1 - e^{-t/\theta}$

Conforme se pode observar na Tabela 1, as curvas de C(t) para um reator de mistura completa, considerando-se os ensaios efetuados mediante injeção do traçador nas formas de pulso e contínua, são diferentes entre si, e a lógica indica que não poderia ser diferente. No entanto, as curvas E(t) e F(t), independentemente do modo como foi efetuada a injeção do traçador, são rigorosamente iguais.

Observação: O Exemplo 4-1 destaca a importância das curvas E(t) e F(t). Ainda que as curvas C(t) sejam diferentes em função da forma como foi efetuada a introdução do traçador no reator de mistura completa, as curvas E(t) e F(t) são idênticas, representando a distribuição relativa e acumulada dos tempos de residência no reator.

4.4 Propriedades da Curva E(t)

Uma vez que a curva E(t) representa a distribuição do tempo de residência das moléculas do fluido que são introduzidas no reator no tempo zero, podemos calcular as propriedades típicas de uma distribuição de probabilidade, sendo que as duas mais importantes são o primeiro e o segundo momentos centrais. Por definição, o primeiro momento central pode ser calculado da seguinte forma:

$$t_m = \frac{\int_0^\infty t . E(t) . dt}{\int_0^\infty E(t) . dt} \tag{24}$$

No entanto, sabemos que o denominador na equação (24) é numericamente igual a 1. Assim sendo, a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$t_m = \int_0^\infty t.E(t).dt \tag{25}$$

A grandeza t_m é definida como sendo o tempo de detenção hidráulico da unidade e indica o tempo médio de permanência das moléculas do fluido no interior do reator. Desta forma, a grandeza t_m representa uma medida de posição da distribuição dos tempos de residência, de forma análoga ao conceito de média para uma distribuição amostral.

Podemos também efetuar o cálculo do segundo momento central da curva E(t) utilizando a seguinte expressão:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t - t_m)^2.E(t).dt}{\int_0^\infty E(t).dt} \Longrightarrow$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2.E(t).dt \Longrightarrow \tag{26}$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty t^2.E(t).dt - (t_m)^2$$

A grandeza σ^2 é denominada variância da curva E(t) e deve ser entendida como uma medida de dispersão dos valores de tempo de detenção hidráulico observados para o reator. Ambas as grandezas (t_m e σ^2) são de grande relevância para a caracterização de uma curva E(t), pois definem uma medida de posição e dispersão – e, como veremos mais adiante, serão de grande importância para a caracterização e representação de modelos de reatores não ideais.

De modo a fixarmos o entendimento das curvas E(t) e F(t) e os procedimento de cálculo do tempo de detenção hidráulico e variância, vamos apresentar dois exemplos: um primeiro mais teórico e, posteriormente, um segundo exemplo mais prático.

Exemplo 4-2

Problema: Foi efetuado um ensaio com traçadores com o objetivo de se estudarem as condições de escoamento em um reator, tendo-se obtido a curva de concentração em função do tempo mostrada na Figura 11. Com base na curva apresentada, demonstre (a) se o ensaio foi efetuado com a injeção de traçador na forma de pulso ou contínua. Depois, (b) obtenha a curva E(t) e (c) a curva F(t). De posse da curva F(t), (d) determine qual a fração do fluido que sai do reator em

um tempo inferior a 10 minutos. Também de posse da curva F(t), (e) calcule qual o tempo no qual 90% do fluido já tenha saído do reator. Utilizando a curva E(t), determine (f) o tempo de detenção hidráulico médio (g) e a variância.

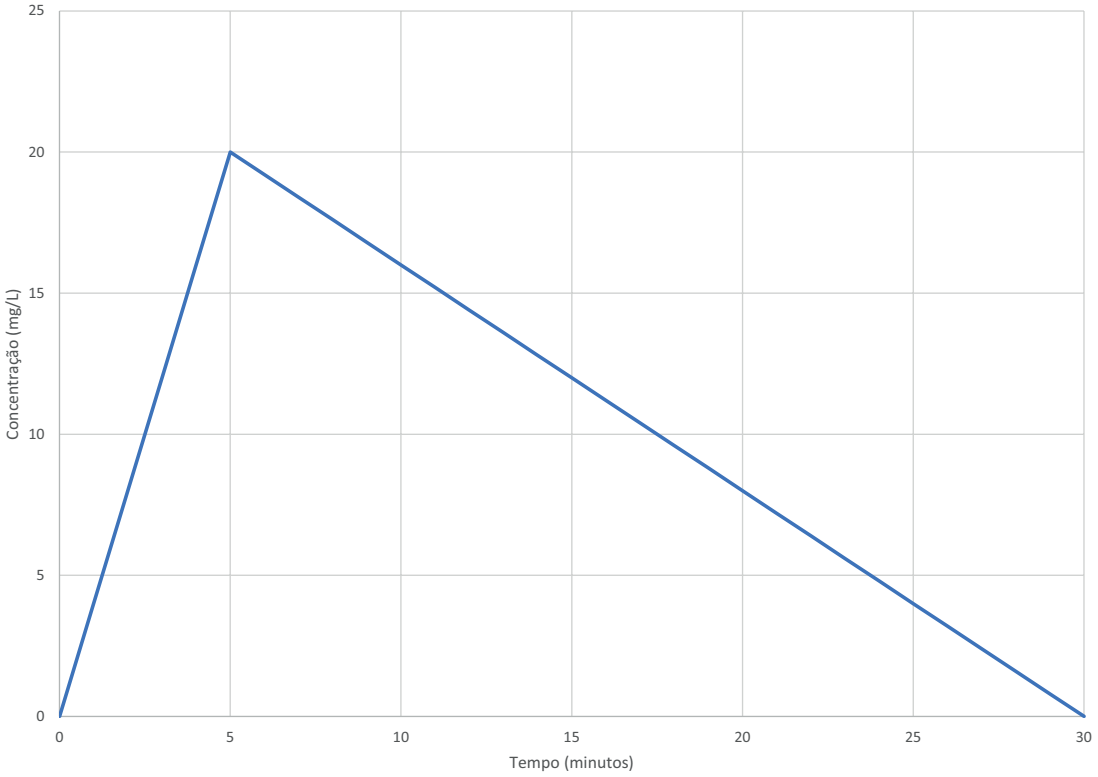


Figura 11 – Variação da concentração do traçador em função do tempo.

Solução

a) Forma de injeção do traçador no reator

Observando a curva de variação da concentração do reator em função do tempo, podemos notar que a concentração apresenta um valor máximo que, então, decresce continuamente até o valor zero. Desta forma, conclui-se que o traçador foi injetado na forma de pulso.

b) Obtenção da curva E(t)

Uma vez que o traçador foi introduzido no reator na forma de pulso, podemos obter a curva E(t) com base na curva de C(t). Portanto, é necessário determinar a área sob a curva de C(t). Com base nos valores de variação da concentração do traçador em função do tempo, podemos chegar às seguintes expressões:

$$C(t) = 4.t \ (válido\ para\ 0 \leq t \leq 5)$$

$$C(t) = 24 - \frac{4.t}{5} \ (válido\ para\ 5 \leq t \leq 30)$$

C(t)=concentração do traçador em mg/L
t= tempo em minutos
Podemos agora efetuar o cálculo da área sob a curva de C(t), lembrando que precisaremos efetuar duas integrações: a primeira, para o trecho ascendente; a segunda, para o trecho descendente.

$$\int_0^\infty C(t).dt = \int_0^5 4t.dt + \int_5^{30} \left(24 - \frac{4.t}{5}\right).dt \tag{27}$$

$$\Longrightarrow \int_0^\infty C(t).dt = 300\frac{mg}{L}.min$$

Agora, de posse do valor de C(t).dt, podemos proceder ao cálculo da curva E(t) mediante a utilização da equação (13).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t).dt} = \frac{C(t)}{300\frac{mg}{L}.min} \tag{28}$$

Veja que a obtenção dos valores de E(t) é muito simples, bastando efetuar a divisão dos valores de C(t) por 300 mg/L.min. Portanto, observe que a curva E(t) deve apresentar formato idêntico ao da curva C(t), sendo a única diferença os valores das ordenadas. A Figura 12 apresenta a curva E(t) calculada.

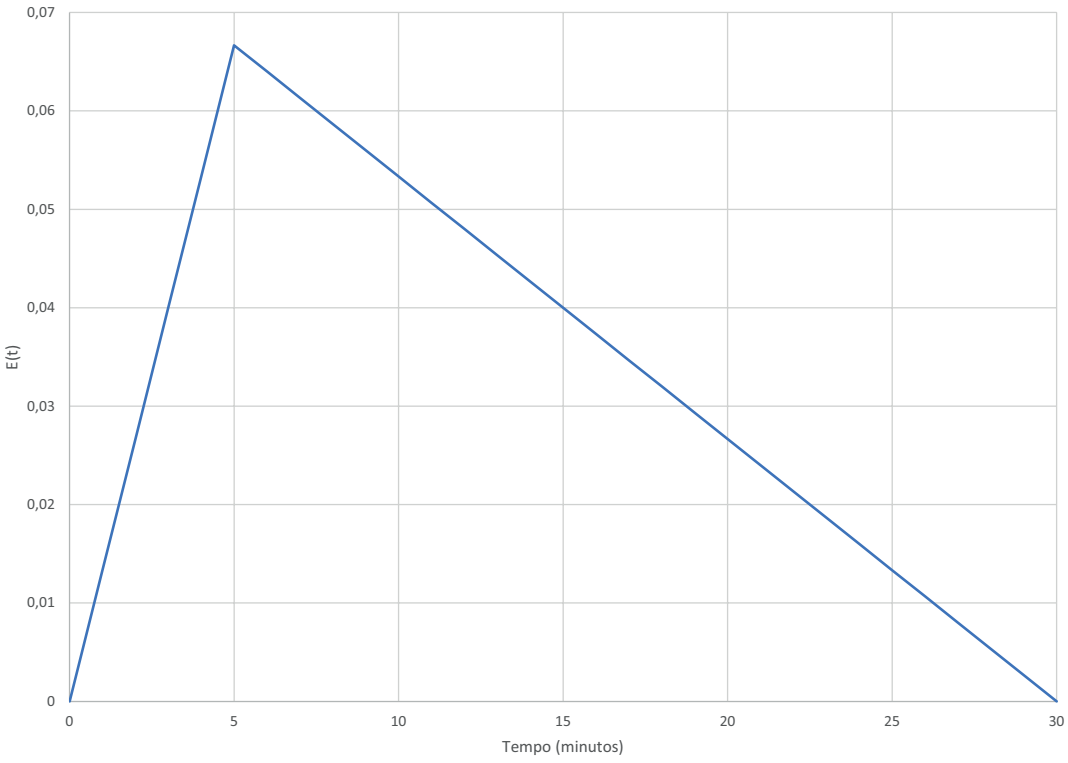


Figura 12 – Curva E(t) calculada com base na concentração do traçador em função do tempo.

c) Obtenção da curva F(t)

Uma vez obtida a curva E(t), podemos proceder à determinação da curva F(t) empregando a equação (15). Evidentemente, devemos expressar E(t) em função do tempo, de forma análoga à efetuada no item (a). Assim, tem-se que:

$$E(t) = \frac{2.t}{150} \ (válido\ para\ 0 \leq t \leq 5)$$

$$E(t) = \frac{2}{25} - \frac{2.t}{750} \ (válido\ para\ 5 \leq t \leq 30)$$

E(t) em min^{-1}
t=tempo em minutos

A curva F(t) terá que ser obtida tanto para o trecho ascendente quanto para o descendente, efetuando-se as duas integrações distintas a saber:

$$F(t) = \int_0^t E(t).dt = \int_0^t \left(\frac{2.t}{150}\right).dt \quad (0 \leq t \leq 5\,min) \tag{29}$$

$$F(t) = \int_0^t E(t).dt$$
$$= \int_0^5 \left(\frac{2.t}{150}\right).dt + \int_5^t \left(\frac{2}{25} - \frac{2.t}{750}\right).dt \tag{30}$$
$$(5 \leq t \leq 30\,min)$$

Efetuando-se ambas as integrações, obtêm-se as seguintes expressões para a curva F(t):

$$F(t) = \int_0^t \left(\frac{2.t}{150}\right).dt \Longrightarrow F(t) = \frac{t^2}{150} \tag{31}$$
$$(0 \leq t \leq 5\,min)$$

$$F(t) = \int_0^5 \left(\frac{2.t}{150}\right).dt + \int_5^t \left(\frac{2}{25} - \frac{2.t}{750}\right).dt \Longrightarrow \tag{32}$$
$$F(t) = -\frac{1}{5} + \frac{2t}{25} - \frac{t^2}{750}\ (5 \leq t \leq 30\,min)$$

F(t) – número adimensional
t=tempo em minutos

Uma vez obtidas as expressões para F(t), podemos plotar os seus valores em função do tempo, conforme apresentado na Figura 13.

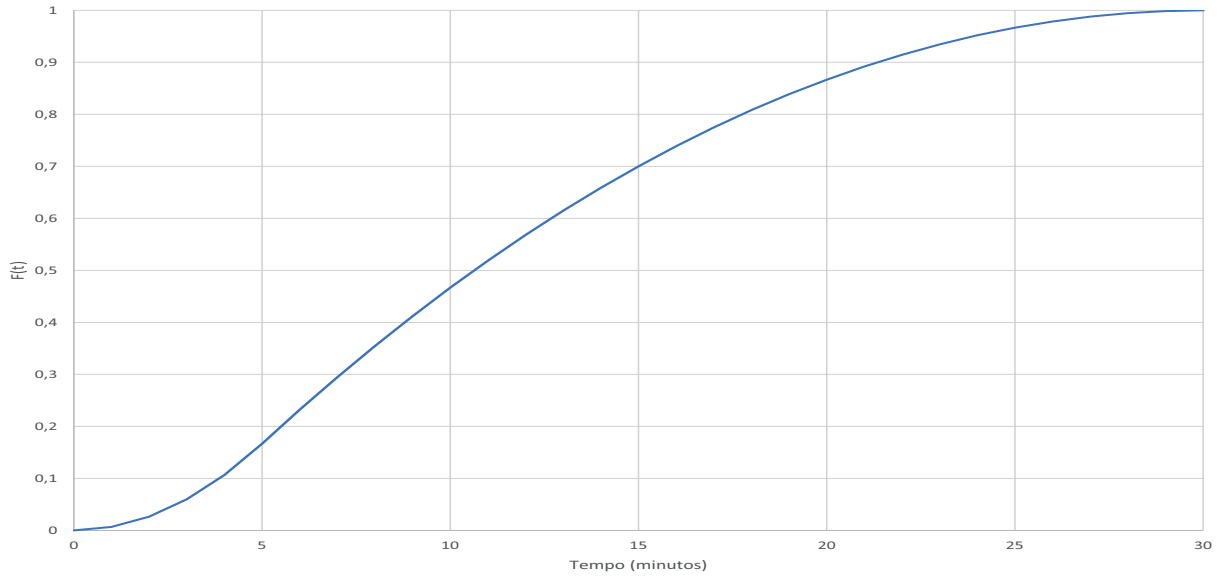


Figura 13 – Curva F(t) calculada com base na curva E(t).

Observe, na Figura 13, que, para tempo igual a 30 minutos, o valor de F(t) é numericamente igual a 1, o que é coerente com o esperado para curvas F(t).

d) Determinação da fração do fluido que sai do reator em um tempo inferior a 10 minutos

Como sabemos, a curva F(t) é uma distribuição acumulada dos tempos de residência do reator. Portanto, se quisermos calcular a fração das moléculas de fluido que saíram do reator em um tempo igual ou inferior a 10 minutos, basta calcularmos o valor de F(t) no tempo igual a 10 minutos. Desta forma, tem-se que:

$$F(t) = -\frac{1}{5} + \frac{2t}{25} - \frac{t^2}{750} \; (5 \leq t \leq 30\ min)$$

$$F(t) = -\frac{1}{5} + \frac{2.10}{25} - \frac{10^2}{750} \cong 0{,}467\ (46{,}7\%) \qquad (33)$$

Portanto, cerca de 46,7% do fluido que entra no reator no tempo zero sai em um tempo igual ou inferior a 10 minutos. Fisicamente, o valor de F(t) calculado no tempo igual a 10 minutos corresponde à área indicada na curva E(t) – vide Figura 14.

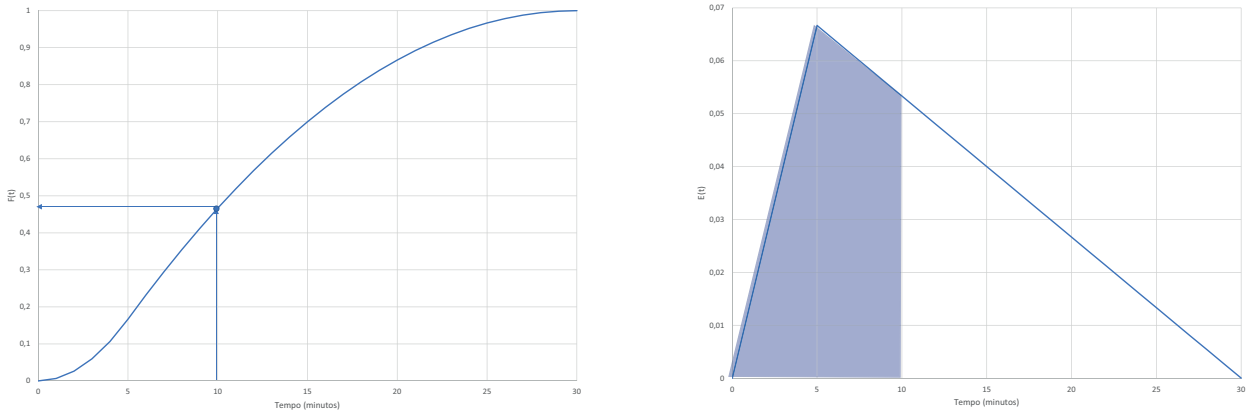


Figura 14 – Valor de F(t) para tempo igual a 10 minutos e sua correspondência na curva E(t).

e) Cálculo do tempo no qual 90% do fluido já tenha saído do reator

Agora, desejamos saber em qual tempo 90% das moléculas do fluido que entraram no tempo igual a zero já tenham sido removidas do reator. Já temos o valor de F(t), portanto, precisamos calcular o tempo. Para isso, vamos utilizar a equação de F(t) que corresponda a um valor igual a 0,9. Assim sendo, temos que:

$$F(t) = -\frac{1}{5} + \frac{2t}{25} - \frac{t^2}{750} \ (5 \leq t \leq 30\ min) \tag{34}$$

$$-\frac{1}{5} + \frac{2.t}{25} - \frac{t^2}{750} = 0{,}9 \implies t \cong 21{,}3\ min$$

Desta forma, chegamos ao valor de F(t) e fizemos o cálculo do tempo correspondente. Fisicamente, o tempo igual a 21,3 minutos é aquele que, na curva E(t), corresponde a uma área igual a 0,9 – vide Figura 15.

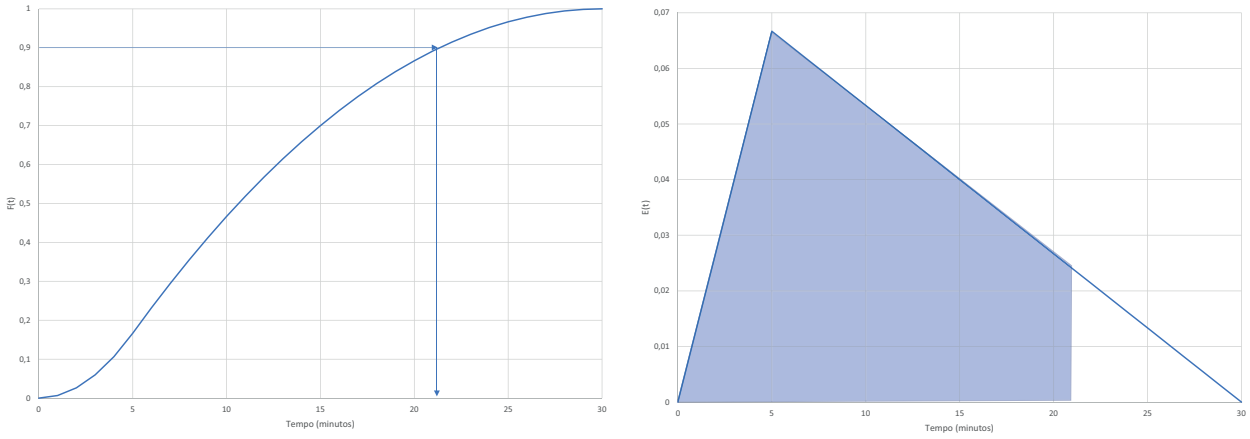


Figura 15 – Valor de F(t) igual a 0,9 (90%) e sua correspondência na curva E(t).

f) Cálculo do tempo de detenção hidráulico

Podemos efetuar o cálculo do tempo de detenção hidráulico a partir da curva E(t) empregando a equação (25), como segue:

$$t_m = \int_0^{\infty} t.E(t).dt \Longrightarrow$$

$$t_m = \int_0^{5} t.\left(\frac{2.t}{150}\right).dt + \int_5^{30} t.\left(\frac{2}{25} - \frac{2.t}{750}\right).dt \tag{35}$$

$$t_m = \int_0^{5} \left(\frac{2.t^2}{150}\right).dt + \int_5^{30} \left(\frac{2.t}{25} - \frac{2.t^2}{750}\right).dt \Longrightarrow$$

$$t_m \cong 11{,}67\ min$$

g) Cálculo da variância da curva E(t)

Uma vez que já conhecemos o valor do tempo de detenção hidráulico, podemos efetuar o cálculo da variância da curva E(t), e, para tanto, vamos empregar a equação (26). Portanto, tem-se que:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} t^2.E(t).dt - (t_m)^2 \implies$$

$$\sigma^2 = \int_0^5 t^2.\left(\frac{2.t}{150}\right).dt + \int_5^{30} t^2.\left(\frac{2}{25} - \frac{2.t}{750}\right).dt - (t_m)^2 \quad (36)$$

$$\sigma^2 = \int_0^5 \left(\frac{2.t^3}{150}\right).dt + \int_5^{30} \left(\frac{2.t^2}{25} - \frac{2.t^3}{750}\right).dt - (11{,}67)^2 \implies \sigma^2 \cong 43{,}05\ min^2$$

Observação: O objetivo principal do Exemplo 4-2 é destacar uma abordagem mais teórica dos principais fundamentos envolvidos na determinação das curvas E(t) e F(t) a partir de uma curva de C(t). O exercício também apresentou o cálculo de suas principais grandezas características (tempo de detenção e variância).

O Exemplo 4-2 apresentou uma curva de concentração do traçador em função do tempo muito bem-comportada, isto é, composta por dois trechos lineares, um ascendente e o segundo descendente. Evidentemente, é fácil perceber que, na prática, é muito difícil obter-se uma curva C(t) que apresente tal conformação. Assim sendo, a obtenção das curvas E(t) e F(t) e o cálculo de suas grandezas características principais devem ser efetuados por meio de conveniente discretização numérica, conforme apresentado a seguir no Exemplo 4-3.

Exemplo 4-3

Problema: Um ensaio de traçador foi efetuado na forma de pulso, tendo-se obtido os valores de concentração em função do tempo relacionados na Tabela 2. Com essas informações em mãos, (a) obtenha a curva E(t) e a curva F(t). De posse da curva E(t), (b) calcule o tempo de detenção hidráulico médio e a variância da curva E(t).

Tabela 2 – Valores de concentração em função do tempo para ensaio com traçador efetuado na forma de pulso

Tempo (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C (mg/L)	0	2	12	20	32	26	22	17	11	8	3	2	0

Solução

a) Obtenção das curvas E(t) e F(t)

A curva E(t) pode ser obtida por meio da equação (13). No entanto, é necessário que procedamos ao cálculo da integral de C(t).dt.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t).dt} \tag{37}$$

Como não temos mais uma expressão analítica para a função C(t), temos que calcular o denominador da equação (37) efetuando uma aproximação numérica, como segue:

$$\int_0^\infty C(t).dt \cong \sum_{i=1}^{n} C(t).dt \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{C_{(i+1)} + C_i}{2}\right).\left(t_{(i+1)} - t_i\right) \tag{38}$$

A equação (38) apresenta uma aproximação de C(t) bem simples, que toma o seu valor médio como estimativa. Evidentemente, podem ser adotadas outras aproximações numéricas mais sofisticadas, no entanto, busca-se neste exercício uma forma de cálculo mais simples. Como são muitos os dados, não é conveniente que os cálculos sejam efetuados manualmente, mas, sim, com o auxílio de planilhas eletrônicas. A Figura 16 apresenta os cálculos referentes aos valores de C(t).dt e sua respectiva somatória.

Solução do Exemplo 4-3					
Curva C(t)					
			Tempo (minutos)	Concentração (mg/L)	C(t)*dt
			0	0	0,00
			5	2	5,00
			10	12	35,00
			15	20	80,00
			20	32	130,00
			25	26	145,00
			30	22	120,00
			35	17	97,50
			40	11	70,00
			45	8	47,50
			50	3	27,50
			55	2	12,50
			60	0	5,00
					Somatória
					775,00

Figura 16 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação de C(t).dt e sua respectiva somatória.

Desta forma, tem-se que:

$$\int_0^{\infty} C(t).dt \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{C_{(i+1)} + C_i}{2}\right).\left(t_{(i+1)} - t_i\right) \cong 775{,}0\,\frac{mg}{L}.min \tag{39}$$

Portanto, podemos agora proceder ao cálculo da curva E(t) empregando a equação (13):

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t).dt} = \frac{C(t)}{775\,\frac{mg}{L}.min} \tag{40}$$

Uma vez obtida a curva E(t), pode-se determinar a curva F(t) conforme a equação (15). Veja que, como não temos a expressão analítica para a curva E(t), devemos efetuar a sua integração numericamente. Os resultados de E(t) e F(t) encontram-se dispostos na Figura 17.

$$F(t) = \int_0^t E(t).dt \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2}\right).\left(t_{(i+1)} - t_i\right) \quad (41)$$

Solução do Exemplo 4-3						
Curva C(t)						
	Tempo (minutos)	Concentração (mg/L)	C(t)*dt	E(t)	E(t)*dt	F(t)
	0	0	0	0,00000	0,00000	0,00000
	5	2	5	0,00258	0,00645	0,00645
	10	12	35	0,01548	0,04516	0,05161
	15	20	80	0,02581	0,10323	0,15484
	20	32	130	0,04129	0,16774	0,32258
	25	26	145	0,03355	0,18710	0,50968
	30	22	120	0,02839	0,15484	0,66452
	35	17	97,5	0,02194	0,12581	0,79032
	40	11	70	0,01419	0,09032	0,88065
	45	8	47,5	0,01032	0,06129	0,94194
	50	3	27,5	0,00387	0,03548	0,97742
	55	2	12,5	0,00258	0,01613	0,99355
	60	0	5	0,00000	0,00645	1,00000
			Somatória		Somatória	
			775,00		1	

Figura 17 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação das curvas E(t) e F(t).

Com base nos resultados calculados, podemos apresentar as curvas E(t) e F(t), conforme Figuras 18 e 19.

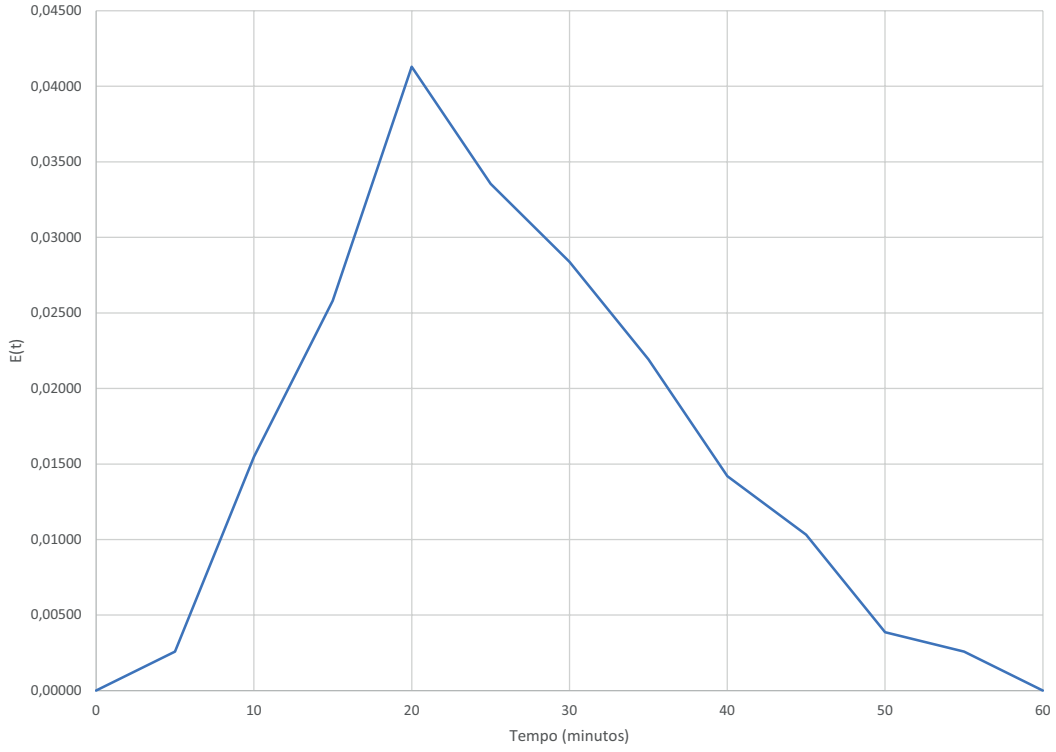


Figura 18 – Curva E(t) calculada com base na concentração do traçador em função do tempo.

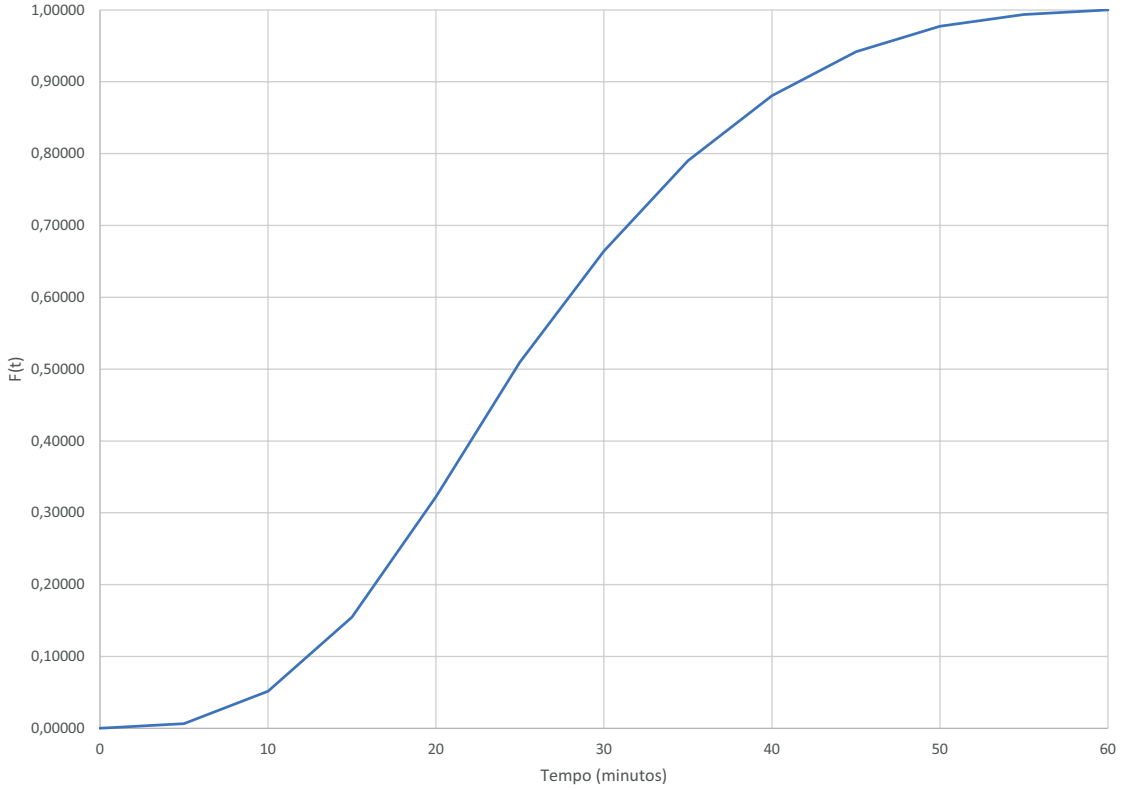


Figura 19 – Curva F(t) calculada com base na curva E(t).

b) Determinação do tempo de detenção hidráulica e variância

O tempo de detenção hidráulico pode ser calculado com base na curva E(t) empregando-se a equação (25). Mais uma vez, precisamos trabalhar com valores discretos, e uma alternativa para a aproximação da integral é apresentada abaixo:

$$t_m = \int_0^{\infty} t.E(t).dt \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{t_{(i+1)} + t_i}{2}\right).\left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2}\right).\left(t_{(i+1)} - t_i\right) = 26{,}03\ min \quad (42)$$

De posse do tempo de detenção hidráulico, podemos agora efetuar a determinação da variância da curva E(t) mediante utilização da equação (26).

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 . E(t) . dt \implies$$

$$\sigma^2 \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{t_{(i+1)} + t_i}{2} - t_m \right)^2 . \left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2} \right) . \left(t_{(i+1)} - t_i \right) \implies \sigma^2 \cong 120{,}67\ min^2 \quad (43)$$

A Figura 20 apresenta o formato da planilha eletrônica empregada para a determinação de ambas as grandezas: tempo de detenção hidráulico e variância da curva E(t).

Tempo (minutos)	Concentração (mg/L)	C(t)*dt	E(t)	E(t)*dt	F(t)	t*E(t)*dt	(t-tm)^2*E(t)*dt
0	0	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
5	2	5,00	0,00258	0,00645	0,00645	0,01613	3,57269
10	12	35,00	0,01548	0,04516	0,05161	0,33871	15,51040
15	20	80,00	0,02581	0,10323	0,15484	1,29032	18,90292
20	32	130,00	0,04129	0,16774	0,32258	2,93548	12,21152
25	26	145,00	0,03355	0,18710	0,50968	4,20968	2,33438
30	22	120,00	0,02839	0,15484	0,66452	4,25806	0,33356
35	17	97,50	0,02194	0,12581	0,79032	4,08871	5,26270
40	11	70,00	0,01419	0,09032	0,88065	3,38710	11,87824
45	8	47,50	0,01032	0,06129	0,94194	2,60484	16,62111
50	3	27,50	0,00387	0,03548	0,97742	1,68548	16,35324
55	2	12,50	0,00258	0,01613	0,99355	0,84677	11,29905
60	0	5,00	0,00000	0,00645	1,00000	0,37097	6,38851
		Somatória		Somatória		Somatória	Somatória
		775,00		1		26,03	120,67

Figura 20 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação das curvas E(t) e F(t) e cálculo do tempo de detenção hidráulica e variância.

Observação: Até o momento, aprendemos a calcular o primeiro e o segundo momentos centrais da curva E(t). Veremos mais adiante como poderemos empregá-los para efetuar uma avaliação mais quantitativa do afastamento do comportamento hidráulico do reator em relação aos reatores ideais.

Conforme já apresentado anteriormente, possuímos duas formas de efetuar ensaios com traçadores para fins de caracterização hidráulica de reatores: a primeira, por meio de injeção do traçador na forma de pulso; a segunda, na forma de injeção contínua. O Exemplo 4-3 abordou os cálculos efetuados para um ensaio de traçador com injeção na forma de pulso. Agora, no Exemplo 4-4, vamos considerar um ensaio de traçador realizado por meio de injeção na forma contínua.

Exemplo 4-4

Problema: Vamos admitir um ensaio de traçador introduzido no reator de forma contínua cujos resultados experimentais de concentração em função do tempo encontram-se dispostos na Tabela 3. Desta forma, (a) obtenha a curva E(t) e a curva F(t) e, de posse da curva E(t), (b) calcule o tempo de detenção hidráulico médio e a variância da curva E(t).

Tabela 3 – Valores de concentração em função do tempo para ensaio com traçador injetado na forma de pulso

Tempo (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C (mg/L)	0	2	5	9	15	22	26	29	32	34	35	36	36

Solução

a) Obtenção das curvas E(t) e F(t)

Como a injeção do traçador foi efetuada na forma contínua, a curva C(t) deverá dar origem à curva F(t). Podemos obtê-la mediante a utilização da equação (16). A Figura 21 apresenta a curva F(t) calculada.

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \tag{44}$$

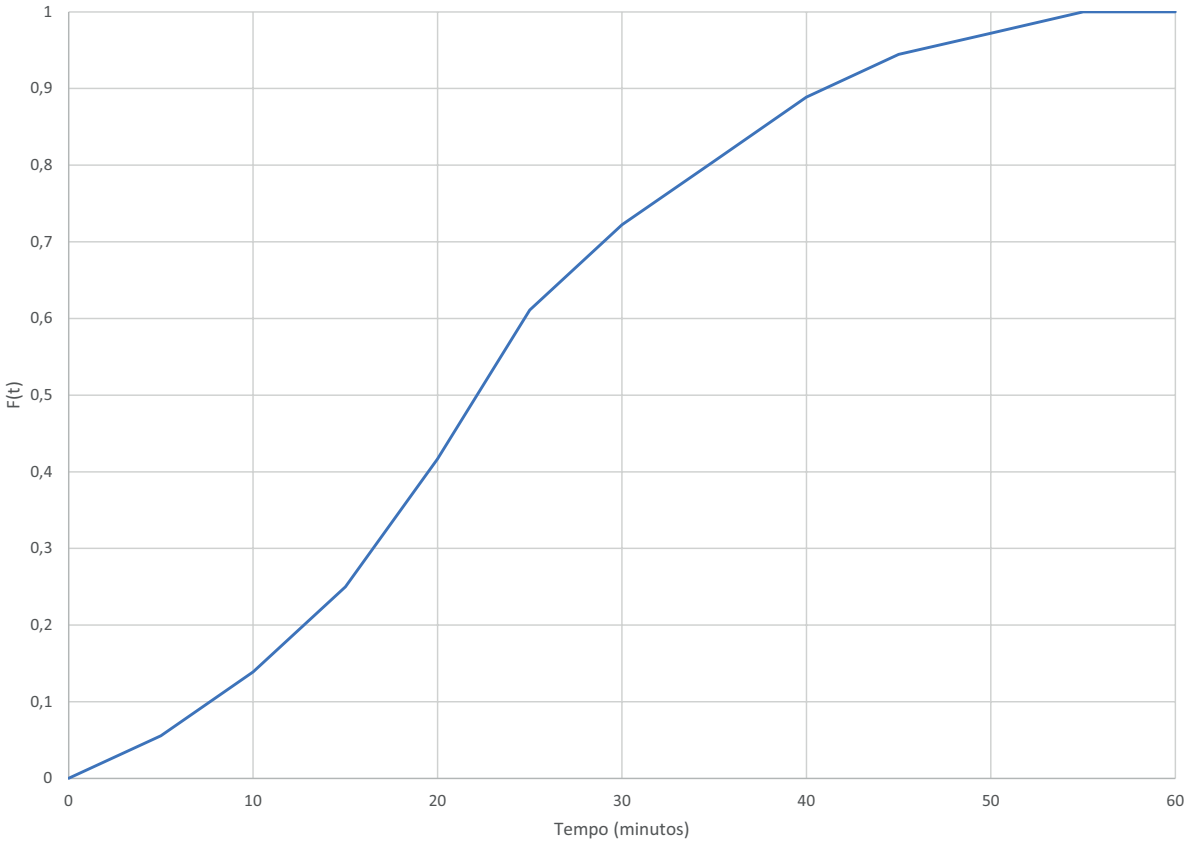


Figura 21 – Curva F(t) calculada com base na curva C(t).

Agora, de posse da curva F(t), poderemos calcular a curva E(t) por meio da equação (17). Como não conhecemos a função analítica de F(t), é necessário calculá-la por meio de aproximação, conforme segue:

$$E(t) = \frac{d(F(t))}{dt} \cong \frac{(F_{(i+1)} - F_i)}{(t_{(i+1)} - t_i)} \qquad (45)$$

Não é conveniente que os cálculos sejam efetuados manualmente, mas, sim, em planilha eletrônica. Os resultados e a curva E(t) são apresentados nas Figuras 22 e 23.

Solução do Exemplo 4-4					
Curva C(t)					
			Tempo (minutos)	Concentração (mg/L)	F(t)	E(t)
			0	0	0	0,00000
			5	2	0,055555556	0,01111
			10	5	0,138888889	0,01667
			15	9	0,25	0,02222
			20	15	0,416666667	0,03333
			25	22	0,611111111	0,03889
			30	26	0,722222222	0,02222
			35	29	0,805555556	0,01667
			40	32	0,888888889	0,01667
			45	34	0,944444444	0,01111
			50	35	0,972222222	0,00556
			55	36	1	0,00556
			60	36	1	0,00000

Figura 22 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação das curvas F(t) e E(t).

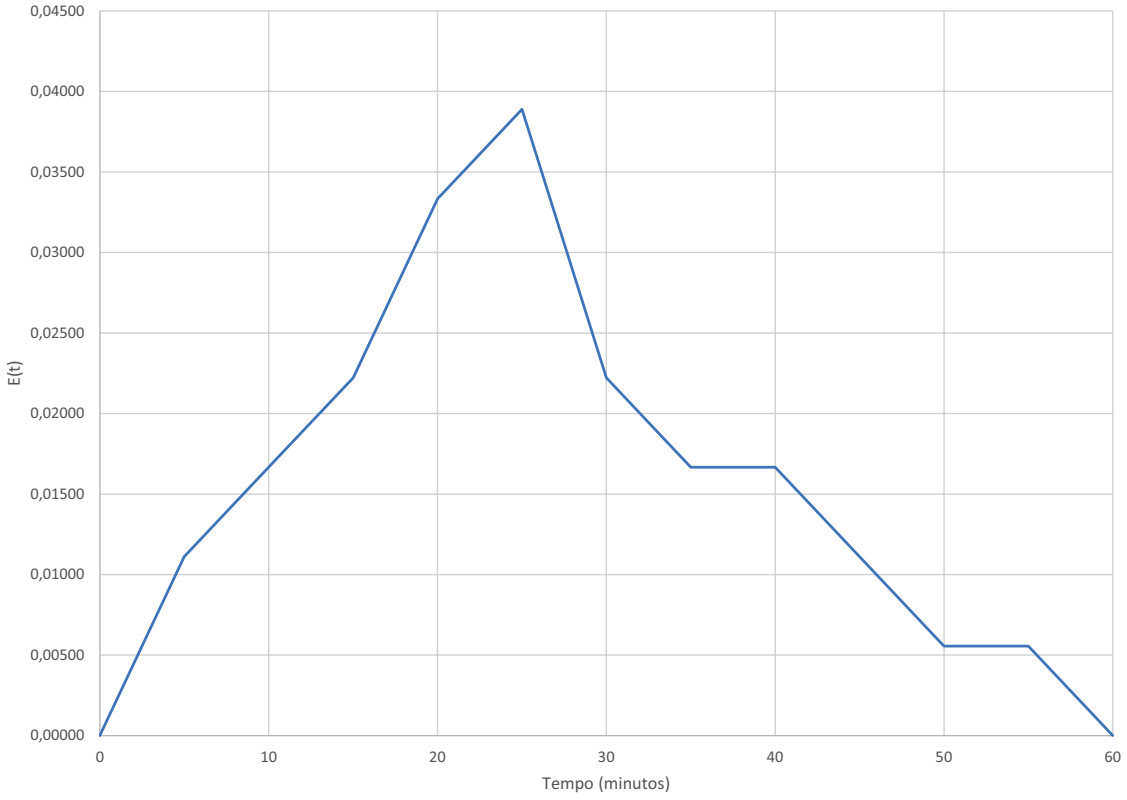


Figura 23 – Curva E(t) calculada com base na curva F(t).

b) Determinação do tempo de detenção hidráulico e variância

Uma vez obtida a curva E(t), podemos calcular o tempo de detenção hidráulico e a variância da mesma forma que fizemos no Exemplo 4-3. Assim, tem-se que:

$$t_m = \int_0^{\infty} t.E(t).dt \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{t_{(i+1)} + t_i}{2}\right).\left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2}\right).\left(t_{(i+1)} - t_i\right) = 25{,}97\ min \quad (46)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2.E(t).dt \implies \sigma^2 \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{t_{(i+1)} + t_i}{2} - t_m\right)^2.\left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2}\right).\left(t_{(i+1)} - t_i\right) \implies \sigma^2 \cong 156{,}00\ min^2 \quad (47)$$

A Figura 24 apresenta a planilha eletrônica empregada para a determinação do tempo de detenção hidráulico e variância da curva E(t).

Tempo (minutos)	Concentração (mg/L)	F(t)	E(t)	E(t)*dt	t*E(t)*dt	(t-tm)^2*E(t)*dt
0	0	0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
5	2	0,055555556	0,01111	0,02778	0,06944	15,30403
10	5	0,138888889	0,01667	0,06944	0,52083	23,69604
15	9	0,25	0,02222	0,09722	1,21528	17,64591
20	15	0,416666667	0,03333	0,13889	2,43056	9,96924
25	22	0,611111111	0,03889	0,18056	4,06250	2,17684
30	26	0,722222222	0,02222	0,15278	4,20139	0,35660
35	29	0,805555556	0,01667	0,09722	3,15972	4,14282
40	32	0,888888889	0,01667	0,08333	3,12500	11,07414
45	34	0,944444444	0,01111	0,06944	2,95139	18,96996
50	35	0,972222222	0,00556	0,04167	1,97917	19,31022
55	36	1	0,00556	0,02778	1,45833	19,54786
60	36	1	0,00000	0,01389	0,79861	13,80557
				Somatória	Somatória	Somatória
				1	25,97	156,00

Figura 24 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação do tempo de detenção hidráulico e variância da curva E(t).

Observação: Normalmente, a obtenção da curva E(t) a partir da curva F(t) requer um certo cuidado na execução do ensaio com traçadores, pois os valores de E(t) são calculados a partir de uma aproximação da derivada da curva F(t). Desta forma, a possibilidade de erros na obtenção da curva E(t) por meio de ensaios com traçadores introduzidos de forma contínua é normalmente maior.

4.5 Apresentação da Curva E(θ)

Quando foi apresentada a curva E(t), a nossa grande preocupação era permitir que os ensaios com traçadores, independentemente da forma como fossem introduzidos no reator, pudessem gerar informações quanto à distribuição de seus tempos de residência.

Uma forma muito comum de apresentação da curva E na engenharia química envolve normalizá-la não apenas com relação à concentração do traçador na fase líquida, mas também com relação ao tempo. A maior vantagem de se propor essa normalização é possibilitar que ensaios de traçadores efetuados com diferentes escalas de tempo possam ser comparados. Por exemplo, um ensaio de traçador conduzido em lagoas de estabilização apresenta uma escala de tempo de dias, ao passo que um tanque de contato em uma estação de tratamento de água possui escala de minutos.

Já vimos anteriormente que, de posse da curva de concentração do traçador C em função do tempo – C(t) –, podemos efetuar a determinação da curva E(t), tanto para a injeção do traçador efetuada na forma de pulso como na forma contínua. Como desejamos criar uma curva normalizada na escala de tempo, vamos definir a grandeza θ como se segue:

$$\theta = \frac{t}{t_m} \tag{48}$$

θ=número adimensional

A grandeza θ é um número adimensional calculado pela divisão do tempo pelo tempo de detenção hidráulico. Desta forma, a padronização dos valores no eixo das abcissas agora permite que ensaios com traçadores efetuados para sistemas com diferentes valores de tempos de detenção hidráulico possam ser diretamente comparados. Assim, geraremos uma nova curva denominada E(θ).

Porém, ao fazer uma alteração nos valores do eixo x, precisamos também efetuar uma modificação nos valores de E(t), pois, seja qual for a curva E(t) ou E(θ), a sua integral de zero a infinito deverá sempre ser igual a 1. Por definição, tem-se que a curva E(t) é definida da seguinte forma:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t).dt} \tag{49}$$

Substituindo a equação (48) na equação (49), tem-se que:

$$E(t) = \frac{C(\theta.t_m)}{\int_0^\infty C(\theta.t_m).t_m.d\theta} \Longrightarrow$$

$$E(t) = \frac{t_m.C(\theta)}{t_m^2.\int_0^\infty C(\theta).d\theta} \tag{50}$$

$$t_m.E(t) = \frac{C(\theta)}{\int_0^\infty C(\theta).d\theta}$$

Agora, uma vez explicitada a concentração do traçador em função de θ – C(θ) –, podemos definir a curva E(θ) como sendo igual a:

$$E(\theta) = \frac{C(\theta)}{\int_0^\infty C(\theta).d\theta} \tag{51}$$

Entretanto, veja que a equação (50) permite relacionar ambas as curvas E(t) e E(θ), como se segue:

$$E(\theta) = t_m.E(t) \tag{52}$$

Portanto, a obtenção da curva E(θ) é muito simples: basta efetuarmos a multiplicação dos valores de E(t) pelo valor do tempo de detenção hidráulico calculado e normalizarmos a escala de tempo por meio da equação (48) (FOGLER, 1999). Por se tratar de uma curva que também apresenta características de uma função densidade de probabilidade, podemos calcular a sua média e variância empregando as equações já apresentadas anteriormente. Desta forma, tem-se que:

$$\bar{\theta} = \int_0^\infty \theta . E(\theta) . d\theta = 1 \tag{53}$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty (\theta - 1)^2 . E(\theta) . d\theta \tag{54}$$

Observe que, como o eixo das abcissas foi normalizado (grandeza θ), o cálculo da sua média ($\bar{\theta}$) deverá sempre ser igual a 1. Deixo aos leitores a tarefa de efetuar essa verificação.

A curva E(θ) possui grande importância no estudo de reatores e sua utilidade ficará bastante clara quando forem discutidos alguns modelos para a representação de reatores não ideais.

Exemplo 4-5

Problema: No Exemplo 4-3 foi obtida a curva E(t) a partir de um ensaio com traçadores injetados na forma de pulso. Desta forma, com base nos mesmos dados experimentais, efetue a determinação da curva E(θ) e calcule a sua média e variância.

Solução

A curva E(θ) pode ser facilmente determinada caso se conheçam a curva E(t) e o valor do tempo de detenção hidráulico calculado. Desta forma, ambas as grandezas θ e E(θ) podem ser calculadas por meio das equações (48) e (52), como se segue:

$$\theta = \frac{t}{t_m} \Longrightarrow \theta = \frac{t}{26{,}03\ min} \tag{55}$$

$$E(\theta) = t_m . E(t) \Longrightarrow E(\theta) = 26{,}03\ min . E(t) \tag{56}$$

As Figuras 25 e 26 apresentam a planilha eletrônica empregada para a realização dos cálculos e a curva E(θ), respectivamente.

Tempo (minutos)	Concentração (mg/L)	C(t)*dt	E(t)	E(t)*dt	t*E(t)*dt	Teta	E(teta)
0	0	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0
5	2	5,00	0,00258	0,00645	0,01613	0,19207	0,067180021
10	12	35,00	0,01548	0,04516	0,33871	0,38414	0,403080125
15	20	80,00	0,02581	0,10323	1,29032	0,57621	0,671800208
20	32	130,00	0,04129	0,16774	2,93548	0,76828	1,074880333
25	26	145,00	0,03355	0,18710	4,20968	0,96035	0,873340271
30	22	120,00	0,02839	0,15484	4,25806	1,15242	0,738980229
35	17	97,50	0,02194	0,12581	4,08871	1,34449	0,571030177
40	11	70,00	0,01419	0,09032	3,38710	1,53656	0,369490114
45	8	47,50	0,01032	0,06129	2,60484	1,72862	0,268720083
50	3	27,50	0,00387	0,03548	1,68548	1,92069	0,100770031
55	2	12,50	0,00258	0,01613	0,84677	2,11276	0,067180021
60	0	5,00	0,00000	0,00645	0,37097	2,30483	0
		Somatória		Somatória	Somatória		
		775,00		1	26,03		

Figura 25 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação da curva E(θ).

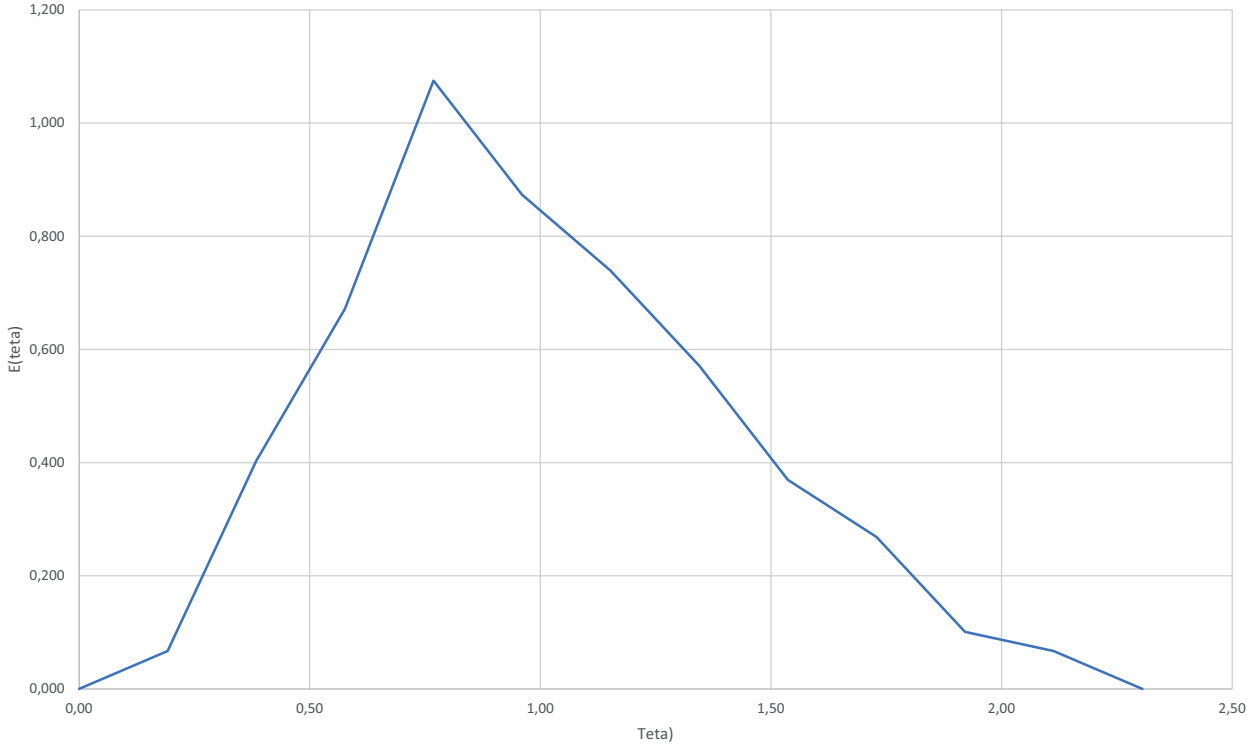


Figura 26 – Curva E(θ) calculada com base na curva E(t).

De posse da curva E(θ), podemos determinar a sua média e variância por meio das equações (53) e (54). Como teremos de utilizar valores discretos, ambas as grandezas podem ser calculadas da seguinte forma:

$$\bar{\theta} = \int_0^{\infty} \theta . E(\theta) . d\theta$$

$$\bar{\theta} \cong \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\theta_{(i+1)} + \theta_i}{2}\right) . \left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2}\right) . \left(\theta_{(i+1)} - \theta_i\right) = 1{,}0 \quad (57)$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 . E(\theta) . d\theta$$

$$\sigma_\theta^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\theta_{(i+1)} + \theta_i}{2} - 1\right)^2 . \left(\frac{E_{(i+1)} + E_i}{2}\right) . \left(\theta_{(i+1)} - \theta_i\right) \Longrightarrow \sigma_\theta^2 \cong 0{,}178 \quad (58)$$

A Figura 27 apresenta a planilha eletrônica utilizada para a determinação da média e variância da curva E(θ).

Teta	E(teta)	Teta*E(teta)*d(deta)	Variância
0,00000	0	0,00000	0
0,19207	0,067180021	0,00062	0,005271957
0,38414	0,403080125	0,01301	0,022887552
0,57621	0,671800208	0,04957	0,027893637
0,76828	1,074880333	0,11276	0,018019633
0,96035	0,873340271	0,16171	0,003444669
1,15242	0,738980229	0,16357	0,000492215
1,34449	0,571030177	0,15706	0,007765771
1,53656	0,369490114	0,13011	0,017527843
1,72862	0,268720083	0,10006	0,024526543
1,92069	0,100770031	0,06475	0,024131262
2,11276	0,067180021	0,03253	0,016673179
2,30483	0	0,01425	0,009427049
		Somatória	Somatória
		1,00	0,17806131

Figura 27 – Formato de planilha eletrônica empregada para a determinação da média e variância da curva E(θ).

Observação: Note que as curvas E(t) – Exemplo 4-3 – e E(θ) apresentam formato idêntico, alterando-se tão somente os valores nas escalas das abcissas (eixo x) e das ordenadas (eixo y). Ademais, como era de se esperar, veja que a média da curva E(θ) é numericamente igual a 1.

4.6 Modelação do Comportamento Hidráulico de Reatores Não Ideais

Já sabemos como se comportam hidraulicamente os reatores ideais de fluxo contínuo (mistura completa e pistonado ideal) e que é muito difícil que um reator se comporte como um reator ideal. Para que seja possível definir o quanto um reator não ideal se distancia de um reator ideal, podemos conduzir ensaios com traçadores e efetuar uma comparação direta entre suas curvas E(θ).

No entanto, essa abordagem não é muito adequada, pois produz uma comparação meramente qualitativa, não permitindo a realização de cálculos posteriores. Assim sendo, precisamos empregar ferramentas que permitam uma representação de reatores não ideais, sendo que as duas mais comuns são as seguintes (BENJAMIN; LAWLER, 2013):

- Reatores não ideais modelados como um conjunto de reatores de mistura completa em série.
- Reatores não ideais modelados como um reator pistonado com fluxo disperso.

Reatores de mistura completa em série

Podemos modelar o comportamento hidráulico de um reator não ideal admitindo que se comporte como um conjunto de reatores de mistura completa em série. Desta forma, temos um reator não ideal com características físicas conhecidas, e o seu comportamento hidráulico pode ser tido como semelhante a um conjunto de reatores de mistura completa em série de igual volume (Figura 28).

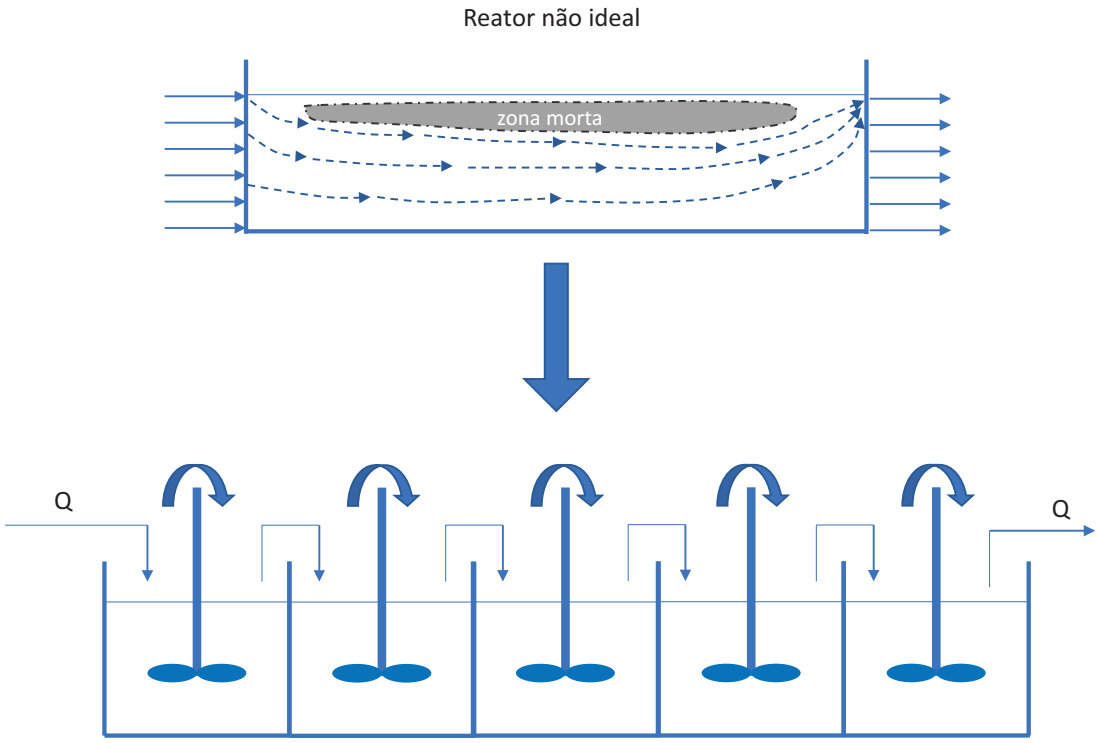


Figura 28 – Simulação do comportamento de reatores não ideais como um conjunto de reatores de mistura completa em série.

Uma vez que estamos idealizando o comportamento do nosso reator não ideal como semelhante a um conjunto de reatores de mistura completa em série, podemos determinar a curva E(t) e E(θ) admitindo "n" reatores de mistura completa em série. Portanto, teremos a situação apresentada na Figura 29.

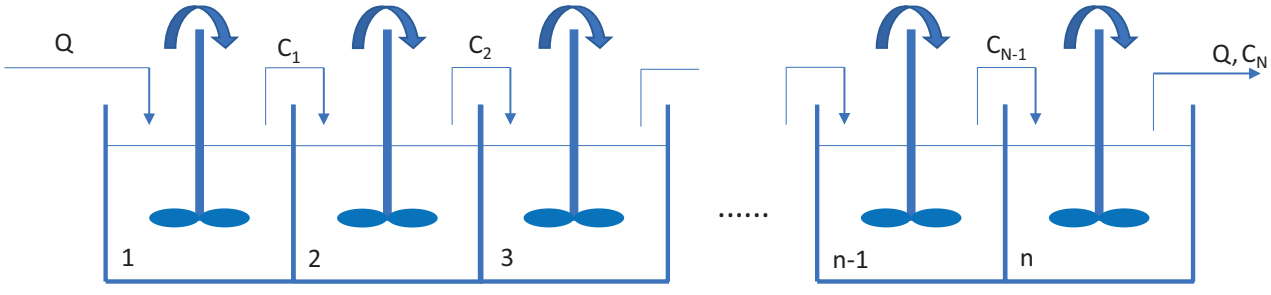


Figura 29 – Conjunto de reatores de mistura completa em série submetidos a injeção de traçador na forma de pulso.

Se porventura for introduzida uma determinada massa M de traçador no primeiro reator, teremos uma concentração inicial C_0 e podemos efetuar o cálculo da concentração efluente C_1 em função do tempo, conforme já visto anteriormente.

$$C_1 = C_0 . e^{-t/t_{mi}} \tag{59}$$

t_{mi}=tempo de detenção no reator 1

Como estamos assumindo que os reatores apresentam o mesmo volume V_i, uma vez que a vazão afluente é constante, tem-se que t_{mi} pode ser calculado da seguinte forma:

$$t_{mi} = \frac{V_i}{Q} \tag{60}$$

V_i= volume individual de cada reator de mistura completa

Por sua vez, como o sistema é composto por "n" reatores de mistura completa em série, cada um apresentando o mesmo volume V_i, tem-se que o tempo de detenção hidráulico do conjunto de reatores t_m é igual a:

$$t_m = n . t_{mi} = \frac{V}{Q} = \frac{n . V_i}{Q} \tag{61}$$

n= número de reatores de mistura completa em série

Efetuando-se um balanço de massa para o reator 2, tem-se que a sua concentração afluente é oriunda do reator 1 e sua concentração efluente deverá alimentar o reator 3. Portanto, a equação geral do balanço de massa do reator 2 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{C_1}{t_{mi}} - \frac{C_2}{t_{mi}} \Longrightarrow \frac{dC_2}{dt} + \frac{C_2}{t_{mi}} = \frac{C_0 . e^{-t/t_{mi}}}{t_{mi}} \tag{62}$$

$$C_2 = \frac{C_0 . t . e^{-t/t_{mi}}}{t_{mi}} \tag{63}$$

Estendendo-se o balanço de massa para o reator "n", é possível obtermos a seguinte expressão para a concentração do traçador em função do tempo:

$$C_n = \frac{C_0}{(n-1)!} . \left(\frac{t}{t_{mi}}\right)^{n-1} . e^{-t/t_{mi}} \tag{64}$$

Uma vez que já conhecemos a concentração do traçador no reator "n" em função do tempo, podemos calcular as curvas E(t) e E(θ), obtendo as seguintes equações:

$$E(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} . \left(\frac{1}{t_{mi}}\right)^{n} . e^{-t/t_{mi}} \tag{65}$$

$$E(\theta) = \frac{n . (n . \theta)^{n-1}}{(n-1)!} . e^{-n.\theta} \tag{66}$$

Agora, empregando a equação (66), podemos efetuar o cálculo do valor de E(θ) para diferentes números de reatores de mistura completa em série, estando os seus valores dispostos na Figura 30.

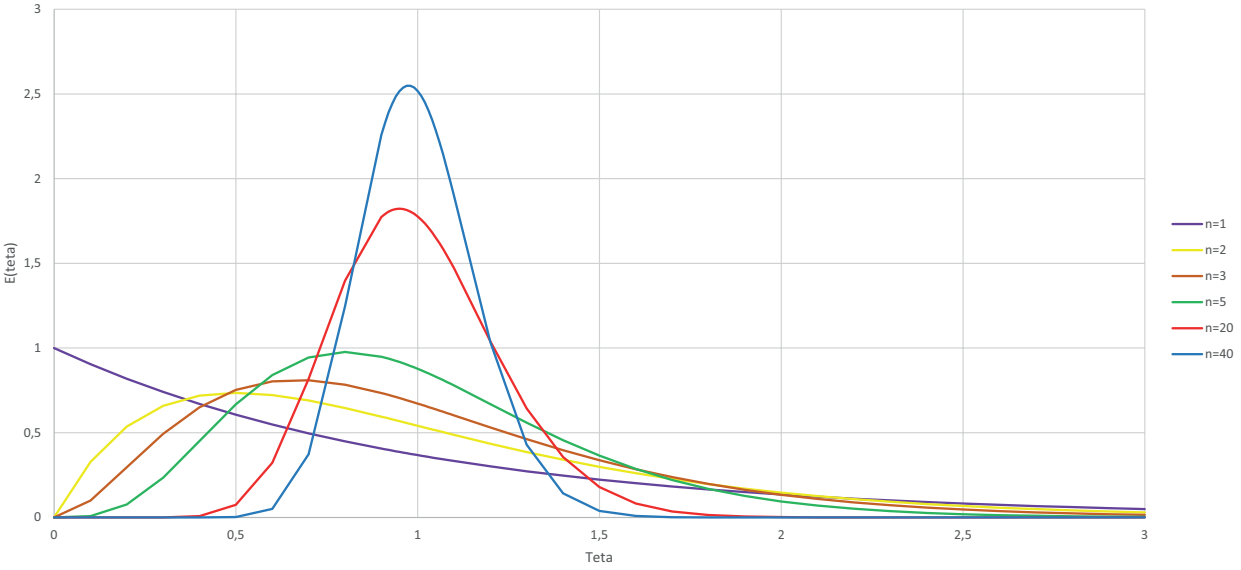


Figura 30 – Curva E(θ) calculada para diferentes números de reatores de mistura completa em série.

Os resultados das curvas E(θ) apresentados na Figura 30 permitem que cheguemos a importantes conclusões. Para n igual a 1, como era de se esperar, a curva E(θ) é idêntica à do reator de mistura completa. Observe que, com o aumento do número de reatores de mistura completa em série, cada curva E(θ) vai adquirindo uma nova conformação e, visualmente, há uma redução em sua variância. Se porventura fizermos o número de reatores de mistura completa em série tendendo a infinito, obteríamos uma curva E(θ) idêntica à de um reator pistonado ideal.

Desta forma, caso n seja igual a 1, o reator se comportará como um reator de mistura completa (reator ideal); se n tender a infinito, o comportamento será análogo ao de um reator pistonado ideal (também um reator ideal). Portanto, para qualquer valor de "n" maior do que 1, vamos obter uma curva E(θ) que se situa entre os nossos extremos de reatores ideais (reator de mistura completa e pistonado ideal).

A pergunta que devemos fazer agora é: dada uma curva de E(θ) obtida experimentalmente, como podemos avaliar o comportamento hidráulico do reator com base em um modelo que admite um certo número de reatores de mistura completa em série? Como conhecemos as curvas E(t) e E(θ) para n reatores de mistura completa em série – equações (65) e (66) –, podemos calcular a sua variância, obtendo os seguintes resultados:

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 . E(t) . dt \implies n = \frac{t_m^2}{\sigma^2} \qquad (67)$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty (\theta - 1)^2 . E(\theta) . d\theta \implies n = \frac{1}{\sigma_\theta^2} \tag{68}$$

Agora, deve ter ficado mais claro para os leitores qual a importância do cálculo da média e da variância para as curvas E(t) e E(θ). Observe que o número "n" de reatores de mistura completa em série é função da média e variância (curva E(t)) ou da variância (curva E(θ)). Portanto, ao efetuarmos um ensaio com traçador, podemos determinar as curvas E(t) ou E(θ) e suas respectivas médias e variâncias. De posse dessas grandezas, efetuamos o cálculo de "n" e, a partir daí, já temos um modelo que permite representar o comportamento hidráulico do nosso reator não ideal.

Exemplo 4-6

Problema: Conforme visto nos Exemplos 4-3 e 4-5, podemos determinar as curvas E(t) e E(θ) a partir de um ensaio com traçadores efetuado na forma de pulso. Para ambas as curvas, calculamos as suas médias e respectivas variâncias. Com base nos resultados calculados, determine o número de reatores em série que melhor represente o comportamento hidráulico do reator avaliado.

Solução

Uma vez que já conhecemos as médias e as variâncias das respectivas curvas E(t) e E(θ), o valor de "n" pode ser calculado pelas equações (67) e (68). Desta forma, tem-se que:

$$n = \frac{t_m^2}{\sigma^2} \Longrightarrow n = \frac{(26{,}03\ min)^2}{120{,}67\ min^2} \cong 5{,}62 \tag{69}$$

$$n = \frac{1}{\sigma_\theta^2} \Longrightarrow n = \frac{1}{0{,}178} \cong 5{,}616 \tag{70}$$

Veja que os valores de "n", sejam eles calculados com base na curva E(t) ou na curva E(θ), devem ser numericamente iguais, o que de fato se confirmou. Como o valor de "n" situa-se entre 5 e 6, podemos calcular a curva E(t) e E(θ) admitindo 5 e 6 reatores de mistura completa em série e confrontá-los com os valores de E(t) e E(θ) observados. Os valores de E(t) e E(θ) podem ser calculados por meio das equações (65) e (66). Lembre-se de que, na equação (65), o valor de t_{mi} corresponde ao tempo de detenção hidráulico para o reator i, ou seja, é igual ao valor de t_m dividido por "n". As respectivas curvas E(t) e E(θ) calculadas e seus valores observados são apresentados nas Figuras 31 e 32.

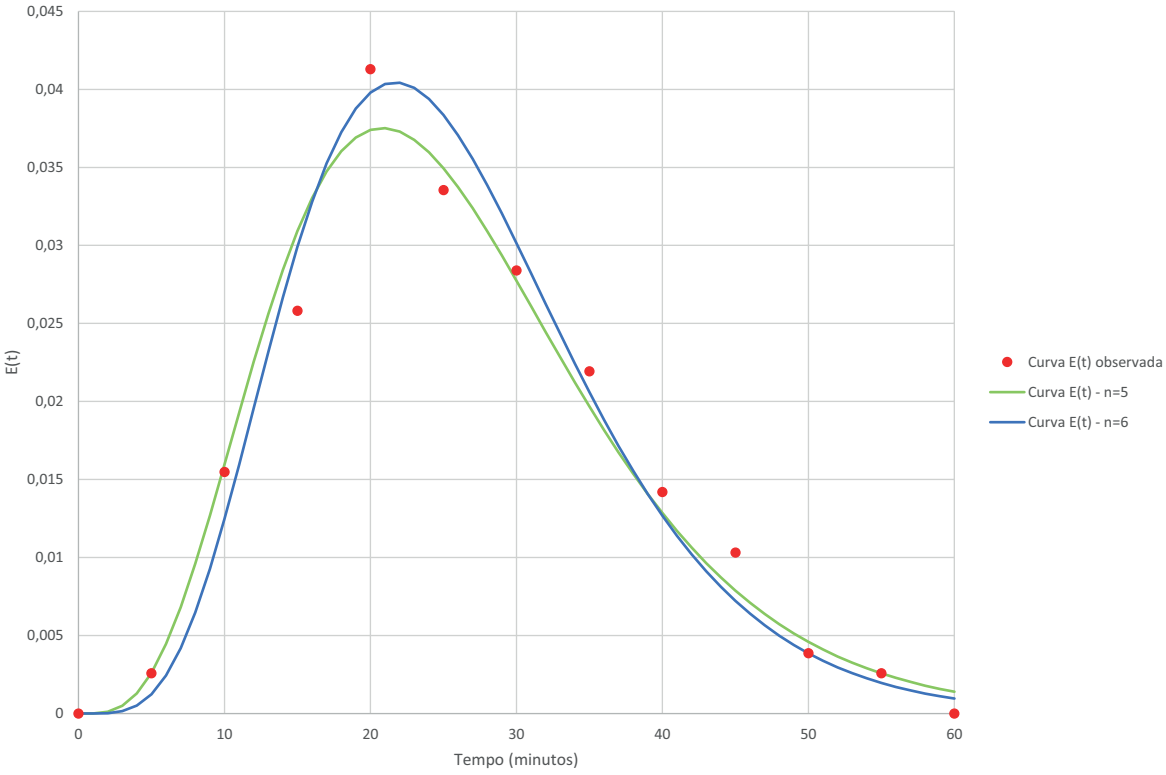


Figura 31 – Valores observados e calculados de E(t) para 5 e 6 reatores de mistura completa em série.

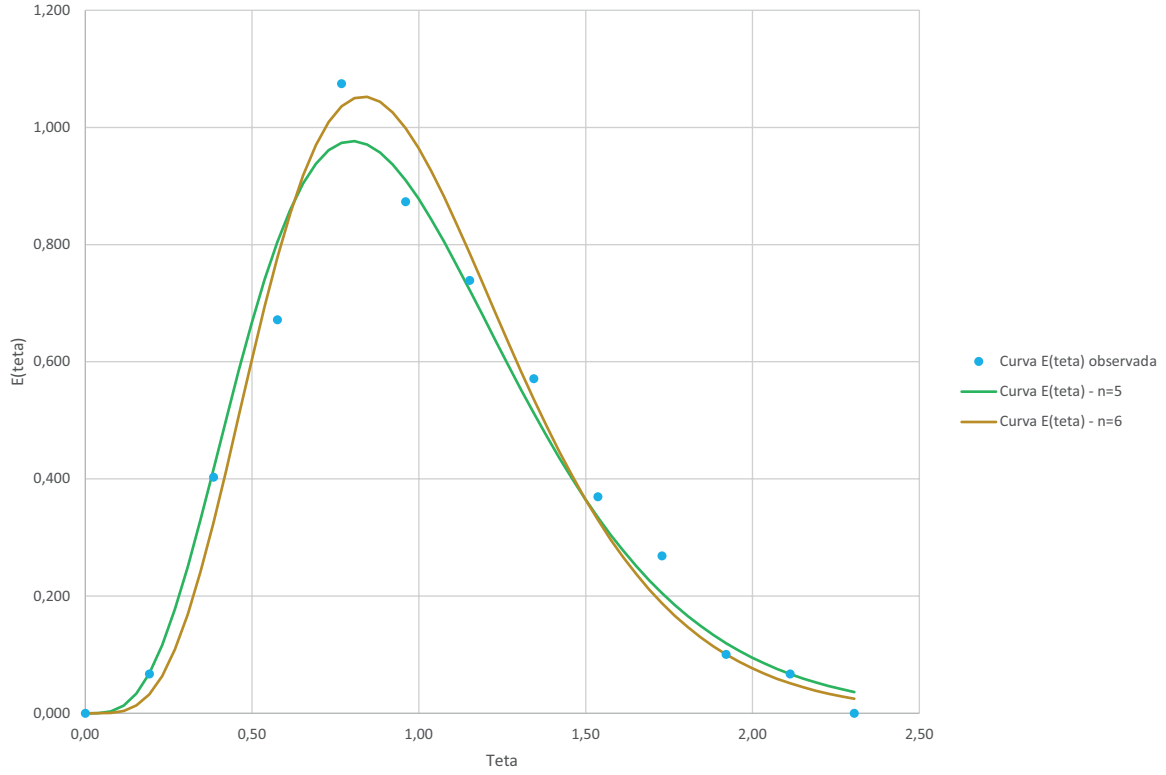


Figura 32 – Valores observados e calculados de E(θ) para 5 e 6 reatores de mistura completa em série.

As curvas E(t) e E(θ) calculadas apresentam valores bastante próximos dos valores observados, indicando a sua boa aderência. Observe que as curvas de E(t) e E(θ) para "n" igual a 6 apresentam um pico mais próximo dos valores observados, portanto, para fins de cálculo, podemos admitir que o reator ensaiado comporta-se hidraulicamente como um conjunto de seis reatores de mistura completa em série.

Observação: Este Exemplo nos mostra que tanto a curva E(t) como a curva E(θ) podem ser empregadas indistintamente para o cálculo do valor de "n", uma vez que os resultados deverão ser idênticos. Reforça-se, portanto, a importância dos parâmetros média e variância calculada para a distribuição de tempos de residência.

Agora que já sabemos que um reator não ideal pode ter o seu comportamento hidráulico modelado como um conjunto de reatores de mistura completa em série de igual volume, podemos efetuar o seu equacionamento com respeito à sua eficiência de remoção ou de formação de compostos conforme sua cinética específica.

Por exemplo, se assumirmos que a taxa de decomposição de um composto C obedece a uma cinética de primeira ordem, admitindo-se uma condição de regime permanente, já sabemos que a concentração no efluente de um reator de mistura completa deverá ser dada por:

$$C = \frac{C_0}{(1 + k.\theta)} \tag{71}$$

Vamos agora admitir que o reator de volume igual a V seja subdividido em "n" reatores com volume individual V_i, de tal forma que o seu volume total seja igual a V. Como o volume total dos reatores de mistura completa é igual a V e o sistema é dotado de "n" reatores de mistura completa em série de igual volume, tem-se que:

$$V_i = \frac{V}{n} \tag{72}$$

V_i=volume individual de cada reator de mistura completa

Mas o tempo de detenção hidráulico em cada reator individual pode ser calculado com base em seu volume. Logo, tem-se que:

$$\theta_i = \frac{V_i}{Q} \tag{73}$$

Substituindo a equação (72) na equação (73), tem-se que:

$$\theta_i = \frac{V_i}{Q} = \frac{V}{n.Q} \Longrightarrow \theta_i = \frac{\theta}{n} \tag{74}$$

Admitindo condição de regime permanente, com os "n" reatores de mistura completa em série (vide Figura 29), temos que o efluente do primeiro reator é o afluente do segundo e assim por diante. Portanto, a concentração efluente do primeiro reator pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_1 = \frac{C_0}{(1 + k.\theta_i)} \tag{75}$$

Efetuando-se um balanço de massa para o segundo reator, a sua concentração efluente C_2 pode ser calculada com base na sua concentração afluente C_1, conforme segue:

$$C_2 = \frac{C_1}{(1 + k.\theta_i)} \tag{76}$$

Substituindo-se a equação (75) na equação (76), pode-se escrever que:

$$C_2 = \frac{C_1}{(1 + k.\theta_i)} \Longrightarrow C_2 = \frac{C_0}{(1 + k.\theta_i)^2} \tag{77}$$

Estendendo-se a análise para "n" reatores de mistura completa em série, obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da concentração efluente do enésimo reator:

$$C_2 = \frac{C_1}{(1 + k.\theta_i)} \Longrightarrow C_n = \frac{C_0}{(1 + k.\theta_i)^n} \tag{78}$$

É interessante observar que, se fizermos n tender a infinito, o valor de C_n deverá ser igual:

$$\lim_{n\to\infty} C_n \Longrightarrow \lim_{n\to\infty} \frac{C_0}{(1+k.\theta_i)^n} \Longrightarrow \lim_{n\to\infty} \frac{C_0}{\left(1+k.\frac{\theta}{n}\right)^n} \qquad (79)$$

$$C_n = C_0.e^{-k.\theta}$$

Veja que, como era de se esperar, para "n" tendendo a infinito, a concentração do composto C efluente do enésimo reator deverá ser igual à concentração esperada para um reator pistonado ideal com igual volume.

Exemplo 4-7

Problema: Um reator foi dimensionado para reduzir de 300 mg/L para 20 mg/L a concentração de um determinado composto C na fase líquida. A equipe de engenharia o projetou assumindo que o seu comportamento hidráulico seria igual ao de um reator pistonado ideal. Antes da entrada em operação do reator, efetuou-se um ensaio de traçadores e verificou-se que o seu comportamento hidráulico poderia ser modelado como um conjunto de quatro reatores de mistura completa em série. Porém, a direção da empresa ficou descontente com o projeto do reator e questionou a equipe de engenharia, afirmando que, com a solução proposta, não se atingiria uma concentração efluente de C inferior a 30 mg/L – o limite aceitável. Um estagiário diligente efetuou alguns cálculos e mostrou à direção que, mesmo não se comportando como um reator pistonado ideal, o reator seria capaz de produzir um efluente com concentração de C inferior a 30 mg/L. Desta forma, procure apresentar de forma suscinta qual foi a linha de raciocínio adotada pelo estagiário e se a sua avaliação estava correta. Admita que a decomposição do composto C seja regida por uma equação cinética de primeira ordem com uma constante de reação igual a 1,5 h^{-1}.

Solução

Uma vez que o reator foi projetado como um reator pistonado ideal, a sua concentração efluente para a condição de regime permanente pode ser estimada da seguinte forma:

$$C = C_0.e^{-k.\theta} \qquad (80)$$

São conhecidas as concentrações afluente e efluente de C e a sua constante de reação, portanto, podemos calcular o tempo de detenção hidráulico do reator. Isolando-se θ na equação (80), tem-se que:

$$\theta = \frac{-ln\left(C/C_0\right)}{k} = \frac{-ln\left(20\frac{mg}{L}\Big/300\frac{mg}{L}\right)}{1{,}5\ h^{-1}} \Longrightarrow \tag{81}$$

$$\theta = 1{,}8\ horas$$

Como o reator implantado comporta-se como um conjunto de quatro reatores de mistura completa em série, a sua concentração efluente deverá ser igual a:

$$C = \frac{C_0}{(1 + k.\theta_i)^4} \Longrightarrow C = \frac{C_0}{\left(1 + k.\frac{\theta}{4}\right)^4}$$

$$= \frac{200\frac{mg}{L}}{\left(1 + 1{,}5\ h^{-1}.\frac{1{,}8\ horas}{4}\right)^4} \Longrightarrow \tag{82}$$

$$C \cong 25{,}4\frac{mg}{L}$$

Desta forma, a expectativa de concentração do composto C no efluente deverá ser igual a 25,4 mg/L. Como se admite uma concentração máxima aceitável no efluente igual a 30 mg/L, pode-se considerar adequado o dimensionamento do reator, ainda que o seu comportamento hidráulico não seja exatamente o de um reator pistonado ideal. Portanto, a avaliação do estagiário estava correta.

Observação 1: Na verdade, a equipe de engenharia foi muito arrojada ao presumir que o reator projetado se comportaria como um reator pistonado ideal, uma vez que se sabe da dificuldade de representar o seu comportamento hidráulico. Evidentemente, em um projeto de engenharia, são adotados fatores de segurança que possibilitam corrigir essas distorções entre um comportamento real e um comportamento idealizado.

Observação 2: Recomenda-se a efetivação do estagiário após a conclusão do seu curso de graduação.

Reator pistonado com fluxo disperso

O segundo modelo muito empregado para a representação de reatores não ideais é conhecido como reator pistonado com fluxo disperso. No Item 3, "Reatores Ideais", fizemos o equacionamento de reatores ideais e idealizamos que um determinado constituinte C seria transportado ao longo de um eixo por meio de um campo de velocidade admitido como uniforme. Desta forma, a massa de C seria transportada unicamente devido à existência de um campo de velocidade, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$J_a = \left(\frac{dm}{dt}\right).\frac{1}{A} = v.C \qquad (83)$$

J_a=fluxo de massa em uma determinada interface devido a advecção ($ML^{-2}T^{-1}$)
v=velocidade de escoamento (LT^{-1})
C=concentração de C (ML^{-3})
A=área da secção transversal de escoamento (L^2)

Ocorre que, em escoamentos reais, é muito difícil ou quase impossível a ocorrência de perfis de velocidade uniformes, existindo sempre a presença de gradientes de velocidade (Figura 33).

(a) Perfil de velocidades uniforme

(b) Perfil de velocidades em sistemas reais

Figura 33 – Perfis de velocidade idealizados em (a) reatores ideais e (b) sistemas reais.

Portanto, como os escoamentos reais são caracterizados pela presença de gradientes de velocidade, existe a tendência de haver "escorregamento" entre as camadas adjacentes de fluido, o que faz com que as suas moléculas sejam transportadas entre essas camadas. Ocorre que, além de haver gradientes de velocidade em escoamentos reais, a grande maioria deles é de natureza turbulenta.

Lembrando dos conceitos de mecânica dos fluidos, temos que os escoamentos podem ser classificados em laminares e turbulentos, e suas características são bastante distintas entre si.

Os escoamentos laminares são caracterizados por apresentarem linhas de corrente suaves e movimento altamente ordenado, ao passo que os escoamentos turbulentos apresentam flutuações de velocidade em torno de um valor médio e são altamente desorganizados (Figura 34).

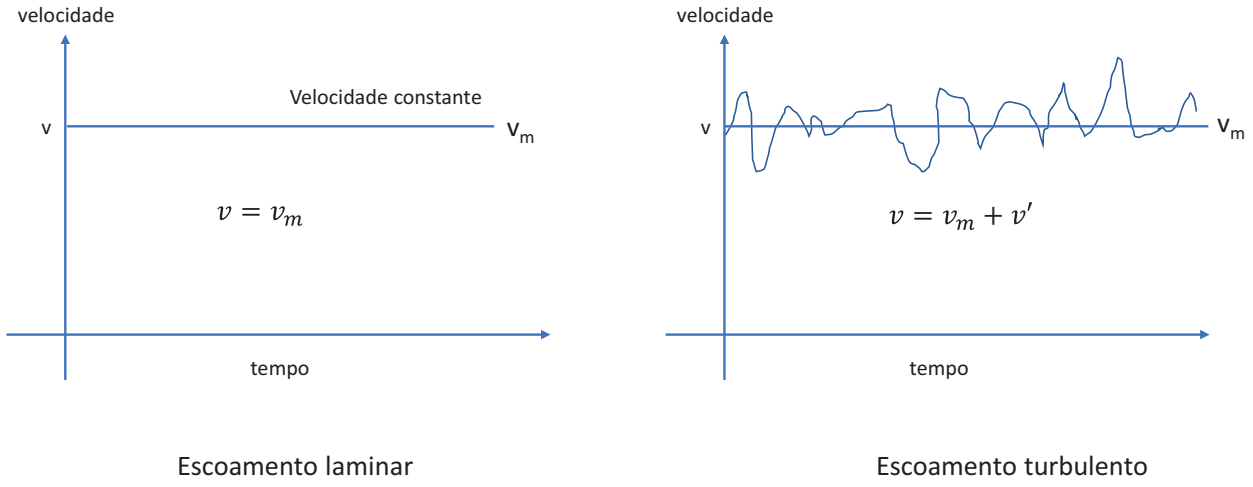


Figura 34 – Comportamento da velocidade em escoamentos laminares e turbulentos.

Portanto, a existência dessas flutuações de velocidade em escoamentos turbulentos faz com que as moléculas sejam transportadas de forma aleatória para diferentes regiões do fluido, proporcionando a ocorrência de processos adicionais de transporte de massa além daqueles considerados por processos advectivos.

Uma vez que já sabemos que não é possível considerar apenas os processos advectivos como forma de transporte de massa em sistemas reais, precisamos achar um modo de quantificar essas formas de transporte de massa devido à ocorrência de gradientes de velocidade no escoamento, flutuações na velocidade, presença de vórtices e demais fatores relevantes.

Inicialmente, vamos admitir um fluido em repouso absoluto e, em um tempo igual a zero, dispor uma certa quantidade de massa igual a M de um composto C no centro do volume. Como as moléculas do fluido apresentam movimento browniano, cuja origem está associada à sua energia vibracional, elas continuamente bombardeiam as moléculas de C, fazendo com que estas apresentem um contínuo espalhamento ao longo de todo o volume (Figura 35).

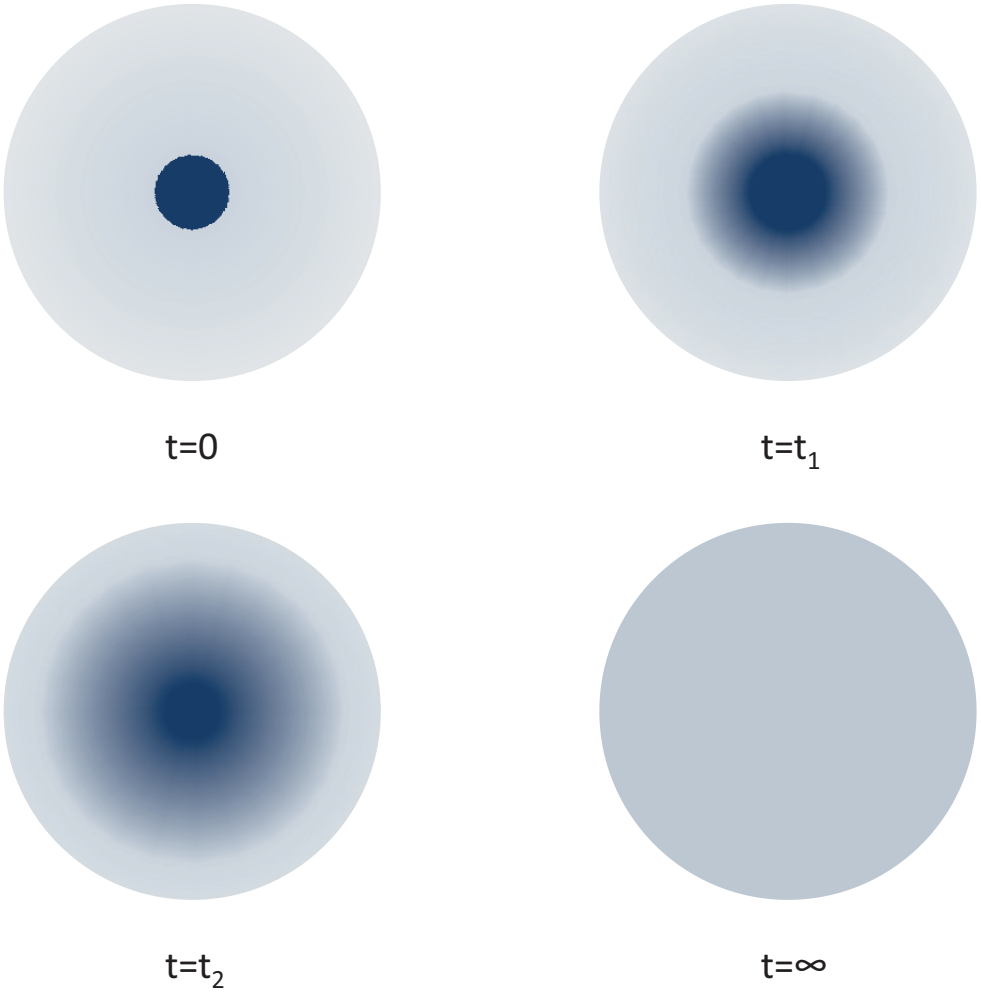


Figura 35 – Ocorrência do movimento browniano e evolução da concentração de C ao longo do tempo.

Em um tempo infinito, toda a massa M terá se difundido ao longo do fluido e, desta forma, a concentração do composto C será constante em todo o volume. Esse processo de transporte é denominado difusão molecular e, matematicamente, pode ser escrito da seguinte forma:

$$J_m = -D_m \cdot \left(\frac{dC}{dx}\right) \tag{84}$$

J_m=fluxo de massa devido a difusão molecular ($ML^{-2}T^{-1}$)
D_m=coeficiente de difusão molecular (L^2T^{-1})
C=concentração de C (ML^{-3})

Portanto, observe que, enquanto houver um gradiente de concentração, ocorrerá um processo de transporte de massa por difusão molecular. O fluxo de massa é proporcional a uma constante denominada coeficiente de difusão molecular, cujo valor é função das características do composto, das características do fluido e da temperatura. Os valores de coeficientes de difusão podem variar (CRITTENDEN et al., 2012):

- Valores de coeficientes de difusão molecular em líquidos: 10^{-10} m²/s a 10^{-9} m²/s
- Valores de coeficientes de difusão molecular em gases: 10^{-6} m²/s a 10^{-5} m²/s

Como é de se esperar, o coeficiente de difusão molecular de compostos na fase gasosa é bem maior do que na fase líquida, em razão da maior mobilidade das moléculas quando dispersas na fase gasosa.

No entanto, como estamos interessados em calcular o transporte de massa no escoamento devido a ocorrências de gradientes de velocidade e presença de turbulência, e dado que esse equacionamento é muito difícil de ser efetuado em razão do nosso desconhecimento dos processos físicos envolvidos, costumamos utilizar uma analogia: comparamos esses mecanismos de transporte ao processo de difusão molecular. Portanto, tem-se que:

$$J_d = -D_t.\left(\frac{dC}{dx}\right) \tag{85}$$

J_d=fluxo de massa devido ao processo de dispersão ($ML^{-2}T^{-1}$)
D_t=coeficiente de dispersão (L^2T^{-1})
C=concentração de C (ML^{-3})

Portanto, definem-se como processos de transporte por dispersão todos aqueles cuja origem esteja associada à presença de gradientes de velocidade, formação de vórtices, turbulência e demais fatores que causem transferência de massa entre as moléculas do fluido. De forma mais abrangente, o transporte de massa por dispersão pode ser definido como todo aquele que ocorre adicionalmente ao transporte por advecção (BENJAMIN; LAWLER, 2013). Podemos, então, admitir que os processos de transferência de massa por difusão e dispersão sejam aditivos. Logo:

$$J_{m+d} = -(D_m + D_t).\left(\frac{dC}{dx}\right) \tag{86}$$

J_{m+d}=fluxo de massa devido à ocorrência simultânea de processos de difusão molecular e dispersão ($ML^{-2}T^{-1}$)

Comparando-se os processos de transferência de massa por difusão molecular e por dispersão, tem-se que o segundo é muito mais relevante, uma vez que os valores de D_t são significativamente mais elevados do que os de D_m.

Os valores de coeficiente de dispersão tipicamente observados em escoamentos turbulentos em engenharia ambiental podem variar de 0,05 m^2/s a 1.000 m^2/s, sendo muito superiores aos valores de coeficiente de difusão molecular. Em razão disso, a equação (86) pode ser simplificada, desprezando-se a transferência de massa por processos difusivos e considerando-se relevantes apenas os processos de transporte de massa associados à ocorrência da dispersão.

Podemos, agora, efetuar um balanço de massa em um volume de controle de modo semelhante ao que fizemos para a análise de reatores pistonados ideais, mas acrescendo um novo fluxo de massa no elemento de volume dx.dy.dz devido à existência de processos de dispersão na fase líquida (Figura 36).

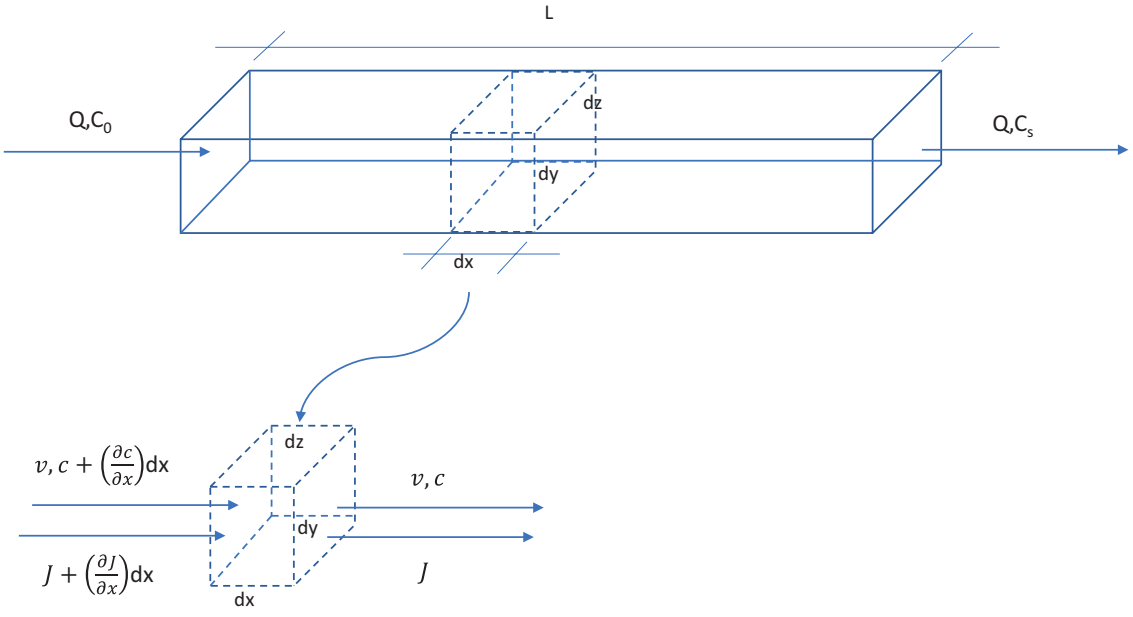


Figura 36 – Balanço de massa em reatores pistonados com fluxo disperso.

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_e - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s \pm \left(\frac{dm}{dt}\right)_r \qquad (87)$$

Agora, as taxas de entrada e saída de massa do volume de controle deverão ser acrescidas do termo associado à dispersão, conforme segue:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_e = -v.\left(C + \frac{\partial C}{\partial x}.dx\right).dy.dz - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x}.dx\right).dy.dz \quad (88)$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_s = -v.C.dy.dz - J.dy.dx \quad (89)$$

v=velocidade de escoamento (LT^{-1})
C=concentração de C na fase líquida (ML^{-3})
J= fluxo de massa devido a dispersão ($ML^{-2}T^{-1}$)

Lembrando que a massa de C no volume de controle é dada pela multiplicação de sua concentração pelo volume e substituindo-se as equações (88) e (89) na equação (87), tem-se que:

$$\left(\frac{\partial(C.V)}{\partial t}\right)_{VC} = -v.\left(C + \frac{\partial C}{\partial x}.dx\right).dy.dz + v.C.dy.dz - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x}.dx\right).dy.dz + J.dy.dx \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)_r.V \quad (90)$$

Simplificando-se a equação (90), tem-se que:

$$V.\frac{\partial c}{\partial t} + c.\frac{\partial V}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right).dx.dy.dz - \frac{\partial J}{\partial x}.dx.dy.dz \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_r.dx.dy.dz \quad (91)$$

Vamos assumir que a vazão de entrada seja igual à vazão de saída. Nesse caso, não há variação de volume e, sendo assim, o segundo termo à esquerda na equação (91) é igual a zero. Dividindo todos os termos da equação (91) por dx.dy.dz, temos que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) - \frac{\partial J}{\partial x} \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_r \quad (92)$$

Substituindo a equação (85) na equação (92), chegamos a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + D_t\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \pm \left(\frac{dc}{dt}\right)_r \quad (93)$$

Portanto, a equação (93) é a equação geral para um reator pistonado com fluxo disperso, podendo ser empregada para o cálculo da variação da concentração do composto C em função do tempo e espaço. Embora já tenhamos uma equação que possibilite representar o comportamento hidráulico de um reator não ideal simulado como reator pistonado de fluxo disperso, a utilização da equação (93) não é simples.

Veja que a equação (93) é uma equação diferencial de segunda ordem em relação a x e de primeira ordem em relação ao tempo. Até o momento, a sua solução analítica é restrita a um número muito reduzido de casos particulares. Além disso, dependendo da expressão que represente a taxa de decomposição ou formação de C, a sua complexidade pode ser significativamente aumentada, o que torna a solução possível somente mediante utilização de métodos numéricos. Se porventura o composto C for admitido como conservativo, a equação (93) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + D_t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (94)$$

Analisaremos algumas soluções analíticas para a equação (94), mas, antes, vamos torná-la adimensional, definindo duas grandezas:

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (95)$$

$$Z = \frac{x}{L} \quad (96)$$

θ=parâmetro adimensional que relaciona o tempo t ao tempo de detenção hidráulico do reator t_m

Z=parâmetro adimensional que relaciona a distância x ao comprimento do reator L

Substituindo as equações (95) e (96) na equação (94), temos que:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right) = -\left(\frac{\partial c}{\partial Z}\right) + \frac{D_t}{L.v}.\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) \quad (97)$$

No segundo termo à direita na equação (97), aparece um número adimensional que é definido como número de Peclet (P_e) ou número de dispersão (Figura 37).

Número de dispersão → $d = \frac{D_t}{L.v}$

Número de Peclet → $P_e = \frac{L.v}{D_t}$

Figura 37 – Definição do número de Peclet (P_e) e do número de dispersão (d).

O número de Peclet representa uma relação entre o transporte de massa por processo de advecção (v.L) e o transporte de massa por dispersão (D_t). Observe também que o número de Peclet é o inverso do número de dispersão. Na engenharia química, é muito mais comum trabalhar-se com o número de Peclet, ao passo que a maior parte das publicações na engenharia sanitária e ambiental prefere trabalhar com o número de dispersão.

A importância do número de dispersão ou do número de Peclet pode ser entendida da seguinte forma: se os processos de transporte de massa por advecção forem preponderantes em relação aos processos dispersivos, o número de Peclet tenderá a ser bastante elevado e, logicamente, o número de dispersão será bastante reduzido. Nesse caso, veja que o segundo termo à direita na equação (97) tenderá a zero e o reator deverá se comportar como um reator pistonado ideal.

Ao contrário, se o número de Peclet for baixo (e, por conseguinte, o número de dispersão for elevado), o transporte de massa por dispersão deverá ser mais significativo do que nos processos de transporte de massa por advecção, o que fará com que o reator apresente um comportamento semelhante ao de um reator de mistura completa. A Figura 38 apresenta alguns valores do número de Peclet e do número de dispersão que podem ser adotados como referência para a classificação de reatores não ideais de fluxo disperso.

	Número de dispersão $d = \frac{D_t}{L.v}$	Número de Peclet $P_e = \frac{L.v}{D_t}$
Ausência de dispersão	0	∞
Baixa dispersão	≤ 0,05	≥ 20
Moderada dispersão	0,05 a 0,25	4 a 20
Alto grau de dispersão	≥ 0,25	≤ 4
Mistura completa	∞	0

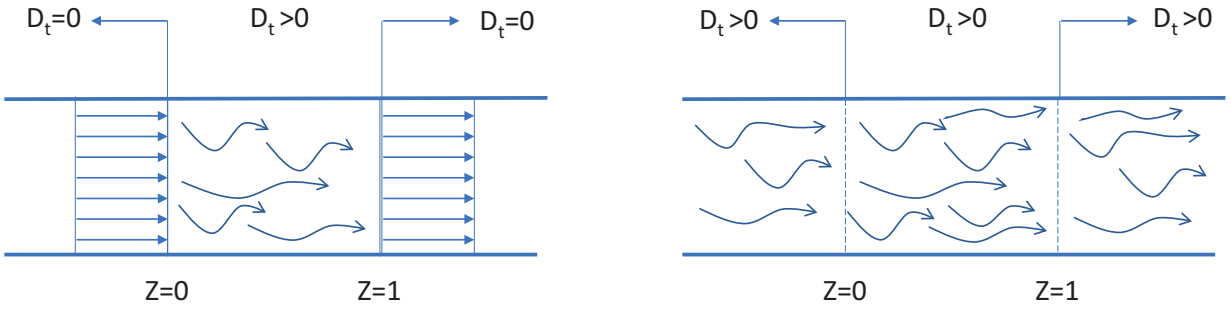
Figura 38 – Valores de números de Peclet e números de dispersão adotados como referência para a classificação de reatores não ideais de fluxo disperso.

Vamos admitir que um traçador seja introduzido na forma de pulso na entrada de um reator pistonado de fluxo disperso. Nesse caso, teremos que resolver a equação (97) – novamente apresentada como equação (98) –, estabelecendo as condições de contorno e condição inicial.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right) = -\left(\frac{\partial c}{\partial Z}\right) + \frac{1}{P_e}.\left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}\right) \qquad (98)$$

Existem duas condições de contorno diferentes que devem ser consideradas para a solução da equação (98), a saber (Figura 38) (BENJAMIN; LAWLER, 2013; FOGLER, 1999; LEVENSPIEL, 1999):

- Reator fechado ou isolado: caracterizado por apresentar valores de coeficientes de dispersão iguais a zero para todos os pontos situados a montante do ponto de injeção do traçador e a jusante do seu ponto de medição.
- Reator aberto: caracterizado por apresentar processos de dispersão a montante e a jusante da secção analisada do reator, ou seja, o valor do coeficiente de dispersão é diferente de zero para os pontos situados a montante e a jusante das secções de injeção e medição do traçador.



(a) Reator fechado

(b) Reator aberto

Figura 39 – Conceituação de reatores fechados e abertos em função de suas condições de contorno.

Para cada uma dessas condições de contorno, é possível obtermos uma solução para a equação (98) – e, o mais importante, podemos relacionar as propriedades média e de variância da curva E(θ) com o número de Peclet. Desta forma, tem-se que:

Reatores Fechados

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{P_e} - \frac{2}{P_e^2}.(1 - e^{-P_e}) \qquad (99)$$

Reatores Abertos

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{P_e} + \frac{8}{P_e^2} \qquad (100)$$

Especificamente para reatores abertos, é possível obter-se uma expressão analítica para a curva E(θ) (FOGLER, 1999):

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4.\pi.\theta.(1/P_e)}}.e^{-P_e.(1-\theta)^2/4.\theta} \qquad (101)$$

O leitor talvez esteja se perguntando: quando devemos admitir um reator como aberto e quando devemos admiti-lo como fechado? Para situações reais, como os nossos reatores são de escoamento contínuo, todos apresentam estruturas de entrada e saída de fluido. Assim, quando houver possibilidade de retorno do fluido a partir de suas estruturas de entrada e saída, o reator deverá ser tratado como um reator aberto, uma vez que há cruzamento do fluido pelas suas fronteiras. Isso caracteriza a ocorrência de dispersão a montante e a jusante (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Por outro lado, quando não houver possibilidade de retorno do fluido a partir de suas fronteiras de entrada e saída, o reator deverá ser tratado como um reator fechado.

Vamos observar o comportamento da curva E(θ) calculada a partir da equação (101) para reatores abertos e diferentes valores de números de Peclet (Figura 40).

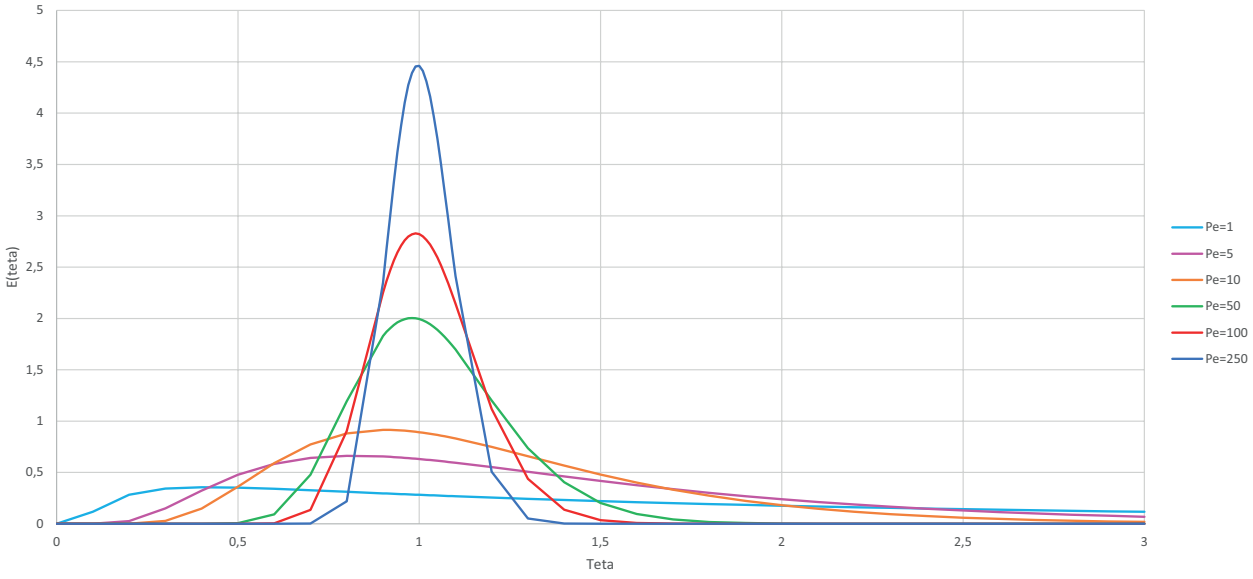


Figura 40 – Curva E(θ) calculada para diferentes valores de números de Peclet para reator pistonado de fluxo disperso (sistema aberto).

Veja que, quanto maior o número de Peclet (e, portanto, menor o número de dispersão), mais o reator tende a se comportar como um reator pistonado ideal. Por outro lado, com a diminuição do número de Peclet (e aumento do número de dispersão), o reator passa a se comportar como um reator de mistura completa.

O aspecto mais interessante é que, com base em um resultado obtido em um ensaio efetuado com traçadores, podemos obter uma curva E(t) e uma curva E(θ). Sendo assim, é possível procedermos à determinação de suas médias e variâncias. De posse desses valores, podemos efetuar o cálculo do número de Peclet utilizando as equações (99) e (100). Vamos a um exemplo que elucidará um pouco melhor os procedimentos de cálculo.

Exemplo 4-8

Problema: Utilizando a curva E(θ) calculada no Exemplo 4-5, determine o seu número de Peclet (Pe), admitindo-se que o reator é aberto. De posse de Pe, faça um gráfico da curva E(θ) calculada por meio da equação (100) e compare com a curva E(θ) determinada no Exemplo 4-6, assumindo-se o comportamento hidráulico do reator como equivalente ao de um conjunto de seis reatores de mistura completa em série.

Solução

Já conhecemos a média e a variância da E(θ), portanto, o número de Peclet para reatores abertos pode ser calculado por meio da equação (100). Desta forma, tem-se que:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{120{,}67\ min^2}{(26{,}03\ min)^2} = 0{,}178$$

$$\frac{2}{P_e} + \frac{8}{P_e^2} = 0{,}178 \implies P_e \cong 14{,}36 \qquad (102)$$

O número de Peclet calculado é igual a 14,4. Conforme classificação apresentada na Figura 37, o reator é caracterizado por apresentar uma moderada dispersão. Uma vez determinado o número de Pe, podemos calcular a curva E(θ) por meio da equação (101) e confrontá-la com a curva E(θ) calculada para o total de seis reatores de mistura completa em série. As duas curvas E(θ) calculadas e seus respectivos valores observados são apresentados na Figura 41.

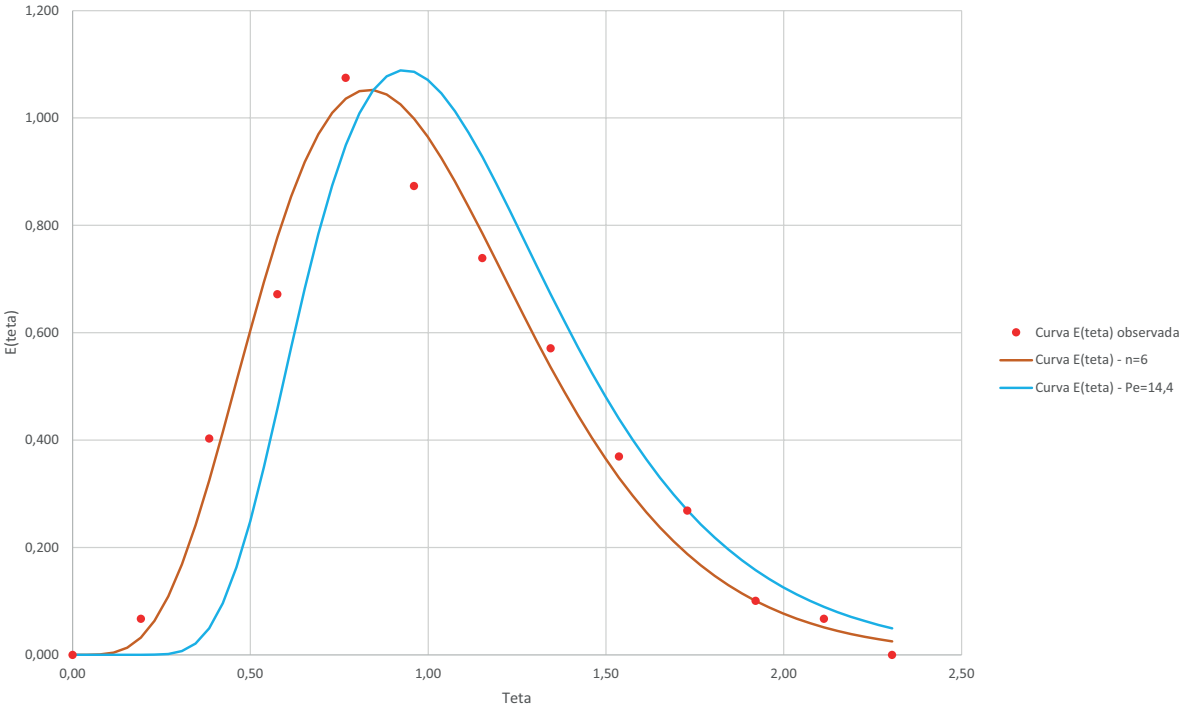


Figura 41 – Valores observados e calculados de E(θ) admitindo-se modelo pistonado de fluxo disperso e reatores de mistura completa em série.

Observe na Figura 41 que a curva E(θ) para o modelo de reator pistonado de fluxo disperso e a curva E(θ) para reatores em série são bem semelhantes, e a sua aderência aos resultados calculados é bastante razoável. Visualmente, a curva de E(θ) para reatores em série aproxima-se um pouco mais dos resultados observados, no entanto, a depender da precisão exigida nos cálculos, a utilização de qualquer um dos modelos é adequada.

O modelo de reator pistonado com fluxo disperso possui elegância matemática, mas, na grande maioria de suas aplicações, introduz uma enorme dificuldade na solução das equações envolvidas, muitas vezes exigindo a utilização de métodos numéricos. Infelizmente, até o momento, são conhecidas poucas soluções analíticas para a equação (93). Um caso de solução conhecida pressupõe um reator pistonado de fluxo disperso operando em regime permanente e com uma reação cinética de primeira ordem. Assim, a equação geral para o reator pode ser escrita da seguinte forma:

$$-v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) + D_t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k.C = 0 \qquad (103)$$

A solução da equação diferencial acima é dada por:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4.a.e^{(1/2.d)}}{(1+a)^2.e^{(a/2.d)} - (1-a)^2.e^{(-a/2.d)}} \quad (104)$$

$$a = \sqrt{1 + 4.k.t_m.d}$$

C e C_0=concentrações efluente e afluente de C ao reator (ML^{-3})
d=número de dispersão (adimensional)
t_m=tempo de detenção hidráulico do reator (T)
k=constante de reação (T^{-1})

Vamos a um exemplo de comparação entre os modelos de reatores ideais e não ideais estudados (reatores de mistura completa em série e reator pistonado de fluxo disperso), procurando estabelecer uma sequência de cálculo.

Exemplo 4-9

Problema: Deseja-se estimar a concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) no efluente de uma lagoa facultativa cujo tempo de detenção hidráulico é igual a 12 dias. Admita uma concentração de DBO afluente igual a 300 mg/L e um valor de constante de decaimento para a DBO igual a 0,4 dia^{-1}. O número de dispersão da lagoa facultativa situa-se em torno de 0,1. Desta forma, calcule o valor da DBO efluente admitindo-se que (a) o reator se comporta como um reator de mistura completa, (b) como reator pistonado ideal, (c) como um reator pistonado com fluxo disperso e (d) como um conjunto de reatores de mistura completa em série.

Solução

a) Cálculo de C para reator de mistura completa

Se a lagoa se comporta como reator de mistura completa, a concentração efluente pode ser calculada por intermédio da seguinte expressão:

$$C = \frac{C_0}{(1+k.t_m)} \Longrightarrow C = \frac{300\,\frac{mg}{L}}{(1+0{,}4\ dia^{-1}.12\ dias)} \quad (105)$$

$$\cong 51{,}7\,\frac{mg}{L}$$

b) Cálculo de C para reator pistonado ideal

Caso a lagoa facultativa se comporte como um reator pistonado ideal, a sua concentração efluente poderá ser calculada da seguinte forma:

$$C = C_0 . e^{-k.t_m} \Longrightarrow C = 300 \frac{mg}{L} . e^{-0{,}4\ dia^{-1}.12\ dias} \cong 2{,}47 \frac{mg}{L} \quad (106)$$

c) Cálculo de C para reator pistonado com fluxo disperso

O cálculo da concentração de C efluente de um reator pistonado com fluxo disperso pode ser feito empregando-se a equação (104). Desta forma, tem-se que:

$$a = \sqrt{1 + 4.k.t_m.d} \Longrightarrow$$

$$a = \sqrt{1 + 4.0{,}4\ dia^{-1}.12\ dias.0{,}1} \Longrightarrow a \cong 1{,}709$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4.a.e^{(1/2.d)}}{(1+a)^2.e^{(a/2.d)} - (1-a)^2.e^{(-a/2.d)}} \Longrightarrow \frac{C}{C_0} = \frac{4.1{,}709.e^{(1/2.0{,}1)}}{(1+1{,}709)^2.e^{(1{,}709/2.0{,}1)} - (1-1{,}709)^2.e^{(-1{,}709/2.0{,}1)}}$$

$$\Longrightarrow \frac{C}{C_0} \cong 0{,}0269 \Longrightarrow C \cong 8{,}1 \frac{mg}{L} \quad (107)$$

d) Cálculo de C para reatores de mistura completa em série

Se admitirmos que a lagoa facultativa se comporta como um reator de mistura completa em série, o valor de C pode ser calculado mediante o uso da seguinte expressão:

$$C = \frac{C_0}{\left(1 + k.\frac{t_m}{n}\right)^n} \quad (108)$$

No entanto, para que possamos utilizar a equação (108), precisamos determinar o número de reatores de mistura completa em série que melhor represente o comportamento hidráulico do reator. O único dado fornecido no problema é o número de dispersão igual a 0,1. No entanto, sabemos que o número de Peclet está associado ao número de reatores de mistura completa em série. Para reatores abertos, tem-se que:

$$P_e = \frac{1}{d} \Longrightarrow P_e = \frac{1}{0{,}1} \Longrightarrow P_e = 10$$

Uma vez calculado o número de Peclet, podemos estimar o valor da variância da curva E(θ) utilizando a equação (100) para reatores abertos.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{P_e} + \frac{8}{P_e^2} \Longrightarrow \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{10} + \frac{8}{10^2} \Longrightarrow \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} \cong 0{,}28 \quad (109)$$

Lembrando que o inverso da variância da curva E(θ) possibilita estimar o valor de n (equação (68)), temos que:

$$n = \frac{1}{\sigma_\theta^2} \Longrightarrow n = \frac{1}{0{,}28} \Longrightarrow n \cong 3{,}57 \quad (110)$$

Então, vamos adotar um valor de n igual a 4. Logo:

$$C = \frac{C_0}{\left(1 + k.\frac{t_m}{4}\right)^4} = \frac{300\frac{mg}{L}}{\left(1 + 0{,}4\ d^{-1}.\frac{12\ dias}{4}\right)^4} \Longrightarrow \quad (111)$$

$$C \cong 12{,}8\frac{mg}{L}$$

Se admitirmos que a lagoa facultativa se comporta como um reator pistonado ideal, a estimativa da sua concentração efluente é da ordem de 2,47 mg/L. Em situação extrema, caso o reator se apresente como mistura completa, o valor de C deverá ser igual a 51,7 mg/L.

Veja que ambas as condições são extremas, isto é, estamos admitindo que a lagoa facultativa se comporte hidraulicamente como reator ideal. Portanto, qualquer desvio do seu comportamento hidráulico deverá produzir como resultado um valor de C em seu efluente entre 2,47 mg/L e 51,7 mg/L.

Para um valor de coeficiente de dispersão igual a 0,1, o cálculo de C, assumindo-se comportamento de reator pistonado de fluxo disperso, forneceu um valor igual a 8,1 mg/L. Por sua vez, para os quatro reatores de mistura completa em série, obteve-se um valor de C igual a 12,8 mg/L, que é bastante próximo ao obtido para reator pistonado com fluxo disperso.

Observação: Veja que os valores de C calculados para a lagoa facultativa quando se comporta como reator pistonado com fluxo disperso e como reator de mistura completa em série foram bastante próximos, indicando que ambas as metodologias podem ser empregadas indistintamente. No entanto, é importante destacarmos que a utilização da equação (104) para o cálculo de C para reator pistonado com fluxo disperso só é válida para taxas de reação de primeira ordem.

Para que seja possível utilizarmos o modelo de reator pistonado com fluxo disperso e o modelo de reatores de mistura completa em série, é necessário que sejam conhecidos o número de dispersão (d) e o valor do número de reatores em série (n). Ambas as grandezas são normalmente estimadas com base em ensaios de traçadores, conforme vimos até o momento.

Ocorre que, muitas vezes, não temos condições de realizar ensaios de traçadores, seja em razão de seu alto custo, seja porque a unidade ainda não foi implantada. Desta forma, pode-se adotar um valor para o número de dispersão, levando-se em conta o tipo de reator, a sua geometria e as suas condições operacionais. A Tabela 4 apresenta alguns valores típicos de números de dispersão para diferentes tipos de reatores utilizados em estações de tratamento de água e esgotos sanitários.

Tabela 4 – Valores típicos de números de dispersão para diferentes reatores empregados na engenharia sanitária e ambiental (QASIM; ZHU, 2018)

Tipo de reator	Número de dispersão
Lagoas de estabilização	
Lagoa simples	1 a 4
Múltiplas lagoas em série	0,1 a 1
Lagoas aeradas	
Forma retangular	1 a 4
Forma quadrada	3 e 4
Decantadores convencionais	0,2 a 2
Tanques de aeração	
Grande relação comprimento largura	0,1 a 1
Mistura completa	3 a 4
Valo de oxidação	3 a 4
Tanque de contato	0,02 a 0,08

Existem inúmeras expressões empíricas propostas na literatura que permitem calcular o número de dispersão ou o número de Peclet em função das características geométricas do reator e das suas condições hidráulicas de operação. Alguns exemplos são apresentados a seguir.

Lagoas de estabilização (VON SPERLING, 1999)

$$d = \left(\frac{L}{B}\right)^{-1}$$

d=número de dispersão
L=comprimento da lagoa em metros
B=largura da lagoa em metros

Tubulações longas com ausência de curvas e demais perdas localizadas (TRUSSELL; CHAO, 1977)

$$d = 89.500 f^{3,6} \left(\frac{D}{L}\right)^{0,859}$$

d=número de dispersão
f=fator de atrito
L=comprimento da tubulação em metros
D=diâmetro da tubulação em metros

Reatores dotados de chicanas horizontais (TRUSSELL; CHAO, 1977)

$$d = C_i \frac{0,14}{\left(\frac{L}{W}\right)}$$

d=número de dispersão
L=comprimento do canal de escoamento em metros
W=largura do canal de escoamento em metros
C_i=constante para correção da presença de curvas 180º (entre 3 e 15)

Comparando os modelos discutidos para a representação de escoamentos em reatores não ideais, podemos afirmar que, pela sua simplicidade, a utilização de reatores de mistura completa em série é mais fácil do que a utilização de reator pistonado de fluxo disperso. Adicionalmente, o modelo de reatores de mistura completa em série permite a incorporação de taxas de formação e decomposição além da cinética de primeira ordem, o que faz com que a sua aplicação seja mais versátil.

Referências Bibliográficas

BENJAMIN, M.; LAWLER, D. **Water quality engineering: physical chemical treatment processes**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

CRITTENDEN, J. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

FOGLER, H. S. **Essentials of chemical reaction engineering**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

QASIM, S. R.; ZHU, G. **Wastewater treatment and reuse: theory and design examples. Volume 1: Principles and basic treatment**. 1. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2018.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. . **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2014.

TRUSSELL, R.; CHAO, J. Rational design of chlorine contact tanks. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 49, n. 4, pp. 659-667, 1977.

VON SPERLING, M. Performance evaluation and mathematical modelling of coliform die-off in tropical and subtropical waste stabilization ponds. **Water Research**, v. 33, n. 6, pp. 1435-1448, 1 abr. 1999.

CAPÍTULO 5

Fundamentos de Química Aquática

5.1 Considerações Iniciais

Os cursos de engenharia sanitária e ambiental normalmente dispõem de disciplinas que buscam oferecer aos alunos uma excelente formação em mecânica dos fluidos e hidráulica, cujos conceitos serão posteriormente empregados no projeto e dimensionamento de estações de tratamento de água, estações de tratamento de águas residuárias, transporte de poluentes no meio ambiente e muitas outras aplicações de cunho profissional. Por isso, são relativamente fáceis para o aluno a execução de balanços de massa e o estabelecimento de equações que possibilitem definir a distribuição de contaminantes entre diferentes fases. No entanto, um dos aspectos pouco abordados nos cursos de graduação em engenharia ambiental são os fundamentos básicos de química aquática que permitem o entendimento e a solução de inúmeros problemas ambientais de grande relevância. Podemos citar alguns exemplos:

- Caso 1: Uma estação de tratamento de água opera um processo de coagulação que emprega o sulfato de alumínio líquido a 50% como coagulante. A sua adição na fase líquida possibilita a redução do pH da fase líquida. É possível prever essa depleção do pH em função da dosagem de coagulante?
- Caso 2: Uma estação de tratamento de esgotos sanitários do tipo lodos ativados necessita ser operada de modo a prever a nitrificação do efluente com vistas a garantir uma concentração de nitrogênio amoniacal inferior a 5,0 mg NH_3-N/L. No entanto, o aumento da idade do lodo no sistema biológico tem ocasionado uma redução no pH da fase líquida, acarretando prejuízos ao processo de nitrificação. Por que ocorre a redução no pH da fase líquida e como é possível controlar esse fenômeno?
- Caso 3: Uma estação de tratamento de água tem empregado regularmente o cloro liquefeito como agente oxidante e desinfetante. A sua adição na fase líquida ocasiona uma redução no pH da fase líquida. Devido a questões de ordem econômica, a engenharia decidiu trocar o agente desinfetante de cloro liquefeito para solução comercial de hipoclorito de sódio a 12%.

Observou-se que, agora, a sua adição na fase líquida ocasiona um aumento no pH da fase líquida ao invés de sua redução. Você sabe explicar por quê?

- Caso 4: Uma estação elevatória de esgotos sanitários tem apresentado problemas de odores em razão da presença de gás sulfídrico liberado da fase líquida, em especial durante o verão. Foi sugerido que o problema poderia ser minimizado mediante elevação do pH da fase líquida. Para tanto, a adição de soda cáustica seria adequada. Esse raciocínio está correto? Em caso positivo, qual a faixa de pH mais adequada e qual deve ser a dosagem mínima de soda cáustica requerida?

Muito provavelmente, a maior parte dos profissionais que trabalham na área ambiental sabe explicar o motivo das alterações do pH da fase líquida dos casos relatados. No entanto, as justificativas normalmente são de cunho muito mais qualitativo do que quantitativo, além de baseadas em experiências e observações de campo.

No entanto, é importante que tanto os alunos de graduação e pós-graduação como os profissionais do setor não se atenham somente a observações físicas para obter respostas a problemas específicos, mas também reúnam conhecimentos mínimos e ofereçam respostas mais qualitativas, que incluam cálculos explicativos e levem em conta as condicionantes específicas de cada problema.

A química aquática como ciência tem sido extensivamente estudada nos cursos de química, tanto na graduação como na pós-graduação, e a maior parte dos problemas abordados são relativos a soluções puras – isto é, preparadas e manipuladas em laboratório. Na década de 70, dois grandes pesquisadores (Werner Stumm e James Morgan) expandiram a aplicação da química aquática para além das fronteiras do laboratório, levando o seu estudo para águas naturais. O resultado é o livro *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, publicado originalmente no ano de 1970. Atualmente, o volume encontra-se em sua terceira edição e é considerado uma leitura clássica nos cursos de pós-graduação em engenharia ambiental (STUMM; MORGAN, 1996).

Tendo em vista a relativa dificuldade envolvida no estudo da química ambiental em águas naturais e a sua transposição para os processos e operações unitárias comumente empregados no tratamento de águas de abastecimento e águas residuárias, dois grandes professores (Vernon Snoeyink e David Jenkins) publicaram, na década de 80, o clássico livro *Water chemistry*, cuja abordagem mais direta tornou o entendimento da química aquática como ciência mais simples nos cursos de engenharia (SNOEYINK; JENKINS, 1980). Atualmente, existem inúmeros livros que abordam a química aquática com uma linguagem mais atual, oferecendo adicionalmente um estudo mais voltado à solução de problemas de engenharia (BENJAMIN, 2002; JENSEN, 2003).

Este capítulo busca reunir tópicos originalmente elencados em inúmeros livros de alta qualidade que abordam a química aquática e suas aplicações na engenharia, adicionando-se a experiência do autor em alguns problemas específicos. Deste modo, o objetivo é oferecer aos alunos e profissionais da área condições para o entendimento de processos que governem e controlem o pH da fase líquida e suas posteriores implicações na operação de processos e operações unitárias em sistemas de tratamento, além de possibilitar a sua expansão para sistemas ambientais de maior complexidade.

5.2 Características físicas e químicas da água

A água apresenta características únicas que a tornam de grande importância para o planeta Terra. Além de ser a fase líquida mais abundante na natureza, sabe-se que a presença da água em suas diferentes fases (sólida, líquida e gasosa) garante a manutenção e a preservação da vida terrestre. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas mais relevantes da água e sua importância ambiental.

Dentre as propriedades físicas da água destaca-se o fato de a sua molécula apresentar uma distribuição irregular de elétrons, o que a torna altamente polar. Como consequência dessa alta polaridade, o átomo de oxigênio de uma molécula de água tem a capacidade de interagir com os átomos de hidrogênio das moléculas de água vizinhas, formando ligações denominadas pontes de hidrogênio. Essas ligações são as principais responsáveis pelas características físicas da água apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas da água e sua importância ambiental (BREZONIK; ARNOLD, 2011; CRITTENDEN et al., 2012)

Propriedade	Valor	Importância ambiental
Temperatura de fusão	0 °C	Define a passagem da água da fase líquida para a fase sólida
Temperatura de ebulição	100 °C	Define a passagem da água da fase líquida para a fase gasosa
Calor específico	4,18 J/g.°C	Possibilita a atenuação do clima
Calor latente de fusão	79 cal/g	Auxilia na estabilização da temperatura do ar
Calor latente de evaporação	2.257 J/g	Importante para regular as taxas de evaporação e precipitação
Massa específica	998,2 kg/m^3 a 20 °C	Controle da distribuição da temperatura e do fluxo de água na natureza
Tensão superficial	0,0728 N/m a 20 °C	Afeta os processos de adsorção
Constante dielétrica	80,1 a 20 °C	Possibilita que a água seja um bom solvente
Momento dipolar	6,186.10^{-30} C.m	Faz com que a molécula da água apresente alta polaridade
Viscosidade dinâmica	1,0.10^{-3} N.s/m^2	Relaciona a tensão de cisalhamento aplicada no fluido e sua deformação
Condutividade térmica	0,6 W/m.K	Importante nos processos de transferência de calor
Pressão de vapor	2,339 kN/m^2	Reflete a tendência de o líquido passar para a fase gasosa

Do ponto de vista químico, a água comporta-se tanto como um ácido quanto como uma base, haja vista que a sua dissociação permite a liberação de uma molécula de H^+ e uma molécula de OH^-, conforme segue.

$$H_2O_{aq} \Leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (1)$$

Por apresentar equilíbrio químico, a reação química acima possui uma constante de equilíbrio denominada K_w (ou pK_w, conforme será discutido mais adiante), podendo ser escrita da seguinte forma:

$$K_w = \frac{[H^+].[OH^-]}{[H_2O]} = [H^+].[OH^-] \Longrightarrow \quad (2)$$

$$K_w = 1{,}007.10^{-14}\ (valido\ para\ 25\ °C)$$

Desta forma, como a água dissocia-se liberando íons H^+ e íons OH^- para a fase líquida, é importante que saibamos expressar as suas concentrações em meio aquoso. Como os valores são bastante reduzidos, é mais usual expressá-los é na forma logarítmica e, sendo assim, podemos definir o pH da fase aquosa como sendo igual a:

$$pH = -\log([H^+]) \quad (3)$$

Definimos pH como o logaritmo da concentração molar de íons H^+ na fase líquida. Agora, podemos definir pOH da mesma forma, ou seja:

$$pOH = -\log([OH^-]) \quad (4)$$

Por se tratar de um equilíbrio químico, a constante de equilíbrio da água K_w é função da temperatura, podendo ser calculada por meio da seguinte expressão (EDZWALD; TOBIASON, 2011):

$$\log K_w = \left(-\frac{4.470{,}99}{T}\right) - 17{,}06.10^{-3}.T + 6{,}0875 \quad (5)$$

K_w=constante de equilíbrio da água
T=temperatura em Kelvin

Por exemplo, para a água a 5 °C e a 25 °C, a constante de equilíbrio deverá ser igual a:

$$\begin{aligned} \log K_w &= \left(-\frac{4.470{,}99}{(5+273{,}15)}\right) \\ &\quad - 17{,}06.10^{-3}.(5+273{,}15) + 6{,}0875 \\ &\Longrightarrow \log K_w = -14{,}73 \Longrightarrow K_w \\ &= 10^{-14{,}73}\ (para\ T\ igual\ a\ 5°C) \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} \log K_w &= \left(-\frac{4.470{,}99}{(25+273{,}15)}\right) \\ &\quad - 17{,}06.10^{-3}.(25+273{,}15) + 6{,}0875 \\ &\Longrightarrow \log K_w = -14{,}00 \Longrightarrow K_w \\ &= 10^{-14{,}00}\ (para\ T\ igual\ a\ 25°C) \end{aligned} \tag{7}$$

Veja que os valores da constante de equilíbrio podem ser bastante reduzidos, não sendo muito prático escrevê-los como potência na base 10. Assim, do mesmo modo como fizemos para as grandezas pH e pOH, podemos definir pK_w como um valor de K_w expresso como logaritmo. Logo, tem-se que:

$$pK_w = -\log\left(K_w\right) \tag{8}$$

Portanto, os valores de pK_w da água para os valores de temperatura iguais a 5 °C e 25 °C deverão ser iguais a:

$$\begin{aligned} pK_w &= 14{,}73 \Longrightarrow Para\ T\ igual\ a\ 5°C \\ pK_w &= 14{,}00 \Longrightarrow Para\ T\ igual\ a\ 25°C \end{aligned} \tag{9}$$

Utilizando-se a equação (2) e uma vez conhecidas as definições de pH, pOH e pK_w, tem-se que:

$$K_w = [H^+].[OH^-] \Longrightarrow \log K_w$$
$$= \log(H^+) + \log(OH^-) \Longrightarrow \quad (10)$$
$$pK_w = pH + pOH$$

Conforme veremos mais adiante, trataremos a grandeza pH como uma variável denominada "mestre". Isso significa que, em nossos cálculos de equilíbrio químico de soluções, todas as variáveis poderão ser expressas, direta ou indiretamente, como funções do pH.

5.3 Equilíbrio químico de soluções: conceitos básicos

Reações ácido-base: par ácido base conjugado

Conforme vimos anteriormente, a água apresenta comportamento anfótero, ou seja, pode ser considerada tanto um ácido como uma base, pois permite a liberação de íons H^+ e íons OH^- para a fase líquida. No entanto, muitas outras espécies podem estar presentes na fase líquida e proporcionar a liberação de íons H^+ e íons OH^-.

De acordo com a definição de Bronsted-Lowry, ácidos são todas as substâncias capazes de doar prótons (H^+) para a fase líquida, enquanto bases são todas as substâncias capazes de aceitar prótons a partir da fase líquida (SNOEYINK; JENKINS, 1980). Então, imaginemos a adição de um ácido HA em meio aquoso, assumindo que o ácido se dissocie conforme a equação abaixo:

$$HA + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + A^- \quad (11)$$

Se a reação está em equilíbrio químico, podemos escrever que:

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} \quad (12)$$

K_a=constante de equilíbrio do ácido HA

Na reação química (equação (11)), observe que as espécies que liberam íons H^+ para o meio são o HA e o H_3O^+, e, portanto, são consideradas ácidos de acordo com a definição proposta por Bronsted-Lowry. Já as espécies que recebem íons H^+ são o A^- e a H_2O, logo, são classificadas como bases.

Desta forma, podemos identificar nessa reação química os conjuntos par ácido base conjugados como sendo aqueles que doam e recebem prótons (Figura 1).

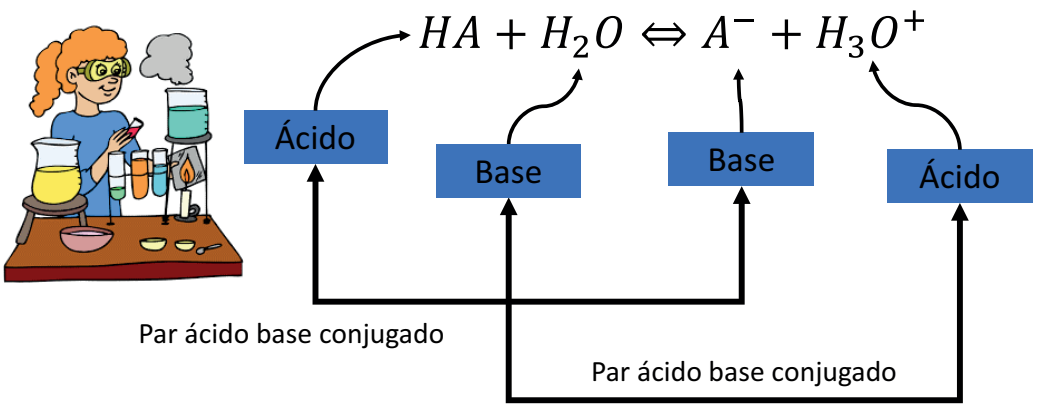


Figura 1 – Definição de par ácido base conjugado.

Assim sendo, o conjunto HA/A^- forma um par ácido base conjugado, enquanto o conjunto H_2O/H_3O^+ forma um segundo par ácido base conjugado. Podemos, então, escrever a reação do ácido HA com água e da base A- com a água, conforme segue:

$$HA + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]} \quad (13)$$

$$A^- + H_2O \Leftrightarrow OH^- + HA$$

$$K_b = \frac{[OH^-].[HA]}{[A^-]} \quad (14)$$

K_a=constante de equilíbrio do ácido HA
K_b=constante de equilíbrio da base A^-

Podemos multiplicar as constantes de equilíbrio K_a e K_b para obter a seguinte equação:

$$K_a.K_b = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[HA]}.\frac{[OH^-].[HA]}{[A^-]} \Rightarrow$$

$$K_a.K_b = [H_3O^+].[OH^-] \Rightarrow K_a.K_b = K_w \quad (15)$$

Então, veja que as constantes de equilíbrio do ácido e sua respectiva base conjugada estão relacionadas entre si, o que significa que, uma vez conhecido o valor de K_a, automaticamente podemos determinar K_b, já que o valor de K_w também é conhecido.

Reações ácido-base: ácidos monopróticos e dipróticos

Discutimos anteriormente que toda substância que libera íons H^+ para a fase líquida é definida como um ácido. Desta forma, genericamente tem-se que:

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^- \tag{16}$$

O ácido HA possui a capacidade de liberar um íon H^+ para a fase líquida, sendo classificado como um ácido monoprótico. Alguns exemplos de ácidos monopróticos: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido acético (HAc), entre outros.

Por serem ácidos monopróticos, ou seja, que liberam apenas um único íon H^+ para a fase líquida, possuem somente uma equação de equilíbrio. Normalmente, escrevemos a reação do ácido conjugado HA com a água, portanto, indicamos a sua constante de equilíbrio como K_a.

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \tag{17}$$

No entanto, existem ácidos que apresentam a capacidade de liberar mais de um íon H^+ para o meio aquoso. Por exemplo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) libera dois íons H^+ e, deste modo, é classificado como um ácido diprótico. O ácido sulfídrico (H_2S) e o ácido carbônico (H_2CO_3) são outros exemplos de ácidos dipróticos.

Nos ácidos dipróticos, a liberação de íons H^+ para a fase líquida ocorre em duas etapas e, assim, eles apresentam duas constantes de equilíbrio. Para um ácido diprótico H_2A genérico, pode-se escrever que:

$$H_2A \Leftrightarrow H^+ + HA^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HA^-]}{[H_2A]} \tag{18}$$

$$HA^- \Leftrightarrow H^+ + A^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[A^{-2}]}{[HA^-]} \quad (19)$$

Existem alguns ácidos que possuem a capacidade de liberar até três íons H^+, e o exemplo mais importante na engenharia ambiental é o ácido fosfórico (H_3PO_4). Por ser um ácido triprótico, ele é caracterizado por apresentar três constantes de equilíbrio.

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (20)$$

$$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (21)$$

$$HPO_4^{-2} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{-3}$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+].[PO_4^{-3}]}{[HPO_4^{-2}]} \quad (22)$$

Cada ácido possui suas constantes de equilíbrio, e quanto maior for o valor de K_a, tanto maior é a sua capacidade de liberar íons H^+ para a fase líquida. Lembre-se de que é mais interessante apresentar o valor da constante de equilíbrio na forma de pK_a (-log K_a), ou seja, uma constante de equilíbrio igual a 10^{-3} equivale a um valor de pK_a igual a 3. A Tabela 2 apresenta valores de pK_a de alguns dos ácidos mais comuns na engenharia ambiental.

Tabela 2 – Valores de pK_a para alguns ácidos de significância na engenharia ambiental (BENJAMIN, 2002; BREZONIK; ARNOLD, 2011)

Nome	Fórmula	pK_1	pK_2	pK_3
Ácido perclórico	$HClO_4$	-7		
Ácido clorídrico	HCl	-3		
Ácido nítrico	HNO_3	-1,3		
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	-3	1,92	
Ácido crômico	H_2CrO_4	0,86	6,51	
Ácido fosfórico	H_3PO_4	2,16	7,20	12,35
Ácido fluorídrico	HF	3,17		
Ácido fórmico	HCOOH	3,75		
Ácido benzoico	C_6H_5COOH	4,20		
Ácido acético	CH_3COOH	4,76		
Ácido carbônico	$H_2CO_3^*$	6,35	10,33	
Ácido sulfídrico	H_2S	6,99	12,92	
Ácido hipocloroso	HOCl	7,50		
Ácido hipobromoso	HOBr	8,63		
Ácido cianídrico	HCN	9,21		
Ácido bórico	H_3BO_3	9,24		
Íon Amônio	NH_4^+	9,25		
Sílica	$Si(OH)_4$	9,84		
Fenol	C_6H_5OH	9,99		

O valor do pK_a determina o quanto um determinado ácido é fraco ou forte. Normalmente, ácidos que apresentam valores de pK_a menores do que 2 são considerados ácidos fortes. Por exemplo, o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e o ácido nítrico são considerados ácidos fortes. Por outro lado, o ácido acético, o ácido hipocloroso e o ácido sulfídrico são considerados ácidos fracos.

Conceito de frações ionizáveis

Para que seja possível resolver os problemas mais comuns de equilíbrio químico de soluções, é de grande importância que consigamos definir o conceito de frações ionizáveis. Suponhamos que um determinado ácido fraco HA seja adicionado na fase líquida e sua concentração seja igual a C_T. Por ora, vamos admitir que o sistema seja fechado (sem troca de massa com a vizinhança) e o pH do meio aquoso seja conhecido e mantido constante.

Por HA ser um ácido fraco, ele se dissocia na fase líquida, devendo coexistir na forma de HA e A^-. Portanto, admitindo-se uma condição de equilíbrio, a relação entre as concentrações de HA e A^- deverá ser regulada pela constante de equilíbrio do ácido fraco. Desta forma, tem-se que:

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \quad (23)$$

Além disso, a massa adicionada de ácido no sistema deverá ser mantida constante e, portanto, o valor de C_T deverá ser igual à soma das concentrações de HA e A^-. Assim, tem-se que:

$$C_T = [HA] + [A^-] \quad (24)$$

Uma vez que o pH da fase líquida é conhecido, podemos nos perguntar qual deverá ser a concentração de HA e A^- no meio aquoso. Podemos de forma mais abrangente determinar a distribuição relativa de ambas as espécies em relação à concentração total adicionada. Matematicamente, podemos escrever:

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{([HA] + [A^-])} = \frac{[HA]}{C_T} \quad (25)$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{([HA] + [A^-])} = \frac{[A^-]}{C_T} \quad (26)$$

Por se tratar de uma relação entre a concentração de HA ou A^- e a concentração total adicionada C_T, os valores de α estão situados entre 0 e 1. Da mesma forma, a soma dos valores de α deverá sempre ser igual a 1.

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1 \quad (27)$$

Vamos manipular algebricamente a equação (25) invertendo o numerador e o denominador. Logo, tem-se que:

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{([HA] + [A^-])}{[HA]} \Rightarrow \frac{1}{\alpha_0} = 1 + \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (28)$$

Substituindo-se a equação (23) na equação (28), tem-se que:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \tag{29}$$

Podemos fazer as mesmas manipulações algébricas para a equação (26):

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \tag{30}$$

As grandezas α_0 e α_1 são denominadas frações ionizáveis e possibilitam calcular a distribuição relativa de HA e A^- na fase líquida. Observe que, nas equações (29) e (30), os valores de α_0 e α_1 variam somente com o pH da fase líquida e com o valor da constante de equilíbrio do ácido (K_a). Portanto, uma vez conhecido o pH da fase líquida, os valores de α_0 e α_1 são automaticamente conhecidos, e as concentração de HA e A^- podem ser calculadas por meio das equações (31) e (32).

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_T} \Longrightarrow [HA] = \alpha_0 . C_T \tag{31}$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_T} \Longrightarrow [A^-] = \alpha_1 . C_T \tag{32}$$

Caso seja possível determinar as concentrações de HA e A^- em função de α_0 e α_1 e da concentração total C_T, conforme veremos mais adiante, a resolução de problemas relativos ao equilíbrio químico de soluções torna-se muito mais fácil.

Além disso, o comportamento de α_0 e α_1 e sua variação com pH e K_a nos permite extrair muitas outras conclusões importantes. De modo a esclarecer melhor o assunto, vamos elaborar um gráfico dos valores de α_0 e α_1 em função do pH para um ácido fraco conhecido, como, por exemplo, o ácido hipocloroso (HOCl), cujo pK_a é igual a 7,5 ($K_a=10^{-7,5}$). O gráfico é apresentado na Figura 2.

Se observarmos atentamente a Figura 2, notaremos que, para um valor de pH igual a 7,5, os valores de α_0 e α_1 são equivalentes a 0,5. Isso significa que as concentrações molares de HOCl e OCl^- na fase líquida são iguais.

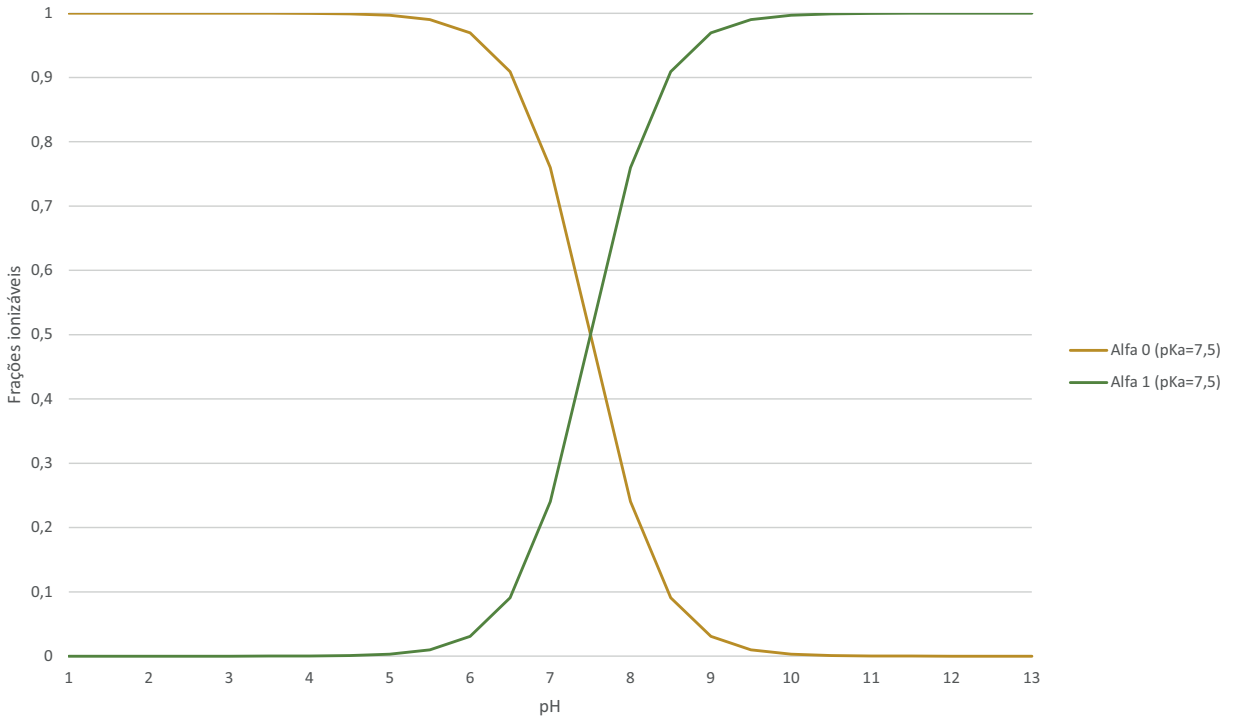


Figura 2 – Frações ionizáveis para o ácido hipocloroso em função do pH da fase líquida.

De fato, ao observarmos as equações (29) e (30), veremos que, para pH igual a pK_a, a concentração de H^+ é igual a K_a, logo, α_0 e α_1 serão iguais a 0,5.

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \alpha_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + [H^+]} = 0{,}5 \qquad (33)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \alpha_1 = \frac{[H^+]}{[H^+] + [H^+]} = 0{,}5 \qquad (34)$$

Por outro lado, caso o valor do pH da fase líquida seja muito menor do que o valor de pK_a, isso significa que a concentração de íons H^+ na fase líquida deverá ser bastante elevada e maior do que K_a, o que faz com que o valor de α_0 tenda a 1,0 e α_1 tenda a zero.

$$\underset{[H^+] \gg K_a}{\alpha_0} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \alpha_0 = 1{,}0 \qquad (35)$$

$$\underset{[H^+]\gg K_a}{\alpha_1} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \alpha_1 = 0 \quad (36)$$

O mesmo raciocínio pode ser empregado caso o pH da fase líquida seja maior do que o pK_a. Para essa condição, a concentração de íons H^+ deverá ser menor do que K_a, o que faz com que os valores de α_0 e α_1 tendam a 0 e 1, respectivamente.

$$\underset{[H^+]\ll K_a}{\alpha_0} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \alpha_0 = 0 \quad (37)$$

$$\underset{[H^+]\ll K_a}{\alpha_1} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \alpha_1 = 1 \quad (38)$$

No entanto, existe uma faixa de pH em torno do pK_a em que os valores de α_0 e α_1 variam entre 0 e 1 e, como consequência, as concentrações de HOCl e OCl^- coexistem na fase líquida em condições de maior relevância. Se efetuarmos o cálculo de α_0 e α_1 para pH igual a 6,0 (pK_a -1,5), veremos que os resultados serão iguais a 0,97 e 0,03 respectivamente, indicando que, caso o pH da fase líquida seja inferior a 6,0, todo o ácido hipocloroso deverá estar na forma de HOCl na fase líquida. Podemos também calcular os valores de α_0 e α_1 para pH igual a 9,0 (pK_a +1,5). Nesse caso, obteremos valores iguais a 0,03 e 0,97, respectivamente. Assim sendo, para valores de pH superiores a 9,0, todo o ácido hipocloroso estará na forma de OCl^-.

Podemos, então, definir essa região de transição: ela fica localizada no intervalo situado entre (pK_a-1,5) e (pK_a+1,5). Assim, especificamente para o ácido hipocloroso, a faixa de pH na qual coexistem as espécies HOCl e OCl^- situa-se entre 6,0 e 9,0.

A análise do comportamento dos valores de α_0 e α_1 foi efetuada para o ácido hipocloroso, cujo valor de pKa é igual a 7,5. No entanto, ela é válida para outros ácidos monopróticos com diferentes valores de pK_a. Por exemplo, a Figura 3 apresenta o valor de α_0 e α_1 em função do pH da fase líquida para o ácido acético, cujo pK_a é igual a 4,3.

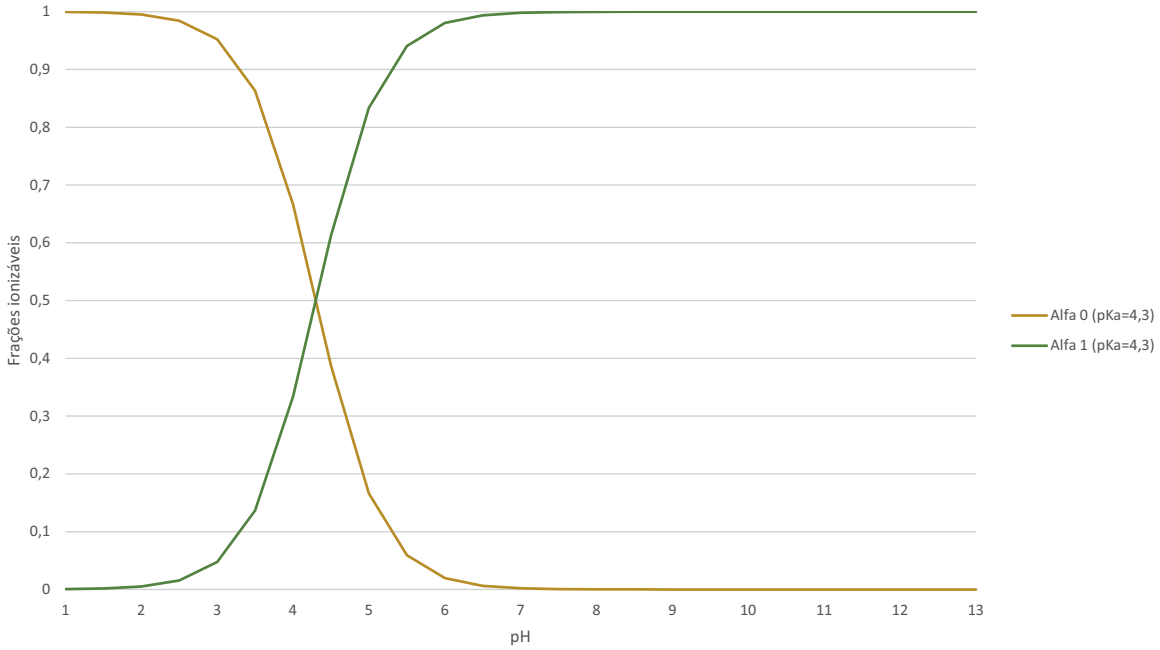


Figura 3 – Frações ionizáveis para o ácido acético em função do pH da fase líquida.

A análise efetuada para o ácido hipocloroso também é válida para o ácido acético. Para pH igual a 4,3 (igual ao valor de pK_a), os valores de α_0 e α_1 são iguais a 0,5, indicando iguais concentrações de ácido acético e íon acetato na fase líquida. A faixa de pH considerada de transição, na qual é possível observar concentrações de ácido acético e íon acetato em meio aquoso, situa-se entre 2,8 e 5,8. Para pH abaixo de 2,8, todo o ácido acético estará na forma de HA; acima de 5,8, o ácido acético estará na forma de íon acetato (A^-).

Toda a análise efetuada até o momento acerca do conceito de frações ionizáveis foi efetuada para um ácido monoprótico, ou seja, um ácido que apresenta a capacidade de liberar para a fase líquida apenas um íon H^+. Desta forma, um determinado ácido HA poderá estar presente em meio aquoso na forma de HA e A^-. Como são duas diferentes espécies, em um ácido monoprótico é possível identificarmos duas frações ionizáveis, que denominamos α_0 e α_1. A nomenclatura adotada nos diferentes livros de química aquática recomenda que α_0 esteja sempre associada à espécie mais protonada, ou seja, àquela que possui mais íons H^+. Logo, α_0 está associado a HA e, por sua vez, α_1 está associado a A^-.

Ocorre, no entanto, que muitos ácidos podem liberar mais de um íon H^+ para o meio aquoso. Sendo assim, pode haver na fase líquida mais de duas espécies. Por exemplo, um ácido diprótico possui duas constantes de equilíbrio e a sua dissociação na fase líquida pode gerar três diferentes espécies (H_2A, HA^- e A^{-2}).

$$H_2A \Leftrightarrow H^+ + HA^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HA^-]}{[H_2A]} \quad (39)$$

$$HA^- \Leftrightarrow H^+ + A^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[A^{-2}]}{[HA^-]} \quad (40)$$

Do mesmo modo que para um ácido monoprótico, podemos definir as frações ionizáveis para um ácido diprótico:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{([H_2A] + [HA^-] + [A^{-2}])} = \frac{[H_2A]}{C_T} \quad (41)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{([H_2A] + [HA^-] + [A^{-2}])} = \frac{[HA^-]}{C_T} \quad (42)$$

$$\alpha_2 = \frac{[A^{-2}]}{([H_2A] + [HA^-] + [A^{-2}])} = \frac{[A^{-2}]}{C_T} \quad (43)$$

É importante lembrarmos que α_0 deve sempre estar associado à espécie mais protonada (H_2A), seguindo sucessivamente até a espécie menos protonada. Portanto, α_1 deverá estar associada à espécie HA^- e α_2 à A^{-2}. Da mesma forma que para ácidos monopróticos, a soma dos valores de α para ácidos dipróticos deverá sempre ser igual a 1.

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (44)$$

Manipulando algebricamente as equações (39) a (43), podemos explicitar os valores de α_0, α_1 e α_2 em função da concentração de íons H^+ e suas respectivas constantes de equilíbrio K_{a1} e K_{a2}.

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \quad (45)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \quad (46)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} \quad (47)$$

Veja que, também para os ácidos dipróticos, é possível explicitar os valores de α_0, α_1 e α_2 somente em função do pH e suas respectivas constantes de equilíbrio K_{a1} e K_{a2}. Vamos estudar a variação de α_0, α_1 e α_2 em função do pH para o ácido carbônico, cujos valores de pK_a são iguais a 6,3 (pK_{a1}) e 10,3 (pK_{a2}). Os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.

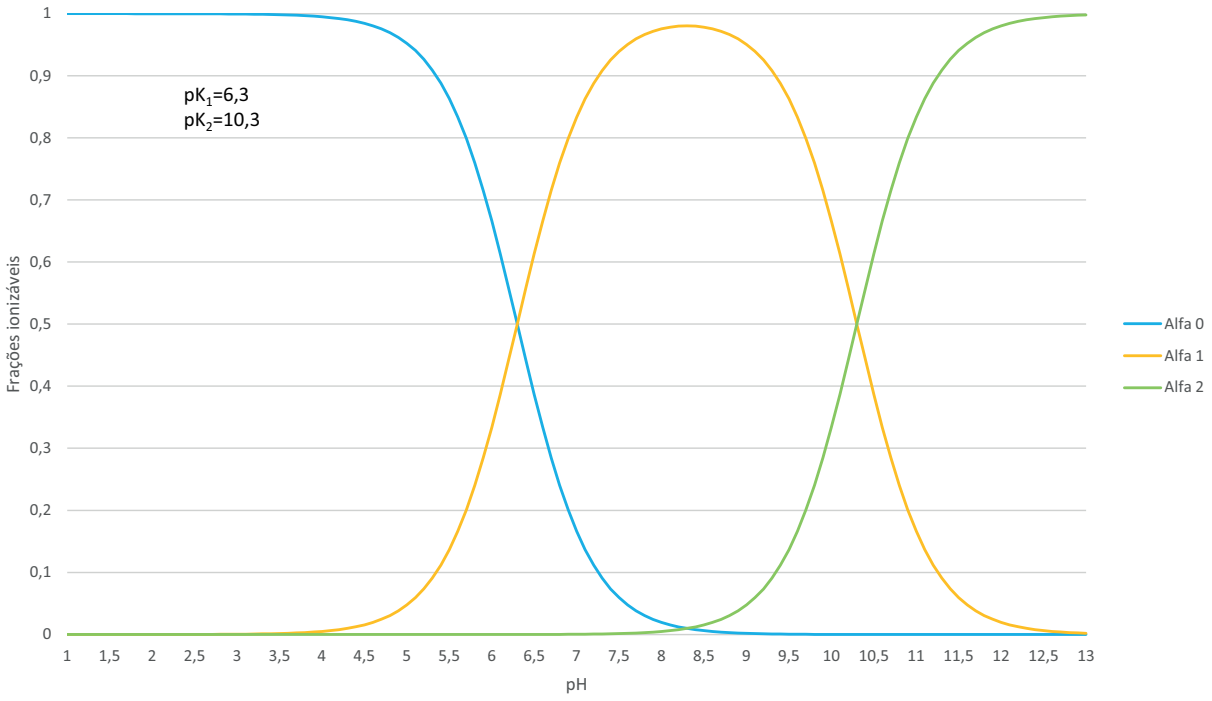


Figura 4 – Frações ionizáveis para o ácido carbônico (H_2CO_3) em função do pH da fase líquida.

Como o ácido carbônico é um ácido diprótico, pode haver na fase líquida três diferentes espécies: o ácido carbônico (H_2CO_3), o íon bicarbonato (HCO_3^-) e o íon carbonato (CO_3^{-2}). Se porventura analisarmos as expressões que possibilitam calcular os valores de α_0, α_1 e α_2, veremos que, quando o pH da fase líquida for igual a 6,3, os valores deα_0 e α_1 serão iguais a 0,5 e α_2 será praticamente igual a zero, indicando somente a presença de ácido carbônico e íon bicarbonato na fase líquida.

Caso o pH da fase líquida seja reduzido para valores menores do que 6,3, o equilíbrio químico da reação (equação (39)) será deslocado para a esquerda e a concentração do ácido carbônico deverá aumentar. Veja que, para valores de pH inferiores a 4,8, todo o ácido carbônico deverá estar presenta na fase líquida na forma de H_2CO_3.

Se aumentarmos o pH da fase líquida para valores superiores a 6,3, deslocaremos o equilíbrio químico da reação química e haverá um aumento da concentração de íon bicarbonato e

consequente redução na concentração de ácido carbônico. Quando o pH for igual a 7,8, observe que a totalidade do ácido carbônico estará na forma de íon bicarbonato.

Com o aumento do pH da fase líquida, haverá um deslocamento do equilíbrio químico da reação (equação (40)) para a direita e a concentração de íon bicarbonato começará a se reduzir, com um aumento proporcional da concentração de íons carbonato. Quando o pH for igual a 10,3, os valores de α_1 e α_2 serão iguais a 0,5, portanto, haverá iguais concentrações molares de íons bicarbonato e carbonato na fase líquida. Aumentando-se o pH, ocorrerá a diminuição da concentração de íons bicarbonato e consequente aumento nas concentrações de íons carbonato.

Assim, ao compreendermos o conceito de frações ionizáveis, deve ficar bem claro como as diferentes espécies se distribuem na fase líquida e, o mais importante, poderemos efetuar o cálculo de suas concentrações a partir do pH da fase líquida, das constantes de equilíbrio do ácido e sua concentração total (C_T). Alguns exemplos nos auxiliarão a compreender melhor as potencialidades do uso das frações ionizáveis e sua importância na engenharia ambiental.

Exemplo 5-1

Problema: O cloro é aplicado regularmente no tratamento de águas de abastecimento como agente desinfetante, e sua concentração na fase líquida é regularmente monitorada de modo a se garantir uma concentração residual. Sabe-se que o ácido hipocloroso (HOCl) apresenta maior poder desinfetante do que o íon hipoclorito (OCl^-) e, em razão disso, uma estação de tratamento de água determinou que a concentração mínima de HOCl (expresso como mg Cl_2/L) na entrada do tanque de contato deverá ser igual a 1,0 mg Cl_2/L. As concentrações de cloro residual livre e o pH são regularmente determinadas na água filtrada na entrada do tanque de contato, tendo-se obtido valores iguais a 2,5 mg Cl_2/L e 8,2. Com base nesses resultados, avalie se a concentração de HOCl tem sido igual ou superior a 1,0 mg Cl_2/L. Em caso negativo, sugira algumas alternativas para a solução do problema.

Dados adicionais: Adote um valor de pK_a para o ácido hipocloroso igual a 7,5.

Solução

A concentração de cloro residual livre avaliada na água filtrada é igual a 2,5 mg Cl_2/L e compreende a soma das concentrações de HOCl e OCl^-. Como a concentração está expressa em mg Cl_2/L, vamos transformá-la em moles por litro. A massa molar do Cl_2 é igual a 71 gramas e, assim, tem-se que:

$$C_M = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{2{,}5\ mg\ Cl_2/L}{71.1000} = 3{,}52.10^{-5}\ M \qquad (48)$$

Como o pH da fase líquida é conhecido, a concentração de HOCl pode ser calculada em função de sua correspondente fração ionizável. Desta forma, tem-se que:

$$\alpha_0 = \frac{[HOCl]}{C_T} \implies [HOCl] = \alpha_0 . C_T \implies$$

$$[HOCl] = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} . C_T \implies$$

$$[HOCl] = \frac{10^{-8,2}}{10^{-7,5} + 10^{-8,2}} . C_T \implies \quad (49)$$

$$[HOCl] = 0{,}166 . C_T \implies$$

$$[HOCl] = 0{,}166.3{,}52 . 10^{-5}\ M \implies$$

$$[HOCl] = 5{,}843 . 10^{-6}\ M$$

A concentração de HOCl está expressa como concentração molar, então, é necessário agora transformá-la em mg Cl_2/L. Desta forma, tem-se que:

$$C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right) = C_M . mol . 1000 \implies$$

$$C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right) = 5{,}843 . 10^{-6}\ M . 71 . 1000 \implies \quad (50)$$

$$C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right) \cong 0{,}42\ \ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

Veja que a concentração de HOCl é inferior a 1,0 mg Cl_2/L, o que deverá exigir uma modificação na operação do processo de tratamento. Podemos avaliar a adoção de duas alternativas. A primeira envolve o aumento da dosagem de cloro aplicado na fase líquida, de modo a se garantir um aumento da concentração de cloro residual livre na água filtrada. Como o pH é mantido constante, o valor de α_0 continua igual a 0,166. Então, vamos calcular qual deverá ser a concentração mínima requerida de cloro residual livre na água filtrada. Para tanto, devemos transformar a concentração de HOCl de 1,0 mg Cl_2/L para concentração molar.

$$C_M = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{1{,}0\ mg\ Cl_2/L}{71.1000} = 1{,}409.10^{-5}\ M \qquad (51)$$

Agora, podemos calcular o valor da concentração de cloro residual mínima empregando o conceito de fração ionizável:

$$\alpha_0 = \frac{[HOCl]}{C_T} \Longrightarrow C_T = \frac{[HOCl]}{\alpha_0} \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{1{,}409.10^{-5}}{0{,}166} \qquad (52)$$

$$C_T \cong 8{,}485.10^{-5}\ M$$

$$C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right) = C_M.mol.1000 \Longrightarrow$$

$$C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right) = 8{,}485.10^{-5}\ M.71.1000 \Longrightarrow \qquad (53)$$

$$C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right) \cong 6{,}02\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

Assim sendo, para que seja possível garantir uma concentração residual de HOCl igual a 1,0 mg Cl_2/L na água filtrada, mantido o pH igual a 8,2, a concentração de cloro residual livre terá que ser aumentada de 2,5 mg Cl_2/L para 6,02 mg Cl_2/L (valor muito alto).

A segunda alternativa, que pode ser considerada mais prática, envolve a redução do pH da fase líquida. Isso possibilita o deslocamento do equilíbrio químico da reação química, com consequente redução na concentração de OCl^- e aumento da concentração de HOCl. Portanto, mantida a concentração residual de cloro livre na água tratada igual a 2,5 mg Cl_2/L e sendo necessário garantir uma concentração mínima de HOCl igual a 1,0 mg Cl_2/L, agora podemos calcular qual deverá ser o novo valor de α_0.

$$\alpha_0 = \frac{[HOCl]}{C_T} \Longrightarrow \alpha_0 = \frac{1{,}409.10^{-5}\ M}{3{,}52.10^{-5}\ M} \Longrightarrow \alpha_0 = 0{,}4 \quad (54)$$

Como o valor de α_0 é igual a 0,4, podemos calcular qual deverá ser o pH da fase líquida empregando a equação (29). Desta forma, tem-se que:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \Longrightarrow \frac{[H^+]}{10^{-7{,}5} + [H^+]} = 0{,}4 \Longrightarrow \quad (55)$$

$$[H^+] \cong 2{,}108.10^{-8}\ M \Longrightarrow pH \cong 7{,}68$$

Portanto, a redução do pH da fase líquida de 8,2 para um valor inferior a 7,68 possibilitará que a concentração de HOCl seja igual ou superior a 1,0 mg Cl_2/L.

Observação: Este exemplo elucida o potencial do uso do conceito de frações ionizáveis na solução de problemas de química aquática. Veja que podemos empregar diferentes alternativas para a solução do problema, no entanto, a simples alteração do pH da fase líquida já é suficiente para que se atinja uma concentração mínima de HOCl igual ou superior a 1,0 mg Cl_2/L, sem que seja necessário aumentar a concentração de cloro residual livre na água filtrada.

Exemplo 5-2

Problema: Uma estação de tratamento de esgotos sanitários (ETE) tem sofrido severos problemas de odores em decorrência da alta concentração de sulfetos no esgoto bruto afluente a ela. A concentração média de sulfetos observada no esgoto bruto é igual a 5,0 mg S/L e, com o objetivo de minimizar a sua liberação para a fase gasosa, a equipe de engenharia recomendou que a concentração de H_2S na fase líquida fosse mantida igual ou inferior a 1,0 mg H_2S-S/L. Uma alternativa considerada para a solução do problema envolve a alteração do pH do esgoto bruto mediante a adição de NaOH na entrada da ETE, no entanto, não se sabe em que quantidade. Determine qual deve ser o pH mínimo mantido no esgoto bruto para se garantir que a concentração de H_2S fique abaixo de 1,0 mg H_2S-S/L.

Dados adicionais: Adote valores de pK_a para o ácido sulfídrico iguais a 7,0 (pK_{a1}) e 12,9 (pK_{a2}). Assuma que o esgoto bruto afluente à ETE apresente pH igual a 6,6.

Solução

O ácido sulfídrico é um ácido diprótico que se dissocia na fase líquida formando três diferentes espécies (H_2S, HS^- e S^{-2}), conforme as reações químicas abaixo:

$$H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS^- \quad pK_{a1} = 7{,}0$$

$$HS^- \Leftrightarrow H^+ + S^{-2} \quad pK_{a2} = 12{,}9$$

Inicialmente, vamos transformar as concentrações totais de enxofre e H_2S de mg/L em concentração molar. Note que as concentrações totais de enxofre e H_2S estão expressas como mg S/L. Desta forma, tem-se que:

$$S_T = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{5{,}0\ mg\ S/L}{32.1000} = 1{,}563.10^{-4}\ M \tag{56}$$

$$[H_2S] = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{1{,}0\ mg\ H_2S - S/L}{32.1000} = 3{,}125.10^{-5}\ M \tag{57}$$

Uma vez conhecidas as concentrações molares de H_2S e enxofre total, podemos calcular o valor de α_0, conforme segue:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2S]}{S_T} \Longrightarrow \alpha_0 = \frac{3{,}125.10^{-5}\ M}{1{,}563.10^{-4}\ M} \Longrightarrow \alpha_0 = 0{,}2 \tag{58}$$

De posse do valor de α_0, podemos calcular o valor de pH da fase líquida por meio da equação (45).

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}} = 0{,}2 \Longrightarrow$$

$$\frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-7{,}0}.[H^+] + 10^{-7{,}0}.10^{-12{,}9}} = 0{,}2 \tag{59}$$

A solução da equação (59) pode ser obtida utilizando-se planilhas eletrônicas. Nesse caso, temos:

$$[H^+] \cong 2{,}50.10^{-8}\ M \implies pH \cong 7{,}60 \qquad (60)$$

Portanto, elevando-se o pH da fase líquida para um valor superior a 7,6, tem-se que a concentração de H_2S na fase líquida deverá ser inferior a 1,0 mg H_2S-S/L.

Observação: Tanto o Exemplo 1 como o Exemplo 2 envolveram o cálculo do pH depois de conhecido o valor da fração ionizável. Normalmente, as equações não permitem a determinação do valor de $[H^+]$ de forma direta, exigindo-se a utilização de planilhas eletrônicas.

Equilíbrio químico de soluções: equações chave

Vamos imaginar que estejamos produzindo água ultrapura em um ambiente de laboratório e precisamos determinar o pH da fase líquida. O estudo do equilíbrio químico de soluções e o cálculo do pH da fase líquida podem ser efetuados identificando-se todas as variáveis do sistema e definindo-se um igual número de equações. Assim sendo, se uma determinada fase líquida tiver "n" espécies, necessariamente devem-se identificar "n" equações para que o sistema seja determinado.

Por exemplo, no nosso caso, a fase líquida é composta por somente três espécies: a água (H_2O) e as concentrações de íons H^+ e íons OH^-. Em todos os problemas de química aquática, a concentração molar da água é muito superior às demais, por isso, admite-se que o seu valor seja sempre igual a 1 (vide Capítulo 2 – Item 2.2). Logo, temos somente duas espécies e precisamos estabelecer duas equações.

A primeira equação é fácil, pois sabemos que a concentração de íons H^+ relaciona-se com a concentração de íons OH^- por meio da constante de equilíbrio da água (equação (2)). Porém, ainda precisamos de uma segunda equação, sem a qual o problema não tem solução.

A nossa segunda equação surge do fato de que toda a fase líquida deve ser eletricamente neutra, isto é, a somatória de cargas positivas deve ser necessariamente igual à somatória de cargas negativas (PANKOW, 1991; STUMM; MORGAN, 1996). Matematicamente, tem-se que:

$$\sum Cargas\ positivas = \sum Cargas\ negativas$$

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p . \left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n . \left[m_n^{-\nu_n}\right] \qquad (61)$$

m_p=concentração molar da espécie "p" de valência positiva
m_n=concentração molar da espécie "n" de valência negativa
ν_p e ν_n=valência associada às espécies mp e mn respectivamente

Como é mais comum trabalharmos com concentrações molares, a equação da eletroneutralidade da água é estabelecida multiplicando-se a concentração molar de todas as espécies positivas e negativas por sua respectiva valência. Para o nosso caso particular, como a solução apresenta apenas os íons H^+ e OH^-, a equação (61) pode ser escrita da seguinte forma:

$$[H^+] = [OH^-] \tag{62}$$

Substituindo a equação (2) na equação (62), tem-se que:

$$K_w = [H^+].[OH^-] \Longrightarrow K_w = [H^+].[H^+] \Longrightarrow$$
$$[H^+] = \sqrt{K_w} \tag{63}$$

Assim sendo, uma vez determinada a concentração de íons H^+ na fase líquida, pode-se determinar a concentração de íons OH^- e, portanto, todas as espécies presentes na fase líquida estão determinadas. Nesse sentido, para temperaturas iguais a 5 °C e 25 °C, o pH da fase líquida deverá ser igual a:

$$[H^+] = \sqrt{K_w} \Longrightarrow [H^+] = \sqrt{10^{-14,73}} \Longrightarrow [H^+]$$
$$= 10^{-7,37} \Longrightarrow pH \tag{64}$$
$$= 7,37\ (Para\ temperatura\ igual\ a\ 5°C)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} \Longrightarrow [H^+] = \sqrt{10^{-14,00}} \Longrightarrow [H^+]$$
$$= 10^{-7,00} \Longrightarrow pH \tag{65}$$
$$= 7,00\ (Para\ temperatura\ igual\ a\ 25°C)$$

Em suma, a solução de qualquer problema envolvendo o equilíbrio químico de soluções envolve um conjunto de etapas que pode ser resumido como demonstrado na Figura 5.

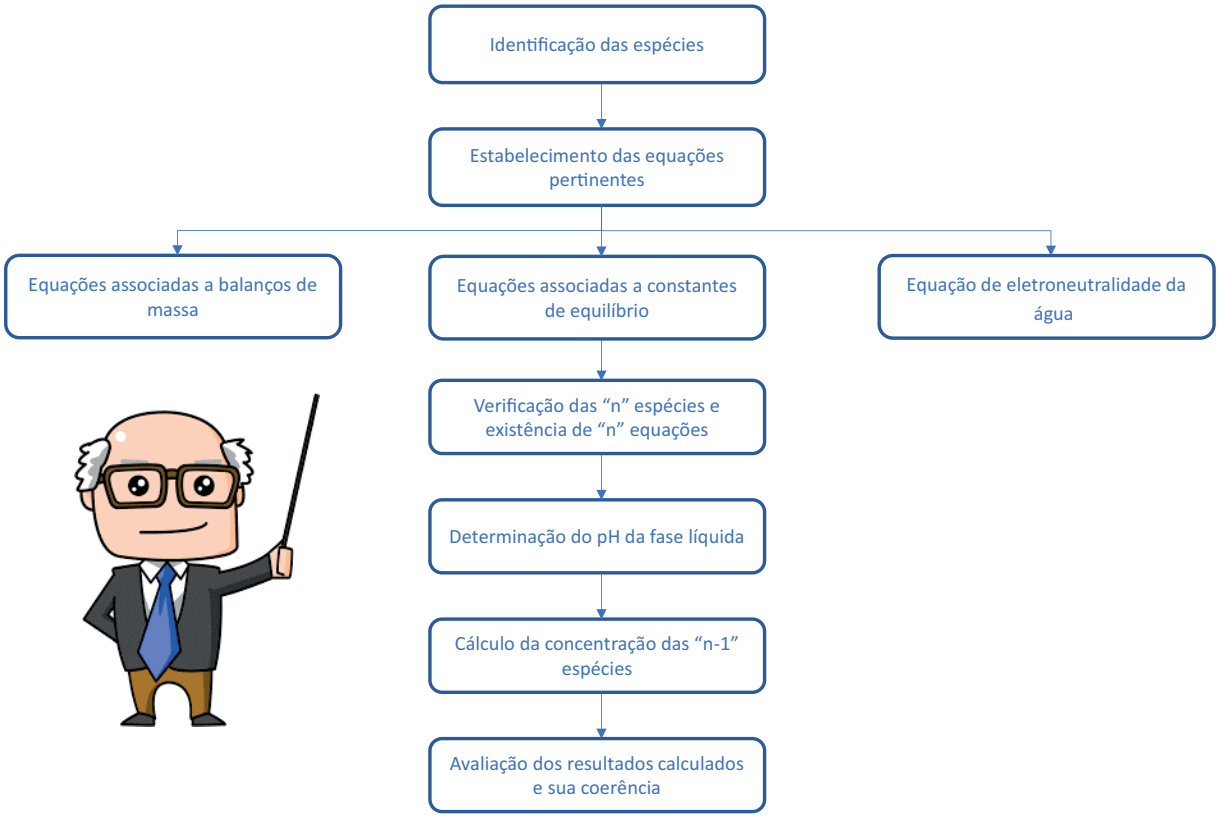


Figura 5 – Sequência de atividades sugeridas para a solução de problemas envolvendo o equilíbrio químico de soluções.

- Etapa 1: Identificação de todas as espécies presentes na fase líquida.
  Inicialmente, precisamos identificar todas as espécies presentes na fase líquida, pois é em função delas que teremos que estabelecer todas as equações necessárias para a solução do problema. Lembre-se de que o sistema tem de ser determinado, isto é, para "n" variáveis deve haver "n" equações.

- Etapa 2: Estabelecimento de todas as equações conhecidas.
  As equações de que necessitaremos para a solução do problema podem ser divididas em três grupos principais. O primeiro grupo consiste nas equações que têm origem nos balanços de massa das diferentes espécies na fase líquida, o segundo grupo está associado aos equilíbrios químicos existentes e, finalmente, o terceiro grupo é a equação da eletroneutralidade da água.

- Etapa 3: Verificação da existência de "n" equações para "n" variáveis.
  Após identificar todas as espécies e definir as equações conhecidas, devemos checar se estas são numericamente iguais, isto é, se as "n" equações correspondem às "n" espécies presentes na fase líquida, já que o problema precisa ser determinado.

- Etapa 4: Solução do conjunto de equações e cálculo do pH da fase líquida.
  Como consideramos o pH uma variável mestre, uma técnica para a solução de problemas que envolvam o equilíbrio químico de soluções é explicitar todas as variáveis em função do pH, gerando uma única equação em função de uma única variável que, nesse caso, é o pH da fase líquida. Portanto, a solução dessa equação geral nos permite determinar o pH e, posteriormente, calcular todas as demais.

- Etapa 5: Cálculo da concentração das demais espécies presentes na fase líquida.
  Uma vez que já conhecemos o pH da fase líquida, podemos proceder ao cálculo das concentrações das demais espécies.

- Etapa 6: Avaliação dos resultados obtidos.
  Após calcular a concentração de todas as "n" espécies, é muito importante que efetuemos uma análise dos resultados obtidos, avaliando se são coerentes. Para problemas mais simples, os cálculos podem ser efetuados manualmente, logo, é mais fácil detectar a ocorrência de erros. No entanto, quando se trata de problemas de maior complexidade, é muito comum utilizarmos programas computacionais ou planilhas eletrônicas, o que pode levar a erros de cálculos que retornem valores de concentração de espécies não condizentes com a realidade física.

Agora que já temos um roteiro sugerido para a solução de problemas envolvendo o equilíbrio químico de soluções (Figura 5) e informações acerca do comportamento de ácidos e bases em meio aquoso, podemos partir para a análise de sistemas de maior complexidade.

5.4 Equilíbrio químico de soluções: adição de ácidos e bases

Até o momento, estudamos alguns conceitos de grande importância que deverão ser empregados na solução de problemas mais complexos envolvendo o equilíbrio químico de soluções. Por ora, todo o nosso raciocínio foi efetuado partindo do pressuposto de que o pH da fase líquida era conhecido e permaneceria constante. Porém, na maior parte dos problemas ou situações com que nos defrontamos na engenharia ambiental, o pH apresenta-se como uma variável, ou seja, é uma grandeza desconhecida. Para que possamos explorar essa questão, vamos trabalhar com alguns problemas que exigem que determinemos o pH da fase líquida.

- Problema 1: Em um balão volumétrico de volume igual a 1 litro, preparamos uma solução de ácido acético com concentração igual a 10^{-3} M. Qual é o pH da fase líquida?
- Problema 2: Adicionamos NH_3 ao balão volumétrico de volume igual a 1 litro, de modo que a sua concentração na fase líquida seja igual a 10^{-3} M. Qual deverá ser o pH da fase líquida?
- Problema 3: Mais uma vez, adicionamos carbonato de sódio (Na_2CO_3) ao balão volumétrico de volume igual a 1 litro, de modo que a sua concentração na fase líquida seja igual a 10^{-4} M. Qual será o pH da fase líquida?

Note que todas as situações apresentadas acima são situações reais dentro de um ambiente de laboratório, isto é, estamos adicionando uma determinada quantidade de ácido acético, amônia e carbonato de sódio para preparar três diferentes soluções: a primeira, uma solução de HA_c 10^{-3} M; a segunda, uma solução de NH_3 10^{-3} M; a terceira, uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M.

No entanto, em cada uma dessas soluções o pH da fase líquida não é conhecido – e, mais ainda, a composição química da solução tampouco é determinada. Agora, podemos utilizar o roteiro apresentado na Figura 5 para equacionar o equilíbrio químico de cada uma dessas soluções.

Exemplo 5-3

Problema: Uma solução de ácido acético com concentração igual a 10^{-3} M foi preparada no laboratório com água destilada e deseja-se conhecer o pH da fase líquida e a composição final da solução. Adote um valor de pK_a igual a 4,3 para o ácido acético.

Solução

Para resolvermos o nosso primeiro problema, vamos seguir o roteiro sugerido na Figura 5. Desta forma, tem-se que:

a) Identificação das espécies presentes na fase líquida

Temos uma solução de ácido acético em água destilada com uma concentração igual a 10^{-3} M. Em qualquer ambiente aquoso, as primeiras espécies que temos de considerar são a água (H_2O) e os íons H^+ e OH^-. O ácido acético é um ácido fraco e dissocia-se na fase líquida conforme a reação abaixo:

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^- \tag{66}$$

Assim sendo, a adição do ácido acético em água resulta na presença de duas espécies na fase líquida: o ácido acético (HA) e o íon acetato (A^-). Agora, portanto, temos que as espécies presentes na fase líquida serão as seguintes:

$$H_2O, H^+, OH^-, HA \; e \; A^- \tag{67}$$

Lembre-se de que, como a concentração da água (H_2O) é muito superior às demais e nas equações de equilíbrio o seu valor é sempre igual a 1, assume-se que a espécie [H_2O] seja sempre conhecida. Assim sendo, o nosso sistema é composto por um total de 4 variáveis:

$$H^+, OH^-, HA \; e \; A^- \tag{68}$$

Como temos 4 variáveis, precisamos de 4 equações para que o sistema seja determinado.

b) Equações associadas a equilíbrios químicos

Em qualquer problema de química aquática, temos de considerar a dissociação da água. Sendo assim, a primeira equação que temos de definir é sempre a da relação entre íons H^+ e íons OH^-.

$$H_2O_{aq} \Leftrightarrow H^+ + OH^- \tag{69}$$

$$K_w = [H^+].[OH^-] \;\; (equação\ 1) \tag{70}$$

Por outro lado, sabemos que o ácido acético é um ácido fraco com valor de pK_a conhecido. Desta forma, temos que:

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^- \tag{71}$$

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \;\; (equação\ 2) \tag{72}$$

Assim sendo, duas equações já são conhecidas e estão associadas à dissociação da água e do ácido acético na fase líquida.

c) Equações associadas a balanços de massa

Sabemos que foi efetuada uma adição de ácido acético na fase líquida, chegando-se a uma concentração igual a 10^{-3} M. Como também sabemos, o ácido acético é um ácido monoprótico fraco que se dissocia em HA e A^-, portanto, a massa total adicionada deve ser necessariamente mantida constante (lembre-se de que estamos trabalhando com sistemas termodinâmicos fechados). Assim sendo, podemos escrever que:

$$\begin{gathered} C_T = [HA] + [A^-] \implies \\ [HA] + [A^-] = 10^{-3}\ M \quad (equação\ 3) \end{gathered} \tag{73}$$

d) Equação associada à eletroneutralidade da solução

Já temos três equações e necessitamos de mais uma. Lembrando que a água deve ser sempre eletricamente neutra, podemos dizer que:

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p . \left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n . \left[m_n^{-\nu_n}\right] \quad (74)$$

Então, precisamos identificar as espécies que apresentem carga elétrica – e, no nosso caso, temos as espécies H^+, OH^- e A^-. Assim sendo, podemos escrever que:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (equação\ 4) \quad (75)$$

Então, já temos as nossas quatro equações e, portanto, o nosso problema está determinado. Agora, precisamos gerar uma única equação e uma única variável.

e) Estabelecimento da equação geral para a solução do problema

Vamos tratar o pH da fase líquida como uma variável mestre e, assim, estabelecer uma única equação em função do pH. Uma vez determinada a concentração de íons H^+ na fase líquida, poderemos determinar a concentração de todas as demais espécies. O nosso ponto de partida será sempre a equação de eletroneutralidade da água. Então, tem-se que:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (76)$$

Precisamos explicitar todas as variáveis em função do pH. Desta forma, podemos substituir a equação (70) na equação (75) e teremos:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + [A^-] \quad (77)$$

Agora, precisamos explicitar a concentração de A^- em função do pH, e deverá ficar mais evidente para o leitor a importância do conceito de frações ionizáveis. Veja que a combinação das equações (72) e (73) permitiu definir o conceito de frações ionizáveis para ácidos monopróticos. Então, já sabemos que a concentração de A^- pode ser calculada da seguinte forma:

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_T} \implies [A^-] = \alpha_1 . C_T \implies$$

$$[A^-] = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} . C_T \quad (78)$$

Portanto, substituindo a equação (78) na equação (77), temos que:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_a}{K_a + [H^+]} . C_T \quad (79)$$

Veja que K_w, K_a e C_T são grandezas conhecidas, portanto, a única variável a ser determinada é a concentração de íons H+. Substituindo os valores de K_w, K_a e C_T na equação (79), temos que:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-4,3}}{10^{-4,3} + [H^+]} . 10^{-3} \quad (80)$$

f) Determinação do pH da fase líquida

A equação (80) pode ser solucionada por meio de uma série de técnicas numéricas, no entanto, sugiro ao leitor que procure se familiarizar com o Solver®, o que será de grande valia na solução de problemas de química aquática. Resolvendo a equação (80), obtemos um valor de concentração de H^+ igual a:

$$[H^+] = 2{,}00.10^{-4,0} \implies pH = 3{,}70 \quad (81)$$

g) Determinação da concentração das demais espécies na fase líquida

Uma vez que o pH da fase líquida já é conhecido, podemos calcular a concentração de todas as demais espécies na fase líquida mediante o uso das equações adequadas. Assim sendo:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \implies [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3,7}} = 10^{-10,3} \quad (82)$$

Como o pH da fase líquida é conhecido, podemos calcular os valores de α_0 e α_1 como se segue:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-3,7}}{10^{-4,3} + 10^{-3,7}} \cong 0,80 \quad (83)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-4,3}}{10^{-4,3} + 10^{-3,7}} \cong 0,20 \quad (84)$$

De posse dos valores de α_0 e α_1, podemos calcular as concentrações de HA e A^-, obtendo os seguintes valores de concentração na fase líquida:

$$[HA] = \alpha_0 . C_T \implies [HA] = 0,80 . C_T \implies$$
$$[HA] = 0,80 . 10^{-3} \implies [HA] = 8,0 . 10^{-4}\ M \quad (85)$$

$$[A^-] = \alpha_1 . C_T \implies [A^-] = 0,20 . C_T \implies$$
$$[A^-] = 0,20 . 10^{-3} \implies [A^-] = 2,0 . 10^{-4}\ M \quad (86)$$

h) Avaliação dos resultados calculados e sua coerência

Normalmente, quando solucionamos problemas de equilíbrio químico de soluções, efetuamos muitos cálculos simultâneos e é muito comum cometermos erros. Então, é sempre importante avaliarmos os resultados obtidos, avaliando se apresentam coerência.

O pH da fase líquida calculado foi igual a 3,7, portanto, menor do que o valor do pK_a do ácido acético. Desta forma, espera-se que a concentração de HA seja maior do que a concentração de A^-, o que, de fato, ocorre. Veja que os valores de α_0 e α_1 são iguais a 0,80 e 0,20, respectivamente, indicando que 80% do ácido acético adicionado na fase líquida permanecem na forma de HA e os 20% restantes permanecem na fase aquosa na forma de íon acetato (A^-).

Observação: O Exemplo 5-3 é bastante interessante, pois indica a importância do conceito de frações ionizáveis e sua utilização na solução de problemas de química aquática.

Exemplo 5-4

Problema: Deseja-se determinar o pH do meio aquoso de uma solução de amônia (NH_3) de concentração igual a 10^{-3} M preparada com água destilada, bem como a concentração de todas as espécies na fase líquida. Adote um valor de pK_a igual a 9,3 para a amônia.

Solução

Vamos resolver esse problema adotando a mesma sequência de passos do Exemplo 5-3. No entanto, é importante identificar na reação ácido-base da amônia qual espécie se comporta como ácido e qual se comporta como base. A reação da amônia com a água pode ser escrita da seguinte forma:

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (87)$$

Veja que a amônia (NH_3) se comporta como uma base e o íon amônio (NH_4^+), como um ácido. Como conhecemos o pK_a da amônia, é importante que a reação seja representada com o ácido reagindo com a água e liberando íons H^+ para a fase aquosa. Assim sendo, tem-se que:

$$NH_4^+ \Leftrightarrow NH_3 + H^+ \quad (88)$$

Não podemos nos esquecer de que a fração ionizável α_0 está associada à espécie mais protonada – que, no nosso caso, é o íon amônio – e, como consequência, α_1 está associado à amônia (NH_3).

a) Identificação das espécies presentes na fase líquida

Temos uma solução de amônia em água destilada com uma concentração igual a 10^{-3} M. Conforme já discutimos, a amônia em fase aquosa possibilita a presença de duas espécies na fase líquida: o íon amônio (NH_4^+) e a amônia (NH_3). Portanto, tem-se um total de quatro espécies presentes na fase líquida, sendo elas:

$$H^+, OH^-, NH_4^+ \; e \; NH_3 \quad (89)$$

Como temos 4 variáveis, precisamos de 4 equações para que o sistema seja determinado.

b) Equações associadas a equilíbrios químicos

A primeira equação sempre está associada ao equilíbrio químico da água. Portanto, tem-se que:

$$K_w = [H^+].[OH^-] \; (equação\ 1) \quad (90)$$

O íon amônio é o ácido de Bronsted-Lowry, cujo valor de pK_a é conhecido. Desta forma, tem-se que:

$$NH_4^+ \Leftrightarrow NH_3 + H^+ \tag{91}$$

$$K_a = \frac{[NH_3].[A^-]}{[NH_4^+]} \ (equação\ 2) \tag{92}$$

Mais uma vez, duas equações já são conhecidas e estão associadas à dissociação da água e do íon amônio na fase líquida.

c) Equações associadas a balanços de massa

Adicionou-se amônia na fase líquida e chegou-se a uma concentração igual a 10^{-3} M. Para que seja possível respeitar o balanço de massa no sistema, temos que:

$$C_T = [NH_4^+] + [NH_3] \Longrightarrow$$
$$[NH_4^+] + [NH_3] = 10^{-3}\ M \quad (equação\ 3) \tag{93}$$

d) Equação associada à eletroneutralidade da solução

A nossa última equação é a equação de eletroneutralidade da água, que podemos escrever da seguinte forma:

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p . \left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n . \left[m_n^{-\nu_n}\right] \tag{94}$$

As espécies que apresentam carga elétrica são H^+, OH^- e NH_4^+. Assim sendo, podemos escrever que:

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] \ \ (equação\ 4) \tag{95}$$

Portanto, já temos as nossas quatro equações e, portanto, o nosso problema está determinado.

e) Estabelecimento da equação geral para a solução do problema

Sempre vamos tratar o pH da fase líquida como variável mestre, portanto, partindo da equação da eletroneutralidade da água, devemos expressar todas as varáveis possíveis em função do pH. Então, temos que:

$$[NH_4^+] + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \tag{96}$$

Precisamos expressar a concentração de NH_4^+ em função do pH e podemos fazê-lo facilmente utilizando o conceito de fração ionizável. Lembre-se de que, por ser a espécie mais protonada, o íon amônio está associado a α_0.

$$\alpha_0 = \frac{[NH_4^+]}{C_T} \implies [NH_4^+] = \alpha_0 . C_T \implies$$
$$[NH_4^+] = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} . C_T \tag{97}$$

Assim, substituindo a equação (97) na equação (96), temos que:

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} . C_T + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \tag{98}$$

Substituindo os valores de K_w, K_a e C_T na equação (98), temos que:

$$\frac{[H^+]}{10^{-9,3} + [H^+]} . 10^{-3} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \tag{99}$$

f) Determinação do pH da fase líquida

A equação (99) pode ser solucionada obtendo-se um valor de concentração de H^+ igual a:

$$[H^+] = 7{,}60.10^{-11} \implies pH = 10{,}12 \qquad (100)$$

g) Determinação da concentração das demais espécies na fase líquida

Com o valor do pH, procede-se ao cálculo das concentrações de todas as demais espécies na fase líquida. Assim sendo, tem-se que:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \implies [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10{,}12}} = 10^{-3{,}88} \qquad (101)$$

Agora, podemos calcular os valores de α_0 e α_1 como se segue:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-10{,}12}}{10^{-9{,}3} + 10^{-10{,}12}} \cong 0{,}132 \qquad (102)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = \frac{10^{-9{,}3}}{10^{-9{,}3} + 10^{-10{,}12}} \cong 0{,}868 \qquad (103)$$

De posse dos valores de α_0 e α_1, podemos calcular as concentrações de NH_4^+ e NH_3, obtendo os seguintes valores de concentração na fase líquida:

$$[NH_4^+] = \alpha_0 . C_T \implies [NH_4^+] = 0{,}132 . C_T \implies$$

$$[NH_4^+] = 0{,}132 . 10^{-3} \implies \qquad (104)$$

$$[NH_4^+] = 1{,}316 . 10^{-4}\ M$$

$$[NH_3] = \alpha_1 . C_T \implies [NH_3] = 0{,}868 . C_T \implies$$

$$[NH_3] = 0{,}868 . 10^{-3} \implies \qquad (105)$$

$$[NH_3] = 8{,}684 . 10^{-4}\ M$$

h) Avaliação dos resultados calculados e sua coerência

Observe que a adição da amônia na fase líquida causou a elevação do pH da fase líquida, cujo valor agora é igual a 10,12. As concentrações de NH_4^+ e NH_3 são coerentes, pois, como o pH é superior ao valor do pK_a da amônia, a concentração de amônia tem que ser maior do que a concentração de íon amônio.

Observação: Note que a adição de uma concentração de amônia na água destilada ocasiona o aumento do pH da fase líquida, mas, na condição de equilíbrio, parte da amônia adicionada permanece na forma de amônia (NH_3 – 86,8%) e o restante, na forma de íon amônio (NH_4^+ – 13,2%).

Vamos procurar entender os resultados obtidos nos Exemplos 5-3 e 5-4. Quando adicionamos o ácido acético em água destilada, observamos uma depleção no pH da fase líquida. No entanto, quando efetuamos a adição de amônia, notamos um aumento no pH da fase líquida. Mas o que ocasionou essa diminuição e esse aumento do pH?

Agora, precisamos entender que a solução, seja ela qual for, deve necessariamente ser eletricamente neutra. Para a água destilada sem adição de ácido acético ou amônia, ou seja, em sua condição inicial, o pH é igual a 7,0. Porém, quando adicionamos o ácido acético, observamos uma queda no pH; quando adicionamos a amônia, uma elevação do pH. Então, o que justifica a modificação do pH da fase líquida é a necessidade de manutenção da eletroneutralidade da solução, ou seja, o equilíbrio entre a somatória de cargas positivas e negativas. Portanto, qualquer adição de ácido ou base em meio aquoso deverá proporcionar uma alteração no pH em consequência da necessidade de se atingir a eletroneutralidade da solução aquosa.

Lembre-se de que, quando se altera o pH da fase líquida, não somente se alteram as concentrações de íons H^+ e OH^-, mas também todas as concentrações de ácidos e bases fracos. Para o ácido acético, quando se altera o pH, também se altera, como consequência, a concentração de acetato (A^-); para a amônia, altera-se a concentração de íon amônio (NH_4^+).

Exemplo 5-5

Problema: Uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi preparada com concentração igual a 10^{-4} M. Determine o pH do meio aquoso e a concentração de todas as espécies na fase líquida, adotando, para o ácido carbônico, valores de pK_{a1} e pK_{a2} iguais a 6,3 e 10,3, respectivamente.

Solução

O problema será solucionado a partir dos mesmos passos empregados anteriormente. A maior diferença deste problema em relação aos demais é que, agora, temos uma espécie (ácido carbônico) capaz de liberar dois íons H^+ na fase líquida. O carbonato de sódio é um sal, e sua adição da fase líquida libera íons sódio (Na^+) e carbonato (CO_3^{-2}).

$$Na_2CO_3 \Leftrightarrow 2Na^+ + CO_3^{-2} \quad (106)$$

Ocorre que o íon carbonato participa de reações ácido-base, portanto, a sua concentração total irá se distribuir em diferentes espécies (H_2CO_3, HCO_3^- e CO_3^{-2}). Assim sendo, tem-se que:

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (107)$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{-2}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \quad (108)$$

a) Identificação das espécies presentes na fase líquida

Foi efetuada uma adição de carbonato de sódio em água destilada, de modo que a sua concentração seja igual a 10^{-4} M. Portanto, tem-se um total de seis espécies presentes na fase líquida, sendo elas:

$$H^+, OH^-, Na^+, H_2CO_3, HCO_3^- \ e \ CO_3^{-2} \quad (109)$$

Assim sendo, temos 6 variáveis e precisaremos de 6 equações.

b) Equações associadas a equilíbrios químicos

$$K_w = [H^+].[OH^-] \ (equação\ 1) \quad (110)$$

O ácido carbônico é um ácido diprótico, portanto, temos duas equações de equilíbrio:

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (equação\ 2) \quad (111)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \quad (equação\ 3) \tag{112}$$

c) Equações associadas a balanços de massa

A solução foi preparada com uma concentração de ácido carbônico igual a 10^{-4} M. Portanto, cada mol de Na_2CO_3 libera dois moles de Na^+ e um mol de carbono. Assim:

$$[Na^+] = 2.10^{-4}\ M \quad (equação\ 4)$$

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] = 10^{-4}\ M \quad (equação\ 5) \tag{113}$$

d) Equação associada à eletroneutralidade da solução

Vamos escrever a equação de eletroneutralidade da água com base nas espécies que apresentam carga:

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p . \left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n . \left[m_n^{-\nu_n}\right]$$

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] \quad (equação\ 6) \tag{114}$$

Veja que o íon carbonato apresenta valência igual a 2, portanto, a sua concentração molar deve ser multiplicada por dois. Assim sendo, conseguimos formular as nossas seis equações e o nosso problema está determinado.

e) Estabelecimento da equação geral para a solução do problema

Agora, a partir da equação da eletroneutralidade da água, vamos exprimir todas as espécies em função do pH:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] \implies$$

$$2.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \alpha_1.C_T + 2.\alpha_2.C_T \quad (115)$$

Já sabemos que as frações ionizáveis α_1 e α_2 são função do pH e das suas constantes de equilíbrio K_{a1} e K_{a2}, então, vamos substituir as equações (46) e (47) na equação (115):

$$2.10^{-4} + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \left(\frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right).C_T + 2.\left(\frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right).C_T \quad (116)$$

Substituindo os valores de K_w, K_{a1} K_{a2} e C_T na equação (116), temos que:

$$2.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \left(\frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}}\right).1{,}0.10^{-4} + 2.\left(\frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}}\right).1{,}0.10^{-4} \quad (117)$$

f) Determinação do pH da fase líquida

A equação (117) é bem mais complexa do que as equações anteriores por envolver um ácido diprótico, mas pode ser resolvida empregando-se o Solver®. Com isso, obtém-se um valor de concentração de H^+ igual a:

$$[H^+] = 1{,}37.10^{-10} \implies pH = 9{,}86 \tag{118}$$

g) Determinação da concentração das demais espécies na fase líquida

Uma vez calculado o pH, podemos efetuar o cálculo das concentrações de todas as demais espécies na fase líquida.

$$[Na^+] = 2.10^{-4}\ M$$
$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \implies [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-9{,}86}} = 10^{-4{,}14} \tag{119}$$

Vamos agora determinar os valores de α_0, α_1 e α_2:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}} \cong 1{,}99.10^{-4} \tag{120}$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6{,}3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}} \cong 0{,}731 \tag{121}$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}} \cong 0{,}268 \tag{122}$$

Uma vez calculados os valores de α_0, α_1 e α_2, podemos calcular as concentrações de H_2CO_3, HCO_3^- e CO_3^{-2}, como segue:

$$[H_2CO_3] = \alpha_0 . C_T \implies [H_2CO_3] = 1{,}99.10^{-4} . C_T$$
$$\implies [H_2CO_3] = 1{,}99.10^{-4} . 10^{-4} \quad (123)$$
$$\implies [H_2CO_3] = 1{,}994.10^{-8}\ M$$

$$[HCO_3^-] = \alpha_1 . C_T \implies [HCO_3^-] = 0{,}731 . C_T$$
$$\implies [HCO_3^-] = 0{,}731.10^{-4} \implies \quad (124)$$
$$[HCO_3^-] = 7{,}315.10^{-5}\ M$$

$$[CO_3^{-2}] = \alpha_2 . C_T \implies [CO_3^{-2}] = 0{,}268 . C_T$$
$$\implies [CO_3^{-2}] = 0{,}268.10^{-4} \implies \quad (125)$$
$$[CO_3^{-2}] = 2{,}683.10^{-5}\ M$$

h) Avaliação dos resultados calculados e sua coerência

É sempre importante verificarmos se, com base nas concentrações das espécies calculadas, a equação da eletroneutralidade da água é obedecida. Efetuando as contas, concluímos que os cálculos estão corretos. O segundo ponto a verificar são os balanços de massa. Neste nosso exemplo, temos de verificar se a soma das concentrações de H_2CO_3, HCO_3^- e CO_3^{-2} é igual a 10^{-4} M. Efetuadas essas verificações, concluímos que os resultados obtidos se apresentam coerentes.

Observação: A solução de problemas envolvendo ácidos dipróticos é mais difícil do que solução de problemas envolvendo ácidos monopróticos, pois as expressões de α_0, α_1 e α_2 apresentam maior complexidade. Ainda assim, com a utilização de planilhas eletrônicas, os problemas podem ser resolvidos com bastante facilidade.

Os Exemplos 5-3, 5-4 e 5-5 nos permitiram apresentar um método para o cálculo do pH da fase líquida para soluções cuja composição química é conhecida. Discutiremos posteriormente como será possível empregar a mesma técnica para a solução de problemas de química aquática envolvendo águas naturais, isto é, cuja composição química não seja completamente conhecida. Mas, antes, é necessário discutir o comportamento de soluções durante um processo de titulação.

5.5 Titulação de soluções ácido-base e definição de capacidade de tamponamento

Os Exemplos até agora apresentados tiveram por objetivo demonstrar o cálculo do pH da fase líquida de soluções de composição conhecida. Podemos avançar um pouco mais no entendimento do comportamento de sistemas ácido-base avaliando o comportamento da variação do pH quando efetuamos a adição de ácido ou base na fase líquida. Vamos estudar inicialmente dois problemas bastante interessantes:

- Problema 1: Inicialmente, temos uma solução de NaOH 10^{-4} M e vamos efetuar a adição de uma solução de HCl na fase líquida. Qual deverá ser o comportamento do pH da fase líquida em função da adição de diferentes concentrações de HCl?
- Problema 2: Agora, temos uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M e vamos efetuar a adição de uma solução de HCl em meio aquoso. Qual deverá ser o comportamento do pH da fase líquida em função da adição de diferentes concentrações de HCl?

Exemplo 5-6

Problema: Foi preparada uma solução de NaOH 10^{-4} M e deseja-se saber o comportamento do pH da fase líquida quando da adição de HCl. Assim, elabore um gráfico da variação do pH da solução em função da concentração de Cl^- na fase aquosa após adição de HCl.

Solução

a) Cálculo do pH inicial da solução de NaOH 10^{-4} M

Inicialmente, temos uma solução de NaOH 10^{-4} M na qual, por se tratar de uma base, ocorre completa liberação de íons OH^- para a fase líquida. Assim, a concentração de íons Na+ em qualquer condição deverá ser igual a 10^{-4} M.

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^- \tag{126}$$

Portanto, considerando a solução de NaOH 10^{-4} M em seu estado inicial, tem-se que o seu pH pode ser calculado com base na equação de eletroneutralidade da solução. Assim, tem-se que:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-]$$
$$1{,}0.10^{-4} + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (127)$$

Resolvendo a equação (127), obtemos um valor de pH igual a:

$$[H^+] = 1{,}0.10^{-10{,}0} \implies pH = 10{,}0 \quad (128)$$

b) Cálculo da variação do pH da fase líquida em função da adição de HCl

Temos uma solução de NaOH 10^{-4} M e o pH da fase líquida é igual a 10,0. Agora, vamos adicionar um ácido forte (HCl) que se dissocia completamente em íons H^+ e Cl^-.

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- \quad (129)$$

Com isso, acrescentamos à solução aquosa íons Cl^- que deverão ser incorporados na equação de eletroneutralidade da água. Desta forma, tem-se que:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$
$$1{,}0.10^{-4} + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + [Cl^-] \quad (130)$$

Agora, temos uma expressão que permite o cálculo do pH da fase líquida em função da concentração de íons Cl^- adicionados na solução. O modo mais fácil de resolvermos a equação (130) é: em vez de fixarmos uma concentração de Cl^- e calcularmos o pH da fase líquida, podemos fazer o inverso, isto é, fixarmos o pH e calcularmos a concentração de Cl^- requerida, o que torna a solução da equação (130) muito mais fácil. A Figura 6 apresenta a curva de variação do pH em função da concentração de Cl^- adicionada na fase líquida.

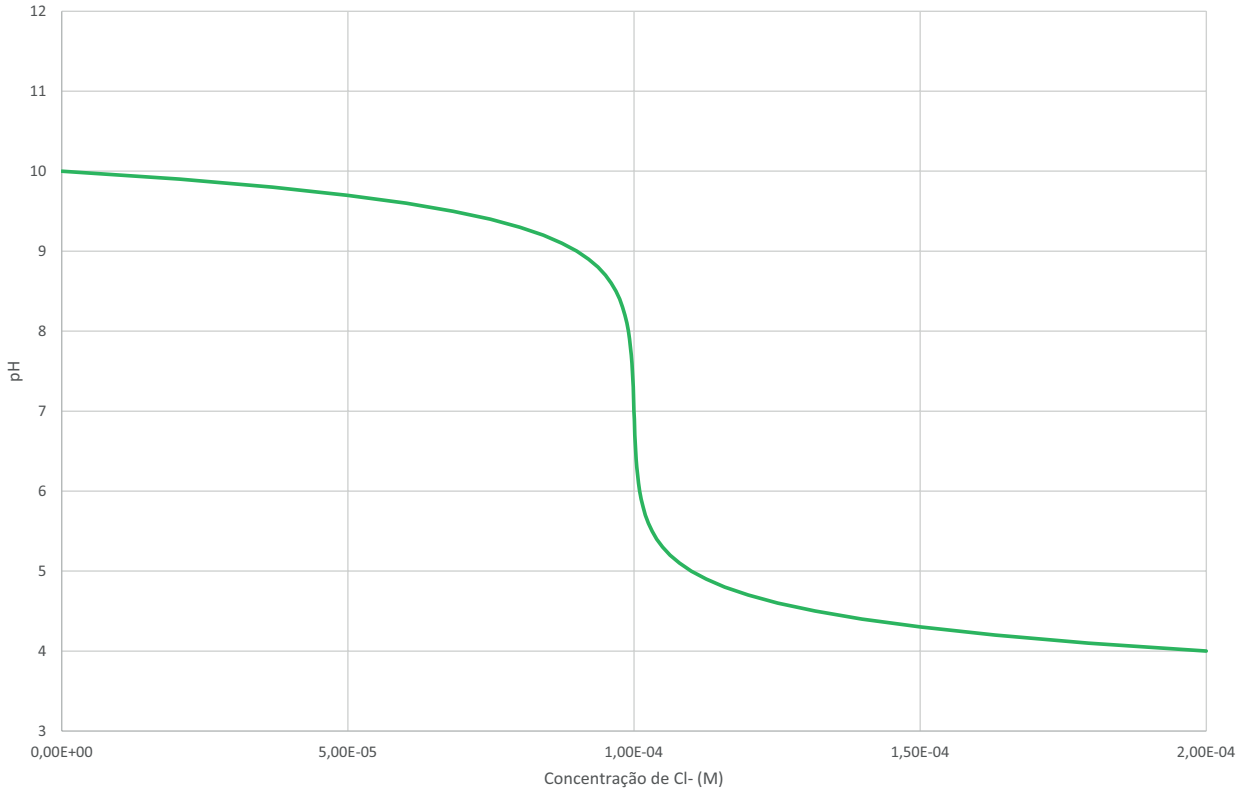


Figura 6 – Variação do pH da fase líquida em função da adição de ácido forte (HCl) em uma solução de NaOH 10^{-4} M.

Esse procedimento de adição de um ácido forte em uma solução e o acompanhamento da variação do pH da fase líquida é chamado de titulação da amostra. Neste caso, temos a titulação de uma base forte (NaOH 10^{-4} M) por um ácido forte (HCl), e essa curva de titulação é bem conhecida já no Ensino Médio.

Porém, o que nos diferencia agora é que temos uma explicação muito mais plausível para justificar a alteração do pH da fase líquida quando ocorre adição de um ácido forte. Inicialmente, temos uma solução de NaOH 10^{-4} M cujo pH inicial é igual a 10,0. Quando adicionamos uma certa concentração de HCl, a sua dissociação causa a liberação integral dos íons Cl^- na fase aquosa, uma vez que se trata de um ácido forte. No entanto, temos que lembrar que, em qualquer condição, a água deve ser eletricamente neutra, portanto, a concentração dos íons Cl^- deverá entrar na equação de eletroneutralidade da água. Uma vez que a sua introdução na equação de eletroneutralidade da água produz um desequilíbrio na somatória de cargas positivas e cargas negativas, haverá necessidade de alteração do pH da fase líquida, de modo que a solução fique novamente neutra.

Assim sendo, quando adicionamos um ácido ou uma base em uma determinada amostra, ocorre um desequilíbrio na somatória das concentrações das suas cargas positivas e negativas, o que fará com que seja necessário alterar o pH da fase líquida, de modo a ser possível restituí-la na sua nova condição de eletroneutralidade.

Se observarmos o perfil de variação do pH da fase líquida em função da concentração de íons Cl^- adicionada, veremos que, até a sua concentração igual a 10^{-4} M, tal variação é bastante reduzida.

Quando a concentração de Cl^- atinge um valor igual a 10^{-4} M, existe uma queda abrupta do pH de aproximadamente 9,0 para 5,0, não havendo nenhum tipo de atenuação na fase líquida.

Veja que, na equação de eletroneutralidade da água, a concentração de Na^+ é constante e igual a 10^{-4} M. Portanto, quando a concentração de Cl^- for igual a 10^{-4} M, a concentração de íons H^+ será igual à concentração de íons OH^- e, portanto, o pH da solução será igual a 7,0.

Observação: Esse comportamento da curva de titulação de bases fortes por ácidos fortes possui grande importância prática, e explica por que determinados efluentes ácidos não podem ser neutralizados com bases fortes, uma vez que é muito difícil manter o controle do pH da fase líquida. Para esses casos, recomenda-se a utilização de bases fracas, como, por exemplo, carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$).

Agora que conhecemos o comportamento de uma solução de base forte titulada com um ácido forte, podemos compará-lo ao de uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M também titulada com ácido forte.

Exemplo 5-7

Problema: Deseja-se conhecer o comportamento do pH da fase líquida de uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M com um ácido forte (HCl). Assim sendo, determine a equação que possibilite calcular o pH da fase líquida em função da concentração de Cl^- e elabore um gráfico indicando a variação do pH *versus* a concentração de Cl^-.

Solução

a) Cálculo do pH inicial da solução de Na_2CO_3 10^{-4} M

O cálculo do pH inicial da fase líquida já foi efetuado no Exemplo 5-5, tendo-se obtido um valor igual a:

$$[H^+] = 1{,}37.10^{-10} \implies pH = 9{,}86 \qquad (131)$$

b) Cálculo da variação do pH da fase líquida em função da adição de HCl

Vamos sempre lembrar que a equação chave para problemas de equilíbrio químico de soluções é a equação de eletroneutralidade da água. Admitindo uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M, temos que:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] \implies$$

$$2.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \alpha_1.C_T + 2.\alpha_2.C_T \tag{132}$$

Da mesma forma que no Exemplo 5-6, vamos adicionar um ácido forte (HCl) que se dissocia completamente em íons H^+ e Cl^-. Logo, devemos acrescentar a concentração de íons Cl^- na equação de eletroneutralidade da água. Assim, temos que:

$$2.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \alpha_1.C_T + 2.\alpha_2.C_T + [Cl^-] \tag{133}$$

Substituindo as equações (46) e (47) na equação (133), teremos uma única equação que expressa a variação do pH da fase líquida em função da concentração molar de Cl^- adicionada.

$$\begin{aligned} 2.10^{-4} + [H^+] = {} & \frac{10^{-14}}{[H^+]} \\ & + \left(\frac{K_{a1}.[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right).C_T \\ & + 2.\left(\frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right).C_T \\ & + [Cl^-] \end{aligned} \tag{134}$$

Substituindo os valores de K_w, pK_{a1} e pK_{a2} na equação (134), temos a nossa equação final:

$$2.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \left(\frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}}\right).1,0.10^{-4} + 2.\left(\frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}}\right).1,0.10^{-4} + [Cl^-] \quad (135)$$

Vamos adotar a mesma metodologia de cálculo empregada no Exemplo 5-6, ou seja, fixaremos o pH da fase líquida e, então, poderemos calcular a concentração de Cl^- em meio aquoso que possibilita a sua redução. A Figura 7 apresenta os resultados calculados do pH da fase líquida em função da concentração de Cl^-.

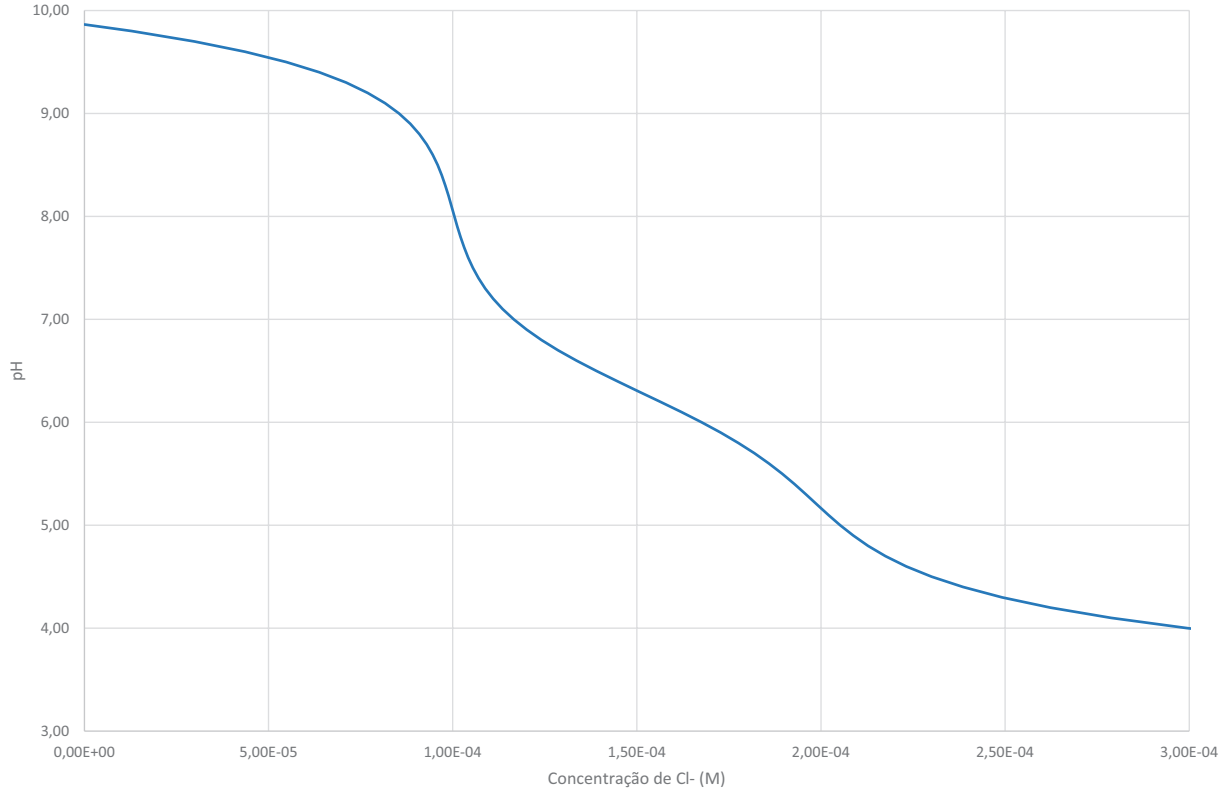


Figura 7 – Variação do pH da fase líquida em função da adição de ácido forte (HCl) em uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M.

A solução de Na_2CO_3 10^{-4} M apresenta um pH igual a 9,86 e a adição de um ácido forte possibilitará a redução no pH da fase líquida. Mais uma vez, é interessante tentarmos entender por que o pH sofre alteração quando adicionamos um ácido forte. Lembre-se de que, quando se adiciona HCl na fase aquosa, os íons Cl^- ocasionam uma perturbação na equação da eletroneutralidade da água, o que faz com que o pH se altere para atingir uma nova condição de equilíbrio.

Se porventura compararmos as Figuras 6 e 7, veremos que as curvas de variação do pH da fase líquida em função da concentração de íons Cl^- adicionada são muito diferentes. Quando titulamos uma base forte com ácido forte, notamos que a variação do pH da fase líquida é muito abrupta, não havendo atenuação nas proximidades do seu ponto final de titulação. Agora, vamos analisar os resultados apresentados na Figura 7. Veja que, de uma forma geral, a variação do pH da fase líquida apresenta um comportamento bem mais atenuado, indicando uma resistência à mudança do pH conforme se efetua a adição do ácido forte. Essa maior resistência à variação do pH é justificada pela presença de íons carbonato e bicarbonatos na fase líquida, cuja importância ambiental será explorada mais adiante.

Observação: O comportamento do ácido carbônico na fase aquosa é de fundamental importância para um perfeito entendimento dos resultados apresentados na Figura 7. Posteriormente, vamos efetuar uma análise mais detalhada do seu comportamento, o que possibilitará apresentar o parâmetro de alcalinidade.

Existem dois pontos na curva apresentada na Figura 7 que chamam a atenção, situados nas proximidades dos valores de pH iguais a 8,3 e 5,1. Veja que, nas proximidades desses valores de pH, existe uma menor resistência à mudança do pH da fase líquida, sendo que uma pequena adição de íons Cl^- propicia uma maior queda no pH da fase líquida. Com base nos resultados calculados e apresentados na Figura 7, podemos apresentar o parâmetro intensidade de tamponamento, que é definido como:

$$\beta = -\frac{d(C_a)}{d(p_H)} \qquad (136)$$

β=intensidade de tamponamento
C_a=concentração de ácido adicionado na fase líquida

O parâmetro β indica a quantidade de ácido necessária para causar uma determinada variação do pH da fase líquida. Se porventura o valor de β for alto, isso indica a necessidade de se adicionar uma grande quantidade de ácido na fase aquosa para que haja uma redução do pH; por outro lado, um reduzido valor de β indica que existe pouca resistência à mudança do pH quando da adição de um ácido forte. A Figura 8 apresenta os valores de β calculados, junto com os resultados apresentados anteriormente na Figura 7.

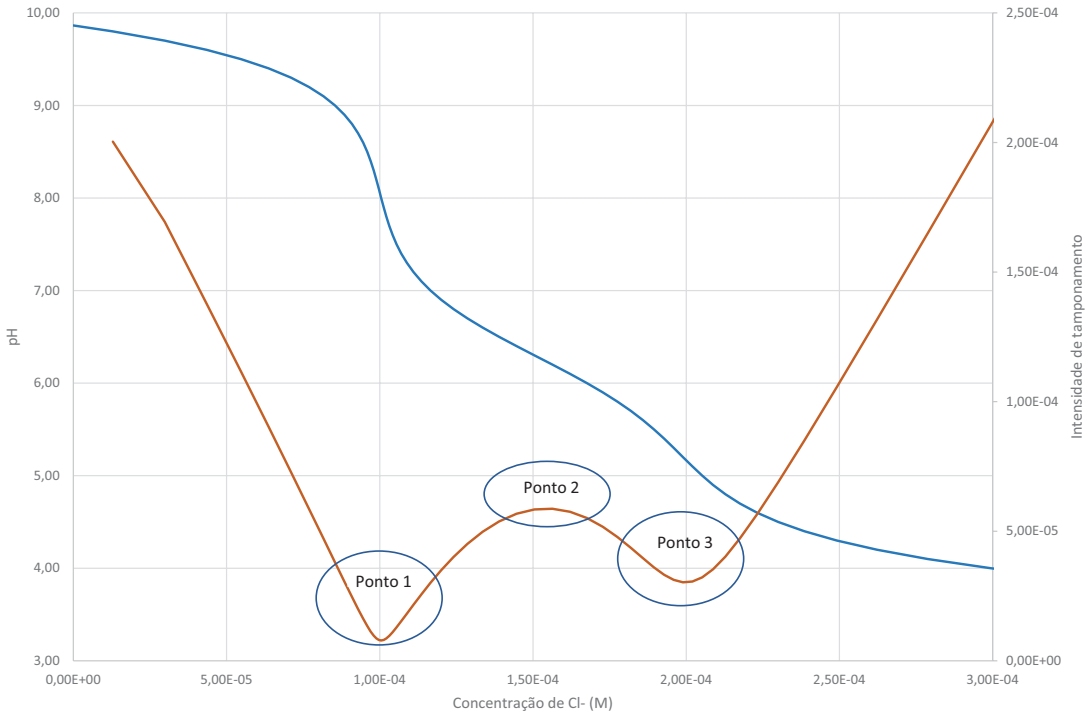


Figura 8 – Variação da intensidade de tamponamento e do pH da fase líquida em função da adição de ácido forte (HCl) em uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M.

Os valores de β apresentados na Figura 8, plotados juntamente com a curva de titulação da amostra, apresentam três pontos de interesse. Veja que existem dois pontos de mínimo (pontos 1 e 3) e um ponto de máximo (ponto 2). Os pontos 1 e 3, por serem pontos de mínimo, indicam uma queda no valor de β, o que representa uma pequena resistência à mudança do pH da fase líquida quando da adição de um ácido forte.

Agora, também é importante notar que existe uma região (ponto 2) que indica um ponto de máximo no valor de β. É nessa região que há uma maior resistência à mudança do pH. Um aspecto bastante interessante é que o ponto 2 situa-se em torno da segunda constante de equilíbrio do ácido carbônico, ou seja, pK_{a1} (pH igual a 6,3). A maior ou menor resistência à mudança do pH como resultado da adição de ácido ou base na fase líquida é denominada capacidade de tamponamento de uma amostra.

Portanto, amostras que possuem elevada capacidade de tamponamento apresentam grande capacidade de resistir à mudança do pH quando da adição de ácidos ou bases fortes, e essa propriedade é de suma importância em águas naturais, uma vez que existem inúmeros processos físico-químicos e biológicos que apresentam reações ácido-base responsáveis pela liberação de íons H^+ e íons OH^- para a fase líquida. Se porventura a capacidade de tamponamento da fase líquida for muito reduzida, uma pequena liberação de íons H^+ poderá ocasionar uma diminuição do pH, exigindo-se a sua correção mediante a adição de algum agente alcalinizante.

Por exemplo, quando se opera o processo de coagulação no tratamento de águas de abastecimento, a dosagem do coagulante é geralmente ditada pela turbidez da água bruta. Quando se observa aumento na turbidez, requer-se um incremento na dosagem do coagulante. Como este apresenta caráter ácido, evidencia-se uma redução no pH de coagulação, mas se a capacidade de tamponamento

da água bruta for muito baixa, pode ser necessário adicionar um agente pré-alcalinizante para restituir o pH do meio aquoso e tornar possível a operação adequada do processo de coagulação.

Quando se operam métodos biológicos aeróbios de tratamento, muitas vezes a ocorrência de processos de nitrificação liberam elevada concentração de íons H^+ na fase líquida, o que tende a reduzir o pH do meio aquoso, o que pode até mesmo ocasionar prejuízos ao processos biológicos. Assim, muitas vezes é imperativo prever instalações para a aplicação de agentes alcalinizantes na entrada dos reatores biológicos aeróbios.

Portanto, uma amostra com baixa capacidade de tamponamento tende a apresentar uma maior redução do pH da fase líquida em comparação a amostras com maior capacidade de tamponamento, mas essa avaliação não pode ser efetuada somente de modo qualitativo. É necessário, então, que tenhamos um critério quantitativo para caracterizar a capacidade de tamponamento.

5.6 Conceituação de alcalinidade e acidez

Apresentamos no Item 5.5 duas curvas de titulação: uma envolvendo a titulação de uma base forte com ácido forte e outra, uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M também titulada com ácido forte. Um aspecto muito relevante a ser observado é que a solução contendo ácido carbônico (Na_2CO_3 10^{-4} M) oferece uma elevada resistência à mudança do pH nas proximidades do pK_{a1} (veja Figura 8). Vamos expandir a nossa análise apresentando a curva de titulação de uma solução de Na_2CO_3 0,1 M (mais concentrada) com ácido forte. Essa curva, com sua respectiva intensidade de tamponamento, está representada na Figura 9.

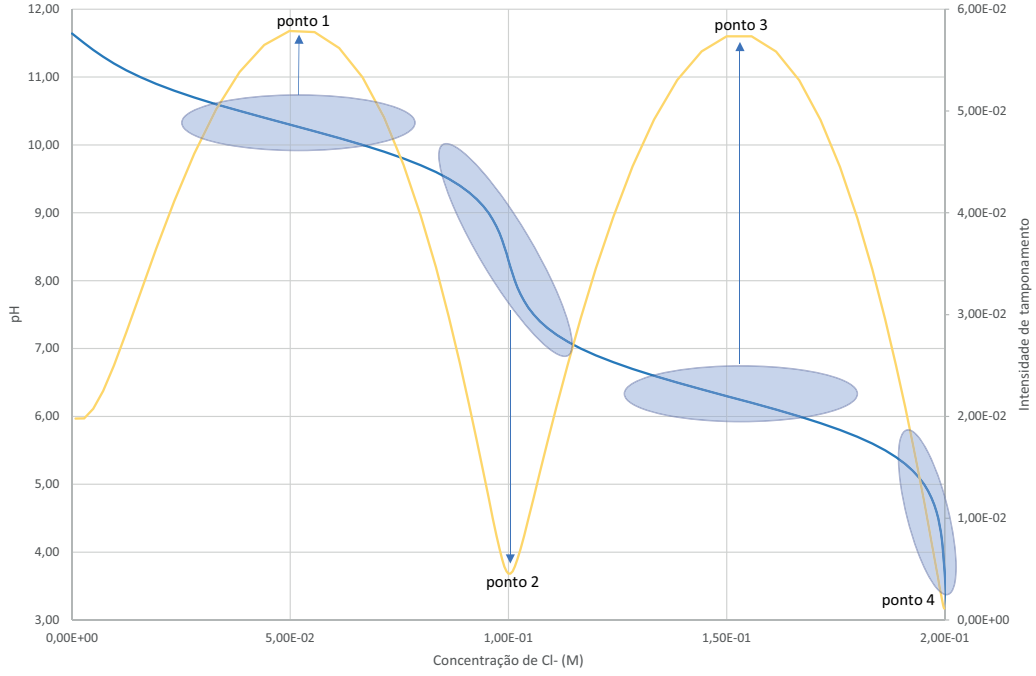


Figura 9 – Variação da intensidade de tamponamento e do pH da fase líquida em função da adição de ácido forte (HCl) em uma solução de Na_2CO_3 0,1 M.

Escolheu-se uma solução de Na_2CO_3 mais concentrada (0,1 M), de modo que o pH inicial da solução fosse superior a 11,0 e a avaliação do parâmetro intensidade de tamponamento pudesse ser mais bem explorada.

Vamos admitir que o pH da fase líquida seja bastante elevado; digamos, em torno de 13. Como o pH da fase líquida é elevado, tem-se que a concentração de íons OH^- é igualmente alta. Assim, quando efetuamos a adição de um ácido forte, estamos liberando para o meio aquoso uma determinada concentração de íons H^+. Logo, como a concentração de íons OH^- é elevada, os íons H^+ adicionados à fase líquida são parcialmente neutralizados mediante a reação abaixo:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \qquad (137)$$

Portanto, a intensidade da queda do pH da fase líquida é parcialmente controlada pela neutralização parcial dos íons H^+ adicionados no meio aquoso pela presença dos íons OH^-. É importante ressaltarmos que a reação acima (equação (137)) é significativa somente para valores muito elevados de pH (acima de 12).

Continuamos com a adição de ácido forte, lembrando que o pH da fase líquida situa-se em torno de 12. Como a amostra apresenta uma concentração de carbono inorgânico e o pH da fase aquosa é superior ao pK_{a2} do ácido carbônico (10,3), todo o carbono inorgânico estará presente na forma de íons carbonato (CO_3^{-2}). Desta forma, os íons H^+ adicionados agora tenderão a reagir com os íons carbonato, deslocando o equilíbrio químico da reação e permitindo a sua transformação em íons bicarbonato. Observe que a maior resistência à mudança do pH ocorre em um valor igual a pK_{a2}, que é indicado na Figura 9 como ponto 1.

$$H^+ + CO_3^{-2} \longrightarrow HCO_3^- \qquad (138)$$

Agora, a resistência à mudança do pH está ocorrendo em função da neutralização parcial dos íons H^+ adicionados na fase líquida mediante a sua reação com os íons carbonato.

É importante notarmos que, para valores de pH no entono do pK_{a2}, existem concentrações de íons carbonato e bicarbonato coexistindo na fase líquida (lembre-se de que, quando o pH é igual a pK_{a2}, os valores de α_1 e α_2 são iguais a 0,5). Assim, casa haja adição de íons H^+ na fase líquida, estes serão parcialmente neutralizados pelos íons carbonato (conforme equação (138)), mas, se também houver adição de íons OH^-, estes serão parcialmente neutralizados pelos íons bicarbonato.

$$OH^- + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{-2} + H_2O \qquad (139)$$

Por isto, é que para pH igual a pK_{a2} se observa um ponto de máximo na intensidade de tamponamento da solução e que tanto permite a parcial neutralização de íons H^+ como de íons OH^- adicionados na fase líquida. Se porventura continuarmos a adicionar íons H^+ na fase líquida, estes

continuarão a ser parcialmente neutralizados pelos íons carbonato até que a sua última molécula reaja com o íon H^+. Quando isso ocorrer, não haverá mais íons carbonato presentes na fase aquosa para neutralizar os íons H^+ adicionados, portanto, se observará uma queda mais acentuada no pH da fase líquida (ponto 2), que ocorre em torno do pH igual a 8,3.

Continuando com a adição de ácido forte, agora os íons H^+ serão parcialmente neutralizados pelos íons bicarbonato, e essa reação causará o deslocamento do equilíbrio químico conforme a reação abaixo:

$$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3 \qquad (140)$$

Como em torno do pH igual a pK_{a1} haverá iguais concentrações de íons bicarbonato e de ácido carbônico, a eventual adição de íons OH^- na fase líquida também deverá ser parcialmente neutralizada (vide equação (141)).

$$OH^- + H_2CO_3 \longrightarrow HCO_3^- + H_2O \qquad (141)$$

Assim sendo, em razão da existência de pares ácido base conjugado em valores de pH iguais a pK_{a2} (carbonato/bicarbonato) e pK_{a1} (bicarbonato/ácido carbônico), a intensidade de tamponamento torna-se mais elevada, apresentando-se mais um ponto de máximo (ponto 3). Quando a última molécula de íon bicarbonato reagir com o íon H^+, não haverá mais nenhuma espécie oferecendo resistência à alteração do pH e, assim sendo, se deverá observar um segundo ponto no qual haverá uma queda mais intensa no pH do meio aquoso (ponto 4), o que ocorre em torno de pH 4,5 a 5,0.

Como estamos efetuando uma titulação da amostra, é possível determinar a quantidade de íons H^+ adicionados na fase líquida que têm como origem a adição do ácido forte e que, portanto, seja proporcional à concentração de íons Cl^-. Assim, agora podemos definir o parâmetro alcalinidade como:

Definição de alcalinidade: capacidade de uma determinada amostra de neutralizar ácidos fortes

A alcalinidade pode ser classificada de acordo com as espécies que preponderantemente oferecem resistência à mudança do pH. Vimos que, se o pH da fase líquida for bastante elevado (acima de 13), a primeira resistência à mudança do pH estará associada à presença de íons OH^-. Essa alcalinidade é denominada alcalinidade cáustica. Do ponto de vista analítico, não é possível a sua quantificação por via direta, uma vez não há um ponto de viragem definido para se identificar o final dessa titulação.

Posteriormente, a resistência à mudança do pH se deve à presença de íons carbonatos e, analiticamente, pode-se efetuar a sua quantificação mediante a determinação do volume de ácido requerido para reduzir o pH da fase aquosa a partir do seu pH inicial até pH igual a 8,3. Finalmente, podemos quantificar a resistência à mudança no pH pela presença de íons carbonatos e bicarbonatos mediante a quantificação de íons H^+ exigida para se reduzir o pH da fase líquida até pH em torno de 4,5/5,0 (Figura 10).

$$OH^- + H^+ \Leftrightarrow H_2O$$

- Alcalinidade cáustica

$$CO_3^{-2} + H^+ \Leftrightarrow HCO_3^-$$

- Alcalinidade a carbonatos

$$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow H_2CO_3$$

- Alcalinidade total

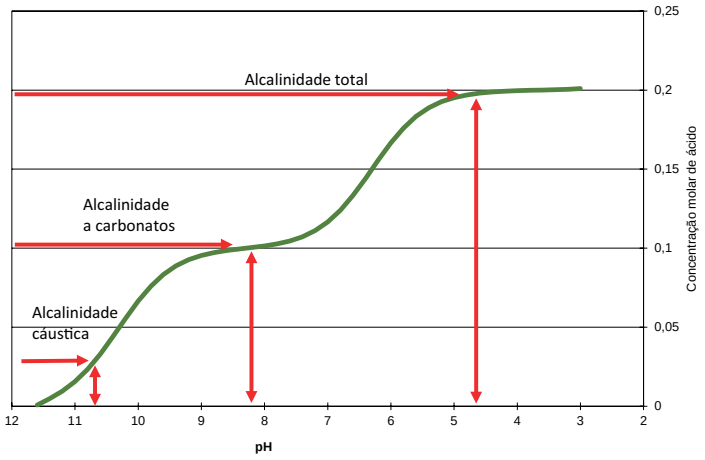


Figura 10 – Diferentes tipos de alcalinidade e suas reações preponderantes em meio aquoso.

Do ponto de vista analítico, a alcalinidade total de uma amostra pode ser facilmente determinada registrando-se o volume de ácido forte adicionado em um volume fixo de amostra até se reduzir o pH da fase líquida para um valor entre 4,6 e 5,0. Uma vez conhecidos a normalidade do ácido e os volumes de ácido forte e volume da amostra, a sua alcalinidade pode ser calculada da seguinte forma:

$$Alk_{total} = \frac{N_a . V_t}{V_{am}} \; em \frac{eq}{L}$$

$$Alk_{total} = \frac{N_a . V_t . 50.10^3}{V_{am}} \; em \frac{mg\ CaCO_3}{L} \qquad (142)$$

Alk_{total}=alcalinidade total

N_a=normalidade do ácido forte

V_t=volume total de ácido gasto na titulação em mL para redução do pH da fase líquida de seu valor inicial até 4,5/5,0

V_{am}=volume da amostra em mL

Caso o pH da fase líquida seja superior a 8,3, haverá a presença de íons carbonato que deverão contribuir para a capacidade de tamponamento da amostra. Conforme vimos, essa alcalinidade é denominada alcalinidade a carbonatos, podendo ser calculada da seguinte forma:

$$Alk_{carb} = \frac{N_a . V_1}{V_{am}} \; em \frac{eq}{L}$$

$$Alk_{carb} = \frac{N_a . V_1 . 50 . 10^3}{V_{am}} \; em \frac{mg \; CaCO_3}{L} \quad (143)$$

Alk_{carbl}=alcalinidade a carbonatos

N_a=normalidade do ácido forte

V_1=volume total de ácido gasto na titulação em mL para redução do pH da fase líquida de seu valor inicial até 8,3

V_{am}=volume da amostra em mL

Veja que a parcela da alcalinidade devida a íons carbonato somente existe se o pH da fase líquida for superior a 8,3. Se não for esse o caso, a alcalinidade total se deverá somente à presença de íons bicarbonatos. Assim, conhecidos os volumes V_1 e V_t, podem-se determinar analiticamente a alcalinidade a carbonatos e a alcalinidade total (Figura 11).

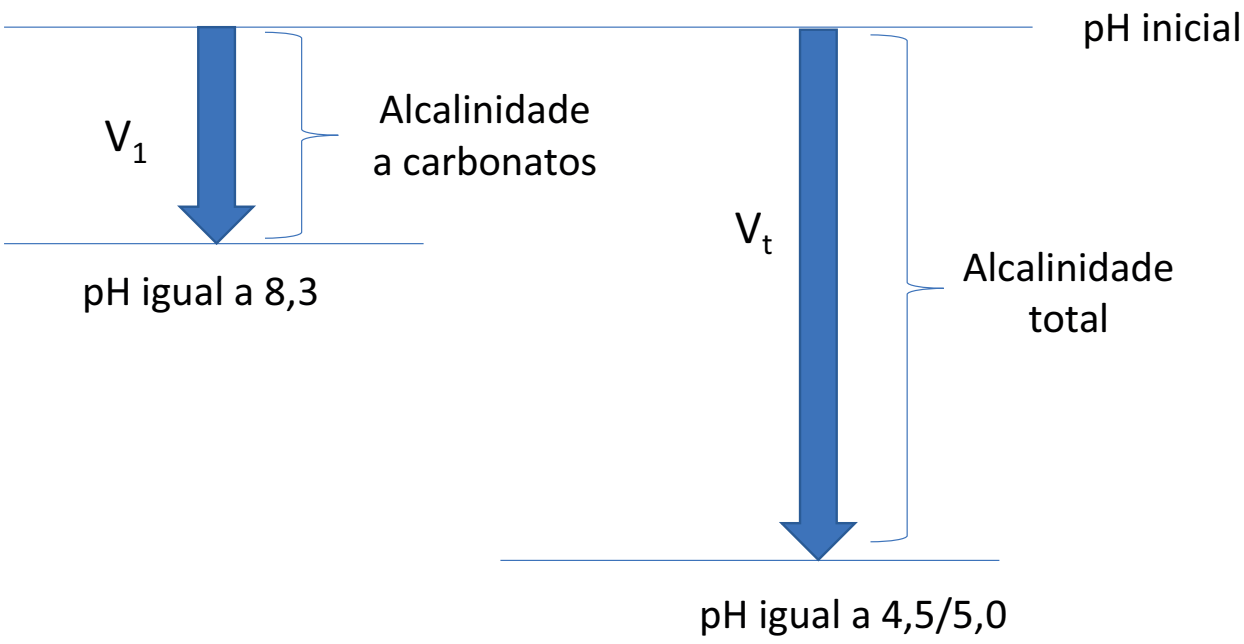


Figura 11 – Volumes de ácido forte requeridos para a determinação das diferentes frações de alcalinidade presentes na fase líquida.

Porém, se a solução de Na_2CO_3 0,1 M apresenta capacidade para neutralizar a adição de ácidos fortes, ela também é capaz de neutralizar a adição de base forte. Essa capacidade de uma determinada amostra de neutralizar a adição de uma base forte é chamada de acidez.

Definição de acidez: capacidade de uma determinada amostra de neutralizar bases fortes

Assim, vamos agora inverter a nossa análise. Em vez de iniciarmos em pH elevado, podemos supor um pH bem ácido; digamos, em torno de 1,0. Se adicionarmos uma base forte – por exemplo, NaOH –, haverá aumento do pH do meio aquoso, mas os íons OH^- deverão ser parcialmente neutralizados pela presença de íons H^+, conforme a reação:

$$OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O \quad (144)$$

Essa acidez é denominada acidez mineral e está associada à presença de íons H^+ na fase líquida. Se continuarmos a adição de íons OH^-, eles serão agora parcialmente neutralizados pelo ácido carbônico, conforme a seguinte reação química:

$$OH^- + H_2CO_3 \longrightarrow HCO_3^- + H_2O \quad (145)$$

A reação de neutralização dos íons OH^- pelo ácido carbônico estará encerrada quando todo o ácido carbônico for transformado em íons bicarbonato, o que ocorre em torno do pH igual a 8,3. Portanto, essa fração da acidez é denominada acidez a CO_2.

O último estágio da reação de neutralização de íons OH- ocorrerá quando todo o bicarbonato for deslocado para carbonato (equação 134), o que deverá ocorrer para valores de pH superiores a 12. Essa acidez é denominada acidez total.

$$OH^- + HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{-2} + H_2O \quad (146)$$

A Figura 12 apresenta as diferentes frações da acidez e suas reações químicas mais preponderantes.

$$H^+ + OH^- \Leftrightarrow H_2O$$

- Acidez mineral

$$H_2CO_3 + OH^- \Leftrightarrow HCO_3^-$$

- Acidez a CO_2

$$HCO_3^- + OH^- \Leftrightarrow CO_3^{-2}$$

- Acidez total

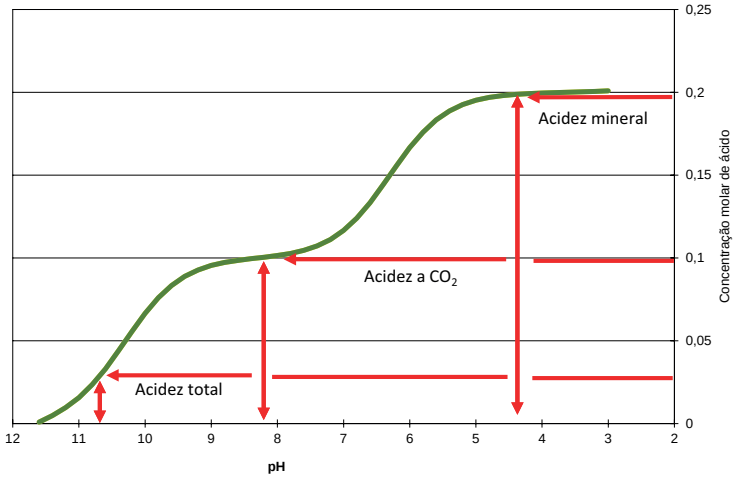


Figura 12 – Diferentes tipos de acidez e suas reações preponderantes em meio aquoso.

Também do ponto de vista analítico, a acidez de uma amostra pode ser determinada mediante a execução de uma titulação, empregando-se base forte e registrando-se o volume de titulante adicionado em um volume fixo de amostra até se atingir um valor de pH da fase líquida em torno de 8,3. Portanto, conhecidos a normalidade da base e o respectivo volume gasto na titulação e volume da amostra, a sua acidez pode ser calculada da seguinte forma:

$$Acidez_{total} = \frac{N_b . V_t}{V_{am}} \; em \; \frac{eq}{L}$$

$$Acidez_{total} = \frac{N_b . V_t . 50.10^3}{V_{am}} \; em \; \frac{mg \; CaCO_3}{L} \qquad (147)$$

$Acidez_{total}$=alcalinidade a carbonatos

N_b=normalidade da base forte

V_t=volume total de base gasto na titulação em mL para aumento do pH da fase líquida de seu valor inicial até 8,3

V_{am}=volume da amostra em mL

Como normalmente o pH das águas naturais é superior a 4,3, não é comum a determinação da acidez mineral. Do mesmo modo, como é muito difícil definir um ponto de viragem que permita definir a completa conversão dos íons bicarbonato em carbonato, não é possível determinar-se a acidez total, e normalmente se considera acidez total a acidez a CO_2.

Portanto, os parâmetros alcalinidade (e suas diferentes frações) e acidez total nos permitem avaliar a capacidade de uma amostra de resistir à mudança do pH em razão da adição de ácidos e bases forte, sendo parâmetros de grande relevância ambiental. Mais adiante, vamos mostrar que o parâmetro

alcalinidade nos permite inferir indiretamente sobre algumas características da qualidade da água, mais especificamente a diferença de concentração de cátions e ânions associados a bases e ácidos fortes.

Exemplo 5-8

Problema: Duas amostras foram encaminhadas ao laboratório para a determinação de seus valores de alcalinidade. A titulação foi efetuada com um volume de amostra igual a 200 mL e empregando-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1 N como titulante. Os volumes gastos estão apresentados na tabela abaixo. Portanto, determine os valores de alcalinidade e respectivas frações em eq/L e mg $CaCO_3$/L.

Dados	Amostra 1	Amostra 2
pH inicial	9,7	7,2
Volume de titulante gasto em mL (do pH inicial até 8,3)	2,4	------
Volume de titulante gasto em mL (do pH 8,3 até pH igual a 5,0)	6,4	3,6

Solução

a) Determinação da alcalinidade da amostra 1

Como o pH da fase líquida é superior a 8,3, a amostra 1 apresenta alcalinidade devido à presença de carbonatos. Com base nos dados apresentados, tem-se que o volume gasto de titulante para reduzir o pH inicial da amostra até 8,3 foi igual a 2,4 mL. Desta forma, o seu valor de alcalinidade pode ser calculado da seguinte forma:

$$Alk_{carb} = \frac{N_a . V_1}{V_{am}} \implies Alk_{carb} = \frac{0{,}1\ N . 2{,}4\ mL}{200\ mL} = 1{,}2 . 10^{-3}\ \frac{eq}{L} \tag{148}$$

$$Alk_{carb} = \frac{N_a . V_1 . 50 . 10^3}{V_{am}} \implies$$

$$Alk_{carb} = \frac{0{,}1\ N . 2{,}4\ mL . 50 . 10^3}{200\ mL} = 60\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}$$

Para que possamos determinar o valor da alcalinidade total da amostra 1, precisamos do volume total de titulante gasto na redução do pH do seu valor inicial até próximo de 5,0. Portanto, com base nos dados apresentados, tem-se que o volume gasto total foi de 8,8 mL (2,4 mL mais 6,4 mL). Com isso, temos:

$$Alk_{total} = \frac{N_a . V_1}{V_{am}} \implies Alk_{total} = \frac{0{,}1\ N . 8{,}8\ mL}{200\ mL} = 4{,}4 . 10^{-3}\ \frac{eq}{L} \quad (149)$$

$$Alk_{total} = \frac{N_a . V_1 . 50 . 10^3}{V_{am}} \implies$$

$$Alk_{total} = \frac{0{,}1\ N . 8{,}8\ mL . 50 . 10^3}{200\ mL} = 220\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}$$

b) Determinação da alcalinidade da amostra 2

Veja que a amostra 2 possui um valor de pH inicial igual a 7,2, portanto, menor do que 8,3. Assim sendo, a amostra 2 não possui alcalinidade a carbonatos. Logo, o valor da alcalinidade total pode ser calculado com base no volume de titulante gasto na redução do seu pH inicial até 5,0. Portanto, temos que:

$$Alk_{total} = \frac{N_a . V_1}{V_{am}} \implies Alk_{total} = \frac{0{,}1\ N . 3{,}6\ mL}{200\ mL} = 1{,}8 . 10^{-3}\ \frac{eq}{L} \quad (150)$$

$$Alk_{total} = \frac{N_a . V_1 . 50 . 10^3}{V_{am}} \implies$$

$$Alk_{total} = \frac{0{,}1\ N . 3{,}6\ mL . 50 . 10^3}{200\ mL} = 90\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}$$

Observação: A alcalinidade é normalmente expressa na forma de eq/L ou mg $CaCO_3$/L. Na engenharia ambiental, é mais comum trabalharmos com a alcalinidade expressa em mg $CaCO_3$/L devido a razões de cunho histórico e pela maior praticidade em termos numéricos.

No entanto, em muitos cálculos que apresentaremos a seguir, teremos que considerar o uso da alcalinidade em eq/L.

5.7 Sistema ácido carbônico e o comportamento de águas naturais

Até o momento, toda a nossa atenção se concentrou no estudo de soluções cuja composição química fosse conhecida, isto é, soluções preparas em laboratório. Em especial, fizemos uma análise bastante detalhada do comportamento de uma solução contendo uma conhecida concentração de carbono inorgânico total, o que nos possibilitou apresentar os parâmetros alcalinidade e acidez. Agora, podemos expandir a nossa análise para água naturais, cuja composição química, na grande maioria dos casos, não é totalmente conhecida.

As águas naturais podem apresentar diferentes composições físico-químicas, sendo que a presença de determinados cátions e ânions e suas respectivas concentrações são função do ciclo hidrológico e de todas as ações naturais e antropogênicas que podem agir sobre a fase líquida. Quando necessitamos efetuar estudos sobre o equilíbrio químico de água naturais, é relevante que sejam considerados os cátions e ânions cuja concentração na fase líquida sejam da ordem de mg/L, portanto, podemos desconsiderar os compostos cujas concentrações situem-se na faixa de µg/L. Os principais cátions e ânions presentes em água naturais encontram-se relacionados na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais cátions e ânions presentes em águas naturais (BREZONIK; ARNOLD, 2011)

Cátions	Ânions
Ca^{+2}	HCO_3^-
Mg^{+2}	CO_3^{-2}
Na^+	SO_4^{-2}
K^+	Cl^-

A presença dos cátions e ânions relacionados na Tabela 3 em águas naturais é facilmente justificada em razão da sua maior abundância na crosta terrestre e, pelo fato de a água ser um excelente solvente, existe uma tendência de passagem desses elementos da fase sólida para a fase líquida. Dos ânions mais comumente encontrados em meio aquoso, os mais importantes são, sem sombra de dúvida, os íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}), pois são responsáveis pela capacidade de tamponamento das águas naturais.

A presença de carbono inorgânico em águas naturais pode ocorrer por conta da sua transferência da fase gasosa para a fase líquida, uma vez que a atmosfera apresenta elevadas concentrações de CO_2. Pode ocorrer também devido ao contato da água com algum material rochoso que contenha grandes concentrações de compostos carbonáticos. Além disso, não podemos nos esquecer de

que a ocorrência de atividade biológica em meio aquoso permite, ora o consumo de CO_2 (reações de fotossíntese) ora a produção de CO_2 (reações de respiração), e isso também traz implicações no equilíbrio químico da água.

Quando estudamos o equilíbrio de águas naturais, podemos admitir que há uma determinada concentração de carbono inorgânico total (C_T) e adotar dois modelos termodinâmicos distintos. O primeiro parte do pressuposto de que a fase líquida se comporta como um sistema termodinâmico aberto, portanto, capaz de trocar massa e, consequentemente, CO_2 com a atmosfera. O segundo modelo admite que a fase líquida seja um sistema termodinâmico fechado, isto é, um sistema no qual não ocorre troca de massa com a sua vizinhança. Vamos estudar ambos os modelos e verificar em que condições podemos admiti-los no estudo de águas naturais.

Sistema ácido carbônico como sistema termodinâmico aberto

Vamos admitir que a fase líquida em um sistema termodinâmico aberto esteja em contato com a atmosfera, havendo, portanto, troca de massa entre as fases gasosa e líquida. Uma vez que a atmosfera apresenta uma concentração de CO_2 na forma gasosa, existe a tendência de sua transferência para a fase líquida, estabelecendo-se, assim, um equilíbrio químico entre uma concentração de CO_2 na fase gasosa e uma concentração de CO_2 na fase líquida (Figura 13).

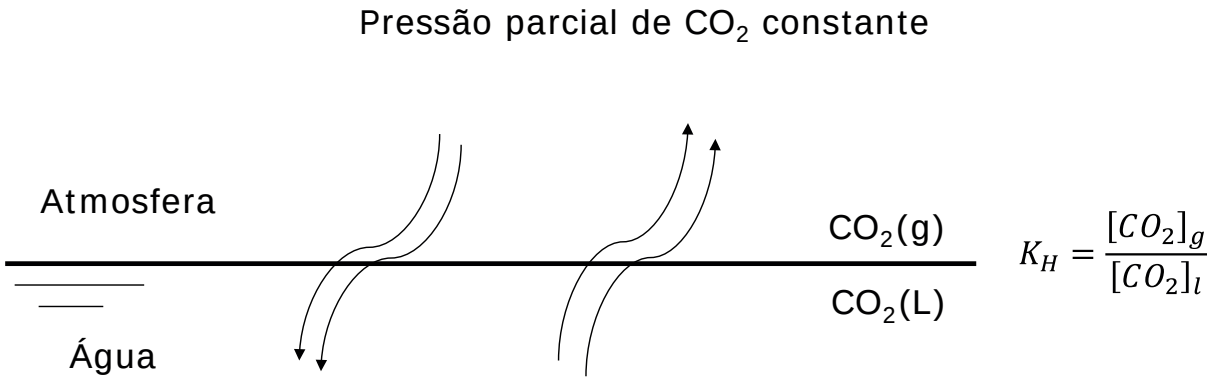


Figura 13 – Equilíbrio químico entre o CO_2 na fase gasosa e o CO_2 fase líquida.

Uma vez presente na fase líquida, o CO_2 aquoso reage com a água para formar ácido carbônico (H_2CO_3); este, por ser um ácido diprótico, dissocia-se conforme o pH da fase líquida, possibilitando a ocorrência de íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}). Do ponto de vista analítico, não é possível diferenciarmos as espécies de CO_2 na forma aquosa do ácido carbônico (H_2CO_3), por isso, elas são agrupadas como uma espécie fictícia denominada $H_2CO_3^*$.

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(l)}] + [H_2CO_3] \quad (151)$$

É importante ressaltarmos que a espécie $H_2CO_3^*$ não existe fisicamente. Ela tão somente representa a soma das concentrações molares de CO_2 aquoso e ácido carbônico (H_2CO_3). A concentração de CO_2 aquoso é muito superior à concentração de H_2CO_3. Então, podemos escrever que:

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(l)}] + \underbrace{[H_2CO_3]}_{\cong 0} \quad (152)$$

Portanto, em todos os cálculos de equilíbrio químico de soluções que envolvam a espécie ácido carbônico, ela é sempre tratada como a somatória das concentrações molares de CO_2 aquoso e ácido carbônico (H_2CO_3), sendo indicada como $H_2CO_3^*$. Isto posto, as equações de equilíbrio relevantes para o ácido carbônico na fase aquosa são apresentadas na Figura 14.

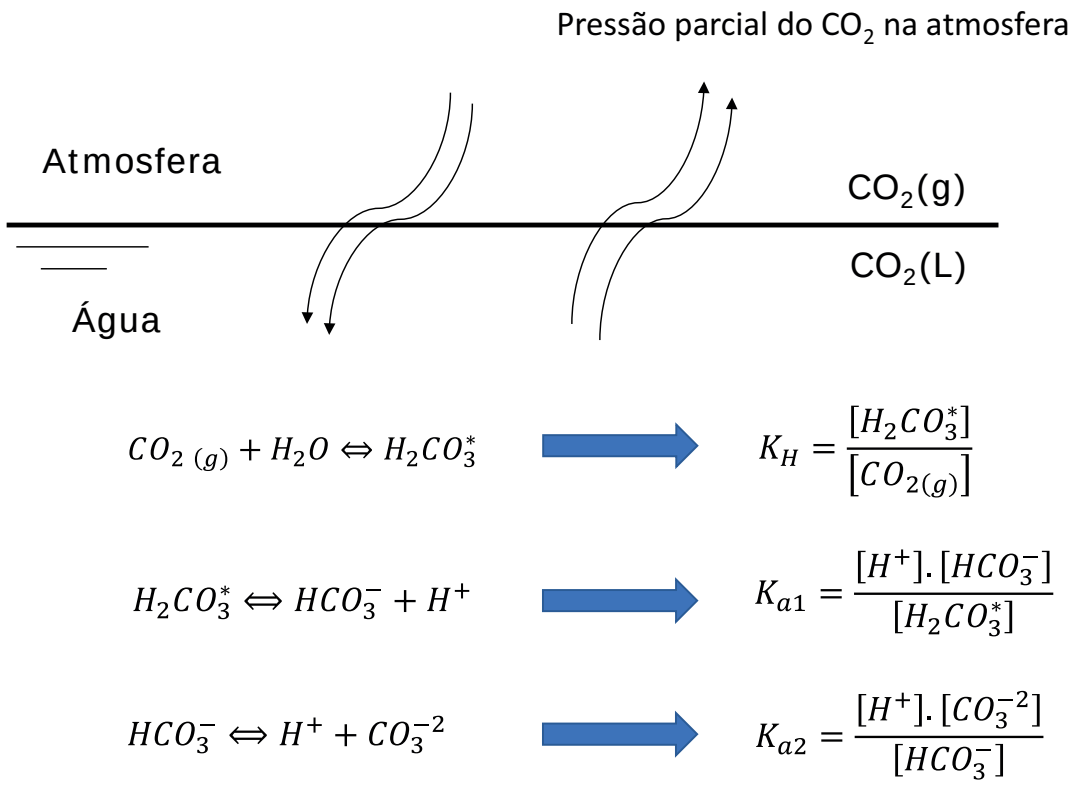


Figura 14 – Equilíbrios químicos relevantes entre o CO_2 na fase gasosa e demais espécies carbonatadas presentes na fase líquida.

Conforme já vimos anteriormente, as constantes de equilíbrio K_H, K_{a1} e K_{a2} são função da temperatura. A Tabela 4 apresenta alguns valores para a faixa de temperatura de maior interesse na área ambiental.

Tabela 4 – Constantes de equilíbrio do ácido carbônico em função da temperatura (BREZONIK; ARNOLD, 2011)

Temperatura (°C)	Log K_H (M/atm)	Log K_{a1}	Log K_{a2}
0	-1,108	-6,579	-10,629
5	-1,192	-6,516	-10,554
10	-1,269	-6,463	-10,488
15	-1,341	-6,419	-10,428
20	-1,407	-6,382	-10,376
25	-1,468	-6,352	-10,329
30	-1,524	-6,328	-10,288
35	-1,577	-6,310	-10,252
40	-1,625	-6,297	-10,222
50	-1,711	-6,286	-10,174

Observe que a constante de equilíbrio K_H possui unidade, pois relaciona a concentração de uma espécie na fase gasosa e a concentração dessa mesma espécie na fase líquida. Nesse caso, a concentração na fase aquosa está expressa como concentração molar (M) e a concentração do CO_2 na fase gasosa, como pressão parcial em atm. As equações (153) a (155) podem ser utilizadas para o cálculo das constantes K_H, K_{a1} e K_{a2} em função da temperatura, conforme segue:

$$pK_H = -\frac{2.622,38}{T} - 0,0178471.T + 15,5873 \quad (153)$$

$$pK_{a1} = +\frac{3.404,71}{T} + 0,032786.T - 14,8435 \quad (154)$$

$$pK_{a2} = +\frac{2.902,39}{T} + 0,02379.T - 6,4980 \quad (155)$$

T=temperatura em Kelvin

Assim, como a pressão parcial do CO_2 na atmosfera é constante, podemos calcular a concentração molar de $H_2CO_3^*$ na fase líquida da seguinte forma:

$$K_H = \frac{[H_2CO_3^*]}{[CO_{2(g)}]} \Longrightarrow [H_2CO_3^*] = K_H.[CO_{2(g)}] \Longrightarrow$$
$$[H_2CO_3^*] = K_H.P_{pCO_2} \quad (156)$$

P_{pCO2}=pressão parcial do CO_2 na atmosfera

As concentrações de íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}) podem ser calculadas com base em suas equações de equilíbrio. Desta forma, tem-se que:

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \implies [HCO_3^-] = \frac{K_{a1}.[H_2CO_3^*]}{[H^+]}$$
$$\implies [HCO_3^-] = \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} \quad (157)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \implies [CO_3^{-2}] = \frac{K_{a2}.[HCO_3^-]}{[H^+]} \implies$$
$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \quad (158)$$

Portanto, para um sistema termodinâmico aberto em equilíbrio com a atmosfera, a concentração de carbono inorgânico total na fase líquida pode ser calculada da seguinte forma:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \implies$$
$$C_T = K_H.P_{pCO_2} + \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \quad (159)$$

C_T=concentração de carbono inorgânico total

A pressão parcial do CO_2 na atmosfera pode ser admitida como igual a $10^{-3,5}$ atm. Assim, uma vez conhecidas as constantes de equilíbrio K_H, K_{a1} e K_{a2}, é possível calcular as concentrações molares de ácido carbônico ($H_2CO_3^*$), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}) em função do pH da fase líquida (vide Figura 15).

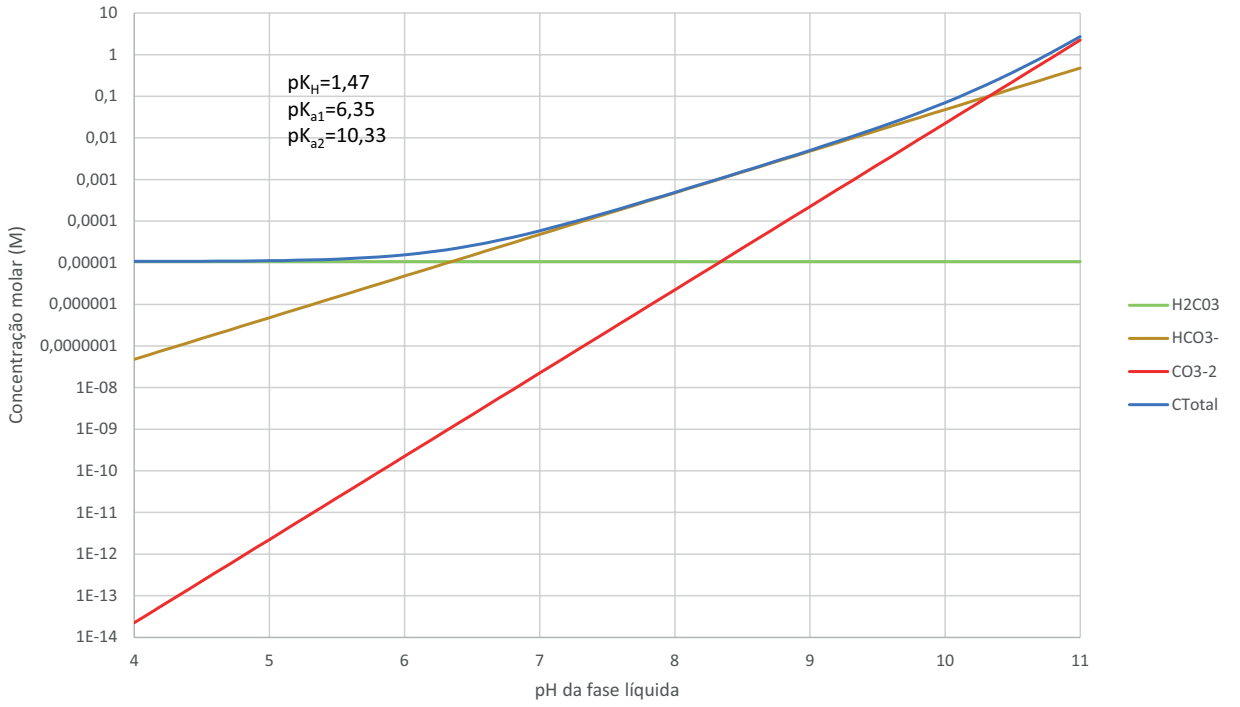


Figura 15 – Especiação química do carbono inorgânico total na fase líquida para um sistema termodinâmico aberto em contato com a atmosfera.

Com base nos resultados apresentados na Figura 15, podemos chegar a algumas conclusões (SNOEYINK; JENKINS, 1980):

- Em um sistema aberto, a concentração de ácido carbônico (H_2CO_3*) permanece constante com o pH da fase líquida.
- As concentrações de íons bicarbonato e carbonato são crescentes e variam conforme o pH da fase líquida. Assim, quanto maior for o pH do meio aquoso, maiores serão as concentrações desses íons na fase líquida.
- Como consequência, a concentração de carbono inorgânico total (C_T) é também função do pH da fase líquida.

Agora, podemos traçar uma comparação entre um sistema termodinâmico fechado com um sistema termodinâmico aberto: ao passo que, no sistema aberto, a concentração de C_T é função do pH da fase líquida, em um sistema fechado a concentração de C_T permanece constante.

Existem muitas situações em que é razoável admitirmos que um sistema é aberto, isto é, um sistema em que haja equilíbrio entre as fases líquida e gasosa. Por exemplo, a água da chuva apresenta uma elevada área interfacial com a atmosfera, portanto, é razoável admitir que o sistema ácido carbônico esteja em equilíbrio com o CO_2 da fase gasosa. Como um segundo exemplo, podemos citar os sistemas biológicos aeróbios de tratamento. Como há a necessidade de introdução de ar para a manutenção dos processos biológicos, as fases líquida e gasosa encontram-se em equilíbrio. Vamos apresentar um exemplo de como podemos efetuar o cálculo de um sistema ácido carbônico em equilíbrio químico com a atmosfera.

Exemplo 5-9

Problema: Dois alunos de pós-graduação estão discutindo sobre qual deveria ser o pH da água da chuva em um ambiente livre de contaminação. O primeiro aluno argumenta que deveria ser igual a 7,0, uma vez que, admitindo-se um ambiente atmosférico descontaminado, haveria em solução somente água e íons H^+ e OH^-. O segundo aluno pondera que, se a fase líquida estiver equilibrada com a atmosfera (hipótese bem razoável), então haverá uma concentração de ácido carbônico na fase líquida, cujo pH será inferior a 7,0. Qual dos dois alunos está com a razão? Adote valores de pK_H, pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 1,47 M/atm, 6,3 e 10,3 respectivamente. Assuma uma pressão parcial de CO_2 na atmosfera igual a $10^{-3,5}$ atm.

Solução

a) Identificação das espécies presentes na fase líquida

O primeiro passo envolve a determinação de todas as espécies presentes na fase líquida. Como é razoável admitirmos que a água da chuva se comporte como um sistema aberto, com possibilidade de troca de massa com a atmosfera, podemos identificar a presença das seguintes espécies:

$$H^+, OH^-, H_2CO_3^*, HCO_3^- \text{ e } CO_3^{-2} \quad (160)$$

Portanto, temos um total de cinco espécies – e necessitaremos de um total de cinco equações.

b) Equações associadas a equilíbrios químicos

$$K_w = [H^+].[OH^-] \ (equação\ 1) \quad (161)$$

Temos de considerar que, agora, não podemos mais utilizar o conceito de frações ionizáveis, uma vez que o nosso sistema termodinâmico é aberto e a concentração de carbono inorgânico total não é constante. Por sua vez, as concentrações de ácido carbônico (H_2CO_3*), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}) são apenas função da pressão parcial de CO_2. Logo, temos que:

$$[H_2CO_3^*] = K_H.P_{pCO_2} \ (equação\ 2) \quad (162)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} \quad (equação\ 3) \tag{163}$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \quad (equação\ 4) \tag{164}$$

c) Equação associada à eletroneutralidade da solução

Precisamos de mais uma equação, dado que a fase líquida deve ser eletricamente neutra. Desta forma, temos que:

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p.\left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n.\left[m_n^{-\nu_n}\right] \tag{165}$$

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] \quad (equação\ 5)$$

d) Estabelecimento da equação geral para a solução do problema

Partindo da equação da eletroneutralidade da água, vamos exprimir todas as espécies em função do pH. Substituindo as equações (161) a (164) na equação (165), chegamos a:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] \implies$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} + 2.\frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \tag{166}$$

Veja que a equação (166) apresenta apenas uma única incógnita, portanto, já temos uma equação que nos permite a solução do problema. Substituindo os valores de K_H, K_w, K_{a1} e K_{a2} na equação (166), temos que:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-6,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{[H^+]} + 2.\frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{[H^+]^2} \quad (167)$$

e) Determinação do pH da fase líquida

Resolvendo a equação (167), obtemos um valor de concentração de H^+ igual a:

$$[H^+] = 2{,}33.10^{-6} \Longrightarrow pH = 5{,}63 \quad (168)$$

f) Avaliação dos resultados calculados e sua coerência

Como estamos postulando que o sistema está em equilíbrio com a atmosfera, a incorporação de CO_2 na fase líquida e sua posterior dissociação em íons bicarbonato causa a liberaçãode ions H^+, reduzindo o pH do meio aquoso. Assim sendo, conclui-se que o resultado é coerente e o segundo aluno está com a razão.

Observação: Nos estudos ambientais que avaliam a qualidade físico-química da água da chuva como forma indireta de se estudarem os processos de poluição do ar, considera-se água de chuva isenta de contaminação aquela que apresenta pH em torno de 5,6.

Exemplo 5-10

Problema: Um aluno de pós-graduação preparou uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M e efetuou a sua transferência para um béquer para posterior uso. Como já estava tarde, decidiu utilizar a solução só no dia seguinte, quando, para sua surpresa, observou uma queda no seu pH. Ao comentar o fenômeno com um aluno mais experiente, este lhe disse que era uma ocorrência normal, uma vez que, muito provavelmente, a solução tenha entrado em equilíbrio com a atmosfera. Você concorda com essa justificativa? Adote valores de pK_H, pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 1,47 M/atm, 6,3 e 10,3 respectivamente. Assuma uma pressão parcial de CO_2 na atmosfera igual a $10^{-3,5}$ atm.

Solução

Conforme já vimos no Exemplo 5-5, uma solução de Na_2CO_3 10^{-4} M apresenta um pH igual a 9,86. No entanto, como a solução foi disposta em um béquer e deixada em contato com a atmosfera, é provável que tenha ocorrido troca de CO_2 entre as fases líquida e gasosa. Vamos seguir o nosso roteiro de cálculo.

a) Identificação das espécies presentes na fase líquida

$$Na^+, H^+, OH^-, H_2CO_3^*, HCO_3^- \; e \; CO_3^{-2} \tag{169}$$

Como a solução apresenta concentração igual a 10^{-4} M, a concentração de Na^+ na fase líquida é igual a 2.10^{-4} M

b) Equações associadas a equilíbrios químicos

$$K_w = [H^+].[OH^-] \tag{170}$$

Em sua condição inicial, a concentração de carbono inorgânico total é igual a 10^{-4} M. No entanto, como a solução entrou em equilíbrio com a atmosfera, as concentrações de ácido carbônico ($H_2CO_3^*$), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}) são agora apenas funções da pressão parcial de CO_2 e do pH da fase líquida. Logo, tem-se que:

$$[H_2CO_3^*] = K_H.P_{pCO_2} \tag{171}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} \tag{172}$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \tag{173}$$

c) Equação associada à eletroneutralidade da solução

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p.\left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n.\left[m_n^{-\nu_n}\right] \tag{174}$$

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}]$$

d) Estabelecimento da equação geral para a solução do problema

Com base na equação da eletroneutralidade da água, vamos exprimir todas as espécies em função do pH. Substituindo as equações (170) a (173) na equação (174), temos que:

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] \implies$$

$$2{,}0.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} + 2.\frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \quad (175)$$

Substituindo os valores de K_H, K_w, K_{a1} e K_{a2} na equação (175), chegamos a:

$$2{,}0.10^{-4} + [H^+] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \frac{10^{-6,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{[H^+]} + 2.\frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{[H^+]^2} \quad (176)$$

e) Determinação do pH da fase líquida

Resolvendo a equação (176), obtemos um valor de concentração de H^+ igual a:

$$[H^+] = 2{,}70.10^{-8} \implies pH = 7{,}57 \quad (177)$$

Para esse valor de pH, as concentrações de ácido carbônico ($H_2CO_3^*$), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}) na fase líquida são iguais a:

$$[H_2CO_3^*] = K_H.P_{pCO_2} \implies$$
$$[H_2CO_3^*] = 10^{-1,47}.10^{-3,5} \implies [H_2CO_3^*] = 10^{-4,97} \quad (178)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} \Longrightarrow$$

$$[HCO_3^-] = \frac{10^{-6,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{10^{-7,57}} \Longrightarrow \quad (179)$$

$$[HCO_3^-] = 10^{-3,7}$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \Longrightarrow$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{(10^{-7,57})^2} \Longrightarrow \quad (180)$$

$$[CO_3^{-2}] = 10^{-6,43}$$

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \Longrightarrow$$

$$C_T = 10^{-4,97} + 10^{-3,7} + 10^{-6,43} \Longrightarrow C_T = 10^{-3,68} \quad (181)$$

f) Avaliação dos resultados calculados e sua coerência

A solução apresenta um valor de pH inicial igual a 9,86 e a sua concentração de C_T é igual a 10^{-4} M. Quando foi deixada em um béquer e em contato com a atmosfera, o sistema deixou de ser um sistema fechado e passou a comportar-se como um sistema aberto. Desta forma, o sistema ácido carbônico na fase líquida entrou em contato com a atmosfera, provavelmente atingindo uma nova condição de equilíbrio. Para essa nova condição, o pH da fase líquida reduziu-se para 7,57 devido à incorporação de CO_2 oriundo da fase gasosa. Veja que, para a sua condição final, a concentração de C_T aumentou de 10^{-4} M para $10^{-3,68}$ M, o que justifica a redução no pH da fase líquida.

Observação: Quando executamos ensaios de jarros em laboratório, é comum efetuarmos algumas curvas de titulação com o objetivo de definirmos as concentrações de ácido e base que devem ser adicionadas aos diferentes jarros, de modo a atingir-se um valor predeterminado de pH na fase líquida. No entanto, para nossa "surpresa", é comum observarmos uma diferença entre os valores

de pH estimados e observados, e isso pode ser justificado pelo fato de que, nos ensaios de jarros, estes apresentam maior duração de tempo, havendo a possibilidade de equilíbrio da amostra com a atmosfera e consequente redução no pH da fase líquida devido à troca de CO_2 com o meio.

Sistema ácido carbônico como sistema termodinâmico fechado

Em um sistema termodinâmico fechado, não há possibilidade de troca de massa entre a fase líquida e a atmosfera, por isso, a concentração de carbono inorgânico total (C_T) permanece constante em meio aquoso. Assim, em qualquer momento, tem-se que:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \tag{182}$$

Como a concentração de carbono inorgânico total é constante, as diferentes espécies se distribuem na fase líquida conforme o seu pH. Portanto, podemos utilizar o conceito de frações ionizáveis para determinar as concentrações de ácido carbônico, bicarbonato e carbonato uma vez conhecidos a concentração de C_T e o pH da fase líquida.

$$\begin{aligned} [H_2CO_3^*] &= \alpha_0 . C_T \\ [HCO_3^-] &= \alpha_1 . C_T \\ [CO_3^{-2}] &= \alpha_2 . C_T \end{aligned} \tag{183}$$

Mas, agora, temos que considerar o equilíbrio químico de águas naturais, cuja composição físico-química não é conhecida. Veja que, em todos os problemas que foram considerados até o momento, a concentração de C_T era conhecida, mas como podemos determinar a sua concentração em águas naturais?

Vamos partir da equação de eletroneutralidade da água. Como sabemos que a água deve sempre ser eletricamente neutra, tem-se que:

$$\sum_{p=1}^{n} \nu_p . \left[m_p^{+\nu_p}\right] = \sum_{n=1}^{j} \nu_n . \left[m_n^{-\nu_n}\right] \tag{184}$$

Então, vamos agrupar os principais cátions e ânions que comumente encontramos em meio aquoso (vide Tabela 3). Novamente, a partir da equação de eletroneutralidade da água, e como sabemos que a água deve sempre ser eletricamente neutra, temos que:

$$[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [H^+] + [Na^+] + [K^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] + 2.[SO_4^{-2}] + [Cl^-] \quad (185)$$

Vamos agrupar todos os cátions e ânions associados a bases e ácidos fortes no lado esquerdo da equação (185). Os demais ácidos e bases, mais fracos, deixaremos à direita. Desta forma, teremos que:

$$[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Na^+] + [K^+] - 2.[SO_4^{-2}] - [Cl^-] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] - [H^+] \quad (186)$$

O termo à esquerda na equação (186) pode ser agrupado em uma somatória de cátions menos uma somatória de ânions associados a ácidos e bases fortes, que, na grande maioria das vezes, é desconhecida. Desta forma, tem-se que:

$$\sum (C_p - C_n)_0 = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] - [H^+] \quad (187)$$

Mas, além disso, podemos explicitar as concentrações de íons bicarbonato e carbonato na forma de frações ionizáveis. Assim, substituindo a equação (183) e a equação (2) na equação (187), chegamos a:

$$\sum (C_p - C_n)_0 = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + \alpha_1 . C_T + 2.\alpha_2 . C_T - [H^+] \implies \quad (188)$$

$$\sum (C_p - C_n)_0 = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + (\alpha_1 + 2.\alpha_2) . C_T - [H^+]$$

A equação (188) pode ser considerada a equação geral de eletroneutralidade de águas naturais. Veja que todos os cátions e ânions associados a ácidos e bases fortes foram agrupados na forma de uma somatória e, de uma forma geral, o seu valor é desconhecido.

Vamos empregar a equação (188) para estudar o comportamento de uma água natural submetida a uma titulação com um ácido forte. Admitamos uma condição em que o pH inicial da fase líquida seja conhecido. Para efetuar uma análise de titulação, devemos adicionar um ácido forte – digamos, HCl. Com isso, os íons Cl^- adicionados devem entrar na equação de eletroneutralidade da água à esquerda. Desta forma, tem-se que:

$$\sum (C_p - C_n)_0 - [Cl^-]_{ad} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} + (\alpha_1 + 2.\alpha_2) . C_T - [H^+] \quad (189)$$

A análise da alcalinidade total é encerrada quando o pH da fase líquida situa-se em torno de 4,5 a 5,0, e isso ocorre quando a concentração de íons Cl^- adicionados é igual a $\sum (C_p - C_n)_0$. Portanto, tecnicamente, podemos definir a alcalinidade de uma amostra como sendo a diferença entre as concentrações de cátions e ânions associados a ácidos e bases fortes.

$$Alk = \sum (C_p - C_n)_0 = [Cl^-]_f \quad (190)$$

Alk=alcalinidade total em equivalentes por litro

Cl_f^-=concentração de íons Cl^- adicionados na fase líquida até o ponto final da titulação da análise de alcalinidade total

A concentração de íons Cl^- adicionados na amostra pode ser calculada da seguinte forma:

$$[Cl^-]_f = \frac{N_a . V_t}{V_{am}} \quad (191)$$

N_a=normalidade do ácido forte

V_t=volume total de ácido gasto na titulação em mL para redução do pH da fase líquida de seu valor inicial até 4,5/5,0

V_{am}=volume da amostra em mL

Portanto, perceba a relevância do parâmetro alcalinidade total de uma amostra. Se porventura o pH e a alcalinidade total da amostra forem conhecidos, podemos indiretamente calcular a sua concentração de carbono inorgânico total (C_T). Assim sendo, uma vez conhecidos os valores de $\sum(C_p - C_n)_0$, de C_T e do pH da fase líquida, já temos todos os elementos necessários para estudar o equilíbrio químico da água e avaliar o seu comportamento quando da adição de ácidos e bases, sejam fracos ou fortes. Com base no exposto, a equação geral da eletroneutralidade de águas naturais pode ser escrita da seguinte forma:

$$Alk = \sum (C_p - C_n)_0 = [Cl^-]_f \quad (192)$$

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \quad (193)$$

Alk=alcalinidade total em equivalentes por litro

Analisando as equações (192) e (193), podemos chegar a conclusões muito interessantes:

- A alcalinidade é numericamente igual a $\sum(C_p - C_n)_0$. Portanto, se não houver alteração na concentração de cátions e ânions associados a ácidos e bases fortes, a alcalinidade pode ser tratada como um parâmetro conservativo.
- Dentro desse contexto, a remoção de carbono inorgânico total (C_T) do meio aquoso não altera o valor da alcalinidade.
- Quando se adiciona um ácido forte ao meio aquoso, adiciona-se uma carga negativa, portanto, altera-se para menos o valor de $\sum(C_p - C_n)_0$. Desta forma, a alcalinidade da amostra será reduzida.
- Por sua vez, quando se adiciona uma base forte, ocorre o efeito contrário, isto é, adiciona-se uma carga positiva, o que acarretará aumento de $\sum(C_p - C_n)_0$. Como consequência, haverá um aumento da alcalinidade da fase líquida.

Assim sendo, mais uma vez, podemos discutir por que o pH se altera quando um ácido ou uma base é adicionado à fase líquida ou quando a sua composição físico-química é alterada. Temos sempre que lembrar que a fase líquida deve ser eletricamente neutra, logo, quando introduzimos cargas positivas, cargas negativas, ácidos fracos, bases fracas ou qualquer outra coisa que altere a sua composição físico-química, a especiação das espécies químicas presentes no meio aquoso terá que sofrer alterações para que se possa restituir a equação da eletroneutralidade da água. Podemos, por ora, discutir alguns exemplos de forma qualitativa:

- Caso 1: Adição de NaCl na fase líquida
  Consequência: Não haverá alteração do pH da fase líquida nem da sua alcalinidade, pois estamos introduzindo em solução duas espécies, uma de carga positiva e outra de carga negativa.

$$Alk + [Na^+] - [Cl^-] = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \quad (194)$$

- Caso 2: Adição de H_2SO_4 na fase líquida
  Consequência: Haverá diminuição do pH da fase líquida e de sua alcalinidade, pois estamos introduzindo íons de carga negativa na solução.

$$Alk - 2.[SO_4^{-2}] = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \quad (195)$$

- Caso 3: Adição de CO_2 na fase líquida
  Consequência: Haverá diminuição do pH da fase líquida, mas a sua alcalinidade se manterá inalterada, pois não estamos alterando o valor de $\sum (C_p - C_n)_0$.

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).\left(C_T + C_{T,ad}\right) + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \quad (196)$$

- Caso 4: Remoção de CO_2 na fase líquida
  Consequência: Haverá aumento do pH da fase líquida, mas a sua alcalinidade também se manterá inalterada, pois não estamos alterando o valor de $\sum (C_p - C_n)_0$.

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).(C_T - C_{T,ad}) + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \qquad (197)$$

Agora, podemos traçar uma estratégia para o estudo de equilíbrios químicos de águas naturais. Ela é análoga à que traçamos para o estudo de soluções aquosas cuja composição físico-química é conhecida.

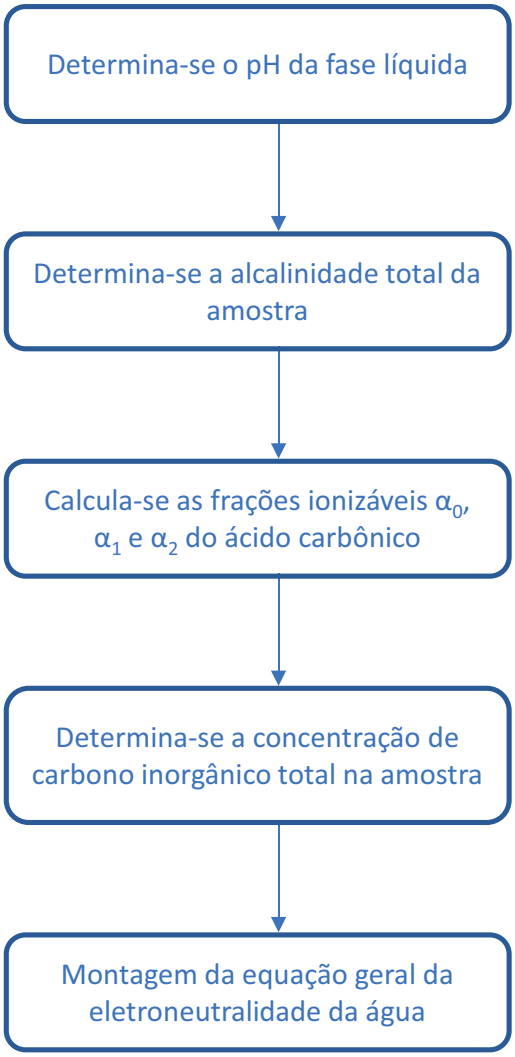


Figura 16 – Sequência de atividades sugeridas para a solução de problemas envolvendo o equilíbrio químico de águas naturais.

Vamos a alguns exemplos de caráter prático para fixar os conceitos vistos até o momento.

Exemplo 5-11

Problema: Uma estação de tratamento de água produz água filtrada com pH igual a 6,3 e um valor de alcalinidade total igual a 40 mg $CaCO_3$/L. Para que a água tratada não seja corrosiva nem incrustante, é necessário que o seu pH seja elevado para 8,2. Tendo em vista questões de ordem econômica, cogita-se utilizar NaOH ou $Ca(OH)_2$ como agentes pós-alcalinizantes. Em razão do exposto, determine quais deverão ser as dosagens requeridas de NaOH ou $Ca(OH)_2$ em mg/L. Adote valores de pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 6,3 e 10,3, respectivamente.

Solução

Agora, estamos trabalhando com uma água natural cuja composição físico-química não é conhecida. Portanto, a nossa equação chave é a equação de eletroneutralidade da fase líquida.

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \tag{198}$$

Veja que são conhecidos o pH da fase líquida e o seu valor de alcalinidade, portanto, podemos efetuar o cálculo das frações ionizáveis α_1 e α_2 e, posteriormente, da concentração de carbono inorgânico total (C_T).

a) Cálculo da alcalinidade total em equivalentes por litro

Os valores de alcalinidade costumam ser expressos em mg $CaCO_3$/L. Assim, para que possamos utilizar a equação de eletroneutralidade da água, é necessário transformarmos os valores de alcalinidade em eq/L. Desta forma, tem-se que:

$$Alk_{CaCO_3} = 40\ \frac{mg\ CaCO_3}{L} \implies$$

$$Alkeq_{/L} = \frac{Alk_{CaCO_3}}{50.10^3} \implies \tag{199}$$

$$Alkeq_{/L} = \frac{40\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 8{,}00.10^{-4}\ \frac{eq}{L}$$

b) Cálculo das frações ionizáveis α_1 e α_2

Como o pH inicial da fase líquida é conhecido, pode-se efetuar o cálculo das frações ionizáveis α_1 e α_2 como se segue:

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0,50 \quad (200)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0,00 \quad (201)$$

c) Cálculo da concentração de carbono inorgânico total

De posse dos valores de α_1 e α_2 e da alcalinidade da fase líquida, podemos determinar a concentração de C_T empregando a equação (198). Desta forma:

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \Longrightarrow C_T \quad (202)$$

$$= \frac{8,00.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 10^{-6,3} - 10^{-7,7}}{(0,50 + 2.0,00)} \Longrightarrow$$

$$C_T \cong 1,601.10^{-3}\ M$$

d) Montagem da equação geral de eletroneutralidade da água

De posse dos valores da alcalinidade da água e do seu pH, efetuamos o cálculo da concentração de carbono inorgânico total. Então, já conhecemos a equação da eletroneutralidade da água em sua condição inicial. Para a diferenciarmos da condição final, vamos escrevê-la da seguinte forma:

$$Alk_0 = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T0} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow \quad (203)$$

Alk_0=alcalinidade total inicial na fase líquida em equivalentes por litro
C_{T0}=concentração de carbono inorgânico inicial na fase líquida

Agora, precisamos elevar o pH da fase líquida de 6,3 para 8,2. Para tanto, vamos adicionar uma base forte, que pode ser NaOH ou $Ca(OH)_2$. Como a alteração do pH deverá ocorrer por meio da adição de uma base forte, não haverá modificação na concentração de C_T na condição final. Assim, o pH deverá ser elevado de 6,3 para 8,2, mantendo-se o mesmo valor de C_T, mas com aumento no valor da alcalinidade da fase líquida. Portanto, o novo valor da alcalinidade da fase líquida poderá ser calculado da seguinte forma:

$$Alk_f = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T0} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow \quad (204)$$

Alk_f=alcalinidade total final na fase líquida em equivalentes por litro

Para pH igual a 8,2, os novos valores de α_1 e α_2 são iguais a:

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0,980 \quad (205)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 7,78.10^{-3} \quad (206)$$

Portanto, substituindo os valores de α_1 e α_2 na equação (204), tem-se que:

$$Alk_f = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T0} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow$$

$$Alk_f = (0{,}980 + 2.7{,}78.10^{-3}).1{,}601.10^{-3} + \frac{10^{-14}}{10^{-8{,}2}} - 10^{-8{,}2} \Longrightarrow Alk_f = 1{,}595.10^{-3}\ \frac{eq}{L} \quad (207)$$

Assim sendo, o aumento na alcalinidade total da fase líquida para que possamos elevar o seu pH de 6,3 para 8,2 deverá ser igual a:

$$\Delta Alk = Alk_f - Alk_0 \Longrightarrow \Delta Alk = 1{,}595.10^{-3}\ \frac{eq}{L} - 8{,}00.10^{-4}\ \frac{eq}{L} \Longrightarrow \Delta Alk \cong 7{,}950.10^{-4}\ \frac{eq}{L}\ (39{,}8\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}) \quad (208)$$

e) Cálculo das dosagens requeridas de NaOH e $Ca(OH)_2$

O valor da alcalinidade total da água deverá aumentar de 40 mg $CaCO_3$/L para 79,8 mg $CaCO_3$/L (40 mg $CaCO_3$/L mais 39,8 mg $CaCO_3$/L), e esse aumento ocorrerá devido ao aumento das concentrações de íons Na^+ e Ca^{+2} que terão por origem a adição do agente alcalinizante. Logo, tem-se que:

$$Alk_f = Alk_0 + [Na^+] = 1{,}595.10^{-3}\ \frac{eq}{L} \Longrightarrow [Na^+] = \Delta Alk \cong 7{,}950.10^{-4}\ M \quad (209)$$

$$Alk_f = Alk_0 + 2.[Ca^{+2}] = 1{,}595.10^{-3}\ \frac{eq}{L} \Longrightarrow$$
$$[Ca^{+2}] = \frac{\Delta Alk}{2} \cong 3{,}975.10^{-4}\ M \quad (210)$$

Uma vez que o mol do NaOH é igual a 40 e 1 mol de NaOH possui 1 mol de Na^+, tem-se que:

$$[Na^+] = 7{,}950.10^{-4}\ M \Longrightarrow$$
$$NaOH\ \left(\frac{mg}{L}\right) = 7{,}950.10^{-4}\ M.40.10^3 \Longrightarrow \quad (211)$$
$$NaOH\ \left(\frac{mg}{L}\right) = 31{,}8\frac{mg}{L}$$

Adotando-se o mesmo raciocínio para o $Ca(OH)_2$, tem-se que:

$$[Ca^{+2}] = 3{,}975.10^{-4}\ M \Longrightarrow$$
$$Ca(OH)_2\ \left(\frac{mg}{L}\right) = 3{,}975.10^{-4}\ M.74.10^3 \Longrightarrow \quad (212)$$
$$Ca(OH)_2\ \left(\frac{mg}{L}\right) = 29{,}4\frac{mg}{L}$$

Observação: Veja que, como a concentração de carbono inorgânico total permanece constante, a elevação do pH da fase líquida de 6,3 para 8,2 resultou em um aumento na sua alcalinidade total de 40 mg $CaCO_3$/L para 79,8 mg $CaCO_3$/L. As dosagens estimadas de NaOH e $Ca(OH)_2$ são função da alcalinidade da água, portanto, quanto maior for o seu valor, maiores serão as dosagens requeridas para a elevação do pH da fase líquida.

Exemplo 5-12

Problema: Um reservatório de distribuição de água é alimentado com água tratada – água 1 (pH igual a 7,2 e alcalinidade total igual a 80 mg $CaCO_3$/L). Porém, devido à intermitência no abastecimento de água, sugere-se aumentar a sua alimentação por meio de fornecimento de água

subterrânea – água 2 (pH igual a 6,5 e alcalinidade total igual a 250 mg $CaCO_3$/L). Admitindo que 70% do reservatório seja abastecido com água tratada (água 1) e os 30% restantes com água subterrânea (água 2), calcule qual deverá ser o pH da água após a mistura e seu respectivo valor de alcalinidade total. Adote valores de pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 6,3 e 10,3, respectivamente.

Solução

Vamos admitir que o reservatório de água tratada se comporte como um sistema termodinâmico fechado. Desta forma, como estamos combinando duas águas com características físico-químicas diferentes, vamos admitir que os parâmetros alcalinidade total e carbono inorgânico total possam ser considerados conservativos. Como a proporção da mistura é conhecida, tem-se que os novos valores de alcalinidade total e carbono inorgânico total podem ser calculados da seguinte forma:

$$Alk = 0{,}7.Alk_1 + 0{,}3.Alk_2 \implies$$

$$Alk = 0{,}7.80\ \frac{mg\ CaCO_3}{L} + 0{,}3.250\ \frac{mg\ CaCO_3}{L} \implies \quad (213)$$

$$Alk = 131\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}\ (2{,}620.10^{-3}\ \frac{eq}{L})$$

$$C_T = 0{,}7.C_{T1} + 0{,}3.C_{T2} \quad (214)$$

Alk_1 e Alk_2=alcalinidade total das águas 1 e 2
C_{T1} e C_{T2}=concentração de carbono inorgânico total das águas 1 e 2

Com base nas características físico-químicas individuais de cada água, precisamos agora calcular as concentrações de carbono inorgânico total em cada uma delas. Conforme visto no Exemplo 5-11, tem-se que:

Água 1

$$Alk_{eq/_L} = \frac{80\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 1{,}60.10^{-3}\ \frac{eq}{L}$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0{,}89$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 7{,}05.10^{-4}$$

$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{1{,}60.10^{-3}\ \frac{eq}{L} + 10^{-7,2} - 10^{-6,8}}{(0{,}89 + 2.7{,}05.10^{-4})} \Longrightarrow$$

$$C_T \cong 1{,}80.10^{-3}\ M$$

Água 2

$$Alk_{eq/_L} = \frac{250\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 5{,}00.10^{-3}\ \frac{eq}{L}$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0{,}61$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0{,}00$$

$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{5{,}00.10^{-3}\ \frac{eq}{L} + 10^{-6,5} - 10^{-7,5}}{(0{,}61 + 2.0{,}00)} \Longrightarrow$$

$$C_T \cong 8{,}153.10^{-3}\ M$$

Portanto, a concentração de carbono inorgânico total da água proveniente da mistura pode ser calculada por meio da equação (214).

$$C_T = 0{,}7.1{,}80.10^{-3}\ M\ + 0{,}3.8{,}153.10^{-3}\ M\ \Longrightarrow$$
$$C_T = 3{,}706.10^{-3}\ M \tag{215}$$

Como agora já conhecemos tanto os valores de alcalinidade total como de concentração de carbono inorgânico total da água resultante da mistura das águas 1 e 2, podemos escrever a sua equação geral de eletroneutralidade. Desta forma, temos que:

$$Alk\ = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+]\ \Longrightarrow \tag{216}$$

Veja que a única incógnita na equação (216) é o pH da fase líquida. Explicitando todas as grandezas em função do pH e substituindo os valores conhecidos, chegamos a:

$$2{,}620.10^{-3}\ \frac{eq}{L}$$
$$= \left(\frac{10^{-6{,}3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}\right.$$
$$\left. + 2.\frac{10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}\right).3{,}706.10^{-3} \tag{217}$$
$$+ \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+]$$

Resolvendo a equação (217), obtemos um valor de concentração de H^+ igual a:

$$[H^+] = 2{,}08.10^{-7}\ \Longrightarrow pH = 6{,}68 \tag{218}$$

Observação: Este exemplo é interessante porque nos possibilitou trabalhar com os parâmetros alcalinidade total e concentração de carbono inorgânico total como parâmetros conservativos. Veja que a concentração de íons H^+ na água resultante da mistura não pode ser estimada com base em uma média ponderada, devendo ser calculada com base em sua alcalinidade total e concentração de C_T.

Exemplo 5-13

Problema: Uma estação de tratamento de água decidiu efetuar a mudança de seu agente oxidante para hipoclorito de sódio (NaOCl). A sua dosagem na forma de pré-cloração foi estimada em 6,0 mg Cl_2/L. Sabendo que a água bruta possui pH igual a 7,5 e alcalinidade total igual a 22 mg $CaCO_3$/L, calcule quais deverão ser o pH e a alcalinidade total da fase líquida após a adição do cloro na forma de hipoclorito de sódio. Adote valores de pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 6,3 e 10,3, respectivamente, e um valor de pK_a para o ácido hipocloroso igual a 7,5.

Solução

Inicialmente, precisamos entender o comportamento do hipoclorito de sódio em meio aquoso. Quando adicionado em água, o hipoclorito de sódio dissocia-se, liberando íons sódio e íons hipoclorito conforme a seguinte reação:

$$NaOCl + H_2O \longrightarrow HOCl + Na^+ + OH^- \tag{219}$$

Mas veja que o ácido hipocloroso é um ácido fraco cujo equilíbrio químico pode ser escrito da seguinte forma:

$$HOCl \Leftrightarrow H^+ + OCl^-$$

$$K_a = \frac{[H^+].[OCl^-]}{[HOCl]} \tag{220}$$

Então, vamos incialmente montar a equação da eletroneutralidade da água para a sua condição inicial, isto é, antes da adição do hipoclorito de sódio. Como são conhecidos o pH da fase líquida e a sua alcalinidade inicial, podemos efetuar o cálculo da concentração de carbono inorgânico total. Assim sendo, temos:

$$Alk_{eq/L} = \frac{22\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 4{,}40.10^{-4}\ \frac{eq}{L} \quad (221)$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0{,}94 \quad (222)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 1{,}49.10^{-3} \quad (223)$$

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \Longrightarrow C_T = \frac{4{,}40.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 10^{-7,5} - 10^{-6,5}}{(0{,}94 + 2.1{,}49.10^{-3})} \Longrightarrow \quad (224)$$

$$C_T \cong 4{,}667.10^{-4}\ M$$

Conhecido o valor de C_T, podemos montar a nova equação de eletroneutralidade da água admitindo-se a adição do hipoclorito de sódio. Mais uma vez, o valor de C_T não sofrerá alteração, isto é, tanto antes como depois da aplicação do hipoclorito de sódio, os seus valores permanecerão inalterados.

Com base no comportamento do hipoclorito de sódio em meio aquoso, veja que 1 mol de NaOCl permite a liberação de 1 mol de Na^+ para a fase líquida e 1 mol de HOCl. No entanto, como o ácido hipocloroso se dissocia em íons hipoclorito, temos a introdução de duas novas espécies na equação de eletroneutralidade da água para a sua condição final (íons Na^+ e OCl^-). Assim sendo:

$$Alk_0 + [Na^+] = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T0} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] + [OCl^-] \quad (225)$$

A concentração de OCl^- pode ser expressa na forma de fração ionizável, como se segue:

$$\alpha_{1,Cl2} = \frac{[OCl^-]}{C_{Cl2}} \Longrightarrow [OCl^-] = \alpha_{1,Cl2}.C_{Cl2} \quad (226)$$

Agora, precisamos calcular as concentrações de Na^+ e a concentração total de cloro adicionado na fase líquida. Observe que a concentração de hipoclorito de sódio está expressa como mg Cl_2/L, portanto, o seu cálculo como concentração molar deve ser efetuado levando-se em conta a massa molar do Cl_2. Assim sendo, tem-se que:

$$C_{Cl2} = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{6{,}0\ mg\ Cl_2/L}{71.1000} = 8{,}451.10^{-5}\ M \quad (227)$$

Como um mol de NaOCl possibilita a liberação de 1 mol de Na^+ na fase líquida, a concentração de Na^+ adicionado é igual à concentração de C_{Cl2}. Portanto, tem-se que:

$$Alk_0 + [Na^+] = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T0} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] + [OCl^-] \Longrightarrow 4{,}40.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 8{,}451.10^{-5} = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).4{,}667.10^{-4} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] + \alpha_{1,Cl2}.C_{Cl2} \quad (228)$$

Na equação (228) temos três valores de frações ionizáveis, sendo α_1 e α_2 associados ao ácido carbônico (ácido diprótico) e mais um valor de α_1 associado ao ácido hipocloroso (ácido monoprótico). Assim sendo, fazendo as substituições pertinentes, temos que:

$$\begin{aligned} & 4{,}40.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 8{,}451.10^{-5} \\ & = \left(\frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \right. \\ & \left. + 2.\frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \right).4{,}667.10^{-4} \\ & + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] + \frac{10^{-7,5}}{10^{-7,5} + [H^+]}.8{,}451.10^{-5} \end{aligned} \tag{229}$$

Mais uma vez, temos uma única equação e uma única incógnita. Resolvendo a equação (229), obtemos um valor de pH igual a:

$$[H^+] = 1{,}02.10^{-8} \implies pH = 8{,}0 \tag{230}$$

Como houve uma adição de íons Na^+ na fase líquida, e por ser esse um cátion associado a base forte, haverá um acréscimo no valor da alcalinidade total, que pode ser calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} Alk_f &= Alk_0 + [Na^+] \\ &= 4{,}40.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 8{,}451.10^{-5}\ \frac{eq}{L} \implies \\ Alk_f &= 5{,}25.10^{-4}\ \frac{eq}{L}\ \left(26{,}2\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}\right) \end{aligned} \tag{231}$$

Observação: Veja que a adição do cloro na forma de hipoclorito de sódio possibilitou o aumento do pH da fase líquida de 7,5 para 8,0. Além disso, o valor da alcalinidade total da fase líquida também sofreu um pequeno acréscimo de 22 mg $CaCO_3$/L para 26,2 mg $CaCO_3$/L. Isso explica o aumento do pH da água quando se adiciona cloro na forma de hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio.

Exemplo 5-14

Problema: Uma estação de tratamento de esgotos sanitários foi dimensionada com o objetivo de remoção de carga orgânica e nitrificação e, em função disso, deseja-se avaliar qual será a expectativa de redução do pH no tanque de aeração. O esgoto afluente ao processo biológico possui pH igual a 7,2, alcalinidade total igual a 450 mg $CaCO_3$/L e uma concentração de nitrogênio na forma de NKT igual a 60 mg NH_3-N/L. Admitindo que 90% no nitrogênio na forma de NKT seja oxidado a nitrato (NO_3^-), estime qual deverá ser a redução do pH e da alcalinidade no tanque de aeração, sabendo que um valor de pH inferior a 6,5 pode comprometer o processo de nitrificação. Adote valores de pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 6,3 e 10,3, respectivamente.

Solução

O nitrogênio na forma de NKT (nitrogênio Kjeldahl total) incorpora o nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal. Vamos assumir que todo o nitrogênio na forma orgânica seja oxidado para a forma amoniacal e, posteriormente, oxidado a íons nitrato conforme a reação abaixo:

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O + 2H^+ \qquad (232)$$

Observando a reação de nitrificação, veja que, para cada 1 mol de NH_4^+ removido, ocorre a formação de 1 mol de íons nitrato (NO_3^-). Sabemos que o íon amônio é um ácido fraco cujo valor de pK_a é igual a 9,3. Assim, como o pH da fase líquida é igual a 7,2, tem-se que todo o nitrogênio na forma amoniacal deverá estar na forma de íons amônio (NH_4^+).

Dado que conhecemos o pH e a alcalinidade do esgoto afluente ao tanque de aeração, vamos proceder ao cálculo da sua concentração de carbono inorgânico total (C_T), de modo a tornar possível montarmos a sua equação de eletroneutralidade da água.

$$Alk_{eq/L} = \frac{450\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 9{,}00.10^{-3}\ \frac{eq}{L} \qquad (233)$$

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6,3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 0{,}89 \qquad (234)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}}{[H^+]^2 + 10^{-6,3}.[H^+] + 10^{-6,3}.10^{-10,3}} \cong 7,05.10^{-4} \quad (235)$$

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \Longrightarrow C_T = \frac{9,00.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 10^{-7,2} - 10^{-6,8}}{(0,89 + 2.7,05.10^{-4})} \Longrightarrow \quad (236)$$

$$C_T \cong 1,012.10^{-2}\ M$$

Sabemos que a expectativa de remoção de NKT deverá ser de 90%, portanto, a remoção de NH_4^+ deverá ser igual a 54 mg NH_3-N/L. Fazendo a transformação para concentração molar, temos que:

$$\Delta NH_{4,rem}^+ = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{mol.1000} = \frac{54\ mg\ NH_3 - N/L}{14.1000} = 3,857.10^{-3}\ M \quad (237)$$

Agora, analisando a reação de nitrificação, observe que, para cada 1 mol de NH_4^+ removido, ocorre a formação de 1 mol de íons nitrato (NO_3^-). Desta forma, a ocorrência da nitrificação ocasiona a redução de cargas positivas (NH_4^+) e acrescenta íons de carga negativa (NO_3^-). Portanto, a equação de eletroneutralidade para a condição final pode ser escrita da seguinte forma:

$$Alk_0 - \Delta NH_{4,rem}^+ - \Delta NO_{3,ad}^- = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T0} + \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+] \quad (238)$$

Vamos admitir que o tanque de aeração se comporte como um sistema termodinâmico fechado e, simplificadamente, admitamos que a concentração de carbono inorgânico permaneça inalterada. Portanto, substituindo os valores conhecidos na equação (238), tem-se que:

$$9{,}00.10^{-3}\ \frac{eq}{L} - 3{,}857.10^{-3}\ \frac{eq}{L} - \ 3{,}857.10^{-3}\ \frac{eq}{L}$$
$$= \left(\frac{10^{-6{,}3}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}\right.$$
$$\left. + 2.\frac{10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}3}.[H^+] + 10^{-6{,}3}.10^{-10{,}3}}\right).1{,}012.10^{-2}\ M \quad (239)$$
$$+ \frac{10^{-14}}{[H^+]} - [H^+]$$

Portanto, já está montada a equação geral da eletroneutralidade da água para a condição final, ou seja, admitindo-se a remoção de 90% do nitrogênio na forma de NKT e sua posterior oxidação a íons nitrato. Resolvendo-se a equação (239), obtém-se um valor de pH igual a:

$$[H^+] = 3{,}44.10^{-6} \implies pH = 5{,}5 \quad (240)$$

Veja que a queda no pH da fase líquida foi bastante expressiva, de 7,2 para 5,5, o que não é adequado ao processo biológico de tratamento. A alcalinidade total para a condição final pode ser facilmente calculada com base na concentração molar de íons NH_4^+ removidos e íons NO_3^- acrescidos à fase líquida. Desta forma, tem-se que:

$$Alk_f = Alk_0 - \Delta NH_{4,rem}^+ - \Delta NO_{3,ad}^-$$
$$= 9{,}00.10^{-3}\ \frac{eq}{L} - 3{,}857.10^{-3}\ \frac{eq}{L}$$
$$- \ 3{,}857.10^{-3}\ \frac{eq}{L} \quad (241)$$

$$Alk_f = 1{,}29.10^{-3}\ \frac{eq}{L}\ \left(64{,}3\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}\right)$$

Observação 1: Note que o esgoto afluente ao tanque de aeração apresenta um valor relativamente elevado de alcalinidade total, mas, mesmo assim, não foi possível manter o pH da fase líquida em um valor superior a 6,5. Ademais, observe que a redução na alcalinidade total do efluente foi de 385,7 mg $CaCO_3$/L, e se dividirmos esse valor pela concentração de NKT removida (54 mg NH_3-N/L), obteremos um consumo de alcalinidade total específica igual a 7,14 mg $CaCO_3$/ mg NH_3-N. Por sinal, esse é o valor de consumo de alcalinidade no processo de nitrificação comumente reportado nos livros dedicados ao tratamento de águas residuárias.

Observação 2: Diante do exposto, vê-se que a ocorrência de nitrificação em processos biológicos aeróbios tende a ocasionar uma redução no pH da fase líquida – que pode, inclusive, atingir valores inibitórios ao processo de tratamento. Sendo assim, muitas vezes é necessário prever-se a adição de agentes alcalinizantes de forma a se possibilitar a restituição do pH da fase líquida a uma faixa considerada adequada.

Referências Bibliográficas

BENJAMIN, M. **Water chemistry**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

BREZONIK, P. L.; ARNOLD, W. A. **An introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2011.

CRITTENDEN, J. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. Chemical principles, source water composition, and watershed protection. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

JENSEN, J. **A problem-solving approach to aquatic chemistry**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

PANKOW, J. **Aquatic chemistry concepts**. 1. ed. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, 1991.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. **Water chemistry**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

CAPÍTULO 6

Reatores Heterogêneos e Transferência de Massa

6.1 Considerações Iniciais

No Capítulo 2, efetuamos uma classificação entre reações homogêneas e heterogêneas e dissemos que as reações homogêneas são aquelas que se processam em uma única fase, ao passo que as reações heterogêneas ocorrem em mais de uma fase. Muitos sistemas ambientais e de engenharia que estudamos regularmente podem ser tratados como sistemas homogêneos, ou seja, podemos assumir que todas as transformações e reações que um determinado composto venha a sofrer ocorrem em uma única fase. Por exemplo, um sistema biológico aeróbio de tratamento é notadamente um sistema trifásico composto por uma fase líquida, uma fase sólida (sólidos em suspensão totais associados à concentração de microrganismos biológicos) e uma fase gasosa (introdução de ar para garantir a transferência de oxigênio para a fase líquida), mas podemos efetuar algumas simplificações se admitirmos que as reações de oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis ocorram somente na fase líquida. As reações de inativação de microrganismos patogênicos na fase líquida mediante utilização de um agente desinfetante são normalmente tratadas como reações homogêneas, ainda que envolvam um constituinte presente na forma sólida (microrganismos patogênicos) e um agente desinfetante presente na forma líquida.

No entanto, muitos processos de grande relevância ambiental não podem ser tratados como homogêneos, por isso, devemos levar em conta as interações entre as diferentes fases envolvidas. Podemos citar alguns exemplos de processos que envolvem reações heterogêneas:

1. Transferência de massa entre sistemas ar e água

Sabemos que existe uma constante troca de massa entre a atmosfera e o meio aquoso, o que garante um fluxo contínuo de entrada e saída de oxigênio dissolvido e CO_2 na fase líquida. Portanto, dado que existem duas fases envolvidas (líquida e gasosa), podemos presumir que há uma interface e admitir que essa troca de massa é função dessa área interfacial (Figura 1).

Transferência de massa entre atmosfera e a fase líquida

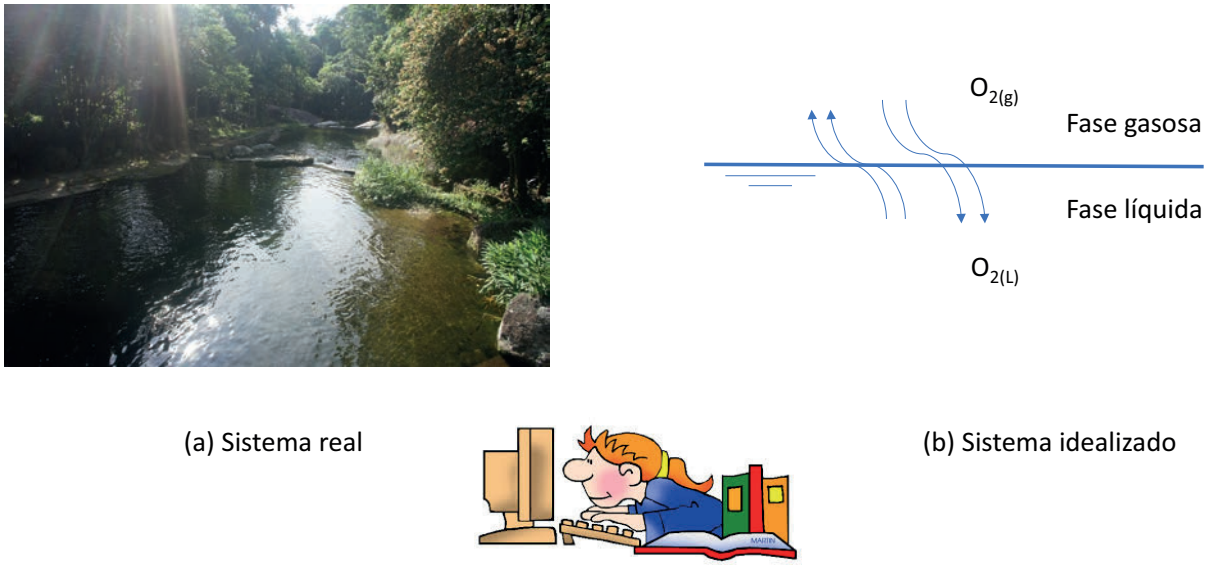


Figura 1 – Transferência de massa entre sistemas gás-líquido – sistema real e sistema idealizado.

Por exemplo, quando a concentração de oxigênio na fase líquida diminui em razão do seu consumo por microrganismos aeróbios, sua transferência da fase gasosa para a fase líquida passa a ocorrer. No entanto, em algumas condições especiais, por exemplo, em corpos d'água com elevado grau de eutrofização, as concentrações de oxigênio dissolvido na fase líquida podem exceder a sua concentração de saturação, possibilitando a sua passagem da fase líquida para a fase gasosa.

2. Transferência de massa entre fase líquida e fase sólida e ocorrência de reações interfaciais

O cloro é largamente empregado como agente desinfetante no tratamento de águas de abastecimento, sendo normal observarmos uma redução na sua concentração ao longo do sistema de distribuição de água. Dependendo das condições das tubulações, muitas das reações de consumo de cloro ocorrem não somente na fase líquida, mas também na interface líquido-sólido (Figura 2).

Transferência de massa entre a fase líquida e fase sólida – Ocorrência de reações na superfície

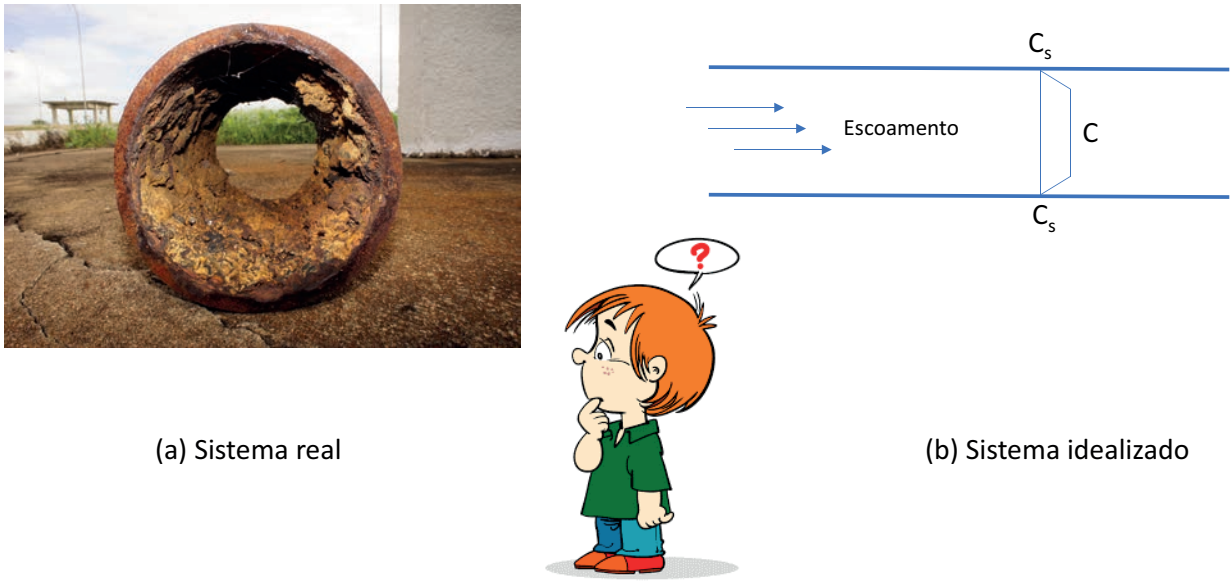


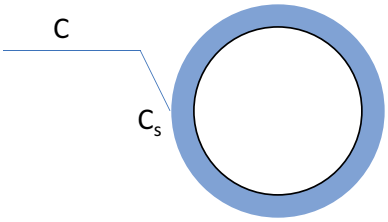
Figura 2 – Transferência de massa entre sistemas líquido-sólido – sistema real e sistema idealizado.

Em muitas situações, o consumo de cloro devido a reações na interface líquido-sólido é bem maior do que ao consumo devido a reações exclusivas na fase líquida, fato este de grande importância quando efetuamos estudos para a modelação da qualidade da água em sistemas de distribuição.

3. Transferência de massa entre fase líquida e fase sólida e acúmulo de compostos na fase sólida

Existem inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos que apresentam grande afinidade por diferentes tipos de fases sólidas, o que causa o seu acúmulo na interface líquido-sólido. Por isso, em muitos sistemas ambientais, é comum que haja retenção de certas classes de contaminantes em sedimentos, que podem atingir valores indesejáveis à biota aquática. Por outro lado, a afinidade de certas classes de contaminantes orgânicos com determinados tipos de fase sólida e seu posterior acúmulo interfacial podem ser empregados como técnica de tratamento quando se busca a sua remoção da fase líquida (Figura 3).

Transferência de massa entre a fase líquida e fase sólida – Acúmulo interfacial



(a) Sistema real

(b) Sistema idealizado

Figura 3 – Transferência de massa entre sistemas líquido-sólido – sistema real e sistema idealizado.

A Figura 3 apresenta um meio filtrante (areia) impregnado com manganês, tendo ocorrido o seu acúmulo na superfície do meio filtrante devido a processos de adsorção e posterior precipitação na forma de dióxido de manganês.

Do ponto de vista de engenharia, muitas tecnologias de tratamento envolvem a transferência de massa de uma fase para a outra. Por exemplo, determinados contaminantes orgânicos podem ser transferidos da fase líquida para a fase sólida (processo de adsorção e troca iônica) ou transferidos da fase líquida para a fase gasosa (processos de arraste com ar). Para que essas unidades de processo possam ser devidamente dimensionadas, é necessário estabelecer equações que permitam quantificar as taxas de transferência de massa entre diferentes fases.

Portanto, todo sistema considerado heterogêneo deve ser dotado de mais de uma fase e , desta forma, sempre deverá ser considerada uma área de interface, que pode envolver uma fase líquida e uma fase gasosa, uma fase líquida e uma fase sólida ou uma fase gasosa e uma fase sólida (Figura 4).

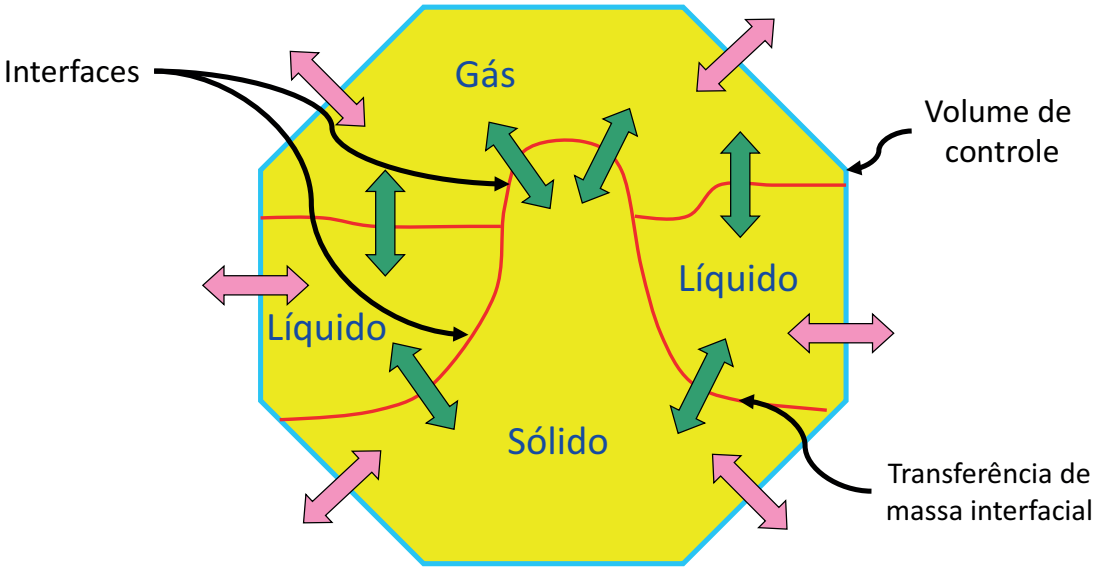


Figura 4 – Ocorrência de área interfacial em sistemas heterogêneos (WEBER; DIGIANO, 1996).

Portanto, em um sistema trifásico hipotético, um determinado composto pode estar presente em suas três fases. Por exemplo, podemos ter uma fase gasosa com uma determinada concentração de benzeno (C_g) em contato com uma fase líquida cuja concentração de benzeno seja igual a C_L. Por sua vez, a fase líquida pode apresentar uma concentração de sólidos em suspensão totais (C_S) e esse sistema (fase sólida) pode também apresentar uma concentração de benzeno igual a q (massa de benzeno dividida pela massa de sólidos) – vide Figura 5.

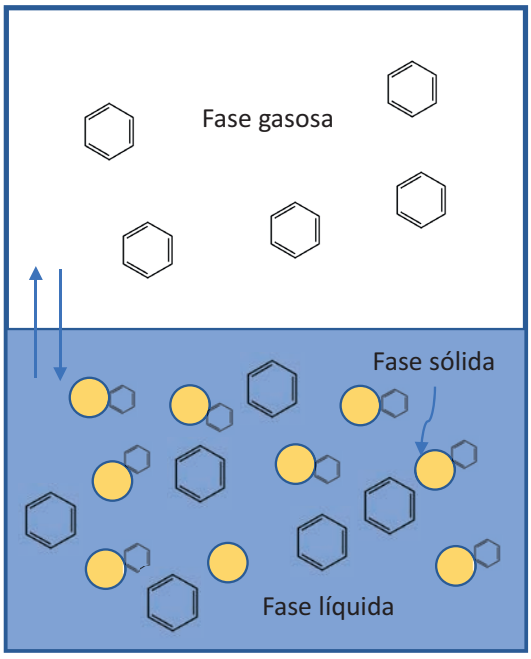


Figura 5 – Sistema trifásico contendo diferentes concentrações de benzeno nas fases líquida, sólida e gasosa.

Sabemos que todo sistema termodinâmico tende a uma condição de equilíbrio. Especificamente para o sistema apresentado na Figura 5, em uma condição de equilíbrio, as concentrações de benzeno nas fases líquida, sólida e gasosa permaneceriam invariáveis com o tempo. No entanto, enquanto a condição de equilíbrio não for atingida, deverá ocorrer um processo de transferência de massa entre as diferentes fases. Portanto, para que o sistema possa ser modelado de forma conveniente, é necessário estabelecermos uma equação que nos permita quantificar a taxa de transferência de massa entre todas as fases envolvidas.

6.2 Equação geral de transferência de massa em sistemas heterogêneos

Para estabelecermos uma equação que permita quantificar a transferência de massa entre sistemas constituídos por mais de uma fase, vamos admitir um sistema dotado de dois compartimentos diferentes separados por uma interface (Figura 6). No primeiro compartimento à esquerda, temos somente moléculas de X distribuídas igualmente ao longo do volume; no segundo compartimento à direita, temos somente moléculas de Y também distribuídas igualmente.

Vamos assumir que as moléculas sejam transportadas somente por processos de difusão molecular e, desta forma, inexistam campos de velocidade no sistema em questão.

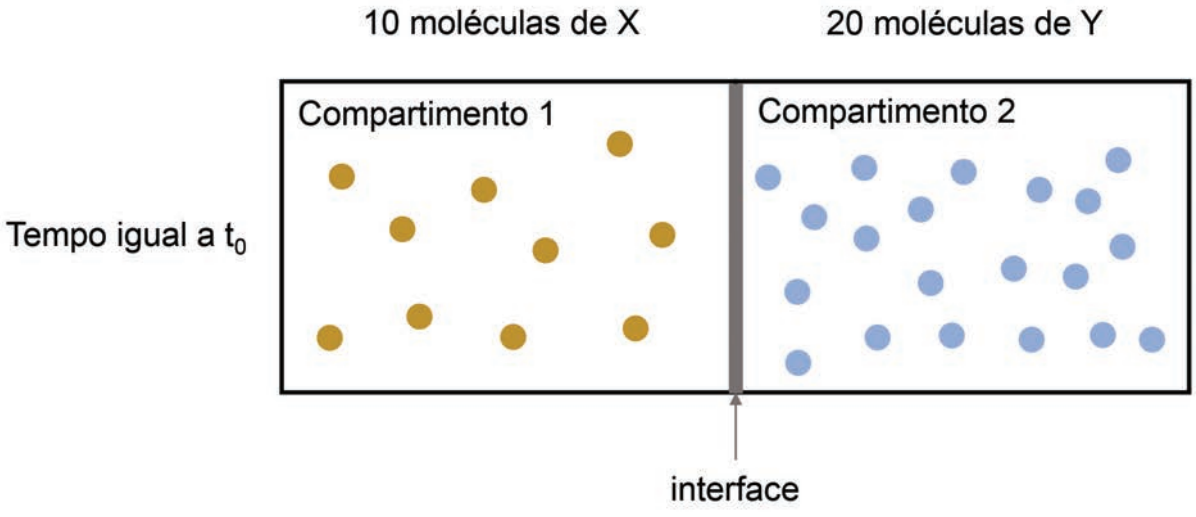


Figura 6 – Transporte interfacial entre diferentes fases – tempo t igual a 0.

Vamos assumir que, a cada intervalo de tempo Δt, uma porcentagem das moléculas do primeiro compartimento migre para o segundo compartimento e, deste, migrem também para o primeiro compartimento. Podemos admitir que 20% das moléculas em cada compartimento façam essa migração a cada intervalo Δt, e, assim sendo, no primeiro intervalo de tempo Δt 2 moléculas de X e

4 moléculas de Y cruzarão a interface. Portanto, para um tempo Δt, tem-se a distribuição de X e Y em ambos os compartimentos, conforme mostrado na Figura 7.

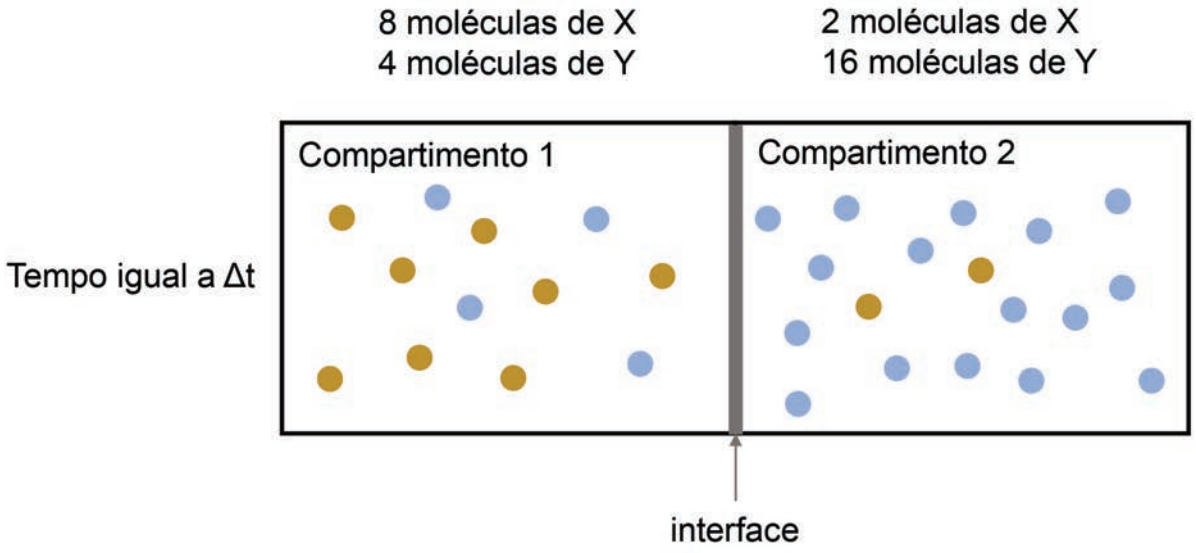


Figura 7 – Transporte interfacial entre diferentes fases – tempo t igual a Δt.

Estamos interessados em efetuar o cálculo do transporte de massa de um determinado composto pela interface. Assim, sabendo que a taxa de transferência entre os diferentes compartimentos está associada a uma constante k – que, no nosso caso, é igual a 20% –, podemos equacionar a taxa de transferência de um determinado composto na interface, taxa essa que é função da diferença de massa entre ambos os compartimentos. Matematicamente, podemos escrever que:

$$J = \frac{k}{\Delta t} . (M_{X1} - M_{X2}) \quad (1)$$

J=fluxo de massa por uma determinada interface devido a difusão molecular ($ML^{-2}T^{-1}$)
M_{X1} e M_{X2}=massa de X nos compartimentos 1 e 2 respectivamente (M)
k=constante de proporcionalidade
Δt=intervalo de tempo (T)

Lembremos que o fluxo de massa é definido como a taxa de transferência de massa por unidade de área. Portanto, pode-se escrever que:

$$J = \left(\frac{dm}{dt}\right).\frac{1}{A_i} \quad (2)$$

dm/dt=taxa de transferência de massa (MT^{-1})
A_i=área de interface (L^2)

Não é muito conveniente trabalharmos com massa, desta forma, podemos transformar massa em concentração.

$$C_1 = \frac{M_{X1}}{\Delta x.Alt.Prof} \quad (3)$$

C_1=concentração de X no compartimento 1 (ML^{-3})
Δx=comprimento (L)
Alt e Prof=altura e profundidade do compartimento 1 (L)

Vamos, por simplicidade, assumir que a altura (Alt) e a profundidade (Prof) dos compartimentos 1 e 2 tenham valor unitário. Assim sendo, substituindo a equação (3) na equação (1), chegamos a:

$$J = \frac{k}{\Delta t}.(C_1.\Delta x - C_2.\Delta x) \implies J = \frac{k.\Delta x}{\Delta t}.(C_1 - C_2) \quad (4)$$

Vamos multiplicar e dividir a equação (4) por Δx:

$$J = \frac{k.(\Delta x)^2}{\Delta t}.\left(\frac{C_1 - C_2}{\Delta x}\right) \quad (5)$$

Se fizermos Δx tendendo a zero, temos que:

$$\lim_{\Delta x \to 0} J = \frac{k.(\Delta x)^2}{\Delta t}.\left(\frac{C_1 - C_2}{\Delta x}\right) \Rightarrow$$
$$J = \frac{k.(\Delta x)^2}{\Delta t}.\left(\frac{dC}{dx}\right) \quad (6)$$

Podemos agrupar a primeira grandeza à direita na equação (6), denominando-a D. Assim:

$$D = \frac{k.(\Delta x)^2}{\Delta t}$$
$$J = \frac{k.(\Delta x)^2}{\Delta t}.\left(\frac{dC}{dx}\right) \Rightarrow J = -D.\left(\frac{dC}{dx}\right) \quad (7)$$

D=coeficiente de difusão molecular (L^2T)

Substituindo a equação (2) na equação (7), temos:

$$J = -D.\left(\frac{dC}{dx}\right) \Rightarrow J = \left(\frac{dm}{dt}\right).\frac{1}{A_i} = -D.\left(\frac{dC}{dx}\right) \quad (8)$$

Portanto, o fluxo de massa que passa por uma determinada interface devido a processos de transporte por difusão molecular é proporcional a uma grandeza D denominada coeficiente de difusão molecular. Veja que D possui unidade: é expressa em m^2/s ou cm^2/s. Também o fluxo de massa J é proporcional a um gradiente de concentração por unidade de espaço (dC/dx). A equação (8) é conhecida como primeira Lei de Fick, e, inclusive, já foi apresentada anteriormente no Capítulo 4.

A equação (8), que relaciona o fluxo de massa e o gradiente de concentração, possui um sinal de menos que permite corrigir a direção do fluxo. Como a transferência de massa ocorre da região de maior concentração para a região de menor concentração (vide Figura 8), o fluxo estará sempre no sentido contrário ao gradiente de concentração. Veja que dx apresenta sinal positivo, no

entanto, o valor de dC possui sinal negativo. Como o fluxo de massa possui orientação positiva, é necessário acrescentar um sinal de menos para efetuar a correção na equação (8).

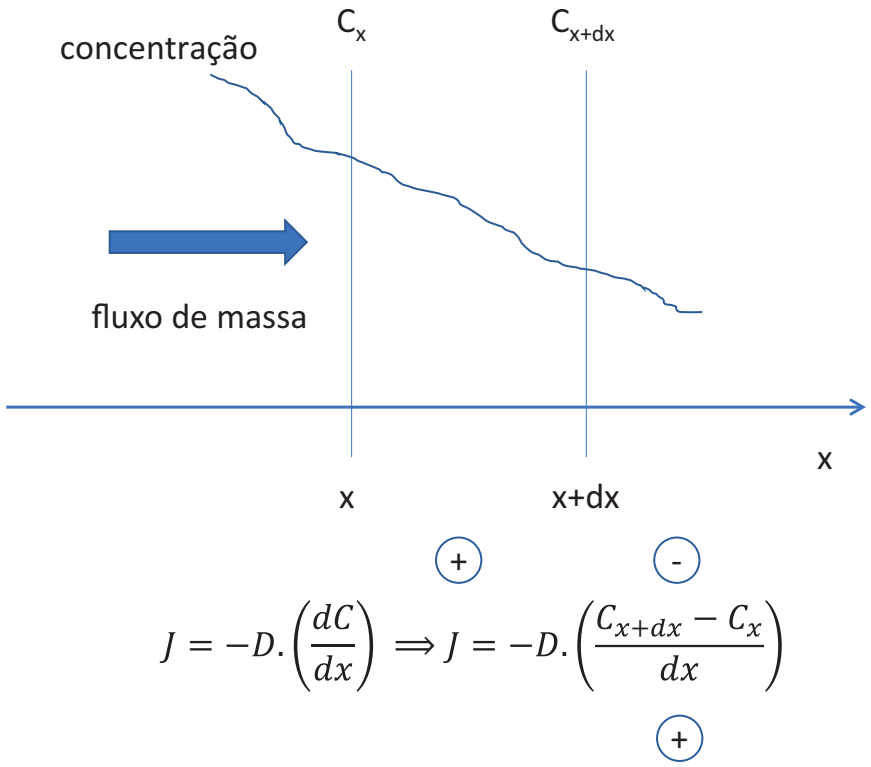


Figura 8 – Necessidade de correção do sinal na primeira Lei de Fick.

Acontece que estamos interessados em efetuar um cálculo de transferência de massa em sistemas heterogêneos e, normalmente, haverá sempre uma condição de escoamento na interface. Isso significa que o transporte na interface por difusão molecular não deverá ser significativo e a intensidade do processo de transferência de massa deverá ser afetada pelas condições hidrodinâmicas impostas pelo escoamento.

Admitindo-se que a concentração do composto C varie linearmente ao longo da interface (Figura 9), a equação (8) pode ser simplificada e escrita da seguinte forma:

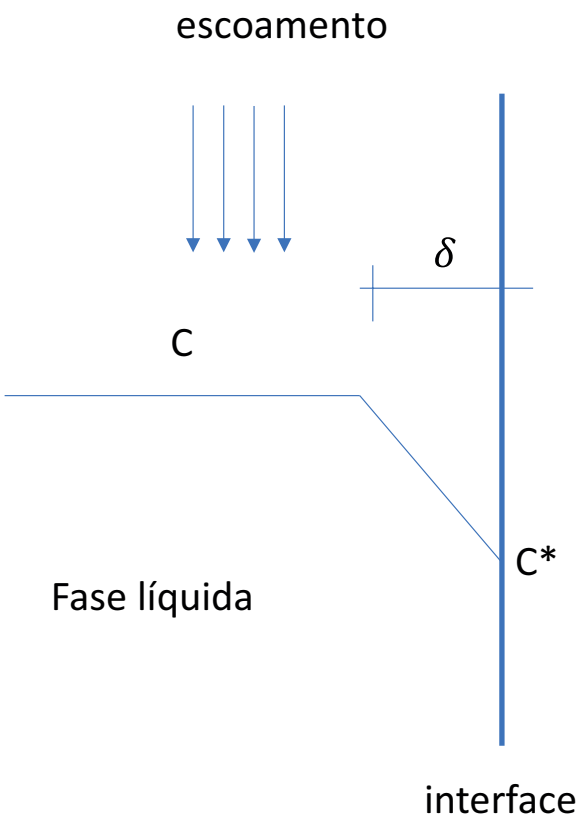


Figura 9 – Idealização do escoamento em uma interface sólido líquido.

$$J = \left(\frac{dm}{dt}\right).\frac{1}{A_i} = -D.\left(\frac{dC}{dx}\right) \Rightarrow J \cong -\frac{D}{dx}.dC \Rightarrow$$
$$J \cong -\frac{D}{\delta}.\Delta C \quad (9)$$

Vamos agrupar as grandezas D/δ em um único parâmetro K_L, que será denominado coeficiente de transferência de massa. Portanto, a equação (9) pode ser escrita da seguinte forma:

$$J = \left(\frac{dm}{dt}\right).\frac{1}{A_i} = K_L.(C - C^*) \quad (10)$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})

Como o coeficiente de transferência de massa K_L foi definido como uma relação entre o coeficiente de difusão molecular D e uma espessura fictícia denominada δ, tem-se que K_L possui unidade, sendo comumente expresso em m/s ou cm/s.

Rearranjando a equação (10), podemos escrevê-la da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L . A_i (C - C^*) \tag{11}$$

Assim, uma vez conhecidos o coeficiente de transferência de massa (K_L), o gradiente de concentração (C-C*) e a área da interface (A_i), é possível calcular o valor de dm/dt, que permite quantificar a taxa de transferência de massa em sistemas heterogêneos.

Como veremos adiante, empregaremos a equação (11) em balanços de massa de reatores heterogêneos e, em muitas ocasiões, vamos dividi-la pelo volume do reator. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{K_L . A_i (C - C^*)}{V} \tag{12}$$

V=volume do reator (L^3)

Normalmente, em muitos sistemas heterogêneos, é difícil quantificar a área interfacial (A_i), logo, é comum agruparmos os parâmetros área interfacial e volume do reator em uma única grandeza denominada área interfacial específica.

$$a_i = \frac{A_i}{V} \tag{13}$$

a_i=área interfacial específica (L^{-1})

Desta forma, substituindo a equação (13) na equação (12), temos que:

$$\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L . a_i (C - C^*) \tag{14}$$

As equações (11) e (14) são consideradas a base para a quantificação de transferência de massa em sistemas heterogêneos. Ainda que tenham sido propostas como uma simplificação da primeira Lei de Fick, elas têm sido largamente empregadas na engenharia ambiental. Precisamos agora explorar e entender melhor os termos apresentados nas equações (11) e (14), de forma que seja possível utilizá-las convenientemente. Alguns pontos merecem bastante destaque:

- A ocorrência do processo de transferência de massa está condicionada à existência de um gradiente de concentração. Se não houver gradiente de concentração, o fluxo de massa será igual a zero.
- Quanto maior for o gradiente de concentração, maior será a taxa de transferência de massa. Desta forma, se porventura quisermos aumentar a taxa de transferência de massa em um sistema heterogêneo, podemos criar condições para elevar o gradiente de concentração na interface e, consequentemente, o valor de J.
- O processo de transferência de massa está diretamente relacionado a K_L. Assim, quanto maior for o valor do coeficiente de transferência de massa, maior deverá ser o fluxo de massa na interface.
- A taxa de transferência de massa (dm/dt) é diretamente proporcional à área interfacial A_i. Desta forma, quanto maior for o valor de A_i, maior será a taxa de transferência de massa em uma determinada interface. Logo, uma das formas mais convenientes para se aumentar a taxa de transferência de massa em um sistema heterogêneo é elevar a sua área de interface.

O modelo apresentado, que possibilitou o equacionamento da taxa de transferência de massa entre uma interface (Figura 9), é, logicamente, uma idealização do perfil de concentração de um certo composto na fase líquida. Devemos entender C como uma concentração do composto na fase líquida e C*, como uma concentração na interface. Se porventura C for maior do que C*, haverá transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Caso C* seja maior do que C, haverá passagem do composto da interface para a fase líquida.

A concentração C* pode ser considerada uma concentração fictícia, ou seja, ela fisicamente pode existir, mas não é possível procedermos à sua quantificação analítica. Então, para que possamos empregar a equação (10), temos que utilizar algumas premissas e simplificações, de forma a relacionar a concentração C* com alguma variável passível de mensuração. Esse ponto será explorado com mais cuidado posteriormente.

Também a espessura δ deve ser vista como uma grandeza fictícia, uma vez que é impossível determiná-la. Inclusive, por ser fictícia, ela é agrupada juntamente com o coeficiente de difusão molecular D, que dá origem ao coeficiente de transferência de massa K_L.

De qualquer modo, já temos uma equação que nos permite quantificar a transferência de massa em sistemas heterogêneos, mas, para que possamos utilizá-la, precisaremos determinar o valor de K_L.

6.3 Cálculo dos coeficientes de transferência de massa em sistemas heterogêneos

Como mencionado anteriormente, para que possamos empregar a equação (10) no cálculo do fluxo de massa em sistemas heterogêneos, precisamos determinar o valor do coeficiente de transferência de massa (K_L). Para tanto, vamos inicialmente analisar quais grandezas são relevantes para a sua quantificação. A grandeza K_L foi originalmente assim definida:

$$K_L \approx \frac{D}{\delta} \tag{15}$$

D=coeficiente de difusão molecular (L^2T)
δ=espessura do filme na interface sólido líquido (L)

Veja que o coeficiente de transferência de massa é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão molecular e inversamente proporcional à espessura do filme que se desenvolve na interface sólido-líquido. O fato de o coeficiente de transferência de massa variar indiretamente em relação às grandezas D e δ nos permite chegar a algumas conclusões interessantes, a saber (WEBER, 2001; WEBER; DIGIANO, 1996):

- O coeficiente de difusão molecular depende do composto, das características do fluido (que pode estar na fase gasosa ou na fase líquida) e da temperatura. Portanto, admitindo-se que estamos trabalhando com o mesmo fluido sob temperatura constante, o valor do coeficiente de transferência de massa deve variar conforme as características físico-químicas do composto transportado na interface.
- O valor do coeficiente de transferência de massa é inversamente proporcional à espessura do filme (δ) que se desenvolve no entorno da interface. Sabemos que δ é uma espessura fictícia, isto é, não mensurável, e sua origem está associada ao se ter adotado uma variação da concentração de C linear nas proximidades da interface. Intuitivamente, o valor de δ deve variar conforme as condições hidrodinâmicas do escoamento. Desta forma, quanto maior o grau de turbulência na interface, menor o valor de δ – e, logo, maior deve ser o valor do coeficiente de transferência de massa. O inverso também é verdadeiro: dependendo das condições de escoamento, o valor de δ pode aumentar, ocasionando uma diminuição no valor de K_L. Em resumo, o coeficiente de transferência de massa deve ser função das condições hidrodinâmicas que se desenvolvem ao longo da interface.
- Assumindo-se que o valor de K_L é função das condições hidrodinâmicas do escoamento nas proximidades da interface, é possível, do ponto de vista da engenharia, buscar a otimização de um determinado sistema heterogêneo que possibilite aumentar o valor de K_L. Normalmente, isso pode ser atingido mediante alterações nas condições hidrodinâmicas no entorno na interface, seja por meio do aumento da velocidade do fluido,

da introdução de uma energia externa no sistema ou mesmo do aumento da área de interface.

Existem quatro métodos que podem ser empregado para a determinação dos coeficientes de transferência de massa, a saber (WELTY; RORRER; FOSTER, 2017):

- Utilização da análise dimensional e validação mediante obtenção de resultados experimentais.
- Solução exata das equações de momento e transferência de massa ao longo da camada limite laminar.
- Solução aproximada das equações de momento e transferência de massa ao longo da camada limite laminar.
- Analogia entre transferência de momento, calor e massa.

Não é objetivo deste livro proceder a uma exploração mais pormenorizada do equacionamento matemático dos processos de transferência de massa na camada limite laminar. No entanto, é importante que tenhamos uma boa compreensão do fenômeno físico e saibamos identificar as variáveis mais relevantes no processo. Caso o leitor tenha interesse em se aprofundar no assunto, recomenda-se a leitura de alguns livros clássicos bastante interessantes e didáticos (CLARK, 2009; WEBER, 2001).

Podemos demonstrar a ocorrência de processos de transferência de massa em interfaces mediante uma analogia com o escoamento de fluido sobre uma placa plana (vide Figura 10). Imaginemos uma placa plana estacionária sobre a qual um fluido escoa a uma velocidade igual a V_∞. Como a placa é estacionária, a velocidade do fluido na sua superfície é igual a zero (teorema da aderência ou condição de não escorregamento). Desta forma, desenvolve-se um perfil de velocidade do fluido no eixo vertical, que se inicia em uma condição de velocidade igual a zero na superfície da placa e vai até a velocidade V_∞. A distância δ_h delimita uma região no espaço denominada camada limite hidrodinâmica, que é aquela na qual a velocidade do fluido é igual ou inferior a 0,99. V_∞.

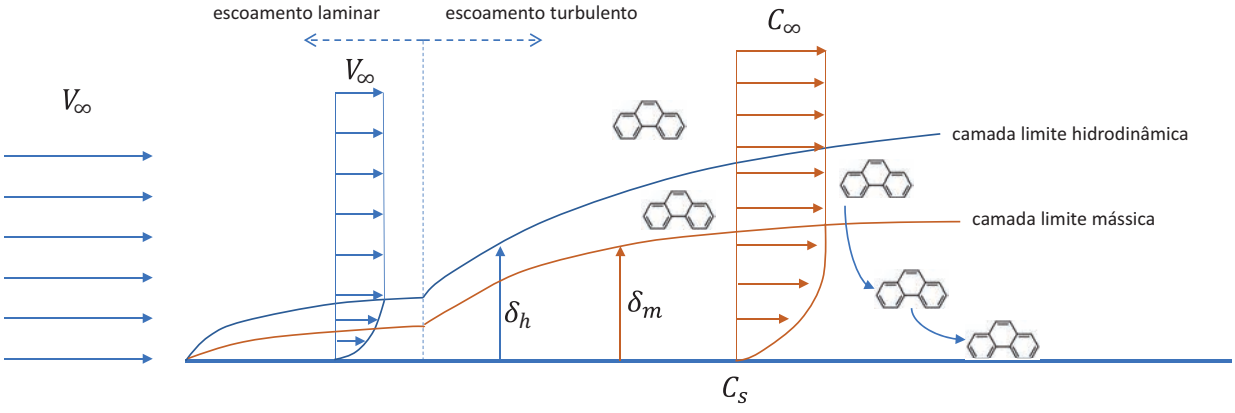


Figura 10 – Conceituação de camada limite hidrodinâmica e camada limite mássica.

Vamos agora admitir que o fluido que escoa pela placa apresente um composto C cuja concentração seja igual a C_∞. Podemos também assumir que esse composto sofra algum tipo de reação na superfície da placa, de modo que a sua concentração C_s seja igual a zero. Uma vez que a concentração de C deverá variar de zero a C_∞, estabelece-se uma camada limite mássica que não necessariamente deverá coincidir com a camada limite hidrodinâmica.

Como se deverá estabelecer um gradiente de concentração de C na fase líquida, um processo de transferência de massa ocorrerá ao longo da camada limite mássica, o que possibilitará que as moléculas do composto C presentes na fase líquida sejam transferidas pelo fluido até a superfície da interface.

Adicionalmente, os escoamentos que são tipicamente observados em sistemas ambientais e em sistemas de engenharia são turbulentos e, portanto, caracterizados pela presença de campos de velocidade sujeitos a intensas flutuações e formação de vórtices, que possibilitam a transferência de massa do composto C da fase líquida para a superfície da interface.

Portanto, não é difícil concluirmos que o número de variáveis envolvidas em processos de transferência de massa em escoamento turbulentos é bastante elevado, o que justifica o seu agrupamento em números adimensionais. Já sabemos que, intuitivamente, o valor do coeficiente de transferência de massa deve variar conforme as condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido nas proximidades da interface, portanto, o valor de K_L deve ser função do número de Reynolds.

Número de Reynolds

$$R_e = \frac{V.L}{\nu} \tag{16}$$

R_e=número de Reynolds (adimensional)
V=velocidade (LT^{-1})
L=dimensão característica (L)
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})

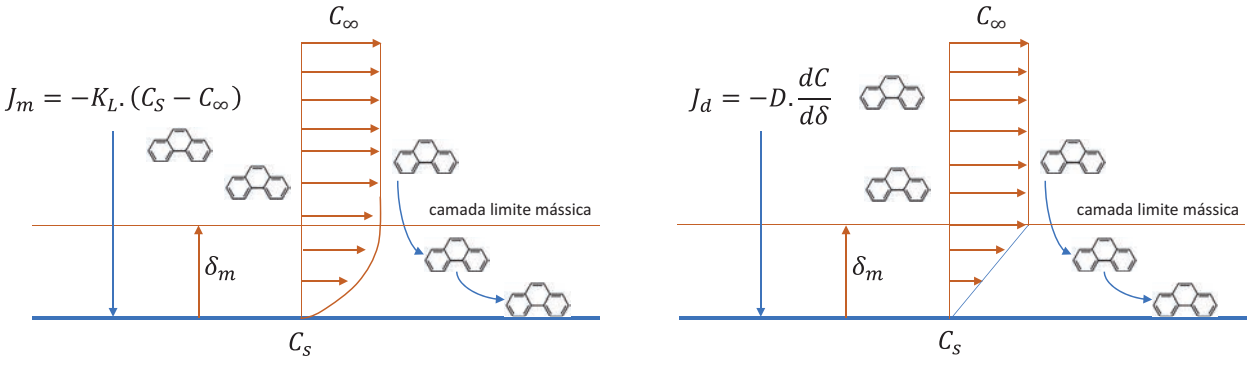
Também já discutimos que o valor do coeficiente de transferência de massa deve levar em conta as características do composto e como ele se comporta na fase líquida. Assim sendo, o segundo número adimensional relevante é denominado número de Schmidt (S_c), e relaciona a difusividade molecular de momento (v) e a difusividade molecular mássica (D). Desta forma, tem-se que:

Número de Schmidt

$$S_c = \frac{\nu}{D} \tag{17}$$

S_c=número de Schmidt (adimensional)
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})
D=coeficiente de difusão molecular do composto C (L^2T^{-1})

Agora, precisamos relacionar os dois números adimensionais (Reynolds e Schmidt) com algum parâmetro que esteja associado ao coeficiente de transferência de massa K_L. Podemos fazer isso comparando o fluxo de massa do composto C na camada limite mássica que ocorre devido à advecção (ou seja, em presença de um campo de velocidade) e o fluxo de massa que ocorre somente em presença da difusão molecular (Figura 11).



(a) Transferência de massa devido à advecção

(b) Transferência de massa devido a difusão molecular

Figura 11 – Fluxo de massa na camada limite devido à (a) advecção e à (b) difusão molecular.

O fluxo de massa que ocorre devido à advecção e o fluxo de massa que ocorre devido à difusão molecular podem ser expressos da seguinte forma:

$$J_m = -K_L.(C_S - C_\infty) \tag{18}$$

$$J_d = -D.\left(\frac{dC}{dx}\right) \Longrightarrow J_d = -D.\frac{(C_S - C_\infty)}{\delta_m} \quad (19)$$

Dividindo a equação (18) pela equação (19), temos que:

$$\frac{J_m}{J_d} = \frac{-K_L.(C_S - C_\infty)}{-D.\frac{(C_S - C_\infty)}{\delta_m}} \quad (20)$$

A relação entre a taxa de transferência de massa em presença de um campo de velocidade (J_m) e a taxa de transferência de massa por difusão molecular (J_d) é definida por um número adimensional conhecido por número de Sherwood, que pode ser escrito da seguinte forma:

Número de Sherwood

$$S_h = \frac{K_L.L_c}{D} \quad (21)$$

S_h=número de Sherwood (adimensional)
L_c=dimensão característica (L)
D=coeficiente de difusão molecular do composto C (L^2T^{-1})

Tendo em vista a impossibilidade de determinarmos os valores de K_L com base em estudos de natureza teórica, temos que nos apoiar tanto na teoria como em resultados experimentais. Isto posto, tem-se observado que os três números adimensionais (Sherwood, Reynolds e Schmidt) relacionam-se conforme a seguinte expressão (CLARK, 2009; WEBER, 2001; WEBER; DIGIANO, 1996):

$$S_h = A + B.R_e^a.S_c^b \quad (22)$$

A, B, a, b=constantes

Como os coeficientes de transferência de massa tendem a variar conforme a geometria da interface e das suas condições hidrodinâmicas, os valores de A, B, a e b devem ser obtidos por meio de ensaios experimentais específicos. Inclusive, a equação (22) não deve ser vista como uma equação geral, pois existem inúmeras outras expressões empíricas propostas na literatura que procuram incorporar as grandezas relevantes no processo de transferência de massa.

Antes de apresentarmos algumas equações de natureza empírica ou semiempírica que permitam calcular o valor do coeficiente de transferência de massa, precisamos fazer algumas considerações acerca dos coeficientes de difusão molecular nas fases líquida e gasosa.

6.4 Determinação dos coeficientes de difusão molecular nas fases líquida e gasosa

Anteriormente, vimos que o valor do coeficiente de transferência de massa pode ser calculado com base em expressões que envolvem números adimensionais. Dentre eles, os três mais relevantes são os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt. Por sua vez, os números de Sherwood e Schmidt apresentam em sua formulação o coeficiente de difusão molecular do composto, portanto, é necessário que o seu valor seja conhecido. Existem três formas de se obter o coeficiente de difusão molecular para um composto específico. São elas:

- A partir de dados de literatura
  Existem excelentes manuais técnicos que fornecem informações e valores dos coeficientes de difusão molecular de uma grande variedade de compostos em diferentes solventes (PERRY; GREEN, 2008). No entanto, nem sempre é fácil obtê-los, uma vez que podemos não encontrar dados específicos para os compostos de interesse.

- Mediante utilização de equações semiempíricas
  Existem na literatura algumas dezenas de expressões empíricas que nos possibilitam calcular coeficientes de difusão em diferentes meios. Como o nosso maior interesse é a sua determinação nas fases líquida (meio aquoso) e gasosa (ar), sugerimos a utilização das seguintes expressões:

Cálculo do coeficiente de difusão em gases (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966)

$$D_{AB} = \frac{0{,}00143.T^{1{,}75}}{P.M_{AB}^{1/2}.\left(V_a^{1/3} + V_b^{1/3}\right)^2} \quad (23)$$

$$M_{AB} = 2.\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)^{-1} \quad (24)$$

D_{AB}=coeficiente de difusão molecular para um composto B em um meio A em cm^2/s
T=temperatura em Kelvin
M_a=massa molar do ar (igual a 28,97 g/mol)
M_b=massa molar do composto B em g/mol
P=pressão em bar
V_a=volume molar do ar (igual a 19,7 cm^3/mol)
V_b=volume molar do composto B em cm^3/mol

O volume molar do composto B pode ser estimado a partir da somatória de seus volumes atômicos de difusão individuais, que dependem de sua estrutura molecular. A Tabela 1 apresenta os valores de volumes atômicos de difusão para diferentes átomos e estruturas moleculares.

Tabela 1 – Valores de volumes atômicos de difusão para diferentes átomos e estruturas moleculares, conforme proposta por Fuller (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1988)

Elemento	Volume molar (cm^3/mol)	Elemento	Volume molar (cm^3/mol)
Carbono (C)	15,9	Flúor (F)	14,7
Hidrogênio (H)	2,31	Cloro (Cl)	21,0
Oxigênio (O)	6,11	Bromo (Br)	21,9
Nitrogênio (N)	4,54	Iodo (I)	29,8
Anel aromático ou anel heterocíclico	-18,3	Enxofre (S)	22,9

Cálculo do coeficiente de difusão em líquidos (WILKE; CHANG, 1955)

$$D_{AB} = \frac{7{,}4.10^{-8}.(\phi.M_a)^{1/2}.T}{\mu.V_b^{0,6}} \quad (25)$$

D_{AB}=coeficiente de difusão molecular para um composto B em fase líquida em cm^2/s
T=temperatura em Kelvin

M_a=massa molar da água (igual a 18 g/mol)
$\emptyset$ =parâmetro de associação (igual a 2,6 para a água)
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica da água em cP (centipoise)
V_b=volume molar do composto B para seu ponto de ebulição em cm^3/mol

Para que possamos utilizar a equação (25) no cálculo do coeficiente de difusão de um composto B em meio aquoso, precisamos determinar o seu volume molar no seu ponto de ebulição. Para tanto, podemos utilizar o método proposto por Le Bas, que leva em conta a estrutura molecular do composto e pressupõe a aditividade de seus volumes molares individuais. A Tabela 2 apresenta alguns valores de volumes molares individuais para alguns elementos químicos e suas respectivas correções em função do arranjo molecular dos compostos.

Tabela 2 – Valores de volumes molares individuais para diferentes átomos e correções em função de sua estrutura química (WELTY; RORRER; FOSTER, 2017)

Elemento	Volume molar (cm^3/mol)	Elemento	Volume molar (cm^3/mol)
Bromo (Br)	27,0	Oxigênio (O)	7,4
Carbono (C)	14,8	Oxigênio em ésteres metílicos	9,1
Cloro (Cl)	21,6	Oxigênio em éteres metílicos	9,9
Hidrogênio (H)	3,7	Oxigênio em éteres de maior cadeia	11,0
Iodo (I)	17,0	Oxigênio em ácidos	12,0
Nitrogênio (N) em dupla ligação	15,6	Enxofre (S)	25,6
Nitrogênio (N) em aminas primárias	10,5		
Nitrogênio (N) em aminas secundárias	12,0		
Deduções			
Anel com 3 componentes		deduzir 6,0	
Anel com 4 componentes		deduzir 8,5	
Anel com 5 componentes		deduzir 11,5	
Anel com 6 componentes		deduzir 15,0	
Anel aromático (benzeno)		deduzir 15,0	
Naftaleno		deduzir 30,0	
Antraceno		deduzir 47,5	

- Por meio de correlações entre a massa molecular do composto e seu coeficiente de difusão molecular

  Em caso de muita dificuldade para a determinação dos coeficientes de difusão molecular de um composto específico, podemos utilizar algumas expressões mais simples, que

normalmente relacionam o valor do coeficiente do composto com a sua massa molar. Desta forma, o coeficiente de difusão molecular pode ser estimado por intermédio das seguintes expressões (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002):

$$D_{C,l} = \frac{2{,}7.\,10^{-4}}{M_C^{0,71}} \tag{26}$$

$$D_{C,ar} = \frac{1{,}55}{M_C^{0,65}} \tag{27}$$

$D_{C,l}$=coeficiente de difusão molecular do composto C em água a 25 °C
$D_{C,ar}$=coeficiente de difusão molecular do composto C no ar a 25 °C
M_C=massa molar do composto C em g/mol

Diante da ausência de resultados experimentais, as equações (26) e (27) só devem ser usadas para se obter uma estimativa de valores inicial. Recomenda-se, sempre que possível, proceder ao cálculo dos coeficientes de difusão molecular na água e no ar usando-se as equações semiempíricas apresentadas. Vale lembrar que os coeficientes de difusão molecular da maioria dos compostos de interesse ambiental situam-se dentro da seguinte faixa de valores (CRITTENDEN et al., 2012):

- Valores de coeficientes de difusão molecular em líquidos: 10^{-10} m^2/s a 10^{-9} m^2/s
- Valores de coeficientes de difusão molecular em gases: 10^{-6} m^2/s a 10^{-5} m^2/s

Exemplo 6-1

Problema: O clorofórmio é um composto orgânico de grande importância ambiental, sendo formado no tratamento de águas de abastecimento quando se utiliza o cloro como agente desinfetante. Empregando a fórmula proposta por Wilke-Chang, efetue o cálculo do coeficiente de difusão molecular do clorofórmio na fase líquida para temperatura igual a 18 °C e compare o resultado com o valor estimado por meio do uso da equação (26).

Solução

O clorofórmio apresenta massa molecular igual a 119,4 g/mol e a sua estrutura química possui um total de três átomos de cloro e um átomo de hidrogênio ligados a um átomo de carbono. Vamos calcular o valor de seu coeficiente de difusão molecular utilizando a fórmula proposta por Wilke-Chang:

$$D_{AB} = \frac{7{,}4.10^{-8}.(\phi.M_a)^{1/2}.T}{\mu.V_b^{0,6}} \quad (28)$$

D_{AB}=coeficiente de difusão molecular para um composto B em fase líquida em cm^2/s
T=temperatura em Kelvin
M_a=massa molar da água (igual a 18 g/mol)
Ø =parâmetro de associação (igual a 2,6 para a água)
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica da água em cP (centipoise)
V_b=volume molar do composto B para seu ponto de ebulição em cm^3/mol

Todas as variáveis são conhecidas, com exceção do volume molar do clorofórmio no seu ponto de ebulição. Então, vamos utilizar a metodologia proposta por Le Bas, que nos permite proceder ao cálculo com base na estrutura química do composto. A fórmula química do clorofórmio é $CHCl_3$. Com base nos dados apresentados na Tabela 2, temos que:

$$V_b = 1.C + 3.Cl + 1.H \implies V_b = (1.14{,}8 + 3.21{,}6 + 1.3{,}7)\frac{cm^3}{mol} \implies V_b = 83{,}3\ \frac{cm^3}{mol} \quad (29)$$

Substituindo os dados na equação (28):

$$D_{AB} = \frac{7{,}4.10^{-8}.(\phi.M_a)^{1/2}.T}{\mu.V_b^{0,6}}$$

$$= \frac{7{,}4.10^{-8}.(2{,}6.18)^{1/2}.291{,}15}{1{,}053.83{,}3^{0,6}} \Longrightarrow \quad (30)$$

$$D_{AB} = 9{,}86.10^{-6}\frac{cm^2}{s}$$

Vamos agora estimar o coeficiente de difusão molecular do clorofórmio utilizando a equação (26). Assim sendo, temos que:

$$D_{AB} = \frac{2{,}7.10^{-4}}{M_C^{0,71}} \Longrightarrow D_{AB} = \frac{2{,}7.10^{-4}}{119{,}4^{0,71}} \Longrightarrow \quad (31)$$

$$D_{AB} = 9{,}05.10^{-6}\frac{cm^2}{s}\ (a\ 25\ °C)$$

D_{AB}=coeficiente de difusão molecular do clorofórmio em água a 25 °C
M_C=massa molar do clorofórmio em g/mol

O coeficiente de difusão molecular estimado pela expressão acima possibilita que procedamos ao cálculo para temperatura igual a 25 °C. Como a temperatura da fase líquida é igual a 18 °C, é necessário efetuarmos a correção de valor. Observe que, de acordo com a expressão proposta por Wilk-Chang, o coeficiente de difusão molecular varia linearmente com a temperatura. Assim sendo, podemos escrever que:

$$D(T_2) = D(T_1).\frac{T_2}{T_1} \quad (32)$$

$D(T_1)$ e $D(T_2)$=coeficientes de difusão molecular associados às temperaturas T_1 e T_2, respectivamente.

$$D(T_2) = 9{,}05.10^{-6}\frac{cm^2}{s}.\left(\frac{291{,}15}{298{,}15}\right) \Rightarrow$$

$$D(T_2) = 8{,}84.10^{-6}\frac{cm^2}{s} \quad (33)$$

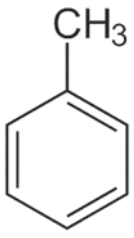
Observação: Os valores calculados para o coeficiente de difusão do clorofórmio a 18 °C foram iguais a $9{,}86.10^{-6}$ cm²/s (método de Wilk-Chang) e $8{,}84.10^{-6}$ cm²/s (calculado com base em sua massa molar). Veja que ambos os valores são relativamente próximos, o que justifica o emprego da equação (26) em cálculos mais expeditos. No entanto, sempre que possível, recomenda-se a utilização da equação proposta por Wilk-Chang.

Exemplo 6-2

Problema: O tolueno é um composto presente na gasolina e demais derivados de petróleo que pode ser encontrado no meio ambiente como resultado do derramamento de efluentes durante operações de transporte. Empregando a fórmula proposta por Fuller, efetue o cálculo do coeficiente de difusão molecular do tolueno na fase gasosa para temperatura igual a 20 °C e pressão atmosférica ao nível do mar e compare o resultado com o valor estimado por meio do uso da equação (27).

Solução

O tolueno é uma molécula aromática formada por um anel benzeno ligado a um grupo metila. O valor da massa molecular é equivalente a 92,14 g/mol. A sua estrutura química possui um total de sete átomos de carbono e oito átomos de hidrogênio.



Vamos efetuar o cálculo do valor do coeficiente de difusão molecular empregando a expressão proposta por Fuller. Temos que:

$$D_{AB} = \frac{0{,}00143.T^{1{,}75}}{P.M_{AB}^{1/2}.\left(V_a^{1/3} + V_b^{1/3}\right)^2} \tag{34}$$

$$M_{AB} = 2.\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)^{-1} \tag{35}$$

D_{AB}=coeficiente de difusão molecular para um composto B em um meio A em cm^2/s
T=temperatura em Kelvin
M_a=massa molar do ar (igual a 28,97 g/mol)
M_b=massa molar do composto B em g/mol
P=pressão em bar
V_a=volume molar do ar (igual a 19,7 cm^3/mol)
V_b=volume molar do composto B em cm^3/mol

Mais uma vez, todas as variáveis são conhecidas, com exceção do volume molar do tolueno no seu ponto de ebulição. Como estamos empregando a expressão proposta por Fuller, vamos estimar o volume molar com base nos valores apresentados na Tabela 1. A fórmula química do tolueno é C_7H_8. Com base nos dados apresentados na Tabela 1, temos que:

$$V_b = 7.C + 8.H - Anel\ aromático \implies$$

$$V_b = (7.15{,}9 + 8.2{,}31 - 18{,}3)\frac{cm^3}{mol} \implies \tag{36}$$

$$V_b = 111{,}48\ \frac{cm^3}{mol}$$

Vamos proceder ao cálculo do parâmetro M_{AB}.

$$M_{AB} = 2.\left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}\right)^{-1} \Rightarrow$$

$$M_{AB} = 2.\left(\frac{1}{28,97} + \frac{1}{92,14}\right)^{-1} \Rightarrow \quad (37)$$

$$M_{AB} = 44,08\frac{g}{mol}$$

Substituindo os dados na equação (34), temos:

$$D_{AB} = \frac{0,00143.T^{1,75}}{P.M_{AB}^{1/2}.\left(V_a^{1/3} + V_b^{1/3}\right)^2}$$

$$D_{AB} = \frac{0,00143.293,15^{1,75}}{1,01325.44,08^{1/2}.\left(19,7^{1/3} + 111,48^{1/3}\right)^2} \quad (38)$$

$$D_{AB} = 7,82.10^{-2}\frac{cm^2}{s}$$

Vamos proceder ao cálculo do coeficiente de difusão molecular do tolueno utilizando a equação (27). Assim sendo:

$$D_{AB} = \frac{1,55}{M_C^{0,65}} \quad (39)$$

D_{AB}=coeficiente de difusão molecular do tolueno no ar a 25 °C
M_C=massa molar do tolueno em g/mol
D_{AB}=coeficiente de difusão molecular do clorofórmio em água a 25 °C
M_C=massa molar do composto C em g/mol

$$D_{AB} = \frac{1{,}55}{92{,}14^{0{,}65}} \Rightarrow$$

$$D_{AB} = 8{,}19.10^{-2}\,\frac{cm^2}{s}\ (a\ 25\ °C) \tag{40}$$

O valor do coeficiente de difusão molecular foi estimado para temperatura igual a 25 °C. Como desejamos estimá-lo para temperatura do ar igual a 20 °C, precisamos efetuar uma correção em seu valor. De acordo com a expressão proposta por Fuller, o coeficiente de difusão molecular varia com a temperatura elevada a 1,75. Assim sendo, podemos escrever que:

$$D(T_2) = D(T_1).\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1{,}75} \tag{41}$$

$D(T_1)$ e $D(T_2)$=coeficientes de difusão molecular associados a temperaturas T_1 e T_2, respectivamente.

$$D(T_2) = 8{,}19.10^{-2}\,\frac{cm^2}{s}.\left(\frac{293{,}15}{298{,}15}\right)^{1{,}75} \Rightarrow$$

$$D(T_2) = 7{,}95.10^{-2}\,\frac{cm^2}{s} \tag{42}$$

Observação 1: Como se vê, o valor do coeficiente de difusão do tolueno a 20 °C, calculado pelo método de Fuller, é equivalente a $7{,}82.10^{-2}$ cm²/s; já pelo método baseado em sua massa molar, chegou-se a $7{,}95.10^{-2}$ cm²/s. Ambos os valores são bem próximos, indicando que podemos utilizar a equação (27) para cálculos mais rápidos. No entanto, recomenda-se, sempre que possível, a utilização da equação proposta por Fuller.

Observação 2: Nos Exemplos 6-1 e 6-2, foram calculados os coeficientes de difusão molecular do clorofórmio na fase líquida e do tolueno na fase gasosa. Observe que, em razão das características do meio, o coeficiente de difusão molecular de compostos na fase gasosa é sempre muito maior do que o de compostos presentes na fase líquida.

6.5 Equações empíricas empregadas no cálculo dos coeficientes de transferência de massa em sistemas heterogêneos

Conseguimos apresentar duas equações que nos permitem quantificar a taxa de transferência de massa em reatores heterogêneos e ambas apresentam a seguinte estrutura:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L . A_i (C - C^*) \tag{43}$$

$$\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L . a_i (C - C^*) \tag{44}$$

Em muitos sistemas heterogêneos, não é possível quantificarmos o valor da área interfacial específica. Por isso, costumamos agrupar as grandezas K_L e a_i como uma única variável. Assim sendo, dependendo das características do sistema heterogêneo estudado, temos expressões empíricas que possibilitam determinar o valor de K_L, mas, em alguns casos, também é possível procedermos à determinação de $K_L a_i$. Vamos analisar algumas equações propostas na literatura para entender melhor como as variáveis são normalmente apresentadas.

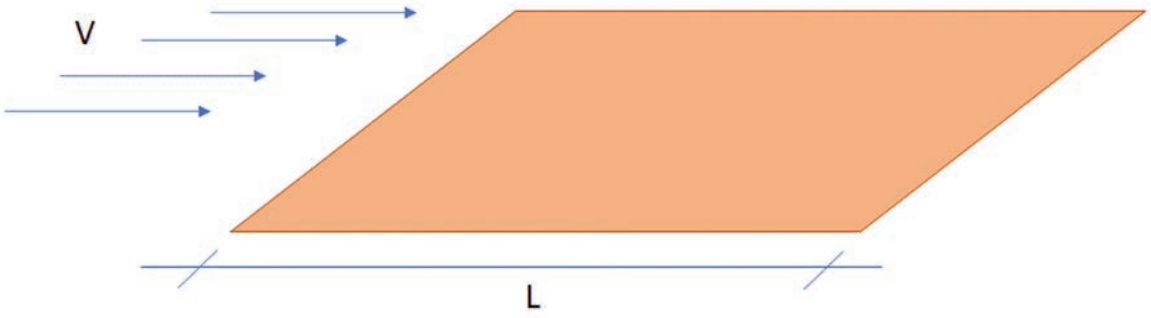
Transferência de massa devido ao escoamento de líquidos em placas planas (LOGAN, 2012, p. 134)

$$S_h = 0{,}036 . R_e^{0,8} . S_c^{1/3} \tag{45}$$

$$S_h = \frac{K_L . L}{D_a} \qquad R_e = \frac{V . L . \rho}{\mu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

Validade da equação:

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V=velocidade média sobre a placa (LT^{-1})
L=comprimento da placa (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})



Transferência de massa devido ao escoamento de líquido em uma esfera isolada (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 208)

$$S_h = 0{,}347 . R_e^{0{,}62} . S_c^{1/3} \quad (46)$$

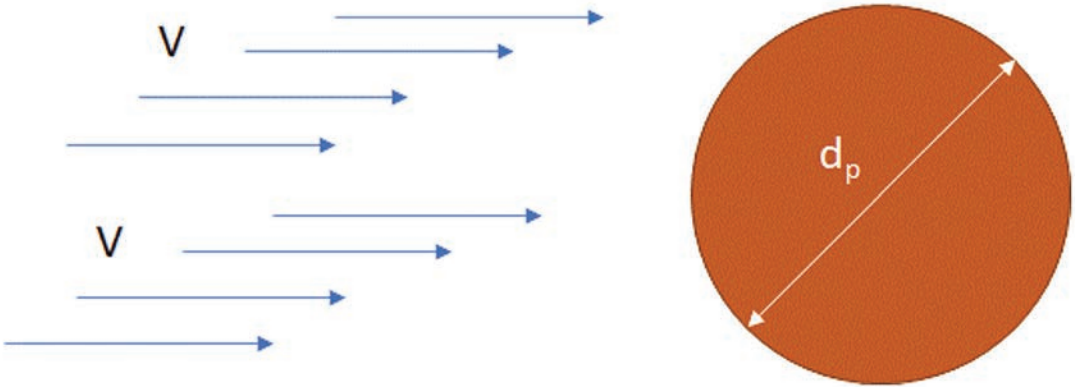
Validade da equação: $2.000 \leq R_e \leq 17.000$

$$S_h = 2 + 0{,}95 . R_e^{0{,}5} . S_c^{1/3} \quad (47)$$

Validade da equação: $2 \leq R_e \leq 2.000$

$$S_h = \frac{K_L . d_p}{D_a} \qquad R_e = \frac{V . d_p . \rho}{\mu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V=velocidade média sobre a esfera (LT^{-1})
d_p=diâmetro da esfera (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})



Transferência de massa devido ao escoamento de líquido em tubulações (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 208)

$$S_h = 0{,}023 . R_e^{0{,}83} . S_c^{1/3} \tag{48}$$

$$S_h = \frac{K_L . D}{D_a} \qquad R_e = \frac{V . D . \rho}{\mu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

Validade da equação: $2.000 \leq R_e \leq 35.000$ e $1.000 \leq S_c \leq 2.260$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V=velocidade média na tubulação (LT^{-1})
D=diâmetro da tubulação (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
ν=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})

Transferência de massa devido ao escoamento de líquido em tubulações (CLARK, 2009, p. 397)

$$S_h = 0{,}0096.R_e^{0{,}913}.S_c^{0{,}346} \tag{49}$$

$$S_h = \frac{K_L.D}{D_a} \qquad R_e = \frac{V.D.\rho}{\mu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

Validade da equação: $10.000 \leq R_e \leq 100.000$ e $432 \leq S_c \leq 97.600$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V=velocidade média na tubulação (LT^{-1})
D=diâmetro da tubulação (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
ν=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})

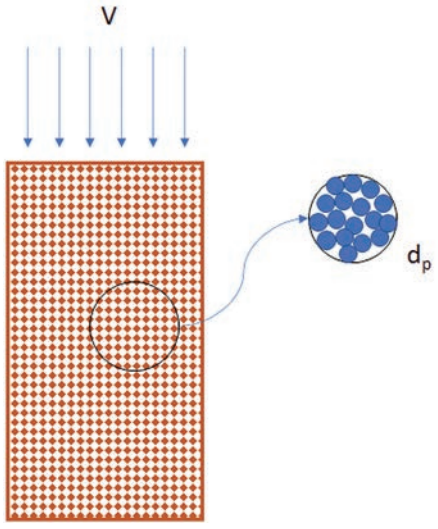
Transferência de massa devido ao escoamento de líquido em reatores de leito fixo (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 224)

$$S_h = 2{,}4.\varepsilon_0.R_e^{0{,}34}.S_c^{0{,}42} \tag{50}$$

Validade da equação: $0{,}08 \leq R_e \leq 125$ e $150 \leq S_c \leq 1.300$

$$S_h = \frac{K_L.d_p}{D_a} \qquad R_e = \frac{V.d_p.\rho}{\mu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V=velocidade superficial (LT^{-1})
ε_0=porosidade do leito fixo
d_p=diâmetro das partículas (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})



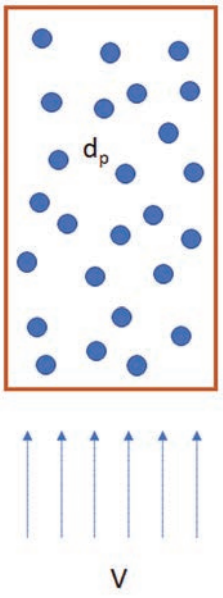
Transferência de massa devido ao escoamento de líquido ou gases em reatores de leito fluidizado (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 224)

$$\left(\frac{\varepsilon_0 . S_h}{S_c^{0,33} . R_e}\right) = \frac{0,765}{R_e^{0,82}} + \frac{0,365}{R_e^{0,386}} \quad (51)$$

Validade da equação: $R_e \geq 10\ (gases)$ e $R_e \geq 0,01$

$$S_h = \frac{K_L . d_p}{D_a} \qquad R_e = \frac{V . d_p . \rho}{\mu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V=velocidade superficial (LT^{-1})
ε_0=porosidade do leito fluidificado
d_p=diâmetro das partículas (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
ν=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})



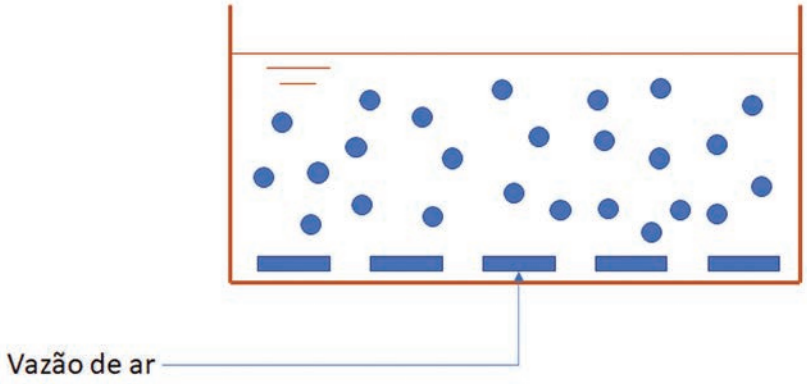
Transferência de massa em sistemas de aeração por ar difuso (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 225)

$$K_L.a_i = \left(\frac{Q_g}{V_r}\right).\psi_1.(K_H)^{\psi_2} \tag{52}$$

$$\psi_1 = 2{,}9 \qquad \psi_2 = 1{,}04$$

Validade da equação: $K_H \leq 0{,}3$

$K_L a_i$=coeficiente de transferência de massa (T^{-1})
Q_g=vazão de gás (L^3T^{-1})
V_r=volume do reator (L^3)
K_H=constante de Henry do composto (L^3/L^3)

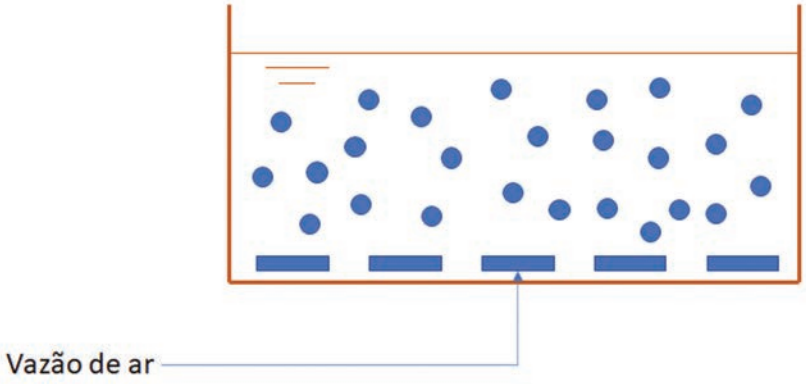


Transferência de massa em sistemas de aeração por ar difuso (MARIÑAS; LIANG; AIETA, 1993, p. 93)

$$S_h = 2 + 0{,}0187.\left({R_{eg}}^{0{,}484}.S_c^{0{,}339}.\left[\frac{d_b.g^{1/3}}{{D_a}^{2/3}}\right]^{0{,}072}\right)^{1{,}61} \quad (53)$$

$$S_h = \frac{K_L.d_b}{D_a} \qquad R_{eg} = \frac{V_b.d_b}{\nu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
V_b=velocidade ascensional da bolha (LT^{-1})
d_b=diâmetro da bolha (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida (L^2T^{-1})
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})
g=aceleração da gravidade (LT^{-2})



Transferência de massa entre partículas e fase líquida em reatores agitados (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 228)

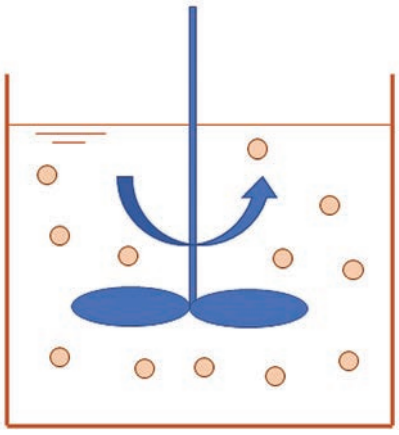
$$K_L . S_c^{0,667} = 0,13. \left[\frac{\left({}^{P_w}/_{V_r} \right) . \mu}{\rho^2} \right]^{0,25} \quad (54)$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_a}$$

$${}^{P_w}/_{V_r} = 2,05.10^{-6}.(w_r)^{3,11}$$

$$P_w = 0,95.(d_r)^5.(w_r)^3$$

K_L=coeficiente de transferência de massa em cm/s
P_w/V_r=potência dissipada por unidade de volume em dyn/cm^2.s
P_w=potência dissipada em dyn.cm/s
w_r=rotação do equipamento de agitação em rpm
d_r=diâmetro do rotor em cm
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido em g/cm^3
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido em g/cm.s
v=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})



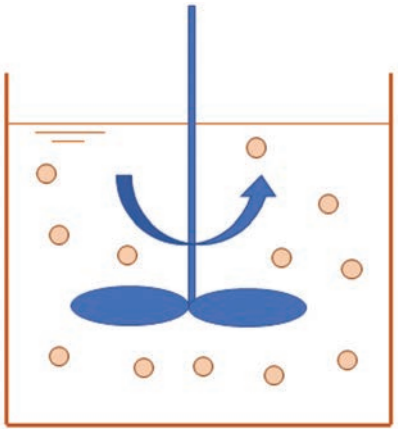
Transferência de massa em reatores agitados contendo partículas em suspensão (LOGAN, 2012, p. 148)

$$S_{hG} = 0{,}955 + 0{,}34.P_{eG}^{1/3} \tag{55}$$

$$S_{hG} = \frac{K_L.R}{D_a} \qquad P_{eG} = \frac{R^2.G}{D_a}$$

Validade da equação: $0{,}1 \leq P_{eG} \leq 100$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
P_{eG}=número de Peclet associado ao parâmetro gradiente de velocidade
R=raio da partícula (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
G=gradiente de velocidade (T^{-1})



Transferência de massa em sistemas de aeração por ar difuso (WEBER; DIGIANO, 1996, p. 226)

$$\frac{K_L}{D_a} = \frac{2{,}0}{d_b} + 0{,}31.\left[\frac{(\rho_l - \rho_g).g}{D_a.\mu_l}\right]^{0{,}333} \quad (56)$$

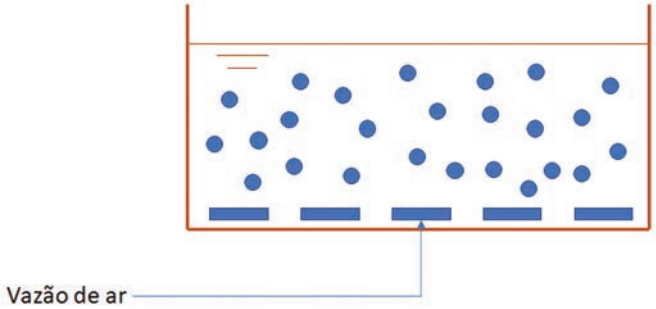
Expressão válida para d_p menor do que 1,0 mm

$$\frac{K_L}{D_a} = 0{,}42.\left(\frac{\mu_l}{\rho_l.D_a}\right)^{1/2}.\left[\frac{\rho_l.(\rho_l - \rho_g).g}{\mu_l^2}\right]^{1/3} \quad (57)$$

Expressão válida para d_p maior do que 2,5 mm

Observação: se porventura o diâmetro d_p estiver entre 1,0 mm e 2,5 mm, deve-se efetuar a interpolação do valor de K_L/D_a

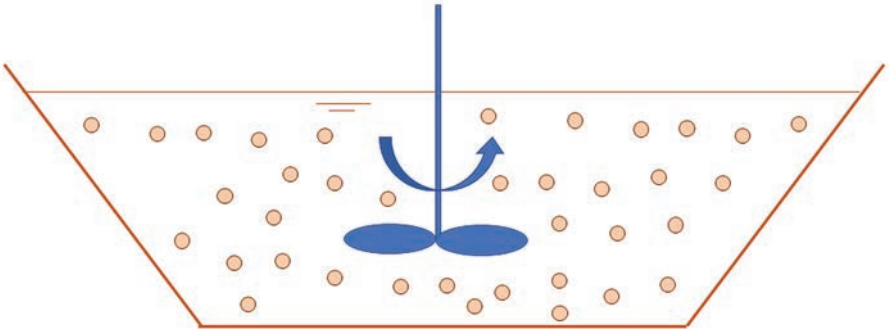
K_L=coeficiente de transferência de massa em m/s
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida em m^2/s
d_b=diâmetro da bolha em metros
ρ_l=massa específica da fase líquida em kg/m^3
ρ_g=massa específica da fase gasosa em kg/m^3
g=aceleração da gravidade em m/s^2
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do líquido em kg/m.s



Transferência de massa em sistemas de aeração mecanizadas (HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011, pp. 6-54)

$$K_L.a_{O_2} = 2{,}9.10^{-5}.\left({}^{P_w}/_{V_r}\right)^{0{,}95} \quad (58)$$

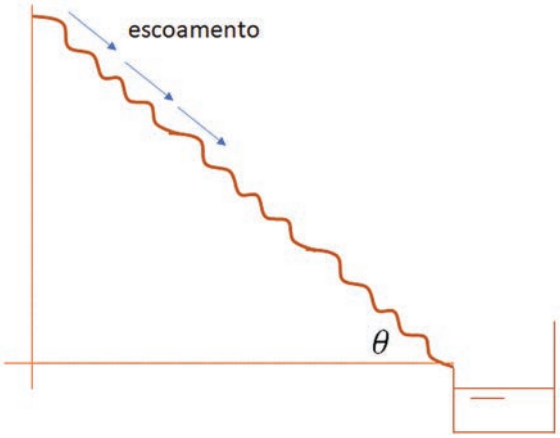
$K_L a_{O2}$=coeficiente de transferência de massa para o oxigênio em s^{-1}
P_w/V_r=potência dissipada por unidade de volume em W/m^3



Transferência de massa em aeradores do tipo cascata (BOYDEN et al., 1992)in which Hp is the Henry's law constant (atm

$$K_L.a = 0{,}0191 + 0{,}0913.(K_H)^{1/4}.(sen\ \theta)^{4/3} \quad (59)$$

$K_L a$=coeficiente de transferência de massa em s^{-1}
K_H=constante de Henry em atm
θ=ângulo de inclinação do aerador em relação ao plano horizontal



Existem inúmeras outras expressões empíricas e semiempíricas apresentadas na literatura especializada que permitem o cálculo de coeficientes de transferência de massa em sistemas heterogêneos. Assim, sempre que for o caso, é altamente conveniente que o leitor procure a expressão que melhor se adeque ao seu problema particular. O maior cuidado que devemos ter quando selecionamos as expressões é avaliarmos se as condições em que elas foram obtidas e posteriormente validadas são semelhantes às do problema com que estamos lidando.

Veja que muitas das expressões apresentadas são baseadas em correlações entre os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt (conforme equação (22)), mas várias outras apresentam estrutura matemática bem diferente. Algumas equações permitem efetuar o cálculo do coeficiente de transferência de massa K_L, outras incorporam o valor da área interfacial específica ($K_L a_i$). De qualquer forma, ainda que existam diferentes expressões sugeridas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa para sistemas semelhantes, é sempre conveniente exercitarmos o bom senso, de modo que a escolha da expressão mais adequada reflita as condições de campo a que estamos submetidos.

Exemplo 6-3

Problema: O cloro pode ser consumido em sistemas de distribuição de água por meio de reações na fase líquida (reações homogêneas) e, também, devido a reações que ocorrem na interface sólido-líquido (água-tubulação). Calcule o coeficiente de transferência de massa na tubulação de um sistema de distribuição de água com diâmetro igual a 100 mm e que veicula uma vazão igual a 12 L/s. Admita temperatura da fase líquida igual a 21 °C e coeficiente de difusão do ácido hipocloroso igual a 6.10^{-10} m^2/s.

Solução

Como se trata de escoamento interno em conduto forçado, vamos escolher uma equação adequada que nos permita proceder ao cálculo do coeficiente de transferência de massa. Podemos utilizar a equação sugerida por Clark (2009):

$$S_h = 0{,}0096 . R_e^{0{,}913} . S_c^{0{,}346} \tag{60}$$

Para que seja possível calcularmos os números de Reynolds, Sherwood e Schmidt, precisamos dos valores de massa específica, viscosidade dinâmica e cinemática do fluido para temperatura igual a 21 °C (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

Massa específica: 998,0 kg/m^3
Coeficiente de viscosidade dinâmica: 9,780.10^{-4} N.s/m^2
Coeficiente de viscosidade cinemática: 9,80.10^{-7} m^2/s

Como conhecemos a vazão e o diâmetro da tubulação, vamos calcular a velocidade média da água.

$$V = \frac{Q}{A} = \frac{4.Q}{\pi.D^2} \Longrightarrow V = \frac{4.0{,}1\ \frac{m^3}{s}}{\pi.(0{,}1\ m)^2} \cong 1{,}53\frac{m}{s} \tag{61}$$

De posse da velocidade e do coeficiente de difusão do ácido hipocloroso em meio aquoso, podemos calcular os números de Reynolds e Schmidt como segue:

$$R_e = \frac{V.D.\rho}{\mu} \Longrightarrow R_e = \frac{1{,}53\frac{m}{s}.0{,}1\ m.998\frac{kg}{m^3}}{9{,}780.10^{-4}\ \frac{N.s}{m^2}} \tag{62}$$

$$\cong 156.129$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_a} \Longrightarrow S_c = \frac{9{,}80.10^{-7}\ \frac{m^2}{s}}{6{,}0.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}} \cong 1.633 \tag{63}$$

Agora, podemos efetuar o cálculo do número de Sherwood empregando a equação (49) –reapresentada como equação (64).

$$S_h = 0{,}0096.R_e^{0{,}913}.S_c^{0{,}346} \Longrightarrow$$

$$S_h = 0{,}0096.156.129^{0{,}913}.1633^{0{,}346} \Longrightarrow \tag{64}$$

$$S_h \cong 6.849$$

Uma vez determinado o número de Sherwood, podemos finalmente calcular o coeficiente de transferência de massa:

$$S_h = \frac{K_L . D}{D_a} \Longrightarrow K_L = \frac{S_h . D_a}{D} = \frac{6.849.6{,}0.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{0{,}1\ m} \tag{65}$$

$$\Longrightarrow K_L = 4{,}11.10^{-5}\frac{m}{s}$$

Observação: Nos Exemplos 6-1 e 6-2, foram calculados os coeficientes de difusão molecular para o clorofórmio na fase líquida e o tolueno na fase gasosa. Observe que, em razão das características do meio, o coeficiente de difusão molecular dos compostos na fase gasosa é sempre muito maior do que o daqueles na fase líquida.

6.6 Transferência de massa em interface sólido-líquido: reações na superfície

Já conhecemos uma expressão que permite o cálculo da taxa de transferência de massa em sistemas heterogêneos e, além disso, já exploramos algumas formulações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa em diferentes tipos de reatores. No entanto, agora precisamos lidar com um último desafio, que é tentar explicitar o cálculo da concentração do composto C na interface, que indicamos como C*. A definição da concentração na interface C* e de como pode ser efetuado o seu cálculo depende de uma condição de contorno que teremos que definir para cada problema específico. Por exemplo, vamos admitir uma interface com área igual a A_i e que o composto C sofra uma reação de decomposição exatamente na interface (Figura 12).

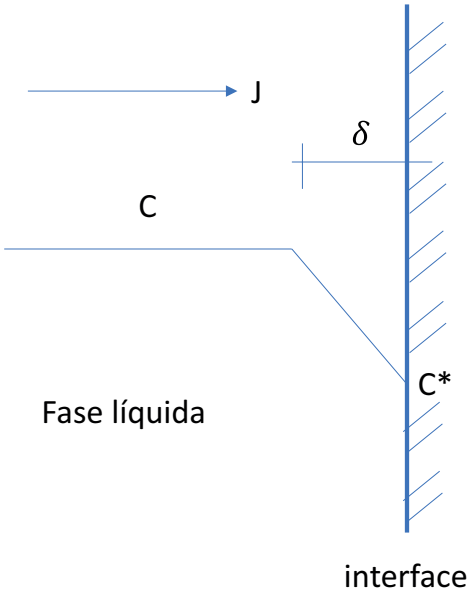


Figura 12 – Transferência de massa em interface sólido-líquido: reação na superfície sólida.

Sabemos que a taxa de transferência de massa em sistemas heterogêneos pode ser escrita de forma genérica da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -K_L . A_i (C - C^*) \quad (66)$$

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C na interface sólido líquido (MT^{-1})

Só podemos utilizar a expressão acima caso consigamos determinar o valor de C*. Veja que, *a priori*, não conhecemos o valor de C* – que, como já vimos anteriormente, trata-se de uma concentração fictícia. Desta forma, em função de uma condição de contorno preestabelecida, temos que efetuar algumas hipóteses que possibilitem a sua determinação.

Vamos admitir que não ocorra acúmulo de C na interface, portanto, toda a massa que for transferida da fase líquida para a fase sólida deverá sofrer uma reação de decomposição, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,s} = -K_r . A_i . C^* \quad (67)$$

$(dm/dt)_{r,s}$=taxa de decomposição de C na interface sólido-líquido (MT^{-1})
K_r=constante de reação na superfície sólido-líquido (LT^{-1})

Como a reação ocorre na interface sólido-líquido, a taxa de decomposição de C deverá ser expressa em função da área da interface A_i, e não do volume da fase líquida. Então, como não há acúmulo de C na interface, podemos afirmar que toda a massa transferida para a fase sólida deverá reagir. Assim, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,s} \Rightarrow \quad (68)$$

$$-K_L . A_i (C - C^*) = -K_r . A_i . C^*$$

Veja que, utilizando a equação (68), podemos isolar o valor de C*. Assim sendo:

$$C^* = \frac{K_L . C}{(K_L + K_r)} \tag{69}$$

Substituindo a equação (69) na equação (67), temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,s} = -K_r . A_i . \frac{K_L . C}{(K_L + K_r)} \tag{70}$$

Rearranjando a equação (70), podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,s} = -\frac{K_L . K_r}{(K_L + K_r)} A_i . C \tag{71}$$

Veja que, agora, conseguimos eliminar C* das equações (66) e (67) e já temos uma expressão que permite calcular a transferência de massa para sistemas heterogêneos que envolvam reações na interface sólido-líquido. Podemos efetuar uma análise da equação (71) agrupando ambas as constantes de reação (K_r) e o coeficiente de transferência de massa (K_L) em uma única variável (k_T).

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -k_T . A_i . C \tag{72}$$

$$k_T = \frac{K_L . K_r}{(K_L + K_r)} \tag{73}$$

k_T=constante global da reação (LT^{-1})

Note que a taxa de transferência de massa (equação (71)) agora pode ser escrita como uma equação cinética de primeira ordem em relação a C, cuja constante de reação (k_T) depende de ambos os coeficientes de transferência de massa (K_L) e da constante da reação na superfície (K_r) – equação (72). Vamos analisar um pouco melhor a equação (73), reescrevendo-a seguinte forma:

$$k_T = \frac{K_L . K_r}{(K_L + K_r)} \Rightarrow \frac{1}{k_T} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_r} \quad (74)$$

Se porventura K_L for muito maior do que K_r então k será igual a K_r. Da mesma forma, se K_r for muito maior do que K_L, então k será igual a K_L. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$\lim_{K_L \to \infty} \left(\frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_r} \right) \Rightarrow k_T = K_r \quad (75)$$

$$\lim_{K_r \to \infty} \left(\frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_r} \right) \Rightarrow k_T = K_L \quad (76)$$

Assim, caso K_L seja muito elevado, a constante de reação na superfície deverá controlar a taxa de decaimento de C na fase líquida. Do contrário, caso K_r seja muito alto, quem deverá controlar a reação é o coeficiente de transferência de massa (K_L). Se porventura as grandezas K_L e K_r apresentem valores de mesma ordem de grandeza, ambas deverão ser relevantes.

Agora que já possuímos uma expressão que nos possibilita quantificar a transferência de massa em sistemas heterogêneos cuja condição de contorno envolva a reação em uma superfície sólida, podemos estudar alguns exemplos que nos ajudarão a entender a sua aplicação.

Exemplo 6-4

Problema: Um estudante de pós-graduação encontra-se efetuando alguns ensaios de decomposição de um composto C e, para tanto, está executando ensaios em reator em batelada de secção quadrada cujas dimensões úteis são iguais a 1,0 metro por 1,0 metro de altura útil. Sabe-se que a decomposição do composto C na fase líquida pode ser descrita como uma cinética de primeira ordem cuja constante de reação (k) é igual a 2,0 h^{-1}. Suspeita-se que, além da decomposição do composto C na fase líquida, ele esteja sendo degradado por meio de reações na superfície interna do reator em contato com a fase aquosa. Após uma investigação na literatura, o aluno verificou que a taxa de decomposição de C ao reagir com a superfície do reator (K_r) é igual a $2{,}0.10^{-3}$ m/s. Desta forma, determine (a) a área interfacial específica do reator e (b) obtenha uma equação que possibilite calcular a variação da concentração de C com o tempo, admitindo-se que a sua decomposição ocorra na fase líquida e na superfície do reator. Assuma uma concentração inicial de C igual a 100 mg/L e um valor de K_L igual a $3{,}0.\ 10^{-5}$ m/s.

Solução

a) Determinação da área interfacial do reator

A área interfacial é a área superficial em contato com a fase sólida e o volume do reator. Desta forma, tem-se que:

$$a_i = \frac{A_i}{V} \tag{77}$$

a_i=área interfacial específica (L^{-1})
Ai=área interfacial entre ambas as fases líquida e sólida (L^2)
V=volume do reator (L^3)

Como o reator apresenta secção quadrada com largura igual a 1,0 metro e altura útil também igual a 1,0 metro, há um total de cinco lados em contato com a fase líquida (quatro paredes laterais mais o fundo). Desta forma:

$$a_i = \frac{A_i}{V} \implies a_i = \frac{5.1{,}0\ m.\ 1{,}0\ m}{1{,}0\ m^3} \implies a_i = 5{,}0\ m^{-1} \tag{78}$$

b) Cálculo da concentração de C em função do tempo

Como os ensaios estão sendo realizados em batelada, o reator não apresenta entrada e saída de massa. Desta forma, a variação de C no tempo é função de sua taxa de decomposição na fase líquida mais a taxa de transferência de massa para a superfície do reator. Assim:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,fl} \tag{79}$$

(dm/dt)=taxa de variação da massa de C no reator (MT^{-1})
$(dm/dt)_{r,fl}$=taxa de decomposição da massa de C na fase líquida (MT^{-1})
$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida (MT^{-1})

Observação: Conforme discutido no Capítulo 3, sempre incentivamos os alunos a efetuar o balanço de massa explicitando inicialmente a variação da massa (variável extensiva) do composto de interesse no reator para posteriormente efetuar a sua transformação em variação da concentração (propriedade intensiva).

As taxas de decomposição de C e a transferência de massa na interface sólido-líquido podem ser expressas da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,fl} = -k.C.V \tag{80}$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -K_L.A_i(C - C^*) \tag{81}$$

Substituindo-se as equações (80) e (81) na equação (79), tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -K_L.A_i(C - C^*) - k.C.V \tag{82}$$

Como estamos interessados na concentração de C, vamos dividir todos os termos da equação (82) pelo volume do reator (V). Assim sendo, temos que:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\frac{K_L.A_i(C - C^*)}{V} - k.C \implies$$
$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i(C - C^*) - k.C \tag{83}$$

Como toda a massa de C transferida para a interface sólido-líquido deverá reagir, podemos eliminar a variável C* substituindo a equação (69) na equação (83). Portanto, temos que:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i\left(C - \frac{K_L.C}{(K_L + K_r)}\right) - k.C \implies$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\frac{K_L.K_r}{(K_L + K_r)}.a_i.C - k.C \implies \quad (84)$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\left[\frac{K_L.K_r}{(K_L + K_r)}.a_i + k\right].C$$

Podemos simplificar a equação (84) chamando o primeiro termo à direita de β:

$$\beta = \left[\frac{K_L.K_r}{(K_L + K_r)}.a_i + k\right] \quad (85)$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\beta.C \quad (86)$$

A equação (86) pode ser facilmente integrada para seus limites de integração. No tempo t igual a zero, a concentração de C é igual a C_0; no tempo genérico t, a concentração do composto deverá ser igual a C. Portanto, tem-se que:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -\int_0^t \beta.dt \quad (87)$$

$$C = C_0.e^{-\beta.t} \quad (88)$$

Para que possamos avaliar a influência da decomposição do composto C na superfície interna do reator, vamos calcular a concentração de C em função do tempo assumindo que a reação ocorra somente na fase líquida; depois, vamos comparar o resultado com a concentração de C calculada por intermédio das equações (87) e (88). Se por acaso não houver reação de C na interface, a sua variação no tempo pode ser escrita da seguinte forma:

$$C = C_0 . e^{-k.t} \implies C = C_0 . e^{-2,0.t} \tag{89}$$

C=concentração de C em função do tempo em mg/L
t=tempo em horas

Admitindo por hipótese que há reação de C tanto na fase líquida como na interface, empregaremos as equações (87) e (88). Para tanto, precisamos calcular o valor de β.

$$\beta = \left[\frac{K_L . K_r}{(K_L + K_r)} . a_i + k\right]$$

$$= \left[\left(\frac{3{,}0.10^{-5}\ \frac{m}{s} . 2{,}0.10^{-3}\ \frac{m}{s}}{(3{,}0.10^{-5} + 2{,}0.10^{-3})\ \frac{m}{s}}\right) 3.600\ \frac{s}{h} . 5{,}0\ m^{-1} \right. \tag{90}$$

$$\left. + 2{,}0\ h^{-1}\right] \implies \beta \cong 2{,}53\ h^{-1}$$

Desta forma, a concentração de C pode ser calculada por intermédio da seguinte expressão:

$$C = C_0 . e^{-k.t} \implies C = C_0 . e^{-2,53.t} \tag{91}$$

C=concentração de C em função do tempo em mg/L
t=tempo em horas

A Figura 13 apresenta a concentração de C em função do tempo para ambas as situações descritas (sem e com reação na interface sólido-líquido).

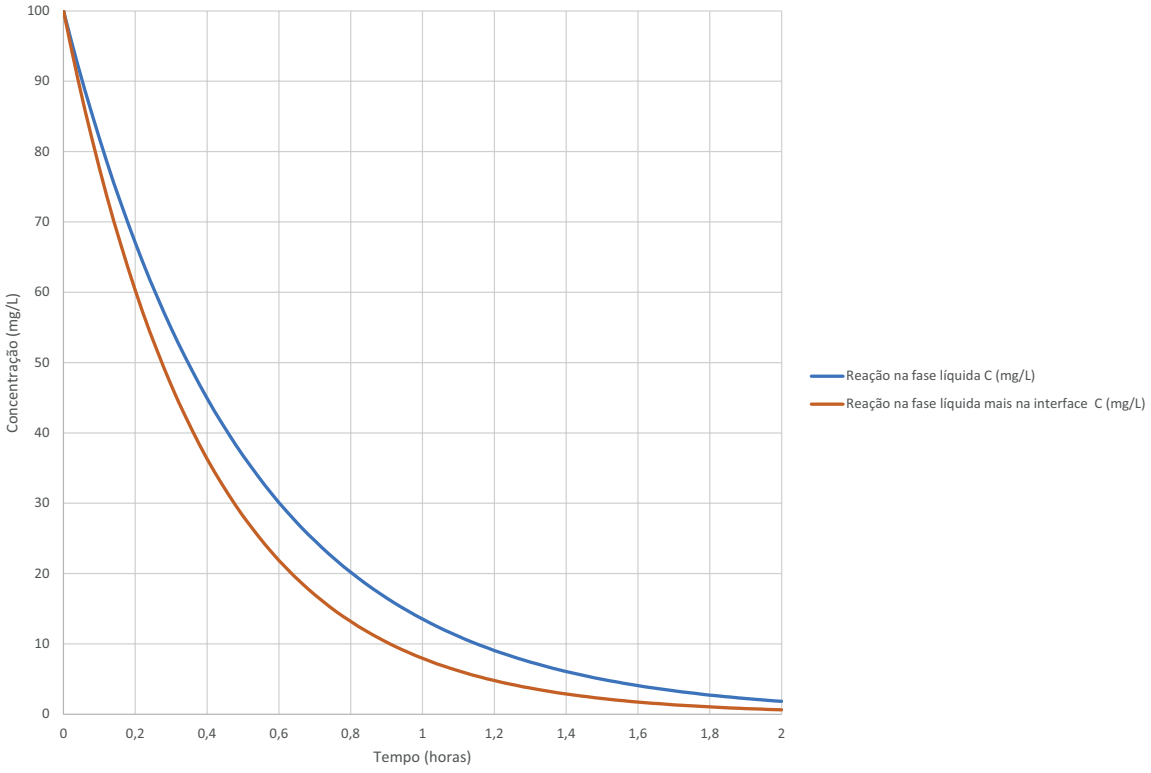


Figura 13 – Variação da concentração de C em função do tempo admitindo-se (a) decomposição tanto na fase líquida como na interface e (b) decomposição somente na fase líquida.

Com base nos resultados apresentados na Figura 13, verificamos que as concentrações de C são menores na fase líquida quando se considera que a sua decomposição ocorre tanto na fase líquida como na interface. Podemos efetuar o cálculo de β para diferentes valores de a_i e determinar a variação da concentração de C em função do tempo. Os resultados encontram-se dispostos na Figura 14.

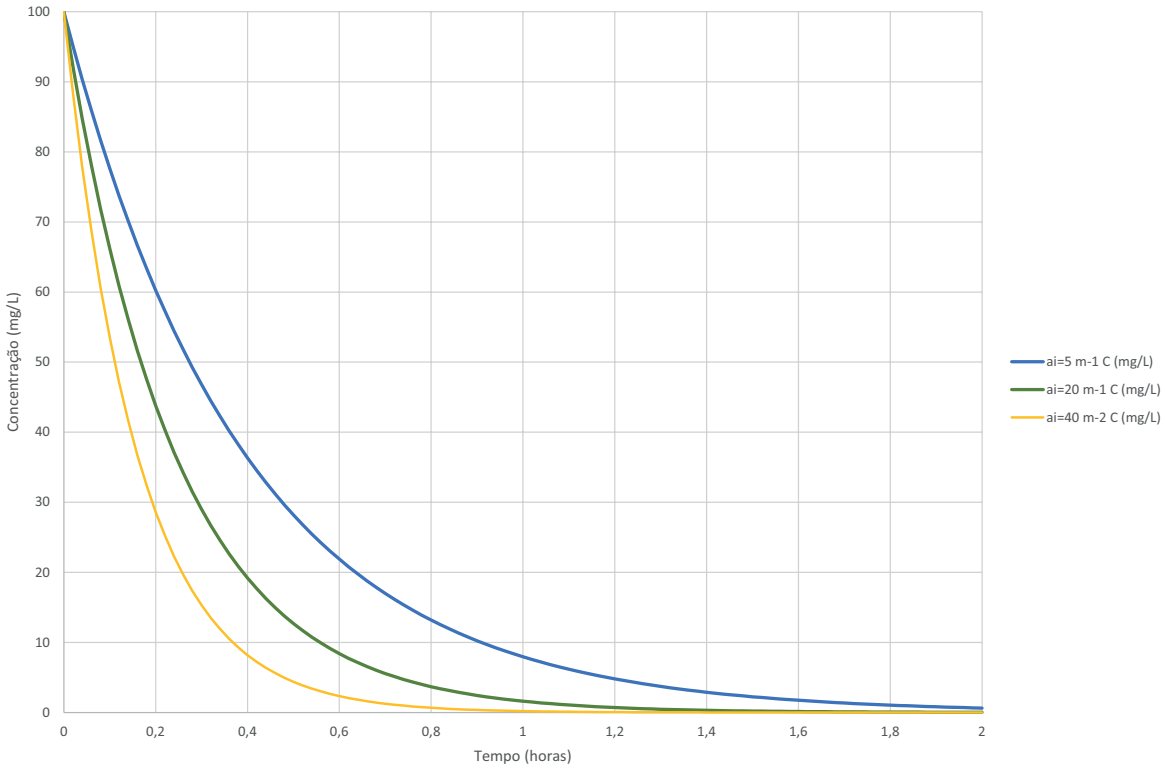


Figura 14 – Variação da concentração de C em função do tempo em função da área interfacial específica.

Portanto, as reações interfaciais são significantes e não podem ser desprezadas. Podemos fazer algumas observações adicionais:

- Em ambos os casos (decomposição tanto na fase líquida como na interface e decomposição somente na fase líquida), observa-se que a evolução da concentração de C no tempo apresenta um decaimento exponencial. No entanto, quando consideramos as reações interfaciais, o valor de β é sempre maior do que k, o que faz com que a concentração de C seja menor em função do tempo.
- O valor de β é função da área interfacial específica, ou seja, espera-se que, com o aumento de a_i, ocorra um aumento de β, o que proporcionará uma maior redução na concentração de C em função do tempo. Desta forma, deve-se ressaltar a importância da área interfacial específica quando o objetivo é maximizar a transferência de massa em reatores heterogêneos.

Observação: O Exemplo 6-4 parte do pressuposto de que os coeficientes de transferência de massa e de reação na superfície eram conhecidos *a priori*. Na maior parte dos casos, isso não ocorre. Sendo assim, o valor de K_r deve ser determinado por meio de ensaios experimentais específicos e o de K_L, por meio de equações empíricas que retratem o comportamento hidrodinâmico do reator da forma mais fiel possível.

Exemplo 6-5

Problema: Deseja-se avaliar o comportamento de um reator de escoamento contínuo existente com respeito a remoção de um composto C por meio de reações catalisadas em superfície sólida cuja concentração no reator é igual a 200 mg/L. O reator apresenta volume de 20 m^3 e sua vazão afluente é igual a 10 L/s. As partículas do catalisador são mantidas em suspensão na fase líquida por meio de agitação mecânica, garantindo-se um gradiente médio de velocidade no reator igual a 100 s^{-1}. O reator deverá possibilitar uma remoção de C igual ou superior a 90%, e sabe-se que a sua taxa de decomposição na fase sólida (K_r) é igual a $1{,}0.10^{-3}$ m/s. Desta forma, (a) determine a concentração do composto C no efluente para as condições de operação definidas e, caso o reator nas condições descritas não possa atingir uma remoção de C igual ou superior a 90%, (b) proponha modificações que o capacitem a fazê-lo.

Dados adicionais: Admita que o reator se comporte como um reator de mistura completa operando em regime permanente. Massa específica do catalisador: 1.200 kg/m^3. Diâmetro das partículas do catalisador: 1,0 mm. Coeficiente de difusão molecular de C na fase líquida: $5{,}0.10^{-10}$ m^2/s. Temperatura da fase líquida: 22 °C.

Solução

a) Determinação da concentração do composto C no efluente do reator para as suas condições atuais de operação

Para calcularmos a concentração de C no efluente, precisamos obter uma expressão que nos permita fazer isso. É sempre importante elaborarmos uma figura indicando as principais variáveis de interesse e delimitando um volume de controle de interesse. Assim sendo, podemos representar o reator como mostrado na Figura 15.

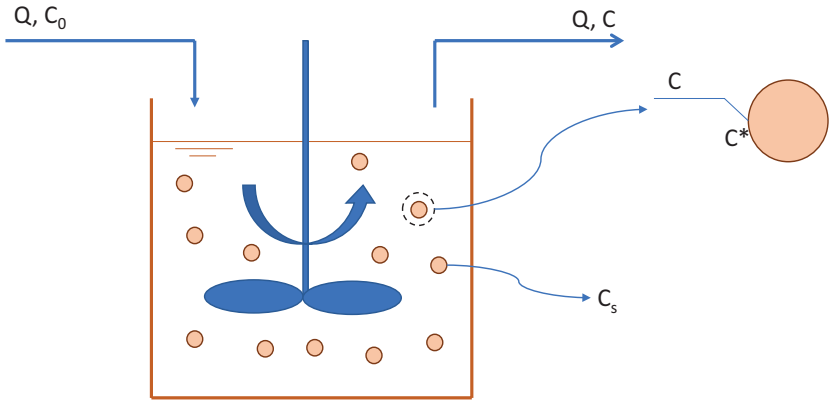


Figura 15 – Representação esquemática do reator de mistura completa operando como um sistema heterogêneo – Reação catalisada em superfície sólida.

Como as reações de decomposição de C não estão ocorrendo na fase líquida, isto é, não se trata de uma reação homogênea, a nossa abordagem terá que considerar a transferência de massa de C da fase líquida para a superfície sólida do catalisador e, posteriormente, a sua reação na superfície. Se efetuarmos um balanço de massa no entorno de uma partícula isolada de catalisador, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm,i} = -K_L.A_{pi}(C - C^*) \quad (92)$$

$(dm/dt)_{tm,i}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a superfície de uma partícula isolada (MT^{-1})

A_{pi}=área superficial de uma partícula isolada (L^2)

O reator é composto por "n" partículas, portanto, a taxa total de transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida pode ser calculada por intermédio da seguinte expressão:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = n_p.\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm,i} = -K_L.n_p.A_{pi}(C - C^*) \quad (93)$$

n_p=número de partículas do catalisador no reator

Agora, podemos fazer um balanço de massa do composto C no reator, considerando tanto as entradas e saídas de massa como toda a taxa transferida da fase líquida para a superfície da fase sólida. Desta forma, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \left(\frac{dm}{dt}\right)_e - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (94)$$

(dm/dt)=taxa de variação da massa de C no reator (MT^{-1})

$(dm/dt)_e$ e $(dm/dt)_s$=taxas de entrada e saída de massa de C no reator (MT^{-1})

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida (MT^{-1})

Substituindo a equação (93) na equação (94) e lembrando que estamos fazendo um balanço de massa para um reator de mistura completa, temos:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = Q.C_0 - Q.C\ - K_L.n_p.A_{pi}.(C - C^*) \tag{95}$$

Vamos dividir todos os termos da equação (95) pelo volume do reator (V). Assim sendo:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V}\ - \frac{K_L.n_p.A_{pi}.(C - C^*)}{V} \tag{96}$$

Como estamos admitindo a hipótese de regime permanente, o primeiro termo à esquerda é igual a zero. Por outro lado, também precisamos eliminar a variável C* da equação (96), e podemos fazê-lo substituindo a equação (69). Desta forma, tem-se que:

$$\frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V}\ - \frac{K_L.n_p.A_{pi}.\left(C - \frac{K_L.C}{(K_L + K_r)}\right)}{V} = 0 \tag{97}$$

Veja que, ao multiplicarmos a área superficial de uma partícula isolada (A_{pi}) pelo número de partículas presentes no reator (n_p), temos a área superficial total disponível para a ocorrência da reação de decomposição de C. Dividindo essa área pelo volume do reator (V), obtemos a área interfacial específica (a_i). Dado que o volume do reator dividido pela vazão é igual ao tempo de detenção hidráulico, a equação (97) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{C}{\theta} + \frac{K_L.K_r.a_i}{(K_L + K_r)}.C = \frac{C_0}{\theta} \tag{98}$$

Podemos simplificar a equação (98) agrupando os coeficientes de transferência de massa (K_L) e o coeficiente de reação na superfície (K_r) em um único parâmetro k_T. Isolando C na equação (98), tem-se que:

$$k_T = \left[\frac{K_L . K_r}{(K_L + K_r)}\right] \quad (99)$$

$$C = \frac{C_0}{(1 + k_T . a_i . \theta)} \quad (100)$$

Agora, já temos uma expressão que nos permite determinar a concentração de C no efluente do reator. Para que possamos utilizá-la, precisamos calcular as grandezas k_T, a_i e θ. O tempo de detenção hidráulico pode ser facilmente calculado caso se conheçam o volume do reator e a sua vazão afluente, como segue:

$$\theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow \theta = \frac{200\ m^3}{10.10^{-3}\frac{m^3}{s}} \cong 5{,}56\ horas \quad (101)$$

A área interfacial específica pode ser calculada por intermédio da seguinte expressão:

$$a_i = \frac{n_p . A_{pi}}{V} = \frac{n_p . \pi . d_p^2}{V} \quad (102)$$

d_p=diâmetro das partículas do catalisador (L)

O número de partículas do catalisador no reator pode ser calculado dividindo-se a massa total de catalisador pela massa de uma partícula individual. Assim sendo:

$$n_p = \frac{M_T}{M_i} = \frac{C_s . V}{\rho_p . V_i} \quad (103)$$

ρ_p=massa específica das partículas do catalisador (ML^{-3})
V_i=volume individual da partícula do catalisador (L^3)

Admitindo-se que as partículas do catalisador possam ser admitidas como esferas perfeitas, a equação (103) pode ser escrita da seguinte forma:

$$n_p = \frac{M_T}{M_i} = \frac{6.C_s.V}{\rho_p.\pi.d_p^3} \tag{104}$$

Substituindo a equação (104) na equação (102), temos que:

$$a_i = \frac{n_p.\pi.d_p^2}{V} \Longrightarrow a_i = \frac{6.C_s}{\rho_p.d_p} \tag{105}$$

Como sabemos que a concentração do catalisador é igual a 200 mg/L e conhecemos a sua massa específica e o diâmetro das partículas, podemos agora determinar o valor da área interfacial específica como segue:

$$a_i = \frac{6.C_s}{\rho_p.d_p} = \frac{6.200\,\frac{g}{m^3}.10^{-3}\,\frac{kg}{g}}{1.200\,\frac{kg}{m^3}.1.10^{-3}\,m} \cong 1{,}0\ \frac{m^2}{m^3} \tag{106}$$

Agora, precisamos calcular o valor de k_T, sabendo que ele é função do coeficiente de transferência de massa (K_L) e do coeficiente de reação na superfície (K_r) – vide equação (99). O valor de K_r é conhecido, então precisamos calcular o coeficiente de transferência de massa. Como o nosso reator é agitado por um dispositivo mecanizado que lhe garante um gradiente de velocidade igual a 100 s^{-1}, podemos estimar o valor de K_L utilizando a equação (54) – novamente apresentada como equação (107).

$$K_L.S_c^{0,667} = 0{,}13.\left[\frac{\left(P_w/V_r\right).\mu}{\rho^2}\right]^{0,25} \quad (107)$$

K_L=coeficiente de transferência de massa em cm/s
P_w/V_r=potência dissipada por unidade de volume em dyn/cm².s
S_c=número de Schmidt
ρ=massa específica do fluido em g/cm³
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido em g/cm.s

Uma vez que a temperatura da fase líquida é igual a 22 °C, as propriedades físicas da água são iguais a (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

Massa específica: 997,8 kg/m³ (0,9978 g/cm³)
Coeficiente de viscosidade dinâmica: $9{,}550.10^{-4}$ N.s/m² ($9{,}550.10^{-3}$ g/cm.s)
Coeficiente de viscosidade cinemática: $9{,}571.10^{-7}$ m²/s

Inicialmente, vamos calcular a potência dissipada por unidade de volume, lembrando da definição de gradiente de velocidade.

$$G = \sqrt{\frac{Pot}{\mu.V}} \Longrightarrow \frac{Pot}{V} = \mu.G^2 \Longrightarrow$$

$$\frac{Pot}{V} = 9{,}55.10^{-4}\ N.\frac{s}{m}.(100\ s^{-1})^2 \Longrightarrow \quad (108)$$

$$\frac{Pot}{V} = 9{,}55\ \frac{W}{m^3}\left(95{,}5\ \frac{dyn}{cm^2.s}\right)$$

Vamos agora calcular o número de Schmidt, lembrando que, para tanto, devemos conhecer o coeficiente de viscosidade cinemática do fluido e o coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida. Assim sendo:

$$S_c = \frac{\nu}{D_a} \Longrightarrow S_c = \frac{9{,}571.10^{-7}\ \frac{m^2}{s}}{5{,}0.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}} \cong 1.914{,}2 \tag{109}$$

Agora, já podemos efetuar o cálculo de K_L empregando a equação (107). Aqui, é muito importante que façamos uma observação: como a equação proposta para o cálculo do valor de K_L é de natureza empírica, temos que respeitar as unidades de cada grandeza. Portanto:

$$K_L = \frac{0{,}13.\left[\frac{\left(P_w/V_r\right).\mu}{\rho^2}\right]^{0{,}25}}{S_c^{0{,}667}}$$

$$= \frac{0{,}13.\left[\frac{\left(95{,}5\ \frac{dyn}{cm^2.s}\right).9{,}550.10^{-3}\ \frac{g}{cm.s}}{\left(0{,}9978\ \frac{g}{cm^3}\right)^2}\right]^{0{,}25}}{(1.914{,}2)^{0{,}667}} \tag{110}$$

$$\Longrightarrow K_L \cong 8{,}229.10^{-4}\frac{cm}{s}\left(8{,}229.10^{-6}\frac{m}{s}\right)$$

De posse do valor de K_L, podemos finalmente calcular k_T. Desta forma, temos que:

$$k_T = \left[\frac{K_L.K_r}{(K_L + K_r)}\right] \Longrightarrow$$

$$k_T = \left[\frac{8{,}229.10^{-6}\frac{m}{s}.1{,}00.10^{-3}\frac{m}{s}}{\left(8{,}229.10^{-6}\frac{m}{s} + 1{,}00.10^{-3}\frac{m}{s}\right)}\right] \Longrightarrow \tag{111}$$

$$k_T \cong 8{,}229.10^{-6}\frac{m}{s}$$

Finalmente, podemos calcular a concentração de C no efluente do reator por meio da equação (100). Assim sendo:

$$C = \frac{C_0}{(1 + k_T . a_i . \theta)}$$

$$= \frac{100 \frac{mg}{L}}{\left(1 + 8{,}229.10^{-6} \frac{m}{s} . 1{,}0\ m^{-1} . 5{,}56\ h . 3.600 \frac{s}{h}\right)} \quad (112)$$

$$\Longrightarrow C \cong 86{,}0 \frac{mg}{L}$$

Com base no resultado calculado, veja que a concentração do composto C foi reduzida de 100 mg/L para 86,0 mg/L, não sendo possível atingir uma eficiência de remoção igual ou superior a 90%.

b) Modificações operacionais sugeridas para aumentar a remoção de C

Analisando a equação (112), vemos que o valor de C pode ser reduzido caso se incremente o valor de $k_T.a_i.\theta$. Admitindo-se que as dimensões do reator não possam ser alteradas e a vazão afluente mantenha-se constante e igual a 10 L/s, tem-se que o tempo de detenção hidráulico deverá permanecer constante e igual a 5,56 horas. Portanto, para possibilitar um menor valor de C no efluente do reator, podemos trabalhar com a possibilidade de aumentar o valor de k_T e a área interfacial específica.

Uma primeira alternativa a se analisar seria a possibilidade de se aumentar o coeficiente de transferência de massa. Com isso, haveria um aumento no valor de k_T. Sendo assim, poderíamos aumentar a intensidade de agitação do fluido no reator com o intuito de se elevar o gradiente de velocidade, o que, consequentemente, levaria a um aumento do valor de K_L. Mantendo-se todas as grandezas fixas e alterando-se somente o gradiente de velocidade, pode-se calcular o valor de C em função do tempo de detenção hidráulico, e os resultados são apresentados na Figura 16.

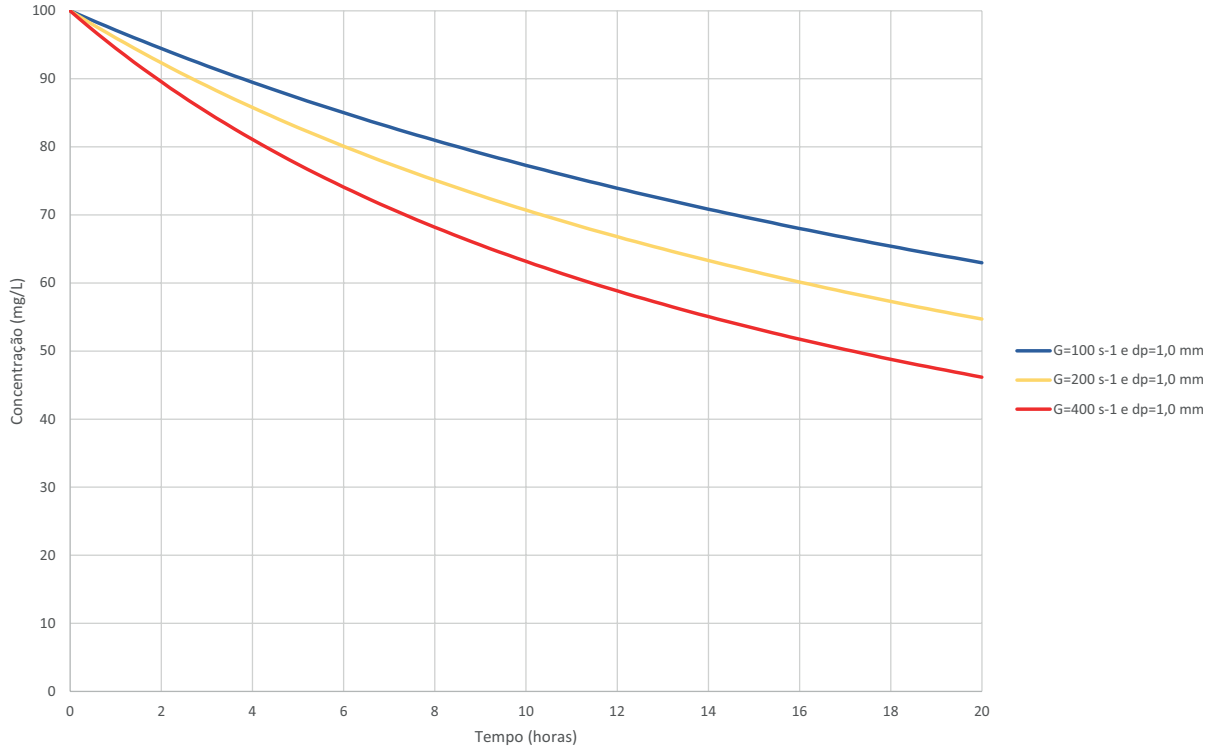


Figura 16 – Variação da concentração do composto C no efluente do reator em função do tempo de detenção hidráulico para diferentes valores de gradientes de velocidade. Diâmetro das partículas do catalisador igual a 1,0 mm.

Com base nos resultados apresentados na Figura 16, é possível observar que o aumento do gradiente de velocidade, ainda que tenha possibilitado uma redução no valor de C, não foi capaz de reduzir a sua concentração para menos de 10 mg/L (90% de remoção de C_0). Desta forma, a redução de C foi apenas marginal, e a alternativa revela-se pouco atraente.

Outra possibilidade é aumentar o valor da área interfacial específica. Isso pode ser feito de duas formas: elevando-se a concentração do catalisador no reator ou diminuindo-se o diâmetro das partículas. Vamos admitir que, devido a questões de ordem econômica, a concentração do catalisador não possa ser alterada. Assim sendo, a nossa única alternativa é reduzir o diâmetro das partículas do catalisador. A Figura 17 apresenta os valores de C calculados em função do tempo de detenção hidráulico para diferentes diâmetros de partículas, mantendo-se fixo o gradiente de velocidade em 100 s^{-1}.

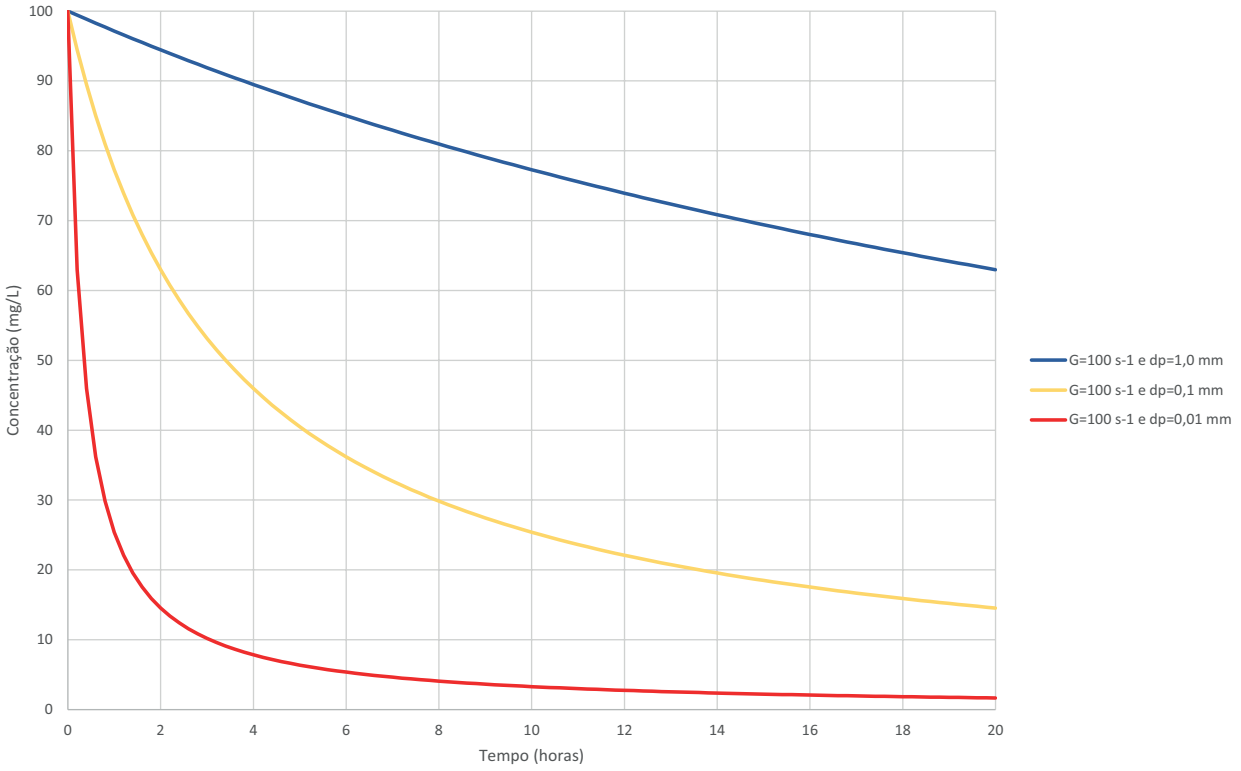


Figura 17 – Variação da concentração do composto C no efluente do reator em função do tempo de detenção hidráulico para diferentes valores do diâmetro das partículas do catalisador. Gradiente de velocidade igual a 100 s^{-1}.

Observe que, mantendo-se o tempo de detenção hidráulico em 5,56 horas e reduzindo-se o diâmetro das partículas do catalisador de 1,0 mm para 0,01 mm, foi possível atingir um valor de C menor do que 10 mg/L. É interessante observarmos a grande influência da área interfacial específica na redução de C na fase líquida. É por isso que, quando dimensionamos reatores heterogêneos, devemos levar em consideração o aumento da área interfacial específica. Isso resulta em otimização operacional e, especialmente, em redução nos custos de implantação e operação.

6.7 Transferência de massa em interface sólido-líquido: acúmulo de contaminantes na fase sólida

Outra condição de contorno muito comum quando estudamos reações heterogêneas e transferência de massa em sistemas sólido-líquido é o acúmulo de massa de um determinado composto na superfície sólida. Nesse caso, não há propriamente uma reação de C na interface sólido-líquido, mas, sim, o seu acúmulo na fase sólida, sendo este processo comumente chamado de adsorção. Desta forma, admite-se uma interface com área igual a A_i, e o composto C passa a se acumular na fase sólida conforme apresentado na Figura 18.

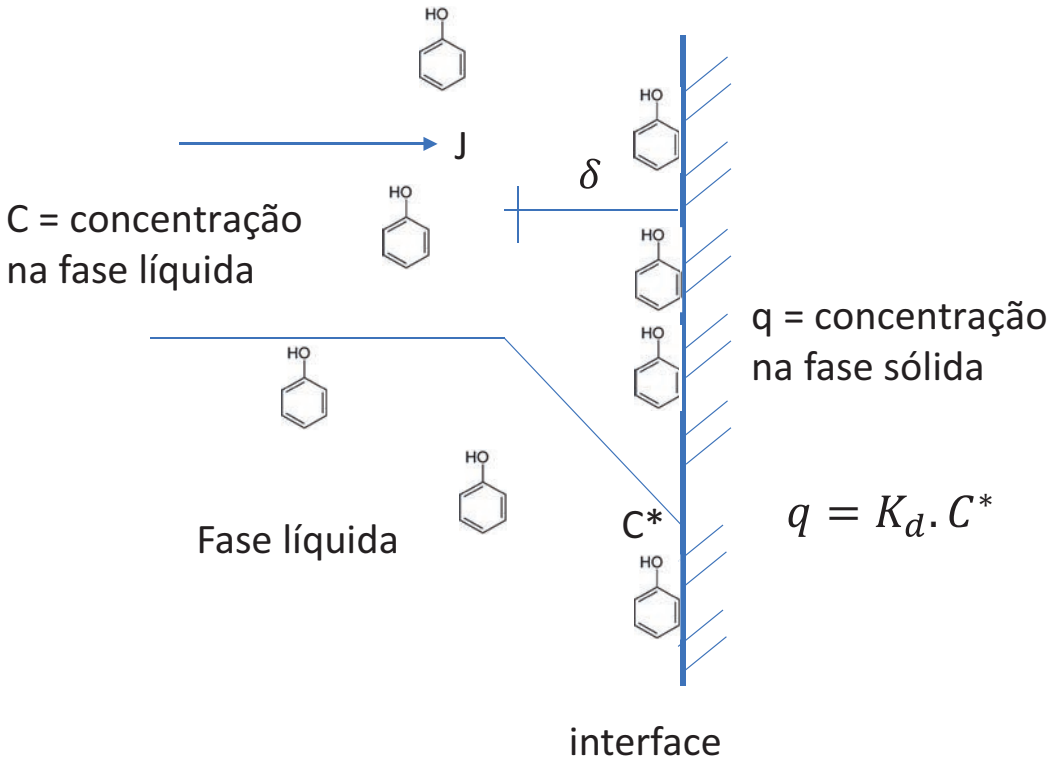


Figura 18 – Transferência de massa em interface sólido-líquido: acúmulo de massa na superfície sólida.

Toda a massa transferida da fase líquida para a fase sólida poderá ser calculada por meio da equação (11). Desta forma, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = -K_L . A_i (C - C^*) \qquad (113)$$

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C na interface sólido-líquido (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fs}$=taxa de acúmulo de massa de C na interface sólido-líquido (MT^{-1})

Para que possamos empregar a equação (113) no equacionamento de reatores heterogêneos que envolvam o acúmulo de massa em fase sólida, devemos eliminar C*. Agora, não existe reação de C na superfície sólida, isto é, o composto não sofre uma reação de decomposição, mas se acumula na interface. Desta forma, a tendência é a redução da concentração de C na fase líquida e o seu consequente aumento na fase sólida.

Sendo assim, para que possamos prosseguir, temos de estabelecer uma relação entre a concentração de C na fase líquida e na fase sólida. Se houver uma condição de equilíbrio entre ambas as concentrações, podemos simplificadamente adotar uma relação linear entre ambas as grandezas, conforme segue:

$$q = K_d . C \tag{114}$$

q=concentração do composto C na fase sólida, expressa como uma relação massa/massa (MM^{-1})
C=concentração do composto C na fase líquida (ML^{-3})
K_d=coeficiente de partição entre as concentrações de C nas fases líquida e sólida (L^3M^{-1})

A relação apresentada na equação (114) é válida para uma condição de equilíbrio, ou seja, na qual as concentrações de C e q permanecem invariáveis no tempo. No entanto, como estamos interessados em avaliar a transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida em condições de não equilíbrio, podemos relacionar C* com q, escrevendo a equação (114) da seguinte forma:

$$q = K_d . C^* \tag{115}$$

q=concentração do composto C na fase sólida, expressa como uma relação massa/massa (MM^{-1})
C*=concentração do composto C na interface sólido-líquido (ML^{-3})

Assim sendo, substituindo a equação (115) na equação (113), temos:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = -K_L . A_i \left(C - \frac{q}{K_d}\right) \tag{116}$$

Uma vez que eliminamos o valor de C* da equação (113), podemos efetuar os balanços de massa pertinentes, que nos possibilitarão calcular as concentrações do composto C na fase líquida. Note que, agora, temos uma variável adicional, que é a concentração do composto C na fase sólida (q). Logo, precisaremos de uma equação adicional que possibilite o cálculo de q.

Já sabemos que a variação da massa de C na fase líquida pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -K_L . A_i \left(C - \frac{q}{K_d}\right) \tag{117}$$

No entanto, dividindo a equação (117) pelo volume da fase líquida (V), podemos transformar uma variação de massa na fase líquida por uma variação de concentração. Assim sendo:

$$\frac{1}{V}.\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -\frac{K_L.A_i\left(C-\frac{q}{K_d}\right)}{V} \Longrightarrow$$
$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i\left(C-\frac{q}{K_d}\right) \quad (118)$$

Da mesma forma, sabemos que a massa transferida da fase líquida para a fase sólida acarretará um aumento da concentração de C na fase sólida. Portanto, temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = K_L.A_i\left(C-\frac{q}{K_d}\right) \quad (119)$$

Dividindo a equação (119) pela massa de sólidos presente no reator, chegamos a:

$$\frac{1}{M_s}.\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = \frac{K_L.A_i\left(C-\frac{q}{K_d}\right)}{M_s} \quad (120)$$

A variação da massa do composto C dividida pela massa dos sólidos no reator é, pela própria definição, a variação da concentração de C na fase sólida. Portanto, a equação (120) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = \frac{K_L.A_i\left(C-\frac{q}{K_d}\right)}{C_s.V} \quad (121)$$

C_s=concentração de sólidos no reator (ML^{-3})

Para que possamos compreender melhor a dinâmica do processo de acúmulo de massa em uma interface sólido-líquido e estudar a variação temporal das suas grandezas mais relevantes, vamos admitir um reator em batelada com volume igual a V e uma concentração de sólidos (C_s), conforme Figura 19.

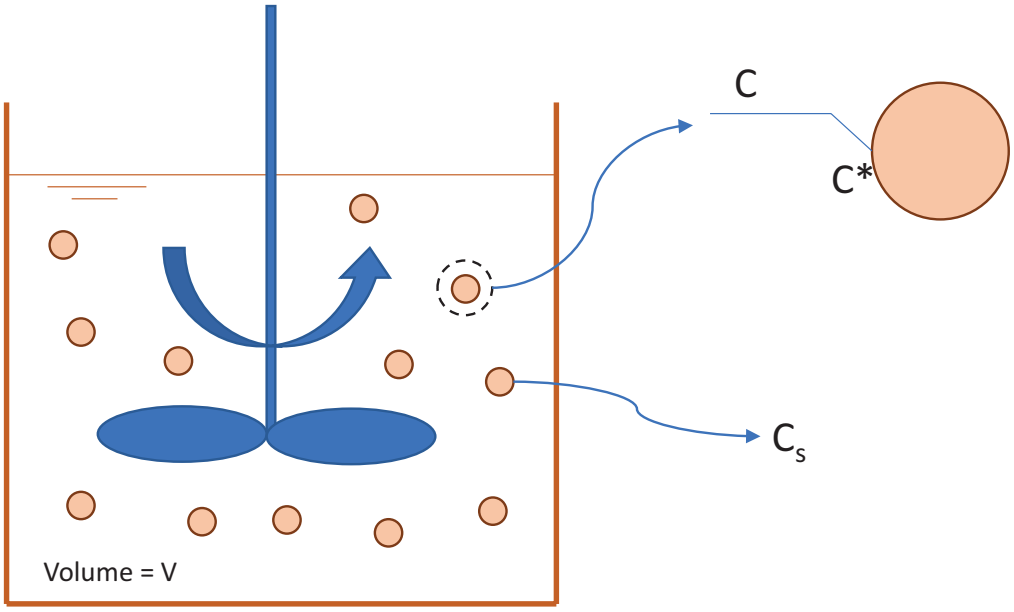


Figura 19 – Representação esquemática de um reator em batelada operando como um sistema heterogêneo – Acúmulo de massa na fase sólida.

No instante t igual a zero, a concentração do composto C na fase líquida é igual a C_0 e a concentração de q é igual a zero, o que significa dizer que a massa de C associado aos sólidos presentes no reator é igual a zero. No entanto, como há uma afinidade entre o composto C e a fase sólida, haverá transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, o que causa redução da concentração de C na fase líquida e aumento da concentração de C na fase sólida . Para que seja possível estabelecermos uma expressão para calcular a concentração de C nas fases líquida e sólida, vamos efetuar um balanço de massa para o reator em batelada. Desta forma, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \tag{122}$$

(dm/dt)=taxa de variação da massa de C no reator (MT^{-1})
$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida (MT^{-1})

Substituindo a equação (117) na equação (122), temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -K_L.A_i\left(C - \frac{q}{K_d}\right) \tag{123}$$

Dividindo a equação (123) pelo volume do reator (V), obtemos a equação (118), reescrita como equação (124).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i\left(C - \frac{q}{K_d}\right) \quad (124)$$

A equação (124) indica que a variação da concentração de C na fase líquida é função do tempo (conclusão lógica, pois estamos trabalhando com um reator em batelada), mas também função da concentração do composto na fase sólida (q). Veja que a grandeza q também é variável no tempo, uma vez que toda a massa de C transferida da fase líquida será transferida para a fase sólida. Então, precisamos de uma segunda expressão que possibilite descrever a taxa de variação da concentração q em função do tempo. Assim, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = \frac{K_L.A_i\left(C - \frac{q}{K_d}\right)}{C_s.V} \quad (125)$$

Agora, temos duas equações e duas incógnitas que nos permitem calcular a variação de C e q em função do tempo. O inconveniente das equações (124) e (125) é que são duas equações diferenciais que requerem solução simultânea. Porém, se admitirmos que toda a variação da massa de C na fase líquida esteja associada à sua transferência para a fase sólida, para qualquer tempo podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} \quad (126)$$

$(dm/dt)_{fl}$=taxa de variação de massa de C da fase líquida (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fs}$=taxa de variação de massa de C na fase sólida (MT^{-1})

As variações de massa de C na fase líquida e sólida podem ser escritas da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \frac{(C_0 - C).V}{\Delta t} \tag{127}$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = \frac{(q - q_0).C_s.V}{\Delta t} \tag{128}$$

Igualando as equações (127) e (128) e sabendo que a concentração de C na fase sólida no tempo t igual a zero (q_0) é igual a zero, temos que:

$$\frac{(C_0 - C).V}{\Delta t} = \frac{(q).C_s.V}{\Delta t} \implies (C_0 - C) = q.C_s \implies q = \frac{(C_0 - C)}{C_s} \tag{129}$$

Observe na equação (129) que agora temos uma relação entre C e q, ou seja, uma vez conhecidos C_0 e C em qualquer tempo, automaticamente tem-se o valor de q. Podemos substituir a equação (129) na equação (124), e agora temos uma expressão que permite o cálculo da concentração de C na fase líquida e pode ser facilmente integrada.

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i\left(C - \frac{q}{K_d}\right) \implies \left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i\left(C - \frac{(C_0 - C)}{C_s.K_d}\right) \tag{130}$$

Rearranjando os termos da equação (130), vamos integrá-la para os seus limites de integração. No tempo t igual a zero, a concentração de C é igual a C_0. Em um tempo genérico t, a concentração do composto é igual a C. Desta forma, tem-se que:

$$\int_{C_0}^{C}\left(\frac{dC}{[C.(1+C_s.K_d)-C_0]}\right)=-\int_0^t\frac{K_L.a_i.dt}{K_d.C_s} \tag{131}$$

$$C=\frac{C_0.\left[1+C_s.K_d.e^{-\left[\frac{K_L.a_i.(1+C_s.K_d).t}{K_d.C_s}\right]}\right]}{(1+K_d.C_s)} \tag{132}$$

Se admitirmos que as partículas dos sólidos presentes no reator sejam esferas perfeitas e apresentem massa específica conhecida (ρ_p) e diâmetro igual a d_p, a área interfacial específica pode ser calculada por intermédio da equação (105), novamente apresentada como equação (133).

$$a_i=\frac{6.C_s}{\rho_p.d_p} \tag{133}$$

Substituindo a equação (133) na equação (132), temos que:

$$C=\frac{C_0.\left[1+C_s.K_d.e^{-\left[\frac{6.K_L.(1+C_s.K_d).t}{K_d.\rho_p.d_p}\right]}\right]}{(1+K_d.C_s)} \tag{134}$$

De forma a tornar mais fácil a análise da equação (134), vamos agrupar alguns termos e reescrevê-la da seguinte forma:

$$\alpha=\frac{6.K_L.(1+C_s.K_d)}{K_d.\rho_p.d_p}$$

$$C=\frac{C_0.[1+C_s.K_d.e^{-\alpha.t}]}{(1+K_d.C_s)} \tag{135}$$

Para que possamos calcular a concentração de C na fase líquida, precisamos do valor de concentração de sólidos no reator (C_s), do valor do coeficiente de partição (K_d) e do valor de α. Vamos adotar valores de C_s e K_d iguais a 30 mg/L e 80 L/g, respectivamente, e determinar a variação de C/C_0 na fase líquida para diferentes valores de α. Os resultados calculados encontram-se apresentados na Figura 20.

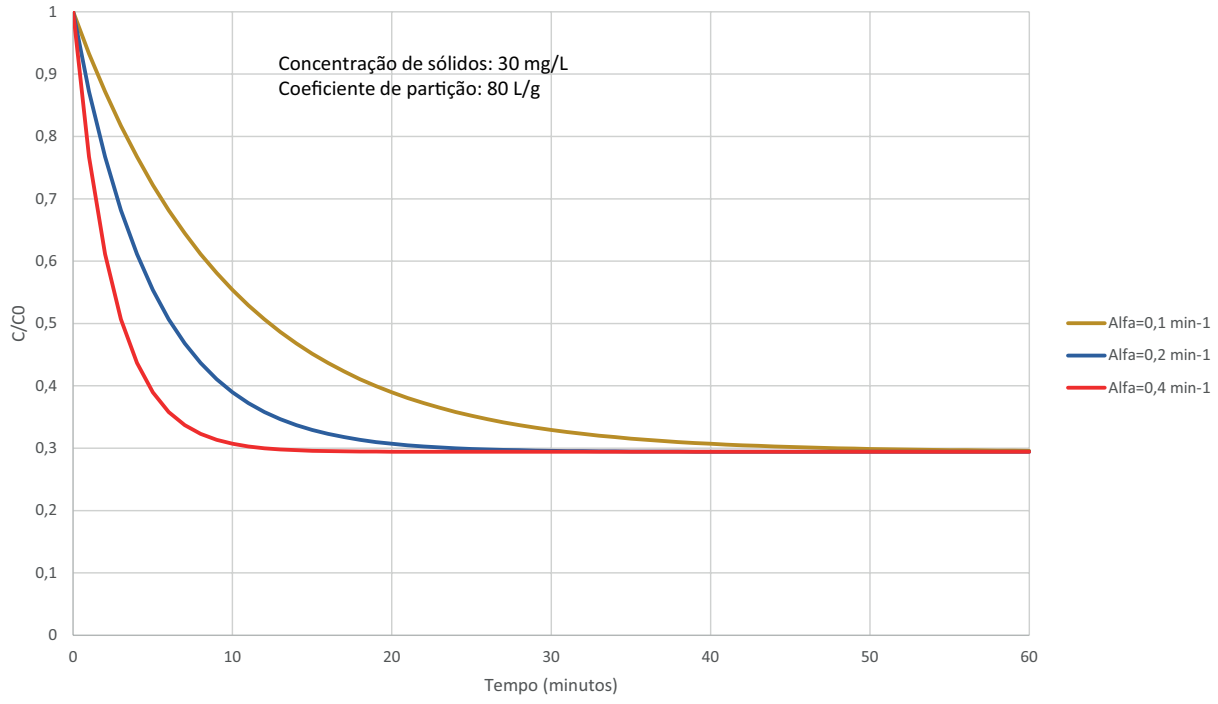


Figura 20 – Variação da concentração do composto C em função do tempo para um reator em batelada – Acúmulo de massa na fase sólida.

Com base nos resultados de C/C_0 apresentados na Figura 20, é possível observarmos que, quanto maior o valor de α, menores serão as concentrações de C na fase líquida. Veja que o parâmetro depende intrinsicamente do coeficiente de transferência de massa (K_L) e da área interfacial específica, portanto, quanto maiores forem essas grandezas, maior será o valor de α.

Ademais, note que, independentemente do valor de α, para um tempo suficientemente longo, C/C_0 tende a um valor constante. Se, na equação (135), considerarmos t tendendo a infinito, teremos que:

$$\lim_{t\to\infty}\left(\frac{C_0.[1+C_s.K_d.e^{-\alpha.t}]}{(1+K_d.C_s)}\right) \Rightarrow C = \frac{C_0}{(1+K_d.C_s)} \qquad (136)$$

Portanto, a concentração de C na fase líquida para tempo tendendo a infinito depende somente de K_d e C_s. Mas o que significa isso? No Item 6.6, observamos que, para um reator em batelada, a concentração de C na fase líquida tendia a zero, ou seja, o composto C era continuamente transferido da fase líquida para a fase sólida e, posteriormente, ocorria a sua reação de decomposição na superfície do catalisador. Agora, não há uma reação de decomposição de C na superfície dos sólidos, mas, sim, o seu acúmulo, que tendo a ser finito.

Podemos trabalhar a equação (136) e reescrever os seus termos de outra forma:

$$\frac{C_0 - C}{C_s} = K_d . C \tag{137}$$

Observe que o termo à esquerda na equação (137) é igual à concentração de C na fase sólida (q). Portanto, em um tempo infinito, a concentração q é numericamente igual a K_d multiplicado pela concentração de C na fase líquida, o que é exatamente a equação (114). Lembre-se de que, em uma condição de equilíbrio, a concentração do composto na fase sólida deverá estar em equilíbrio com a sua concentração na fase líquida e, adicionalmente, nem q nem C apresentarão variações com o tempo.

$$\frac{C_0 - C}{C_s} = q = K_d . C \tag{138}$$

Como conseguimos determinar a concentração de C na fase líquida em função do tempo (equação (135)), também podemos calcular a variação da concentração de q em função do tempo usando a equação (138). Os resultados calculados de C e q em função do tempo para valores de C_0 igual a 100 mg/L e de igual a 0,2 min^{-1} estão apresentados na Figura 21.

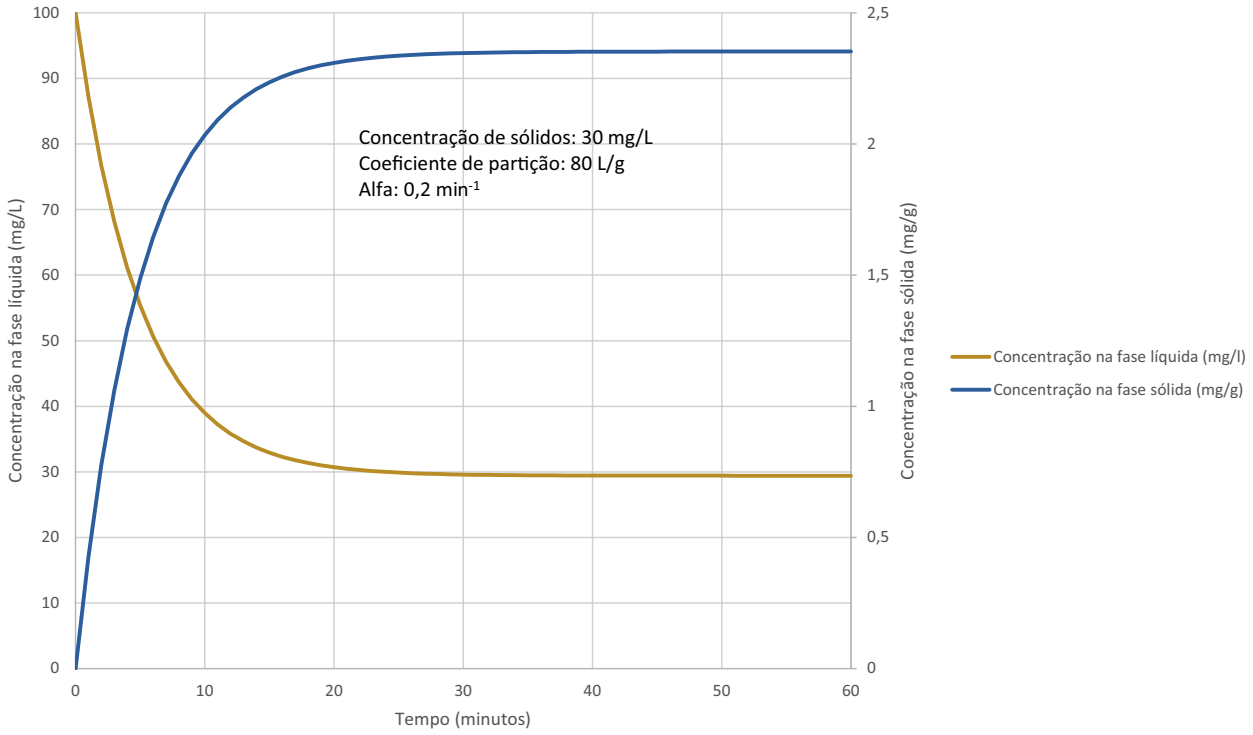


Figura 21 – Variação da concentração de C e q em função do tempo para um reator em batelada – Acúmulo de massa na fase sólida.

Veja que, à medida que a concentração de C na fase líquida diminui com o tempo, há o aumento de q até que a condição de equilíbrio seja atingida. Quando o sistema estiver em equilíbrio, tanto a concentração de C como de q permanecerão invariáveis no tempo. A nossa análise do processo de acúmulo de sólidos na fase sólida (adsorção) pode avançar um pouco mais com o cálculo da concentração de C* por meio da equação (115) – reescrita novamente como equação (139).

$$q = K_d . C^* \tag{139}$$

Já que é possível calcular o valor de q em qualquer tempo e o valor de K_d é conhecido, podemos determinar a evolução de C* com o tempo. Os valores de C e C* em função do tempo estão apresentados na Figura 22 para C_0 e iguais a 100 mg/L e 0,2 min^{-1}, respectivamente.

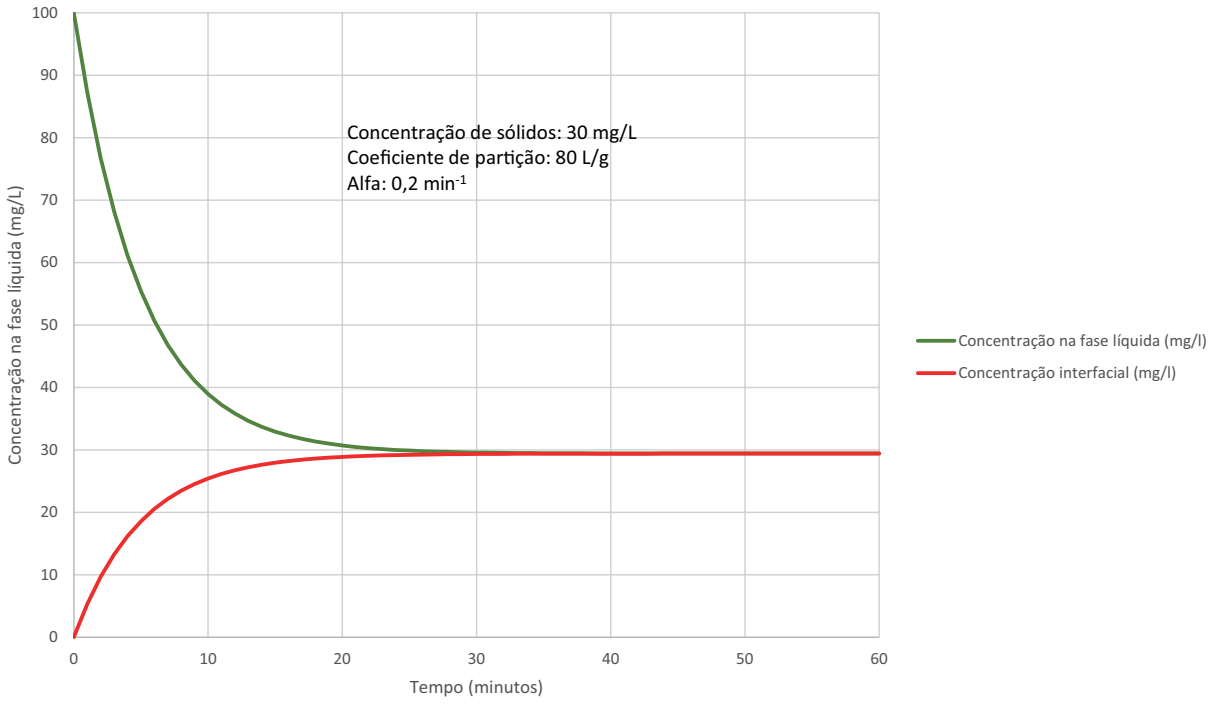


Figura 22 – Variação da concentração de C e C* em função do tempo para um reator em batelada – Acúmulo de massa na fase sólida.

Podemos agora efetuar uma análise conjunta dos valores de concentração de C, q e C* apresentados nas Figuras 21 e 22. No tempo t igual a zero, sabemos que a concentração de C na fase líquida é igual a C_0 e que a concentração de C na fase sólida é igual a zero, ou seja, não há massa de C presente na fase sólida.

Como o valor de q no tempo t igual a zero é igual a zero, então o valor de C* é também igual a zero (veja equação (139)). No entanto, veja que, quando se inicia o processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, a taxa de transferência de massa pode ser calculada a qualquer instante por meio da seguinte equação:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -K_L.A_i(C - C^*) \qquad (140)$$

No tempo t igual a zero, tem-se que a concentração de C na fase líquida é máxima (C_0) e a concentração de C* é mínima (igual a zero). Assim sendo, a taxa de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida é máxima. De fato, quando se observa a variação da concentração de C com o tempo (Figuras 21 e 22), vê-se que a sua taxa de decaimento na fase líquida é máxima para t igual a zero.

No entanto, com o decorrer na transferência de C da fase líquida para a fase sólida, o valor diminui, o que faz com que q aumente com o tempo e, consequentemente, também ocorra o aumento

de C*. Como C* aumenta e C diminui com o tempo, a taxa de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida também sofre uma redução gradativa, até que, em algum momento, o valor de C* iguala-se ao valor de C. Quando isso ocorre, a condição de equilíbrio é finalmente atingida, ou seja, as concentrações de q, C e C* permanecerão invariáveis com o tempo.

Portanto, para sistemas heterogêneos que envolvam o acúmulo de massa em uma interface sólido-líquido, a eliminação de C* da equação geral de transferência de massa é possível caso se estabeleça uma relação entre a concentração do composto nas fases líquida (C) e sólida (q). Essa relação será mais bem explorada no Capítulo 8. Vamos trabalhar alguns exemplos para firmarmos os conceitos relevantes.

Exemplo 6-6

Problema: Uma indústria farmacêutica produz um efluente que apresenta uma concentração de um poluente X igual a 200 mg/L. Como o volume de efluente gerado diariamente é reduzido (2,0 m^3 por dia), o seu tratamento será efetuado em um reator em batelada, prevendo-se a adição de uma argila que terá por objetivo permitir a remoção de X da fase líquida por processo de acúmulo em sua superfície sólida (adsorção). Conforme alguns resultados efetuados em escala de laboratório, a relação entre a concentração de X nas fases líquida e sólida pode ser descrita como uma relação linear com valor de coeficiente de partição igual a 100 L/g. Para as condições de agitação do reator, sabe-se que o coeficiente de transferência de massa é igual a $5{,}0.10^{-5}$ m/s. Desta forma, determine:

a) a concentração C_s mínima da argila no reator para que a concentração de X seja reduzida para 10 mg/L;
b) a concentração de X esperada no efluente caso a dosagem da argila seja mínima – dosagem C_s calculada no item (a) –, sabendo que o tempo máximo disponível para a redução do composto X no reator em batelada é de 8 horas;
c) o que tecnicamente pode ser proposto para a solução do problema, caso não seja possível reduzir a concentração de X para um valor inferior a 10 mg/L.

Dados adicionais: Massa específica do material adsorvedor: 1.200 kg/m^3. Diâmetro das partículas: 1,0 mm.

Solução

a) Cálculo da concentração mínima do material adsorvedor

Por se tratar de um processo de acúmulo de massa da superfície da fase sólida, o cálculo da dosagem mínima da argila pode ser efetuado partindo-se do pressuposto de que as concentrações de X nas fases líquida e sólida estejam em equilíbrio. Desta forma, tem-se que:

$$q = K_d . X \tag{141}$$

Como a redução da concentração de X na fase líquida apenas ocorrerá por meio de sua transferência para a fase sólida, então o valor de q pode ser calculado por:

$$q = \frac{X_0 - X}{C_s} = K_d . X \tag{142}$$

Assim sendo, isolando C_s na equação (142), temos que:

$$\frac{X_0 - X}{C_s} = K_d . X \implies C_s = \frac{(X_0 - X)}{K_d . X} \tag{143}$$

Substituindo os valores de X_0, X e K_d, podemos calcular C_s, obtendo:

$$C_s = \frac{(X_0 - X)}{K_d . X} \implies C_s = \frac{\left(200 \frac{mg}{L} - 10 \frac{mg}{L}\right)}{100 \frac{L}{g} . 10 \frac{mg}{L} . 10^{-3} \frac{g}{mg}} \tag{144}$$

$$= 190 \frac{mg}{L}$$

Portanto, a dosagem mínima de argila deverá ser igual a 190 mg/L para que se possa atingir uma concentração de X na fase líquida igual a 10 mg/L.

b) Cálculo da concentração de X em função do tempo

Uma condicionante do problema é que o tempo máximo disponível para a operação do sistema de tratamento é de 8 horas por dia. Veja que, no efluente tratado, o valor de X igual a 10 mg/L será alcançado caso a concentração mínima da argila seja igual a 190 mg/L e o equilíbrio seja atingido. Entretanto, para que possamos avaliar se a condição de equilíbrio foi atingida, temos que obter uma expressão que permita o cálculo de X na fase líquida.

Veja que, como o processo de tratamento ocorrerá em um reator em batelada, a variação de X com o tempo pode ser calculada da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \tag{145}$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -K_L.A_i\left(X - \frac{q}{K_d}\right) \tag{146}$$

Substituindo a equação (142) na equação (146) e dividindo-a pelo volume do reator V, temos que:

$$\frac{dX}{dt} = -K_L.a_i\left(X - \frac{(X_0 - X)}{C_s.K_d}\right) \tag{147}$$

Integrando a equação (147) para os seus limites de integração, obtemos uma equação que possibilita o cálculo da variação de X com o tempo (equação (148), que é análoga à equação (132) obtida anteriormente).

$$X = \frac{X_0.\left[1 + C_s.K_d.e^{-\left[\frac{K_L.a_i.(1+C_s.K_d).t}{K_d.C_s}\right]}\right]}{(1 + K_d.C_s)} \tag{148}$$

Se porventura as partículas da argila puderem ser admitidas como esferas perfeitas, a área interfacial pode ser estimada por meio da equação (149):

$$a_i = \frac{6.C_s}{\rho_p.d_p} \tag{149}$$

Substituindo a equação (149) na equação (148), temos que:

$$\alpha = \frac{6.K_L.(1 + C_s.K_d)}{K_d.\rho_p.d_p}$$

$$X = \frac{X_0.[1 + C_s.K_d.e^{-\alpha.t}]}{(1 + K_d.C_s)} \quad (150)$$

Para que possamos utilizar a equação (150), vamos inicialmente calcular o valor de α. Portanto:

$$\alpha = \frac{6.K_L.(1 + C_s.K_d)}{K_d.\rho_p.d_p} \Longrightarrow$$

$$\alpha = \frac{6.5.10^{-5}\frac{m}{s}.\left(1 + 190\frac{mg}{L}.100\frac{L}{g}.10^{-3}\frac{g}{mg}\right)}{100\frac{L}{g}.1.200\frac{kg}{m^3}.10^{-3}\,m.10^{-3}\,\frac{m^3}{L}.10^3\frac{g}{kg}} \quad (151)$$

$$\Longrightarrow \alpha = 5.10^{-5}\,s^{-1}$$

Agora, podemos calcular o valor de X estimado para tempo igual a 8 horas substituindo as grandezas conhecidas na equação (150). Desta forma:

$$X = \frac{X_0.[1 + C_s.K_d.e^{-\alpha.t}]}{(1 + K_d.C_s)} \Longrightarrow$$

$$= \frac{200\frac{mg}{L}.\left[1 + 190\frac{mg}{L}.100\frac{L}{g}.10^{-3}\frac{g}{mg}.e^{-5.10^{-5}\,s^{-1}.8\,h.3.600\frac{s}{h}}\right]}{\left(1 + 190\frac{mg}{L}.100\frac{L}{g}.10^{-3}\frac{g}{mg}\right)} \quad (152)$$

$$X \cong 55{,}0\frac{mg}{L}$$

Veja que, em 8 horas, ainda não é possível que a condição de equilíbrio seja atingida e, como consequência, a concentração de X é maior do que 10 mg/L. Podemos observar melhor a variação da concentração de X apresentando os seus valores em função do tempo (Figura 23).

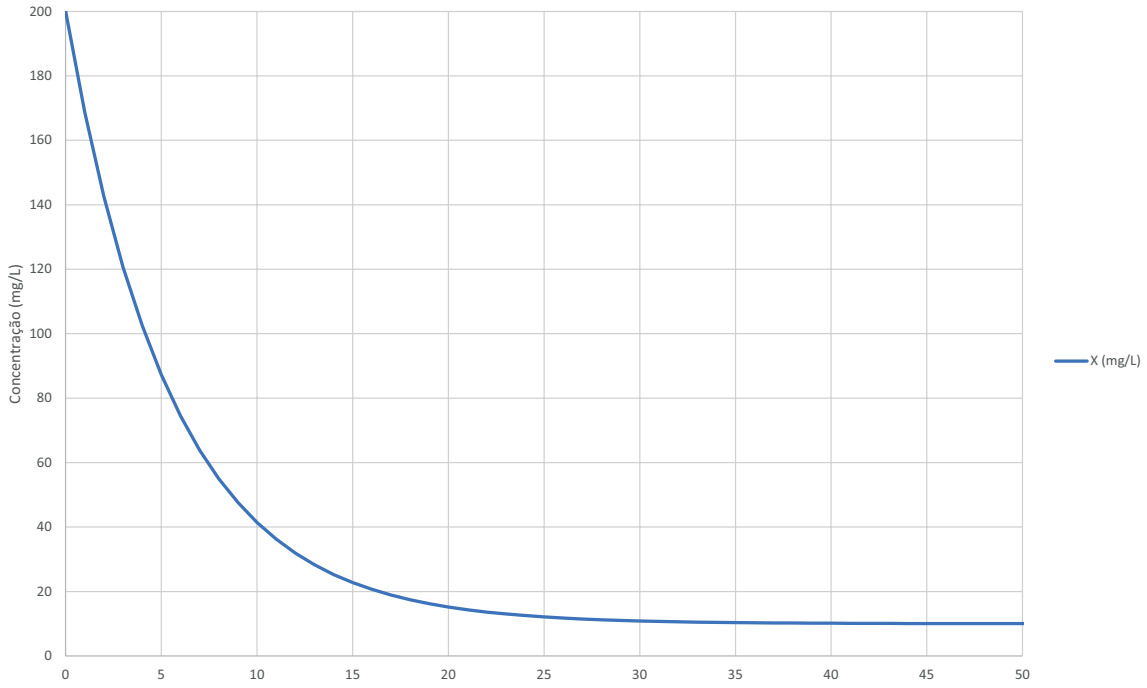


Figura 23 – Variação da concentração de X em função do tempo calculada por meio da equação (150).

Veja que a condição de equilíbrio é atingida em aproximadamente 30 horas, um valor, portanto, muito superior a 8 horas. Como o tempo disponível para o tratamento do efluente no reator em batelada é igual a 8 horas, teremos que estudar alternativas para a solução do problema.

c) Alternativas para a redução da concentração de X na fase líquida

Precisamos garantir que o efluente tratado apresente uma concentração igual ou inferior a 10 mg/L e, como observamos anteriormente, mantida uma concentração de argila igual a 190 mg/L, já sabemos que a concentração de X deverá situar-se em torno de 55,0 mg/L. Desta forma, analisando a equação (150), podemos trabalhar com três variáveis que nos possibilitam obter um valor de X igual ou inferior a 10 mg/L.

- Alternativa 1: Aumentar a concentração de C_s. Desta forma, estamos aumentando a área interfacial específica e favorecendo a redução de X na fase líquida.
- Alternativa 2: Podemos manter a dosagem de Cs e diminuir o diâmetro das partículas do material adsorvedor. Mais uma vez, estamos trabalhando com o aumento da área interfacial específica.
- Alternativa 3: Também podemos aumentar o valor do coeficiente de transferência de massa, o que reduz o tempo requerido para que a condição de equilíbrio seja atingida.

De todas, as mais viáveis são as alternativas 1 e 2, uma vez que existe uma limitação com respeito ao aumento de K_L. Podemos efetuar alguns cálculos utilizando a equação (150), por exemplo, mantendo Cs igual a 190 mg/L e reduzindo o diâmetro das partículas do material

adsorvedor de 1,0 mm para 0,1 mm. Outra alternativa é manter o diâmetro das partículas igual a 1,0 mm e aumentar C_s para, por exemplo, 500 mg/L. Os resultados calculados encontram-se apresentados na Figura 24.

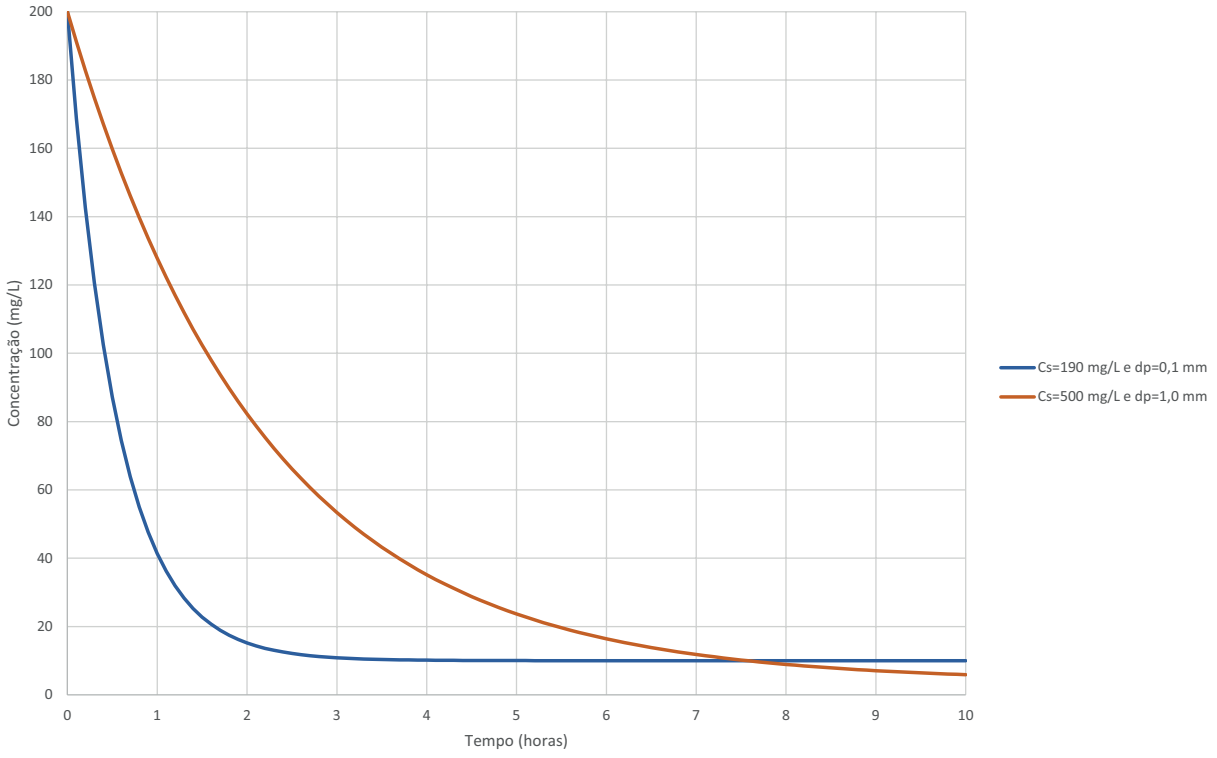


Figura 24 – Variação da concentração de X em função do tempo (a) para C_s igual a 190 mg/L e d_p igual a 0,1 mm (b) para C_s igual a 400 mg/L e d_p igual a 1,0 mm.

Observando os resultados apresentados na Figura 24, vemos que, mantendo-se C_s igual a 190 mg/L e reduzindo-se o diâmetro das partículas de 1,0 mm para 0,1 mm, foi possível atingir o equilíbrio em um tempo inferior a 8,0 horas e, desta forma, o objetivo do processo de tratamento pode ser atingido.

Por sua vez, mantendo-se o diâmetro das partículas igual a 1,0 mm e aumentando-se a concentração C_s de 190 mg/L para 500 mg/L, também é possível atingir um valor de X no efluente tratado inferior a 10 mg/L em um tempo abaixo de 8 horas. Observe que, ao se aumentar a concentração de C_s de 190 mg/L para 500 mg/L, a massa do material adsorvedor deverá ser maior no reator e, deste modo, a concentração de X na condição de equilíbrio deverá ser menor do que 10 mg/L.

Observação: Existem inúmeras soluções que podem ser consideradas para a redução da concentração de X na fase líquida para um valor inferior a 10 mg/L e em um tempo menor do que 8 horas. Normalmente, em condições reais, a decisão deve sempre considerar as condicionantes de ordem técnica e de ordem econômica.

No Exemplo 6-6, admitimos a hipótese de que o composto X era removido da fase líquida unicamente devido ao processo de adsorção. Desta forma, mediante um balanço de massa efetuado para X na fase líquida, pudemos relacionar as concentrações nas fases líquida e sólida (X e q). Na verdade, nem sempre é possível afirmar que a taxa de variação da massa do composto na fase líquida é igual à taxa de acúmulo de massa na fase sólida. Sendo assim, precisamos trabalhar com o balanço de massa em ambas as fases. Vamos elucidar a questão por meio de um exemplo prático.

Exemplo 6-7

Problema: O sistema de tratamento de esgotos sanitários do município de Pindorama é composto por uma lagoa aerada cujo tempo de detenção hidráulico é igual a 5 dias. Devido ao lançamento de efluentes industriais no sistema de coleta e afastamento de esgotos sanitários, identificou-se a presença de um poluente C no esgoto afluente à lagoa aerada com uma concentração igual a 160 μg/L. Após uma pesquisa efetuada na literatura, o engenheiro responsável pelo processo de tratamento verificou que o composto C pode ser removido da fase líquida por processos de oxidação biológica e por acúmulo (adsorção) nos sólidos biológicos. A reação de oxidação biológica pode ser admitida como sendo uma reação de primeira ordem com um valor de constante de reação igual a 0,5 dia^{-1} e coeficiente de partição entre C nas fases líquida e sólida igual a 80 L/g. A literatura também indica que, se a concentração de C nos sólidos biológicos for superior a 200 μg/g, poderá ocorrer uma inibição do processo biológico de tratamento. Em razão do exposto, calcule a concentração de C no efluente da lagoa aerada (fase líquida) e nos sólidos biológicos (fase sólida) e avalie se porventura deverão ser observados problemas de toxicidade no processo biológico de tratamento. Admita que o reator biológico se comporte como um reator de mistura completa operando em regime permanente e com uma concentração de sólidos biológicos igual a 200 mg/L.

Dados adicionais: Densidade de potência da lagoa aerada: 15 W/m^3. Massa específica dos sólidos biológicos: 1.020 kg/m^3. Diâmetro médio dos sólidos biológicos: 5,0 mm. Coeficiente de difusão molecular de C na fase líquida: $5{,}0.10^{-10}$ m^2/s. Temperatura da fase líquida: 22 °C.

Solução

Para que seja possível avaliar o impacto do composto C no processo biológico de tratamento, é necessário que efetuemos o cálculo da sua concentração nas fases líquida e sólida. Para facilitar a execução do balanço de massa, vamos fazer uma representação do reator conforme apresentado na Figura 25.

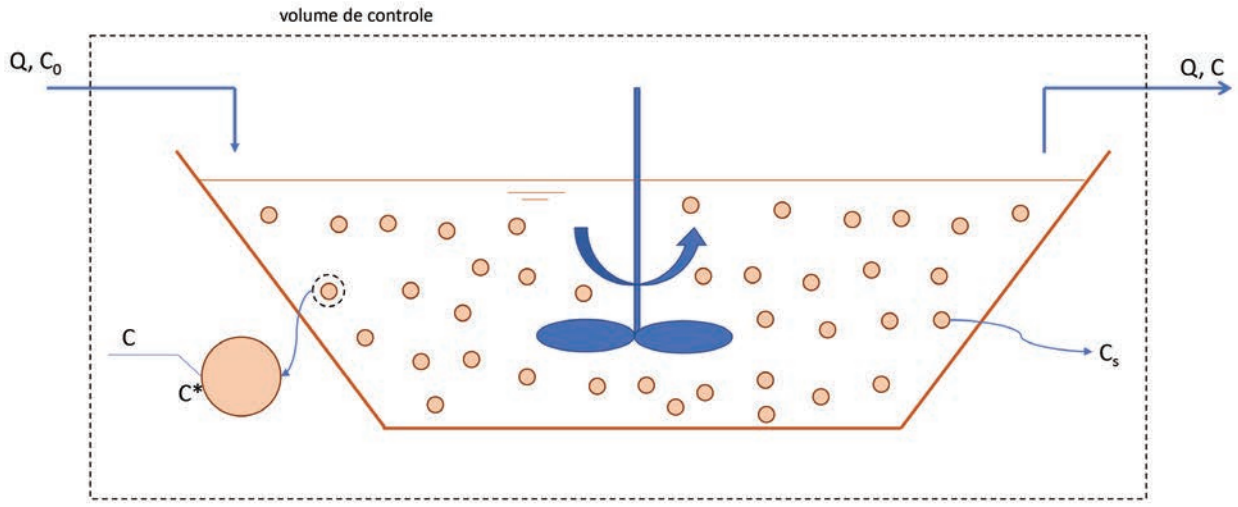


Figura 25 – Representação esquemática da lagoa aerada apresentando a decomposição de C na fase líquida e acúmulo na fase sólida.

Portanto, vamos escrever o balanço de massa do composto C para a fase líquida. Temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{r,fl} \quad (153)$$

$(dm/dt)_{fl}$=taxa de variação da massa de C na lagoa aerada na fase líquida (MT^{-1})

$(dm/dt)_{e,fl}$ e $(dm/dt)_{s,fl}$=taxa de entrada e saída de massa de C na fase líquida na lagoa aerada (MT^{-1})

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida (MT^{-1})

$(dm/dt)_{r,fl}$=taxa de decomposição da massa de C na fase líquida (MT^{-1})

Observe que, agora, temos dois termos associados à retirada de massa de C da fase líquida, sendo eles a sua decomposição na fase líquida e a sua taxa de transferência de massa para a fase sólida. A equação (153) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = Q.C_0 - Q.C - K_L.A_i.(C - C^*) - k_r.C.V \quad (154)$$

Precisamos eliminar C* da equação acima e podemos fazê-lo substituindo a equação (115) na equação (154). Além disso, podemos dividir todos os seus termos pelo volume do reator (V), transformando massa em concentração. Assim sendo:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V} - \frac{K_L.A_i.\left(C - \frac{q}{K_d}\right)}{V} - k_r.C \quad (155)$$

Como estamos trabalhando na condição de regime permanente, o termo à esquerda é igual a zero. Manipulando algebricamente a equação (155), temos:

$$C_0 - C - K_L.a_i.\theta.C + K_L.a_i.\theta.\frac{q}{K_d} - k_r.\theta.C = 0 \quad (156)$$

Veja que a equação (156) possui duas variáveis, a concentração do composto na fase líquida (C) e na fase sólida (q). No entanto, temos somente uma única equação, logo precisamos de uma segunda para que o sistema seja determinado. Precisamos efetuar o balanço de massa de C na fase sólida e, desta forma, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,fs} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,fs} + \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (157)$$

$(dm/dt)_{fs}$=taxa de variação da massa de C na lagoa aerada na fase sólida (MT^{-1})

$(dm/dt)_{e,fs}$ e $(dm/dt)_{s,fs}$=taxa de entrada e saída de massa de C na fase sólida na lagoa aerada (MT^{-1})

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida (MT^{-1})

Observe que a taxa de entrada de massa de C na lagoa aerada associada à fase sólida é igual a zero (primeiro termo à direita), uma vez que não há sólidos na vazão afluente. Uma vez que estamos trabalhando com a condição de regime permanente, a equação (157) pode ser simplificada e escrita da seguinte forma:

$$-Q.C_s.q + K_L.A_i.\left(C - \frac{q}{K_d}\right) = 0 \quad (158)$$

Vamos dividir a equação (158) pelo volume do reator (V) e a concentração de sólidos biológicos (C_s).

$$-\frac{Q.q}{V}+\frac{K_L.a_i.\left(C-\frac{q}{K_d}\right)}{C_s}=0 \implies \tag{159}$$

$$-\frac{q}{\theta}+\frac{K_L.a_i.\left(C-\frac{q}{K_d}\right)}{C_s}=0 \tag{160}$$

Vamos manipular algebricamente a equação (160) para que possamos isolar q.

$$q=\frac{K_L.a_i.C.C_s.K_d.\theta}{C_s.(C_s.K_d+K_L.a_i.\theta)} \tag{161}$$

Agora já temos a nossa segunda equação, que relaciona as grandezas C e q. Vamos agora substituir a equação (161) na equação (156) e obteremos uma expressão que permita calcular a concentração de C na fase líquida. Após algumas manipulações matemáticas (ufa!!!), chegamos a:

$$C=\frac{C_0.(C_s.K_d+K_L.a_i.\theta)}{(1+k_r.\theta).(C_s.K_d+K_L.a_i.\theta)+(C_s.K_d.K_L.a_i.\theta)} \tag{162}$$

Portanto, já podemos calcular a concentração de C na fase líquida e, de posse do valor de C, fazer a substituição na equação (161) e calcular o valor da concentração de q na fase sólida. Precisamos agora calcular a área interfacial específica (a_i) e o coeficiente de transferência de massa (K_L). O valor de a_i pode ser calculado por meio da equação (105).

$$a_i=\frac{6.C_s}{\rho_p.d_p}=\frac{6.200\,\frac{g}{m^3}.10^{-3}\,\frac{kg}{g}}{1.020\,\frac{kg}{m^3}.5.10^{-3}\,m}\cong 0{,}235\,\frac{m^2}{m^3} \tag{163}$$

Sabemos que a densidade de potência na lagoa aerada é igual a 15 W/m³. De posse desse valor, vamos estimar o coeficiente de transferência de massa utilizando a equação (54). Assim sendo, temos que:

$$K_L . S_c^{0,667} = 0,13. \left[\frac{\left({}^{P_w}/_{V_r} \right) . \mu}{\rho^2} \right]^{0,25} \quad (164)$$

K_L=coeficiente de transferência de massa em cm/s
P_w/V_r=potência dissipada por unidade de volume em dyn/cm².s
S_c=número de Schmidt
ρ=massa específica do fluido em g/cm³
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido em g/cm.s

Uma vez que a temperatura da fase líquida é igual a 22 °C, as propriedades físicas da água são iguais a (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

Massa específica: 997,8 kg/m³ (0,9978 g/cm³)
Coeficiente de viscosidade dinâmica: $9,550.10^{-4}$ N.s/m² ($9,550.10^{-3}$ g/cm.s)
Coeficiente de viscosidade cinemática: $9,571.10^{-7}$ m²/s

Efetuando o cálculo do número de Schmidt, temos:

$$S_c = \frac{\nu}{D_a} \Longrightarrow S_c = \frac{9,571.10^{-7} \ \frac{m^2}{s}}{5,0.10^{-10} \ \frac{m^2}{s}} \cong 1.914,2 \quad (165)$$

Vamos efetuar o cálculo de K_L, lembrando que precisamos ter cuidado com as unidades de todos os termos envolvidos. Assim:

$$K_L = \frac{0{,}13.\left[\frac{\left(P_w/V_r\right).\mu}{\rho^2}\right]^{0{,}25}}{S_c^{0{,}667}}$$

$$= \frac{0{,}13.\left[\frac{\left(150\ \frac{dyn}{cm^2.s}\right).9{,}550.10^{-3}\ \frac{g}{cm.s}}{\left(0{,}9978\ \frac{g}{cm^3}\right)^2}\right]^{0{,}25}}{(1.914{,}2)^{0{,}667}} \tag{166}$$

$$\Longrightarrow K_L \cong 9{,}212.10^{-4}\frac{cm}{s}\left(9{,}212.10^{-6}\frac{m}{s}\right)$$

Podemos calcular a concentração de C no efluente da lagoa aerada por meio da equação (162). Assim sendo, temos que:

$$C = \frac{C_0.(C_s.K_d + K_L.a_i.\theta)}{(1+k_r.\theta).(C_s.K_d + K_L.a_i.\theta) + (C_s.K_d.K_L.a_i.\theta)} \tag{167}$$

A expressão acima possui muitos termos, então, para facilitar o cálculo de C, vamos escrevê-la da seguinte forma:

$$C = \frac{\alpha.C_0}{\beta+\phi}$$

$$\alpha = (C_s.K_d + K_L.a_i.\theta) \Longrightarrow$$

$$\alpha = \left(200\frac{g}{m^3}.80\frac{L}{g}.10^{-3}\ \frac{m^3}{L} + 9{,}212.10^{-6}\frac{m}{s}.0{,}235\ m^{-1}.5\ dias.86400\frac{s}{dia}\right) \tag{168}$$

$$\cong 16{,}94$$

$$\beta = (1 + k_r.\theta).(C_s.K_d + K_L.a_i.\theta) \implies$$

$$\beta = (1 + 0{,}5\ dia^{-1}.5\ dias).\left(200\frac{g}{m^3}.80\frac{L}{g}.10^{-3}\ \frac{m^3}{L} + 9{,}212.10^{-6}\frac{m}{s}.0{,}235\ m^{-1}.5\ dias.86400\frac{s}{dia}\right) \cong 59{,}27 \quad (169)$$

$$\phi = (C_s.K_d.K_L.a_i.\theta) \implies$$

$$\phi = \left(200\frac{g}{m^3}.80\frac{L}{g}.10^{-3}\ \frac{m^3}{L}.9{,}212.10^{-6}\frac{m}{s}.0{,}235\ m^{-1}.5\ d.86400\frac{s}{d}\right) \implies \phi \cong 14{,}96 \quad (170)$$

Desta forma, tem-se que:

$$C = \frac{\alpha.C_0}{\beta + \phi} \implies C = \frac{160\ \frac{\mu g}{L}.16{,}94}{59{,}27 + 14{,}96} \implies C \cong 36{,}5\ \frac{\mu g}{L} \quad (171)$$

Uma vez calculada a concentração de C na fase líquida, podemos substituir o seu valor na equação (161) e procedermos ao cálculo da concentração do contaminante na fase sólida. Assim sendo:

$$q = \frac{K_L . a_i . C . C_s . K_d . \theta}{C_s . (C_s . K_d + K_L . a_i . \theta)} \Longrightarrow q = \frac{\phi . C}{\alpha . C_s} \Longrightarrow$$

$$q = \frac{36{,}5\ \frac{\mu g}{L} . 14{,}96}{200 \frac{g}{m^3} . 16{,}94} . 10^3 \frac{L}{m^3} \Longrightarrow q \cong 161{,}4\ \frac{\mu g}{g} \quad (172)$$

Portanto, veja que a concentração do composto C na fase sólida é igual a 161,4 μg/g e, portanto, inferior a 200 μg/g. Logo, não deverão ser observados problemas de toxicidade no processo biológico de tratamento.

Por sua vez, a concentração de C no efluente da lagoa aerada deverá ser igual a 36,5 μg/L. Caso a transferência de massa de C da fase líquida para a fase sólida seja desprezível, o único mecanismo de redução de C na fase líquida deverá ser a sua oxidação por via biológica. Se admitirmos um valor de K_d igual a zero, a equação (162) reduz-se a:

$$C = \frac{C_0}{(1 + k_r . \theta)} \Longrightarrow C = \frac{160\ \frac{\mu g}{L}}{(1 + 0{,}5\ dia^{-1} . 5\ dias)} \quad (173)$$

$$\cong 45{,}7\ \frac{\mu g}{L}$$

Observe que a equação (162) se reduz a uma equação mais simples, resumindo-se à concentração de um composto C removido em um reator de mistura completa quando submetido a uma cinética de decomposição de primeira ordem. Se calcularmos a concentração de C no efluente da lagoa aerada, obteremos um valor igual a 45,7 μg/L, que é maior do que o calculado anteriormente (36,5 μg/L). Esse resultado é lógico, uma vez que a transferência de massa do composto C da fase líquida para a fase sólida tende a aumentar a sua remoção da fase líquida, proporcionando uma redução adicional de sua concentração no meio aquoso.

6.8 Transferência de massa em interface gás-líquido

Um dos sistemas heterogêneos de maior relevância ambiental envolve a transferência de massa em interface gás-líquido. Por exemplo, a transferência de oxigênio a partir da atmosfera e sua incorporação na fase líquida garantem concentrações de oxigênio dissolvido que mantêm a vida aquática. Além disso, a transferência de oxigênio e a manutenção de concentrações mínimas de oxigênio dissolvido na fase líquida são fundamentais para a operação de processos biológicos aeróbios relativos ao tratamento de águas residuárias (Figura 26).

a) Transferencia de oxigênio em corpos d'água naturais

b) Aeração em sistemas biológicos de tratamento

Figura 26 – Transferência de massa entre sistemas gás-líquido em sistemas naturais e em sistemas de engenharia.

Muitas vezes, estamos interessados em efetuar a transferência de massa de compostos da fase líquida para a fase gasosa. Por exemplo, inúmeros compostos voláteis e semivoláteis podem ser removidos de forma eficiente da fase líquida para a fase gasosa por meio de sistemas de engenharia devidamente concebidos e projetados.

Para que seja possível efetuar um equacionamento que quantifique a taxa de transferência de massa em um sistema gás-líquido, vamos admitir uma interface e a existência de uma concentração de um composto C na fase líquida e na fase gasosa. Vamos indicar como C_l e C_g as concentração de C nas fases líquida e gasosa, respectivamente (Figura 27).

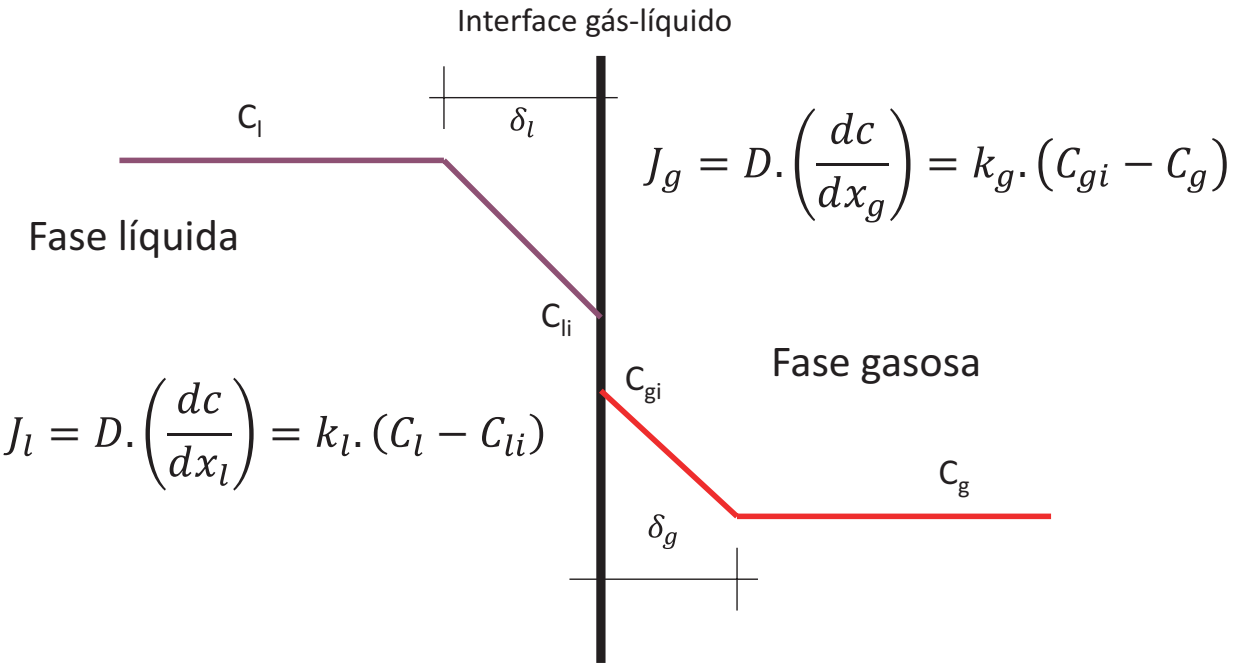


Figura 27 – Conceituação da transferência de massa em interface gás-líquido.

Vamos admitir que o composto C esteja sendo transferido da fase líquida para a fase gasosa. Desta forma, deve haver um gradiente de concentração na fase líquida e um gradiente de concentração na fase gasosa. Já sabemos calcular a taxa de transferência de massa em sistemas heterogêneos e, deste modo, podemos calcular o seu valor nas fases líquida e gasosa.

$$J_l = k_l.(C_l - C_{li}) \tag{174}$$

$$J_g = k_g.(C_{gi} - C_g) \tag{175}$$

J_l e J_g=fluxo de massa na fase líquida e gasosa respectivamente (ML^2T^{-1})
k_l e k_g=coeficientes de transferência de massa na fase líquida e gasosa (LT^{-1})
C_l e C_g=concentrações do composto C na fase líquida e gasosa (ML^{-3})
C_{li} e C_{gi}=concentrações do composto C na fase líquida e gasosa na interface gás-líquido (ML^{-3})

Se admitirmos que não há acúmulo do composto C na interface, podemos dizer que o fluxo de massa de C na fase líquida é igual ao fluxo de massa de C na fase gasosa. Logo, podemos igualar as equações (174) e (175). Desta forma, temos que:

$$J_l = J_g \implies k_l.(C_l - C_{li}) = k_g.\left(C_{gi} - C_g\right) \quad (176)$$

Na maior parte dos problemas que envolvem transferência de massa em sistemas gás-líquido, estamos interessados em calcular as variações da concentração do composto C na fase líquida. Deste modo, precisamos eliminar as concentrações C_{gi} e C_g do composto C na fase gasosa. Vamos admitir que, exatamente na interface gás-líquido, as concentrações de C estejam em equilíbrio. Assim sendo, podemos escrever que:

$$C_{gi} = H.C_{li} \quad (177)$$

H=constante de Henry do composto C (L^3L^{-3})

Sabemos que o sistema gás-líquido apresentado na Figura 27 não está em equilíbrio, portanto, ocorre transferência de massa de C da fase líquida para a fase gasosa. Porém, dado um valor de C_l, haverá uma concentração na fase gasosa que deverá estar em equilíbrio com a fase líquida (C_{gs}). Da mesma forma, para uma certa concentração de C na fase gasosa C_g, deverá existir uma concentração na fase liquida (C_{ls}) em equilíbrio com C_g. Portanto, podemos escrever que:

$$C_{gs} = H.C_l \quad (178)$$

$$C_g = H.C_{ls} \quad (179)$$

Vamos substituir as equações (177) e (179) na equação (176) , chegando a:

$$k_l.(C_l - C_{li}) = k_g.(H.C_{li} - H.C_{ls}) \quad (180)$$

Podemos isolar C_{li} na equação (180) e, portanto, escrever que:

$$C_{li} = \frac{\left(k_l.C_l + k_g.H.C_{ls}\right)}{\left(\beta_g.H + \beta_l\right)} \quad (181)$$

Sabemos que o fluxo de massa na interface gás-líquido pode ser calculado por intermédio da equação (176). Logo, agora que já conhecemos C_{li}, podemos substituir a equação (181) na equação (176) e finalmente obter:

$$J_l = k_l.(C_l - C_{li}) \implies J_l = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l}\right).(C_l - C_{ls}) \tag{182}$$

Podemos simplificar a equação (182) escrevendo-a da seguinte forma:

$$J_l = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l}\right).(C_l - C_{ls}) = K_L.(C_l - C_{ls}) \tag{183}$$

$$K_L = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l}\right)$$

K_L=coeficiente global de transferência de massa (LT^{-1})

Portanto, com base na equação (183), agora podemos calcular a taxa de transferência de massa em uma interface gás-líquido. Uma análise da equação (183) nos permite tirar algumas conclusões bastante interessantes, a saber:

- A taxa de transferência de massa em uma interface gás-líquido é diretamente proporcional a um gradiente de concentração, sendo este explicitado em função de concentrações do composto C na fase líquida.
- Esse gradiente de concentração está relacionado a uma concentração na fase líquida (C_l) e a uma concentração de saturação de C também na fase líquida (C_{ls}). No entanto, veja que a magnitude de C_{ls} depende da concentração do composto C na fase gasosa (C_g), que pode ser constante ou variável em função do tempo.
- A taxa de transferência de massa é proporcional a uma constante global de transferência de massa (K_L) que depende das constantes de transferência de massa do composto C nas fases líquida e gasosa.

Como a taxa de transferência de massa está relacionada com a área de interface gás-líquido, a equação (183) pode ser escrita da seguinte forma:

$$J = \frac{1}{A_i}.\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L.(C_l - C_{ls}) \implies$$
$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L.A_i.(C_l - C_{ls}) \quad (184)$$

Dividindo-se a equação (184) pelo volume do reator (V), pode-se explicitar a taxa de variação da concentração de C na fase líquida. Portanto, tem-se que:

$$\frac{1}{V}.\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{K_L.A_i.(C_l - C_{ls})}{V} \implies$$
$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_L.a_i.(C_l - C_{ls}) \quad (185)$$

Em muitos sistemas gás-líquido, é difícil chegarmos à determinação da área superficial específica. Por exemplo, em sistemas de aeração mecanizados, é praticamente impossível calculá-la (vide Figura 26b), por isso, ambos os parâmetros $K_L a_i$ são agrupados como uma única constante e calculados por meio de expressões empíricas específicas.

O coeficiente global de transferência de massa (K_L) engloba os coeficientes de transferência de massa do composto C nas fases líquida e gasosa e, além disso, também é função da constante de Henry (H). Podemos reescrever a equação (183) da seguinte forma:

$$K_L = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l}\right) \implies \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g.H} \quad (186)$$

Como o processo de transferência de massa em interface gás-líquido envolve uma combinação de transferências de massa nas fases líquida e gasosa sequencialmente, pode-se entender o processo como sendo um conjunto de resistências em série. Analisando a equação (186), veja que, se porventura k_l for muito maior do que k_g, a resistência ao processo de transferência de massa será controlada pela fase gasosa. Ao contrário, se porventura k_g for muito maior do que k_l, o processo de transferência de massa será controlado pela fase líquida (vide Figura 28).

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g.H} \begin{cases} k_l \geq\geq\geq k_g \longrightarrow \frac{1}{K_L} \cong \frac{1}{k_g.H} \\ k_g \geq\geq\geq k_l \longrightarrow \frac{1}{K_L} \cong \frac{1}{k_l} \end{cases}$$

Figura 28 – Controle do processo de transferência de massa entre sistemas gás-líquido.

Para facilitar a nossa análise da equação (186), podemos definir a resistência total ao processo de transferência de massa como sendo a soma das resistências de transferência de massa na fase líquida e gasosa. Assim sendo, podemos escrever que:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g.H} \Longrightarrow R_T = R_L + R_G.\frac{1}{H} \tag{187}$$

R_T=resistência global de transferência de massa, numericamente igual a $1/K_T$ (TL^{-1})
R_L=resistência de transferência de massa na fase líquida, numericamente igual a $1/K_L$ (TL^{-1})
R_G=resistência de transferência de massa na fase gasosa, numericamente igual a $1/K_G$ (TL^{-1})

Para que possamos definir qual resistência controla o processo de transferência de massa em uma interface gás-líquido, podemos reescrever a equação (187) da seguinte forma:

$$R_T = R_L + R_G.\frac{1}{H} \Longrightarrow \frac{R_L}{R_T} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_l}{k_g}\right).\frac{1}{H}} \tag{188}$$

Veja que, agora, por intermédio da equação (188), podemos determinar a relação entre a resistência à transferência de massa na fase líquida em relação à resistência total em função da constante de Henry e da relação k_l/k_g (ou k_g/k_l). A relação k_g/k_l varia entre 40 e 200 para os diferentes sistemas de tratamento que empregam a transferência de contaminantes da fase líquida para a fase gasosa (e vice-versa) (MUNZ; ROBERTS, 1989). Desta forma, podemos calcular o valor de R_L/R_T em função de k_g/k_l para diferentes valores de constante de Henry, estando eles dispostos na Figura 29.

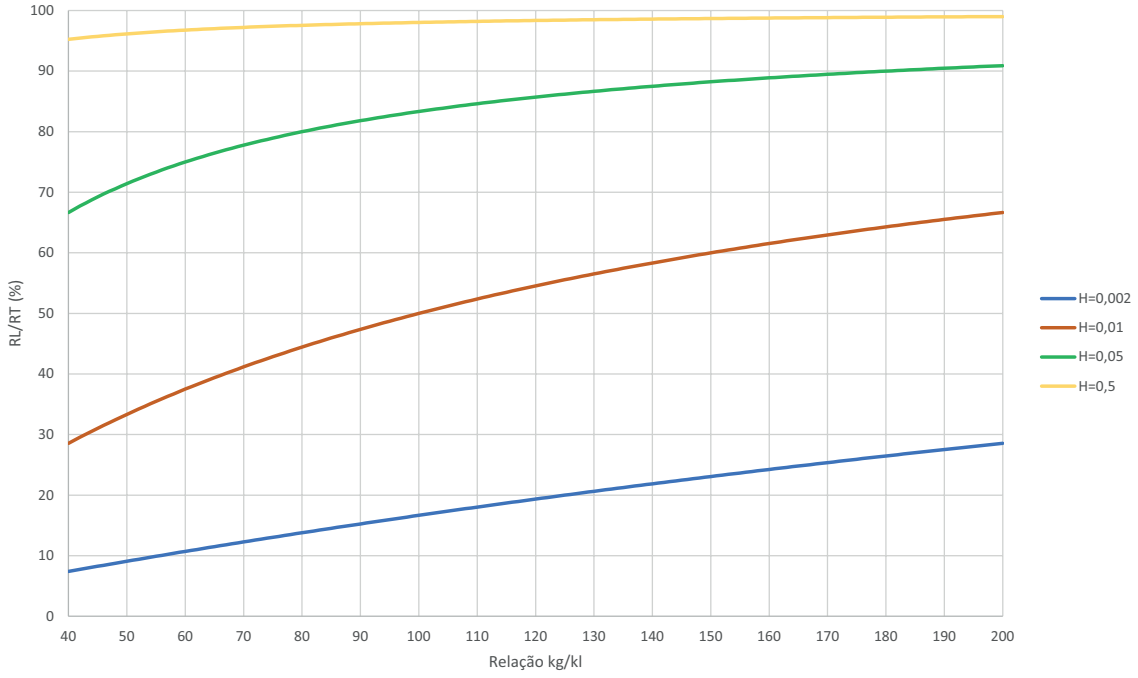


Figura 29 – Relação R_L/R_T em função de k_g/k_l para diferentes valores de constante de Henry.

A Figura 29 nos permite chegar a conclusões bastante importantes. Veja que, para compostos com valores de constante de Henry inferiores a 0,002 m^3/m^3, a totalidade da resistência da transferência de massa ocorre na fase gasosa, ou seja, a resistência na fase líquida pode ser considerada desprezível. Por exemplo, a acetona e a amônia apresentam valores de constante de Henry iguais a 0,001 e $6{,}95.10^{-4}$ m^3/m^3, portanto, a transferência de massa é controlada pela fase gasosa.

Da mesma forma, para compostos cuja constante de Henry seja igual ou superior a 0,05 m^3/m^3, a maior resistência no processo de transferência de massa é observada na fase líquida. Assim sendo, a resistência observada na fase gasosa pode ser desprezada. Como exemplos de compostos que apresentam constantes de Henry superiores a 0,05 m^3/m^3, podemos citar o oxigênio (29,29 m^3/m^3) e o clorofórmio (0,15 m^3/m^3). Para compostos cujas constantes de Henry situam-se entre 0,002 m^3/m^3 e 0,05 m^3/m^3, as resistências nas fases líquida e gasosa são importantes e não devem ser desprezadas. Portanto, o valor de K_L deve ser calculado empregando-se a equação (186) e levando-se em conta os valores de k_g e k_l.

Antes de avançarmos com relação às diferentes técnicas para o cálculo de K_L, vamos apresentar alguns exemplos que nos permitam entender como podemos empregar a equação (183) para o cálculo da transferência de compostos da fase líquida para a fase gasosa (ou vice-versa).

Exemplo 6-8

Problema: Um sistema de tratamento biológico de tratamento produz um efluente tratado (80 L/s) com concentração de oxigênio dissolvido igual a 0,5 mg O_2/L. O órgão ambiental exige que o lançamento do efluente no corpo d'água ocorra com uma concentração igual ou superior a 5,0 mg

O_2/L. Para resolver a questão, a equipe de engenharia sugeriu a implantação de um reator para aeração do efluente a ser disposto a jusante do processo de tratamento, cuja finalidade será aumentar a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida. De acordo com informação do fabricante do sistema de aeração, o valor do $K_{L.}a_i$ é igual a 2,5 h^{-1}. Assim sendo, determine o volume mínimo do tanque de aeração a ser implantado no sistema de tratamento. Admita que o reator aerado se comporte como um reator de mistura completa operando em regime permanente.

Dado adicional: Concentração de oxigênio dissolvido de saturação na fase líquida igual a 8,8 mg O_2/L.

Solução

Vamos esquematizar a solução do nosso problema, fazendo uma representação do reator aerado. Desta forma, será possível identificar o volume de controle e todas as suas entradas e saídas de massa de oxigênio dissolvido (Figura 30).

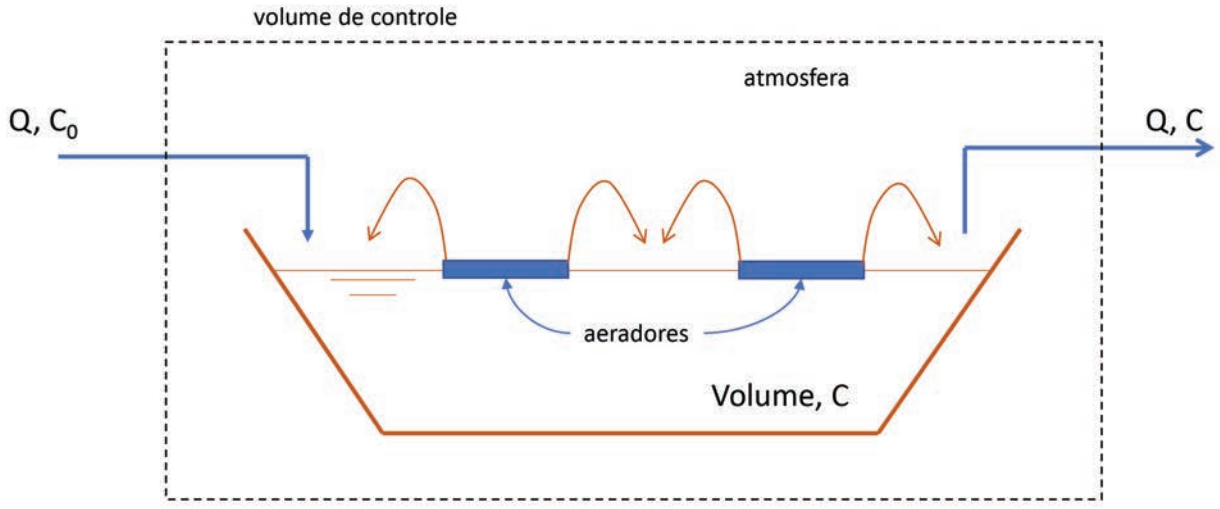


Figura 30 – Representação esquemática do reator aerado apresentando as entradas e saídas de oxigênio dissolvido.

Como o reator aerado se comporta como um reator de mistura completa, o efluente deverá entrar com uma concentração de O_2 igual a 0,5 mg O_2/L e sair com uma concentração igual ou superior a 5,0 mg O_2/L. A transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida deverá ocorrer por meio de um sistema de aeração cujo valor de $K_{L.}a_i$ é igual a 2,5 h^{-1}. Portanto, o primeiro passo deverá ser escrever o balanço de massa do oxigênio dissolvido na fase líquida. Desta forma, temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,fl} + \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm}$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C + \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (189)$$

Veja que, na equação (189), o termo que representa a introdução de oxigênio dissolvido na fase líquida (último termo à direita) está indicado com sinal positivo, pois haverá aumento da concentração de O_2 na fase líquida, ou seja, deverá ocorrer a sua transferência da fase gasosa para a fase líquida. Desta forma, vamos substituir a equação (183) na equação (189):

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C - K_L.A_i.(C - C_{ls}) \quad (190)$$

Observe que, na equação (190), a concentração C é menor do que a concentração de oxigênio dissolvido de saturação na fase líquida (C_{ls}), portanto, (C-C_{ls}) é negativo. Por isso, para fazer com que o último termo à direita seja positivo, é necessário corrigir o seu sinal para negativo.

Já vimos que a taxa de transferência de massa em reatores heterogêneos gás-líquido é função de um gradiente de concentração na fase líquida e que a concentração de saturação na fase líquida está associada a uma condição de equilíbrio com a fase gasosa. Como a concentração de O_2 na atmosfera é constante, a sua concentração em equilíbrio na fase líquida (C_{ls}) também será constante. Vamos dividir a equação (190) pelo volume do reator V:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V} - \frac{K_L.A_i.(C - C_{ls})}{V}$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) \quad (191)$$

Como estamos admitindo que o reator aerado trabalha em condição de regime permanente, o primeiro termo à esquerda é igual a zero. Assim, isolando θ na equação (191), podemos escrever que:

$$\frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) = 0 \implies$$

$$\theta = \frac{(C - C_0)}{K_L.a_i.(C_{ls} - C)} \tag{192}$$

Substituindo os valores na equação (192), podemos determinar o valor de θ:

$$\theta = \frac{(C - C_0)}{K_L.a_i.(C_{ls} - C)} = \frac{\left(5{,}0\,\frac{mg}{L} - 0{,}5\,\frac{mg}{L}\right)}{2{,}5\ h^{-1}.\left(8{,}8\,\frac{mg}{L} - 5{,}0\,\frac{mg}{L}\right)} \tag{193}$$

$$\implies \theta \cong 0{,}47\ horas\ (28{,}4\ minutos)$$

Uma vez que conhecemos a vazão afluente e de posse do tempo de detenção hidráulico, podemos determinar o volume mínimo do reator aerado.

$$V = Q.\theta \implies V = \frac{80\,\frac{L}{s}.28{,}4\ min.60\ \frac{s}{min}}{10^3\ \frac{L}{m^3}} \implies \tag{194}$$

$$V \cong 136{,}3\ m^3$$

Podemos estudar o comportamento da concentração de oxigênio dissolvido em meio aquoso em função do tempo de detenção hidráulico isolando C na equação (192). Desta forma, temos que:

$$\frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) = 0 \implies \tag{195}$$

$$C = \frac{(C_0 + K_L.a_i.C_{ls}.\theta)}{(1 + K_L.a_i.\theta)}$$

Se porventura θ for igual a zero, veja que C será igual a C_0, o que é lógico, uma vez que não haverá tempo disponível para a transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida. Agora, se fizermos θ tendendo a infinito, temos que:

$$\lim_{\theta \to \infty} \frac{(C_0 + K_L . a_i . C_{ls} . \theta)}{(1 + K_L . a_i . \theta)} \Longrightarrow C = C_{ls} \qquad (196)$$

Caso o tempo de detenção hidráulico tenda a infinito, C tenderá a C_{ls}, ou seja, a concentração de oxigênio dissolvido tenderá ao seu valor máximo na fase líquida.

Observação: Neste exemplo, a concentração de C de saturação em equilíbrio com a fase gasosa (C_{ls}) pôde ser admitida como constante, pois a concentração de O_2 na atmosfera é constante. No entanto, em muitos problemas de transferência de massa em sistemas gás-líquido, o valor de C_{ls} pode variar. Deste modo, é necessário levar em conta a magnitude dessa variação quando do equacionamento do problema.

Exemplo 6-9

Problema: Um estagiário efetuou a coleta de uma amostra de uma água subterrânea contaminada com tolueno, tendo empregado para tanto uma bombona de volume total igual a 20 litros. Inadvertidamente, em vez de completá-la totalmente com a amostra, ele preencheu a bombona com 15 litros de água e fechou-a, deixando um volume de ar igual a 5 litros. Após o transporte até o laboratório (24 horas), o analista questionou a presença de ar na bombona e afirmou que o procedimento de coleta poderia comprometer o resultado da análise. Ainda assim, foi tomada uma alíquota da fase líquida e determinou-se a concentração de tolueno, obtendo-se um valor igual a 118 μg/L. Sabendo que o tolueno é um composto semivolátil e, portanto, apresenta a tendência de se distribuir tanto na fase líquida como na gasosa, determine (a) uma expressão que permita calcular a variação da concentração do tolueno na fase líquida em função do tempo. Depois, sabendo que o coeficiente de transferência de massa ($K_L a_i$) foi estimado em 10^{-3} h^{-1}, (b) calcule a concentração inicial do tolueno na fase líquida e (c) estime a concentração do tolueno na fase líquida admitindo o seu equilíbrio com a fase gasosa.

Dados adicionais: Admita que a concentração do tolueno na fase gasosa no tempo t_0 é igual a zero e que a sua constante de Henry é igual a 0,231 m^3/m^3.

Solução

Vamos adotar a bombona como o nosso volume de controle (volume de controle 1) e entender o comportamento físico do processo. Inicialmente, a bombona (volume total igual a 20 litros) é completada com um volume de água igual a 15 litros, restando um volume de ar igual a 5 litros. No tempo igual a zero, a fase líquida possui uma concentração de tolueno igual a C_0 e a concentração na fase gasosa é igual a zero. Uma vez que o composto é volátil, haverá a tendência de transferência do tolueno da fase líquida para a fase gasosa, até que a condição de equilíbrio seja atingida. Por consequência, haverá uma diminuição da concentração de tolueno na fase líquida e seu aumento na fase gasosa.

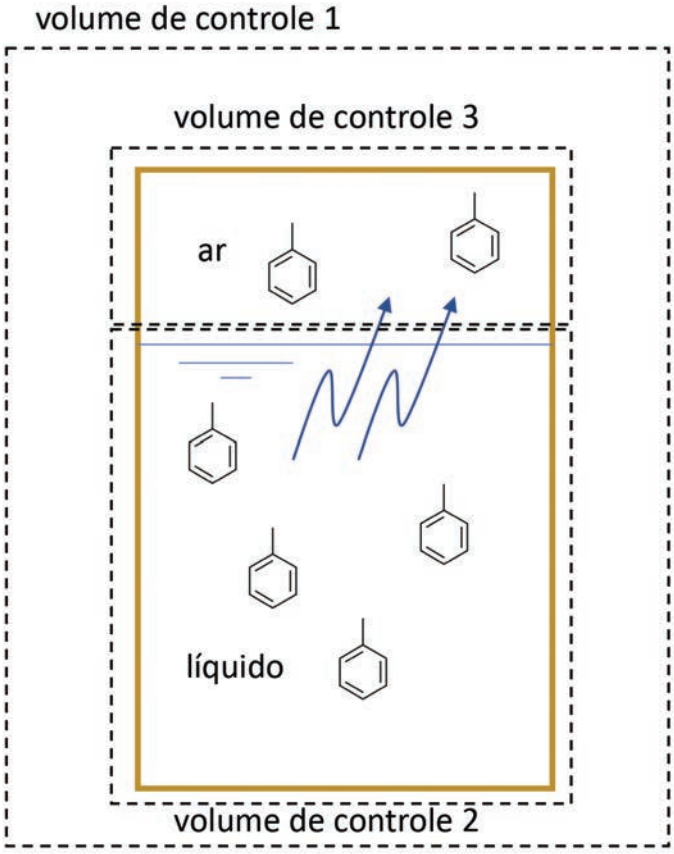


Figura 31 – Representação esquemática do sistema em análise e volumes de controle adotados para a solução do problema.

a) Cálculo da concentração de C em função do tempo

Para determinar uma expressão que possibilite o cálculo da concentração de C em função do tempo, temos que considerar uma condição de regime não permanente e efetuar um balanço de massa para o tolueno na fase líquida. Para que seja possível efetuar esse balanço de massa, é conveniente que por ora trabalhemos somente com a fase líquida, portanto, vamos adotar um volume de controle conveniente (volume de controle 2). Desta forma, temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (197)$$

Como a bombona foi caracterizada como um reator em batelada, não há entrada e saída de massa, e a variação de C se deve somente à sua transferência da fase líquida para a fase gasosa. Portanto, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \Longrightarrow$$
$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -K_L.A_i.(C - C_{ls}) \quad (198)$$

Como estamos interessados em calcular a concentração de C na fase líquida, vamos dividir a equação (198) pelo volume da fase líquida (V_L). Desta forma, temos que:

$$\frac{1}{V_L}.\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\frac{K_L.A_i.(C - C_{ls})}{V_L} \Longrightarrow$$
$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i.(C - C_{ls}) \quad (199)$$

Para que consigamos trabalhar com a equação (199), precisamos entender como se comporta o valor de C_{ls} com o tempo. Conforme vimos, o valor de C_{ls} está sempre associado a uma concentração do composto na fase gasosa. Desta forma, temos que:

$$H = \frac{C_g}{C_{ls}} \Longrightarrow C_{ls} = \frac{C_g}{H} \quad (200)$$

No tempo igual a zero, a concentração do tolueno na fase gasosa é igual a zero, portanto, o valor de C_{ls} é igual a zero. No entanto, devido à transferência de massa do tolueno da fase líquida para a fase gasosa, a sua concentração tende a aumentar na fase gasosa, logo, também o valor de C_{ls} deverá sofrer alteração com o tempo. Substituindo a equação (200) na equação (199), temos que:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i.\left(C - \frac{C_g}{H}\right) \quad (201)$$

Não podemos ainda integrar a equação (201), pois tanto C como C_g variam no tempo, o que faz com que tenhamos uma equação e duas incógnitas. Desta forma, precisamos estabelecer uma relação entre C e C_g, e podemos obtê-la fazendo um balanço de massa nas fases líquida e gasosa. Se efetuarmos uma análise somente para a fase gasosa (volume de controle 3), teremos que toda a massa de C transferida da fase líquida deverá corresponder a um aumento na fase gasosa. Portanto, em qualquer tempo, podemos escrever que:

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{fl} = -\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{fg} \quad (202)$$

$(\Delta m/\Delta t)_{fl}$=taxa de variação da massa do tolueno na fase líquida (MT^{-1})
$(\Delta m/\Delta t)_{fg}$=taxa de variação da massa do tolueno na fase gasosa (MT^{-1})

A variação da massa de tolueno nas fases líquida e gasosa pode ser expressa em termos de concentração. Logo:

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{fl} = -\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{fg} \Rightarrow$$
$$\left(\frac{C - C_0}{\Delta t}\right).V_L = -\left(\frac{C_g - C_{g0}}{\Delta t}\right).V_G \quad (203)$$

V_L=volume do líquido na bombona (L^3)
V_G=volume de ar na bombona (L^3)

Como a concentração do tolueno na fase gasosa no tempo t_0 é igual a zero, tem-se que:

$$(C_0 - C).V_L = C_g.V_G \Rightarrow C_g = \frac{(C_0 - C).V_L}{V_G} \quad (204)$$

Agora já temos uma relação entre ambas as concentrações do tolueno na fase líquida e gasosa, logo, podemos substituir a equação (204) na equação (201). Assim:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i.\left(C - \frac{C_g}{H}\right) \Longrightarrow$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i.\left(C - \frac{(C_0 - C).V_L}{H.V_G}\right) \Longrightarrow \quad (205)$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -K_L.a_i.\left(\frac{C.(V_G.H + V_L) - C_0.V_L}{V_G.H}\right)$$

Podemos integrar a equação (205) estabelecendo os seus limites de integração:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C.(V_G.H + V_L) - C_0.V_L} = -\int_{0}^{t} \frac{K_L.a_i}{V_G.H}.dt \quad (206)$$

$$C = \frac{C_0.V_L + C_0.V_G.H.e^{-K_L.a_i.(V_G.H+V_L).t/V_G.H}}{(V_G.H + V_L)} \quad (207)$$

b) Cálculo da concentração do tolueno no tempo t igual a zero

Como já temos uma expressão que nos permite calcular a concentração do tolueno na fase líquida em função do tempo, vamos reescrevê-la de modo que possamos calcular C_0. Desta forma, temos que:

$$C_0 = \frac{C.(V_G.H + V_L)}{\left(V_L + V_G.H.e^{-K_L.a_i.(V_G.H+V_L).t/V_G.H}\right)} \quad (208)$$

Substituindo as grandezas conhecidas, temos que:

$$C_0 = \frac{118\ \frac{\mu g}{L}.\left(5{,}0\ L.0{,}231\ \frac{L}{L}+15{,}0\ L\right)}{\left(15{,}0\ L+0{,}231\ \frac{L}{L}.5{,}0\ L.e^{-10^{-3}\ h^{-1}.(5{,}0\ L.0{,}231+15{,}0\ L).24\ h/_{5{,}0\ L.0{,}231}}\right)} \quad (209)$$

$$\Longrightarrow\ C_0 \cong 120{,}46\ \frac{\mu g}{L}$$

Veja que a concentração de tolueno no tempo igual a zero é aproximadamente igual à sua concentração 24 horas após a sua coleta, o que faz com que a sua determinação na fase líquida não sofra maiores comprometimentos.

c) Cálculo da concentração do tolueno na fase líquida na condição de equilíbrio

Podemos calcular a concentração de tolueno na condição de equilíbrio utilizando a equação (207) e fazendo o tempo tender a infinito. Desta forma, temos que:

$$\lim_{t\to\infty}\left(\frac{C_0.V_L+C_0.V_G.H.e^{-K_L.a_i.(V_G.H+V_L).t/_{V_G.H}}}{(V_G.H+V_L)}\right)\Longrightarrow$$

$$C_{eq}=\frac{C_0.V_L}{(V_G.H+V_L)}\Longrightarrow \quad (210)$$

$$C_{eq}=\frac{120{,}46\ \frac{\mu g}{L}.15{,}0\ L}{\left(5{,}0\ L.0{,}231\ \frac{L}{L}+15{,}0\ L\right)}\Longrightarrow$$

$$C_{eq}=111{,}85\ \frac{\mu g}{L}$$

Portanto, após 24 horas, as concentrações de tolueno nas fases líquida e gasosa não se encontram ainda em equilíbrio, uma vez que as concentrações de equilíbrio (C_{eq}) na fase líquida (C) não são iguais.

Esse exemplo nos permite efetuar inúmeras considerações bastante interessantes.

Observação 1: Ainda que o tolueno seja um composto volátil, a redução de sua concentração na fase líquida foi relativamente pequena porque a bombona foi mantida fechada, ou seja, a liberação do tolueno na fase líquida possibilitou o aumento de sua concentração na fase gasosa.

Observação 2: Caso a bombona tivesse sido mantida aberta, a concentração do tolueno na fase gasosa poderia ser admitida como sendo igual a zero – e, portanto, o valor de C_{ls} também seria igual a zero. Desta forma, a concentração do tolueno tenderia a decair exponencialmente com o tempo até C atingir valor igual a zero.

Observação 3: Em muitos problemas de transferência de massa gás-líquido, o valor de C_{ls} não pode ser admitido como constante, o que faz com que seja necessário estabelecer uma relação entre a variação das concentrações do composto nas fases líquida e gasosa.

Conforme já discutimos anteriormente, o valor do coeficiente de transferência de massa em sistemas heterogêneos gás-líquido é função dos coeficientes de transferência de massa nas fases gasosa e líquida e da constante de Henry do composto. De uma forma geral, podemos utilizar três diferentes metodologias para o cálculo do K_L ou $K_L a_i$, a saber (RAMASWAMI; MILFORD; SMALL, 2005):

- **Metodologia 1:** Determinação de K_L ou $K_L a_i$ por meio de ensaios experimentais específicos
  Sem sombra de dúvida, o ideal é que todos os valores de coeficientes de transferência de massa sejam obtidos por meio de ensaios experimentais específicos, levando em consideração os aspectos hidrodinâmicos característicos de cada reator heterogêneo. No entanto, em razão do custo e das dificuldades inerentes à execução de ensaios de campo, a sua operacionalização é muito difícil.

- **Metodologia 2:** Determinação de K_L ou $K_L a_i$ por meio de equações empíricas específicas para diferentes tipos de reatores gás-líquido.
  A metodologia 2 é, sem sombra de dúvida, de grande praticidade, pois permite a determinação de K_L ou $K_L a_i$ com base em expressões empíricas que foram validadas para diferentes sistemas gás-líquido. Nesse caso, é de grande importância que as equações empíricas ou semiempíricas a serem utilizadas procurem sempre retratar do modo mais fidedigno possível o comportamento hidráulico do reator, além de serem capazes de retratar as diferentes características físico-químicas dos compostos estudados.

- **Metodologia 3:** Determinação de K_L ou $K_L a_i$ por meio de extrapolações efetuadas a partir de dados experimentais obtidos para compostos de referência.
  Muitas vezes necessitamos determinar o valor de K_L ou $K_L a_i$ para um composto em particular e nem sempre conseguimos obter uma equação empírica ou semiempírica que possibilite o seu cálculo para o sistema em questão. Assim sendo, partimos de ensaios experimentais efetuados para compostos denominados de referência, seja por serem mais facilmente estudados ou devido a um maior número de resultados experimentais que permitam a sua extrapolação para demais compostos. Os compostos mais utilizados como referência são o oxigênio dissolvido, o dióxido de carbono e o vapor d'água.

A base para o cálculo do coeficiente de transferência de massa de um composto de interesse a partir de um composto de referência é o fato de que o valor do coeficiente de transferência de massa é proporcional ao seu coeficiente de difusão molecular. Assim, podemos admitir que a relação dos coeficientes de transferência de massa do composto de interesse (a) e um composto de referência (b) tende a ser proporcional aos valores dos seus coeficientes de difusão molecular.

$$\left(\frac{k_{l,a}}{k_{l,b}}\right) \approx \left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,b}}\right)$$
$$\left(\frac{k_{g,a}}{k_{g,b}}\right) \approx \left(\frac{D_{g,a}}{D_{g,b}}\right) \quad (211)$$

$k_{l,a}$ e $k_{l,b}$=coeficientes de transferência de massa na fase líquida para os compostos a e b (LT^{-1})
$k_{g,a}$ e $k_{g,b}$=coeficientes de transferência de massa na fase gasosa para os compostos a e b (LT^{-1})
$D_{l,a}$ e $D_{l,b}$=coeficientes de difusão molecular dos compostos a e b na fase líquida (L^2T^{-1})
$D_{g,a}$ e $D_{g,b}$=coeficientes de difusão molecular dos compostos a e b na fase gasosa (L^2T^{-1})

As relações apresentadas na equação (211) não são exatamente lineares e os estudos experimentais indicam que os coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e fase gasosa variam conforme as relações apresentadas a seguir:

$$\left(\frac{k_{l,a}}{k_{l,b}}\right) = \left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,b}}\right)^{0,5} \Longrightarrow k_{l,a} = k_{l,b}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,b}}\right)^{0,5}$$
$$\left(\frac{k_{g,a}}{k_{g,b}}\right) = \left(\frac{D_{g,a}}{D_{g,b}}\right)^{2/3} \Longrightarrow k_{g,a} = k_{g,b}.\left(\frac{D_{g,a}}{D_{g,b}}\right)^{2/3} \quad (212)$$

Assim, uma vez conhecidos os coeficientes de transferência de massa dos compostos de referência (b) nas fases líquida e gasosa, podemos determinar os seus valores para o composto de interesse (a). A partir daí, podemos calcular o valor de K_L mediante a utilização da equação (186).

$$K_{L,a} = \left(\frac{k_{l,a}.k_{g,a}.H}{k_{g,a}.H + k_{l,a}} \right) \tag{213}$$

Uma outra alternativa que se pode adotar para o cálculo do coeficiente de transferência de massa de um composto (a) a partir de um valor conhecido para um composto de referência é assumir que a relação k_g/k_l seja conhecida. Conforme já citado anteriormente, a relação k_g/k_l normalmente situa-se entre 40 e 200 e seu valor varia conforme o sistema estudado. Portanto, podemos reescrever a equação (186) da seguinte forma:

$$K_L = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l} \right) \Rightarrow$$

$$K_{L,a} = k_{l,a}.\left[1 + \frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}} \right).H_a} \right]^{-1} \tag{214}$$

Caso conheçamos o coeficiente de transferência de massa de um composto de referência (b), podemos relacioná-lo ao nosso composto de interesse (a) empregando a equação (212). Desta forma, temos que:

$$K_{L,a} = k_{l,a}.\left[1 + \frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}} \right).H_a} \right]^{-1} \Rightarrow$$

$$K_{L,a} = k_{l,b}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,b}} \right)^{0,5}.\left[1 + \frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}} \right).H_a} \right]^{-1} \tag{215}$$

Normalmente, para a fase líquida, o composto de referência mais estudado é o oxigênio dissolvido, em razão de sua grande importância ambiental e da facilidade de obtenção de dados de campo. Já para a fase gasosa existem inúmeras correlações que tomam como base estudos efetuados com o vapor d'água.

Um ponto bastante importante quando se analisa a transferência de massa do oxigênio dissolvido é que, em razão de sua elevada constante de Henry, toda a resistência na transferência de massa está sediada na fase líquida. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{1}{K_{L,O_2}} = \frac{1}{k_{l,O_2}} + \frac{1}{k_{g,O_2}.H} \Longrightarrow K_{L,O_2} = k_{l,O_2} \tag{216}$$

Sendo assim, caso o nosso composto de referência seja o oxigênio dissolvido, podemos substituir a equação (216) na equação (215):

$$K_{L,a} = K_{L,O_2}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1 + \frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \tag{217}$$

Como é necessário que conheçamos o coeficiente de difusão molecular do oxigênio dissolvido na fase líquida, o seu valor pode ser estimado por meio da seguinte equação (HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011):

$$D_{l,O_2} = \left[10^{(3,15+(-\frac{831,0}{T}))}\right].10^{-9} \tag{218}$$

$D_{l,O2}$=coeficiente de difusão molecular do oxigênio na fase líquida em m^2/s
T=temperatura em Kelvin

Existem inúmeras expressões empíricas e semiempíricas que possibilitam o cálculo dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa de compostos de referência. Algumas expressões e suas respectivas condições de validade são apresentadas a seguir.

Transferência de massa na fase gasosa para corpos d'água lênticos ou corpos d'água lóticos operando com baixa velocidade (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001, p. 191)

$$k_g = \left[\frac{D_a}{0{,}26\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{2/3} .(7.U_{10} + 11) \quad (219)$$

K_g=coeficiente de transferência de massa na fase gasosa em m/hora
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto na fase gasosa em cm^2/s
U_{10}=velocidade média do vento medida 10 metros acima da fase líquida em m/s

Transferência de massa na fase gasosa para o vapor d'água em corpos d'água lênticos (RAMASWAMI; MILFORD; SMALL, 2005, p. 135)

$$k_{g,H_2O} = 0{,}2.U_{10} + 0{,}3 \quad (220)$$

$K_{g,H2O}$=coeficiente de transferência de massa do vapor d'água na fase gasosa em cm/s
U_{10}=velocidade média do vento medida 10 metros acima da fase líquida em m/s

Transferência de massa na fase líquida para corpos d'água lênticos ou corpos d'água lóticos operando com baixa velocidade (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001, p. 191)

$$k_l = \left[\frac{D_l}{2{,}6.10^{-5}\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{0{,}57} .(0{,}0014.U_{10}^2 + 0{,}014) \quad (221)$$

K_l=coeficiente de transferência de massa na fase líquida em m/hora
D_l=coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida em cm^2/s
U_{10}=velocidade média do vento medida 10 metros acima da fase líquida em m/s

Transferência de massa na fase líquida para corpos d'água lóticos (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001, p. 191)

$$k_l = 0{,}18.\left[\frac{D_l}{2{,}6.10^{-5}\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{0{,}57}.\left(\frac{U_w}{d_w}\right)^{1/2} \quad (222)$$

K_l=coeficiente de transferência de massa na fase líquida em m/hora
D_l=coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida em cm^2/s
U_w=velocidade média do corpo d'água em m/s
d_w=profundidade do corpo d'água em metros

Transferência de massa na fase líquida para corpos d'água lóticos (RAMASWAMI; MILFORD; SMALL, 2005, p. 135)

$$k_l = \sqrt{\frac{D_l.U_w}{d_w}} \quad (223)$$

K_l=coeficiente de transferência de massa na fase líquida em m/s
D_l=coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida em m^2/s
U_w=velocidade média do corpo d'água em m/s
d_w=profundidade do corpo d'água em metros

Transferência de massa na fase líquida para o oxigênio dissolvido em corpos d'água lóticos (CHIN, 2013, p. 97)

$$k_{l,O_2}.a_i = 3{,}93.\frac{V^{0,5}}{d^{1,5}} \quad (\text{O'Connor e Dobbins} - 1958) \quad (224)$$

Validade: (d entre 0,3 m e 9,0 m) e (V entre 0,15 m/s e 0,5 m/s)

$$k_{l,O_2}.a_i = 5{,}23.\frac{V}{d^{1{,}67}}\ \text{(Churchill et al.} - 1962) \tag{225}$$

Validade: (d entre 0,3 m e 3,0 m) e (V entre 0,55 m/s e 1,5 m/s)

$$k_{l,O_2}.a_i = 5{,}32.\frac{V^{0{,}67}}{d^{1{,}85}}\ \text{(Owens et al.} - 1964) \tag{226}$$

Validade: (d entre 0,1 m e 3,0 m) e (V entre 0,03 m/s e 1,5 m/s)

$K_{l,O2}.a_i$=coeficiente de transferência de massa do oxigênio na fase líquida em dia^{-1}
V=velocidade média do corpo d'água em m/s
d=profundidade do corpo d'água em metros

Observação: Os valores de $k_{l,O2}.a_i$ são válidos para temperatura igual a 20 ^{0}C. Para demais valores de temperatura, deve-se efetuar a correção conforme a expressão abaixo:

$$k_l.a_i(T) = k_l.a_i(20).\theta^{T-20}\ \ (\theta\ igual\ a\ 1{,}024)$$

Transferência de massa na fase líquida para o oxigênio dissolvido em corpos d'água lênticos (RAMASWAMI; MILFORD; SMALL, 2005, p. 135)

$$k_{l,O_2} = 4.10^{-4} + 4.10^{-5}.U_{10}^2 \tag{227}$$

$K_{l,O2}$=coeficiente de transferência de massa do oxigênio na fase líquida em cm/s
U_{10}=velocidade média do vento medida 10 metros acima da fase líquida em m/s

Exemplo 6-10

Problema: Uma indústria farmacêutica lança o seu efluente contendo clorofórmio em um corpo d'água, de modo que a sua concentração no corpo receptor é igual a 220 μg/L. Imediatamente a jusante do ponto de lançamento, existe um reservatório de acumulação empregado para abastecimento público, e a companhia de saneamento municipal estabeleceu que a captação de água bruta somente poderia ocorrer de forma segura caso a concentração de clorofórmio em meio aquoso fosse inferior a 30 μg/L (Figura 32). Desta forma, admitindo que a remoção do clorofórmio em meio aquoso ocorra unicamente mediante a sua transferência da fase líquida para a fase gasosa, determine a sua concentração no reservatório e avalie a viabilidade da captação da água bruta no corpo d'água. Admita que o reservatório de acumulação se comporte como um reator de mistura completa operando em regime permanente.

Dados adicionais: Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do clorofórmio igual a 0,138 m^3/m^3. Valor da velocidade do vento médio (U_{10}) no reservatório igual a 2,0 m/s. Tempo de detenção hidráulico do reservatório igual a 60 dias. Volume médio do reservatório igual a 1.10^8 m^3. Área superficial do reservatório: $1{,}0.10^7$ m^2. Coeficiente de difusão molecular do clorofórmio na fase líquida é igual a $9{,}81.10^{-6}$ cm^2/s e, na fase gasosa, a $8{,}68.10^{-2}$ cm^2/s.

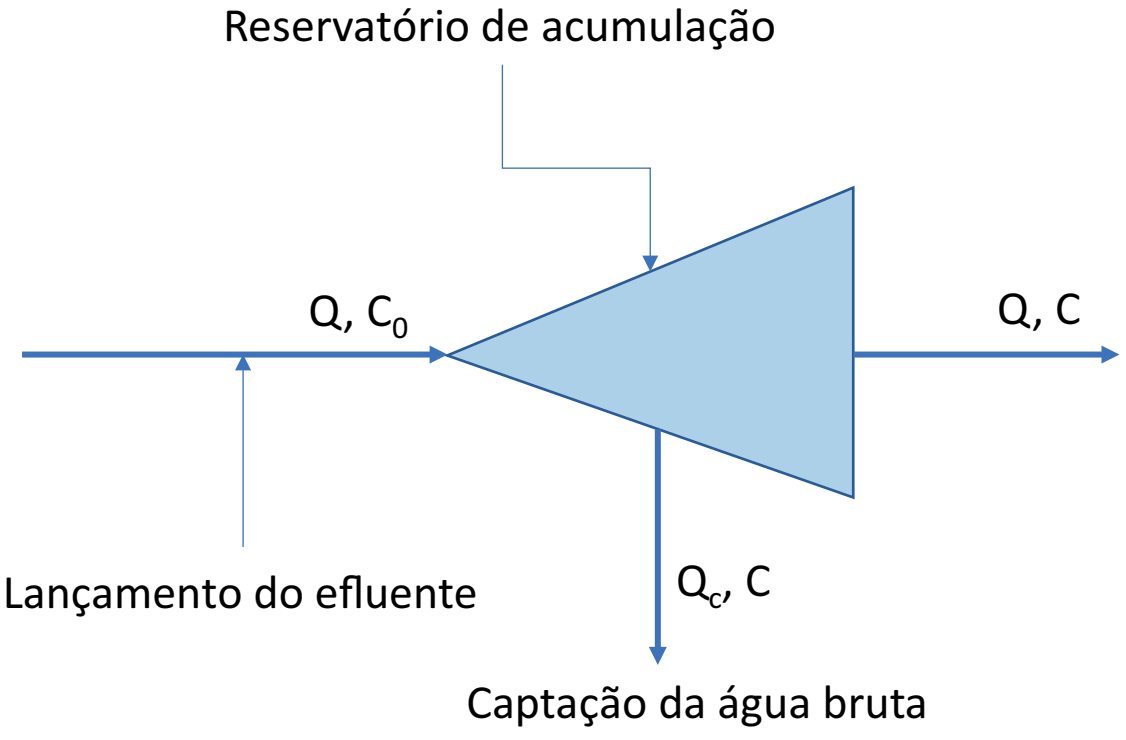


Figura 32 – Representação do reservatório de acumulação apresentando o seu ponto de captação de água bruta.

Solução

Vamos admitir que o reservatório de acumulação se comporte como um reator de mistura completa operando em regime permanente e que a concentração do clorofórmio na vazão afluente seja igual a 220 µg/L. O objetivo do problema é determinar a concentração do clorofórmio no reservatório e, para tanto, vamos fazer o seu balanço de massa para a fase líquida. Logo, temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm}$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (228)$$

Por ser um composto volátil, sabemos que o clorofórmio deverá ser transferido da fase líquida para a fase gasosa. Vamos admitir que esta seja a sua única forma de redução no meio aquoso. Desta forma, temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C - K_L.A_i.(C - C_{ls}) \quad (229)$$

Vamos dividir a equação (229) pelo volume do reservatório V, de modo que possamos transformar massa em concentração:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V} - \frac{K_L.A_i.(C - C_{ls})}{V}$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) \quad (230)$$

Vamos lembrar que C_{ls} está relacionado à concentração do contaminante na fase gasosa. Como o reservatório está submetido à pressão atmosférica, podemos admitir que a concentração do contaminante na fase gasosa (C_g) é igual a zero. Portanto, C_{ls} também é igual a zero. Como estamos trabalhando em condição de regime permanente, a equação (230) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - K_L . a_i . C = 0 \Rightarrow C = \frac{C_0}{(1 + K_L . a_i . \theta)} \quad (231)$$

Para que possamos calcular o valor de C, precisamos determinar o valor do coeficiente de transferência de massa (K_L) e a área interfacial específica (a_i). Por definição, a área interfacial específica é definida como a área de interface gás-líquido dividida pelo volume do reator. Como ambas as grandezas são conhecidas, tem-se que:

$$a_i = \frac{A_s}{V} \Longrightarrow a_i = \frac{1{,}0.10^7\ m^2}{1{,}0.10^8\ m^3} = 0{,}1\ m^{-1} \quad (232)$$

O valor de K_L pode ser calculado empregando-se a equação (186). Para tanto, necessitamos determinar os valores dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa.

$$K_L = \left(\frac{k_l . k_g . H}{k_g . H + k_l}\right) \quad (233)$$

Como o reservatório é um corpo d'água lêntico, os valores de k_l e k_g podem ser calculados por meio das equações (219) e (221). Uma vez conhecidos os coeficientes de difusão molecular do clorofórmio nas fases líquida e gasosa para temperatura igual a 20 ^{0}C, pode-se proceder ao cálculo de k_l e k_g:

$$k_l = \left[\frac{D_l}{2{,}6.10^{-5}\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{0,57} . (0{,}0014 . U_{10}^2 + 0{,}014) \Rightarrow$$

$$k_l = \left[\frac{9{,}81.10^{-6}\ \frac{cm^2}{s}}{2{,}6.10^{-5}\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{0,57} . \left(0{,}0014 . \left(2{,}0\,\frac{m}{s}\right)^2 + 0{,}014\right) \Rightarrow k_l \cong 0{,}011\,\frac{m}{h} \quad (234)$$

$$k_g = \left[\frac{D_a}{0{,}26\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{2/3} .(7.U_{10} + 11) \Rightarrow$$

$$k_g = \left[\frac{8{,}68.10^{-2}\ \frac{cm^2}{s}}{0{,}26\ \frac{cm^2}{s}}\right]^{2/3} .\left(7.2{,}0\frac{m}{s} + 11\right) \Rightarrow \quad (235)$$

$$k_g \cong 12{,}03\frac{m}{h}$$

Substituindo ambos os valores de k_l e k_g na equação (233), temos que:

$$K_L = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l}\right) \Rightarrow K_L$$

$$= \left(\frac{0{,}011\frac{m}{h}.12{,}03\frac{m}{h}.0{,}138}{12{,}03\frac{m}{h}.0{,}138 + 0{,}011\frac{m}{h}}\right) \Rightarrow \quad (236)$$

$$K_L \cong 0{,}0112\frac{m}{h}$$

Uma vez determinadas as grandezas K_L e a_i, podemos substituir os seus valores na equação (231) para procedermos ao cálculo de C:

$$C = \frac{C_0}{(1 + K_L . a_i . \theta)} \Rightarrow C$$

$$= \frac{220\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1 + 0{,}0112 \frac{m}{h} . 0{,}1\ \frac{1}{m} . 60\ d . 24 \frac{h}{d}\right)} \quad (237)$$

$$\Rightarrow C\ \cong 84{,}3\ \frac{\mu g}{L}$$

Desta forma, para as condições admitidas de operação do reservatório (tempo de detenção hidráulica e condições de vento), a concentração do clorofórmio na fase líquida deverá ser reduzida por volatilização de 220 μg/L para 84,3 μg/L. No entanto, esse valor é ainda superior a 30 μg/L, portanto, a captação de água bruta deverá ser interrompida.

Observação 1: Em condições reais de campo, a concentração de clorofórmio na fase líquida tenderá a ser inferior a 84,3 μg/L, uma vez que outros processos físico-químicos e biológicos poderão ser responsáveis por sua redução na fase líquida (adsorção na fase sólida e degradação biológica em meio aquoso).

Observação 2: Pelo fato de o clorofórmio apresentar elevada constante de Henry, veja que o valor de k_g é muito superior a k_l. Desta forma, a resistência na fase líquida controla inteiramente o processo de transferência de massa. Logo, poderíamos nos abster do cálculo de k_g, já sabendo que k_l poderia ser adotado como sendo igual a K_L.

Exemplo 6-11

Problema: Uma estação de tratamento de efluentes industriais efetua o lançamento de seu efluente tratado (20 L/s) contendo benzeno em um corpo receptor cuja vazão média é igual a 40 m^3/s. Sabe-se que a concentração de benzeno no efluente é igual a 200 mg/L. Admitindo que a redução de sua concentração na fase líquida ocorra devido a transferência da fase líquida para a fase gasosa, determine o perfil de concentração do benzeno no corpo receptor em função da distância medida a partir do seu ponto de lançamento (Figura 33). Admita que o corpo receptor apresente um comportamento hidráulico semelhante a um reator pistonado ideal operando em regime permanente.

Dados adicionais: Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do benzeno igual a 0,188 m^3/m^3. Velocidade média do corpo receptor igual a 0,8 m/s. Profundidade média do corpo receptor igual a 2,5 metros. Coeficiente de difusão molecular do benzeno na fase líquida: $9{,}58.10^{-10}$ m^2/s.

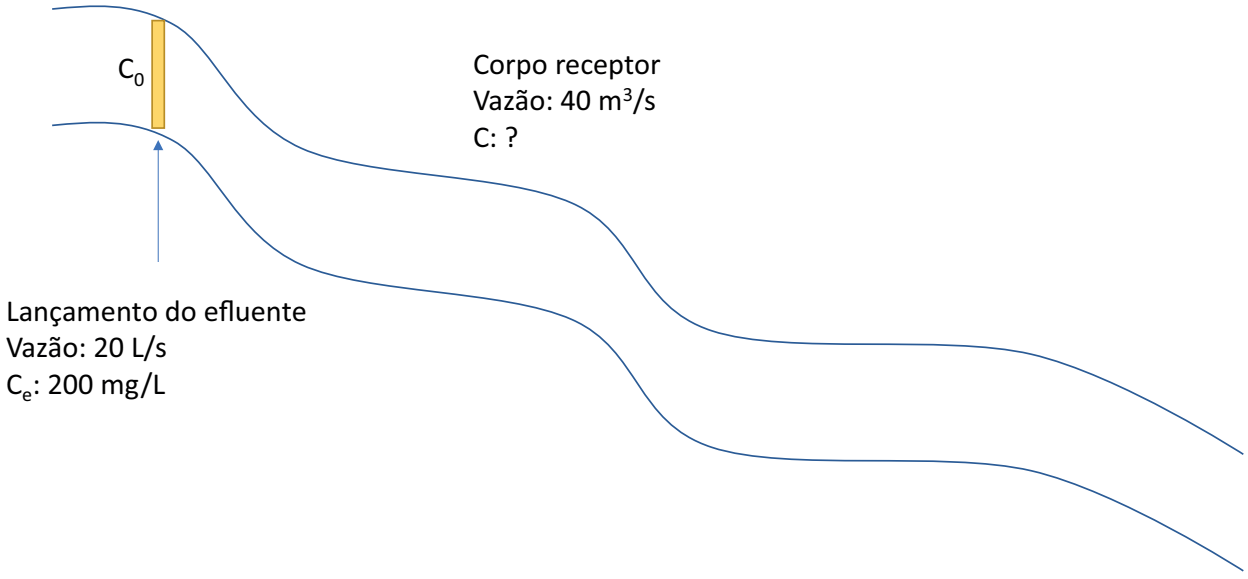


Figura 33 – Representação do corpo receptor apresentando o ponto de lançamento do efluente.

Solução

Conhecemos a concentração do benzeno no efluente tratado, mas não a sua concentração inicial no corpo receptor. Uma vez que conhecemos as respectivas vazões do efluente tratado e do corpo receptor, podemos fazer um balanço de massa no seu ponto de lançamento a fim de determinar o valor de C_0. Admitindo que ocorra a mistura completa do efluente tratado e a vazão do corpo receptor, podemos escrever que:

$$C_0 = \frac{Q_e . C_e}{(Q_e + Q_r)} \Rightarrow C_0 = \frac{20.10^{-3}\ \frac{m^3}{s} . 200 \frac{mg}{L}}{\left(20.10^{-3}\ \frac{m^3}{s} + 40\ \frac{m^3}{s}\right)} \qquad (238)$$

$$\cong 0{,}1 \frac{mg}{L}\ (100\ \frac{\mu g}{L})$$

Q_e e Q_r=vazão do efluente tratado e do corpo receptor respectivamente (L^3T^{-1})
C_e=concentração do benzeno no efluente tratado (ML^{-3})
C_0=concentração do benzeno no corpo receptor no seu ponto de lançamento (ML^{-3})

Precisamos calcular a concentração do benzeno no corpo d'água, assumindo que o seu comportamento hidráulico se aproxime do de um reator pistonado ideal. Portanto, fazendo um balanço de massa em um elemento de volume do reator, temos que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) - \left(\frac{dc}{dt}\right)_{tm}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v.\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) - K_L.a_i.(C - C_{ls}). \quad (239)$$

Estamos admitindo que o corpo receptor esteja operando em condição de regime permanente, portanto, o primeiro termo à esquerda na equação (239) pode ser admitido como sendo igual a zero. Além disso, também podemos assumir que C_{ls} é igual a zero, uma vez que a concentração de benzeno na fase gasosa é igual a zero. Logo, a equação (239) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-v.\left(\frac{dc}{dx}\right) - K_L.a_i.C = 0 \quad (240)$$

A equação (240) pode ser facilmente integrada entre os seus limites de integração. Portanto:

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -\int_{0}^{L} \frac{K_L.a_i}{v}.dx$$

$$C = C_0.e^{-K_L.a_i.L/v} \quad (241)$$

A equação (241) nos permite calcular a concentração de benzeno no corpo receptor em função da distância do ponto de lançamento (L). No entanto, precisamos determinar o valor de $K_L a_i$ para o benzeno. Sabemos que o corpo receptor é um corpo d'água lótico, então vamos calcular o valor do $K_L a_i$ admitindo que o nosso composto de referência seja o oxigênio dissolvido. Assim sendo, utilizaremos a equação (217) como nosso ponto de partida. Multiplicando ambos os lados da equação por a_i, podemos escrever que:

$$K_{L,a}.a_i = K_{L,O_2}.a_i.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \quad (242)$$

Para que possamos calcular o valor de $K_L a_i$ para o benzeno por intermédio da equação acima, precisamos fixar o valor da relação entre k_g e k_l. Sabemos que o seu valor varia entre 40 e 200, então vamos admitir um valor intermediário igual a 100. O coeficiente de difusão do benzeno na fase líquida já é conhecido, agora, precisamos determinar o seu valor para o oxigênio dissolvido. Vamos utilizar a equação (218):

$$D_{l,O_2} = \left[10^{(3,15+(-\frac{831,0}{T}))}\right].10^{-9} \Rightarrow$$

$$D_{l,O_2} = \left[10^{(3,15+(-\frac{831,0}{293,15}))}\right].10^{-9} \Rightarrow \quad (243)$$

$$D_{l,O_2} = 2,07.10^{-9}\ \frac{m^2}{s}$$

Finalmente, precisamos calcular o valor do $K_L.a_i$ para o oxigênio dissolvido. Em razão dos inúmeros estudos a respeito da sua transferência da fase gasosa para a fase líquida, existem inúmeras expressões empíricas que possibilitam esse cálculo. Vamos empregar uma expressão que possua validade para as condições do corpo d'água em questão. Conhecemos os valores de velocidade e profundidade médias: 0,8 m/s e 2,5 metros, respectivamente. Portanto, vamos empregar a equação (225).

$$k_{l,O_2}.a_i = 5,23.\frac{V}{d^{1,67}} \Rightarrow$$

$$k_{l,O_2}.a_i = 5,23.\frac{0,8\frac{m}{s}}{(2,5\ m)^{1,67}} \Rightarrow \quad (244)$$

$$k_{l,O_2}.a_i \cong 0,906\ dia^{-1}$$

Substituindo os valores já calculados na equação (242), temos que:

$$K_{L,a}.a_i = K_{L,O_2}.a_i.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1}$$

$$\Longrightarrow K_{L,a}.a_i$$

$$= 0{,}906\ dia^{-1}.\left(\frac{9{,}58.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{2{,}07.10^{-9}\ \frac{m^2}{s}}\right)^{0,5}.\left[1 + \frac{1}{(100).0{,}188}\right]^{-1} \Rightarrow \quad (245)$$

$$K_{L,a}.a_i = 0{,}585\ dia^{-1}$$

Uma vez calculado o valor do $K_L.a_i$ para o benzeno, a equação (241) pode ser escrita da seguinte forma:

$$C = C_0.e^{-K_L.a_i.L/v}$$

$$= 100\ \frac{\mu g}{L}.e^{-0{,}585\ dia^{-1}.L\ /\ 0{,}8\frac{m}{s}.86400\frac{s}{dia}} \quad (246)$$

C=concentração do benzeno no corpo receptor em μg/L
L=distância do corpo receptor em metros medido a partir do ponto de lançamento

A Figura 34 apresenta a evolução da concentração de benzeno no corpo d'água em função da distância medida a partir do ponto de lançamento do efluente.

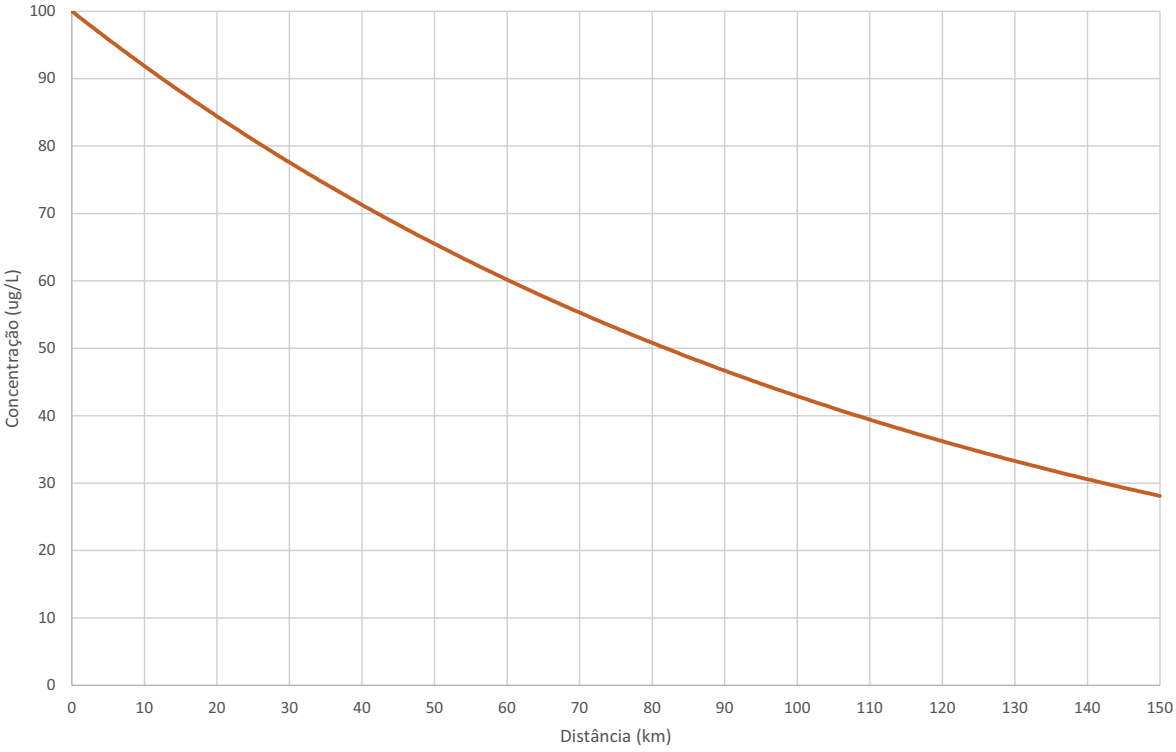


Figura 34 – Evolução da concentração de benzeno no corpo d'água em função da distância medida a partir do ponto de lançamento do efluente.

Observação: Neste exemplo, o coeficiente de transferência de massa para o benzeno foi calculado utilizando-se como referência o composto oxigênio dissolvido, uma vez que existem inúmeras expressões empíricas que permitem o cálculo do $K_L.a_i$ para uma grande variedade de corpos d'água com diferentes condições morfológicas.

Referências Bibliográficas

BOYDEN, B. H. et al. Using Inclined Cascade Aeration to Strip Chlorinated VOCs From Drinking Water. **Journal AWWA**, v. 84, n. 5, pp. 62-69, 1992.

ÇENGEL, Y.; GHAJAR, A. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática**. 4. ed. Porto Alegre: AMGH Editora LTDA, 2012.

CHIN, D. **Water-quality engineering in natural systems: fate and transport processes in the water environment**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

CLARK, M. **Transport modeling for environmental engineers and scientists**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

CRITTENDEN, J. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

FULLER, E.; SCHETTLER, P.; GIDDINGS, J. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 5, pp. 18-27, 1966.

HAND, D.; HOKANSON, D.; CRITTENDEN, J. Gas-liquid processes: principles and applications. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). **Water Quality & Treatment: A Hanbook of Drinking Water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

LOGAN, B. **Environmental transport processes**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

MARIÑAS, B. J.; LIANG, S.; AIETA, E. M. Modeling Hydrodynamics and Ozone Residual Distribution in a Pilot-Scale Ozone Bubble-Diffuser Contactor. **Journal AWWA**, v. 85, n. 3, pp. 90-99, 1 mar. 1993.

MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. Gas and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. **Water Research**, v. 23, n. 5, pp. 589-601, 1 mai. 1989.

NAZAROFF, W.; ALVAREZ-COHEN, L. **Environmental Engineering Science**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

RAMASWAMI, A.; MILFORD, J.; SMALL, M. **Integrated Environmental Modeling: Pollutant Transport, Fate, and Risk in the Environment**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

REID, R.; PRAUSNITZ, J.; POLING, B. **The properties of gases & liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1988.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

WEBER, W. **Environmental Systems and Processes**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

WEBER, W.; DIGIANO, F. **Process dynamics in environmental systems**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

WELTY, J.; RORRER, G.; FOSTER, D. **Fundamentos de transferência de momento, de calor e de massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, pp. 264-270, 1 jun. 1955.

CAPÍTULO 7

Processos Biológicos

7.1 Considerações Iniciais

No Capítulo 2, estudamos diferentes formas de expressar a taxa de variação de um determinado composto quando sujeito a transformações físico-químicas. Também discutimos que, sempre que possível, procuramos empregar equações cinéticas simples que possam ser incorporadas nos balanços de massa pertinentes. Ocorre que nem sempre podemos utilizar cinética de ordem zero e de primeira ou segunda ordem para determinadas classes de reações químicas, e, dentre estas, algumas das mais importantes na engenharia sanitária e ambiental são as reações características de processos biológicos de tratamento.

Dentre as maiores e mais importantes atribuições do engenheiro ambiental, sanitarista ou civil incluem-se a concepção, projeto, dimensionamento e operação de estações de tratamento de água residuárias. Quando dimensionadas e operadas de forma adequada, essas unidades possibilitam uma redução da carga orgânica afluente em torno de 95% a 98%, além de proporcionarem a remoção de sólidos em suspensão totais (SST) e, quando requerido, a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) – vide Figura 1.

a) Esgoto bruto afluente à ETE

b) Efluente tratado

Figura 1 – Efluente bruto e tratado produzido por uma estação de tratamento de águas residuárias do tipo lodos ativados.

Para que as unidades que compõem o processo de tratamento possam ser corretamente dimensionadas, é necessário que se definam as taxas de decomposição dos compostos orgânicos presentes na fase líquida e como elas interagem com o crescimento microbiológico. Portanto, a cinética de processos biológicos é o assunto exclusivo deste capítulo. Procederemos à discussão de suas peculiaridades e veremos como elas podem ser empregadas no dimensionamento de reatores biológicos de tratamento.

O capítulo não pretende oferecer uma análise mais aprofundada da concepção de estações de tratamento de água residuárias e dos critérios e parâmetros adotados no dimensionamento de unidades que compõem o processo biológico de tratamento. Caso o leitor deseje se aprofundar nos aspectos de concepção, projeto, dimensionamento e operação de estações de tratamento de esgotos sanitários, existem excelentes livros à disposição (QASIM; ZHU, 2018; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

Assim sendo, reforçamos: o principal objetivo do capítulo é oferecer aos estudantes e leitores um melhor entendimento sobre a cinética de processos biológicos observados no tratamento de águas residuárias e como ela pode ser utilizada no dimensionamento de reatores. Tendo em vista a grande flexibilidade e a ótima funcionalidade do sistema de lodos ativados e suas variantes na engenharia sanitária e ambiental, o nosso maior foco será estudar os processos aeróbios com biomassa em suspensão, sem nos atermos aos processos de tratamento com biomassa aderida.

7.2 Noções de Metabolismo Celular

O objetivo central do tratamento de águas residuárias é a remoção de compostos orgânicos biodegradáveis da fase líquida, propiciando a sua oxidação em compostos finais que não ofereçam maiores riscos ao meio ambiente, ou seja, tornando-os não biodegradáveis. Pode-se genericamente escrever a composição de uma molécula orgânica como sendo constituída por carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (CHONPS). Compostos orgânicos podem ser oxidados por via química, no entanto, a sua taxa de oxidação é muito lenta, o que não torna conveniente a sua utilização no tratamento de águas residuárias.

Por outro lado, essas reações de oxidação podem ser catalisadas por microrganismos cujo objetivo seja obter energia para a manutenção de seus processos vitais, como locomoção, alimentação, reprodução, manutenção da temperatura e assim por diante. Os processos metabólicos que permitem que os microrganismos obtenham energia são chamados de processos catabólicos (catabolismo) – vide Figura 2.

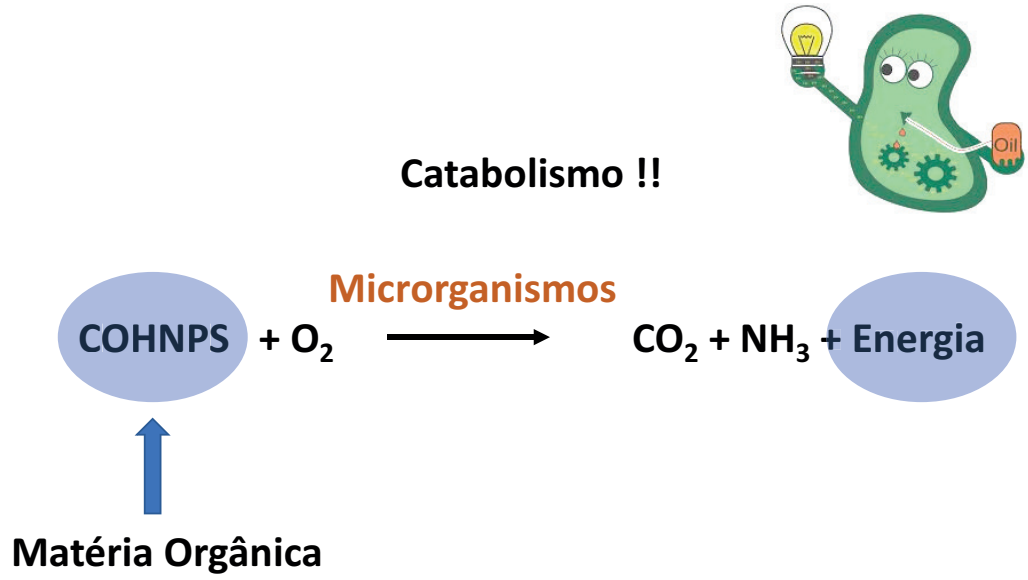


Figura 2 – Oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis e obtenção de energia – catabolismo.

Os microrganismos sujeitam-se à lei da vida. Assim, quando há energia suficiente para garantir a manutenção do seu metabolismo celular, eles apresentam a tendência de se reproduzir, de modo a se garantir a perpetuação da espécie. As reações bioquímicas que possibilitam a utilização de compostos orgânicos para a produção de novas células perfazem o que chamamos de anabolismo (Figura 3).

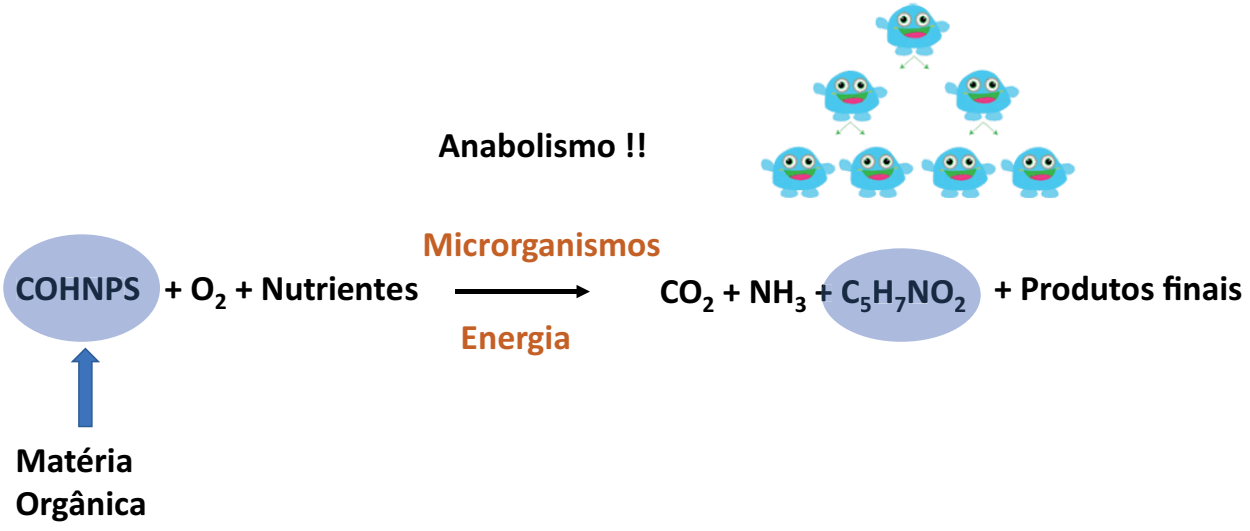


Figura 3 – Oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis e produção de material celular – anabolismo.

A composição química das novas células que foram formadas (biomassa celular) é indicada na Figura 2: $C_5H_7NO_2$. Caso se deseje incorporar o fósforo na constituição da biomassa celular, pode-se adotar a sua composição química: $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

Desta forma, a oxidação dos compostos orgânicos biodegradáveis presentes na fase líquida ocorre para que possa haver energia para a manutenção dos processos vitais dos microrganismos (manutenção da vida) e sua consequente utilização para fins de reprodução (preservação da espécie).

Em condições especiais, quando a concentração de compostos orgânicos biodegradáveis na fase líquida é muito reduzida, os microrganismos não conseguem mais extrair a energia necessária para a manutenção de seus processos vitais unicamente por meio da oxidação de uma fonte externa de compostos orgânicos. Nesta condição, ocorre uma deficiência na fonte primária de fornecimento de energia e os microrganismos passam a metabolizar o seu próprio protoplasma para obter uma fonte de carbono. Esse processo é denominado respiração endógena (Figura 4) e, como veremos adiante, assume uma importância muito relevante na operação de reatores biológicos em estações de tratamento de águas residuárias.

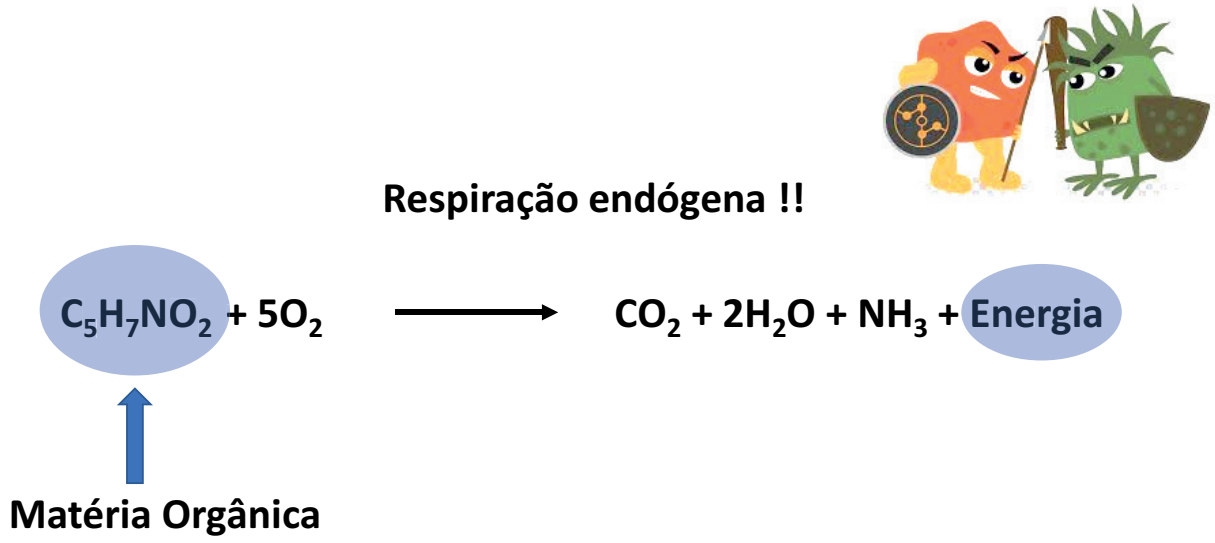


Figura 4 – Oxidação da biomassa celular para obtenção de energia – respiração endógena.

Deste modo, de forma simplificada, os compostos orgânicos biodegradáveis presentes na fase líquida tendem a ser removidos mediante a sua oxidação em formas mais estáveis e não biodegradáveis, fornecendo energia para a biomassa celular (catabolismo). Por outro lado, parte dos compostos orgânicos também é utilizada como fonte de carbono para a produção de novos microrganismos (anabolismo). Quando a fonte de carbono é reduzida na fase líquida, ela é suprida pelo próprio protoplasma celular, o que dá origem à respiração endógena (Figura 5).

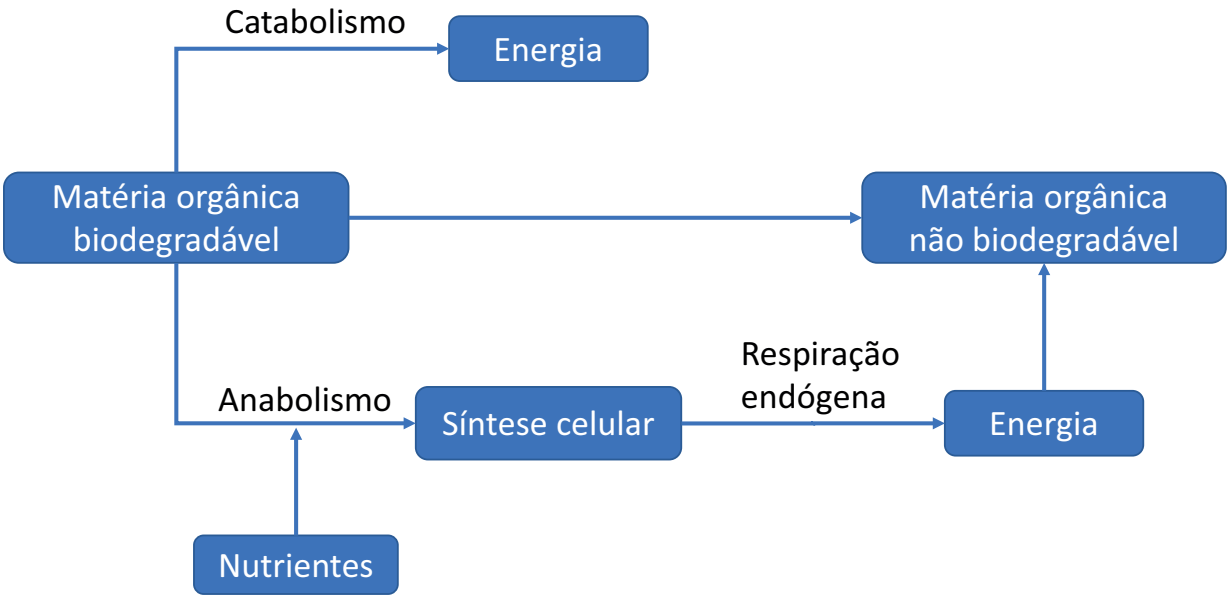


Figura 5 – Oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis na fase líquida e produção de energia – catabolismo, anabolismo e respiração endógena.

Conforme já vimos, para que os microrganismos possam sobreviver e manter os seus processos vitais, é necessário que disponham de uma fonte de energia, de uma fonte de carbono e de nutrientes que permitam a produção de novos microrganismos. Com relação à fonte de carbono, os microrganismos podem utilizar uma fonte de carbono orgânico ou de carbono inorgânico. Se porventura a fonte de carbono for orgânica, os microrganismos são classificados como heterotróficos; caso se trate de uma fonte de carbono inorgânica (por exemplo, CO_2), eles são ditos autotróficos.

Além de uma fonte de carbono, os microrganismos necessitam de uma fonte de energia. Eles podem obter energia mediante uma reação química de oxidação de compostos orgânicos ou inorgânicos (sendo chamados, neste caso, de microrganismos quimiotróficos) ou podem obtê-la por meio da luz solar (sendo, então, chamados de microrganismos fototróficos).

Nos processos de obtenção de energia por meio de reações de oxidação química, é necessário que haja um aceptor de elétrons, uma vez que uma reação química de oxidação envolve uma troca de elétrons. Assim, caso o oxigênio seja o aceptor de elétrons, o processo é dito aeróbio. Se não for esse o caso, o processo é classificado como anaeróbio. Em ausência de oxigênio, se os aceptores de elétrons forem os compostos nitrito ou nitrato, o processo é dito anóxico.

Como existe uma enorme diversidade de microrganismos no meio ambiente, eles podem apresentar diferentes funções no tratamento de águas residuárias. Os microrganismos heterotróficos são os maiores responsáveis pela decomposição de compostos orgânicos biodegradáveis, e o processo pode ocorrer em condições aeróbias e anaeróbias. Por sua vez, a oxidação de nitrogênio na forma amoniacal em nitrito e nitrato (processo de nitrificação) é conduzido por microrganismos autotróficos aeróbios, e a redução de nitrato a N_2 é efetuada por microrganismos heterotróficos facultativos.

Desta forma, conhecendo-se as características dos diferentes grupos de microrganismos presentes na fase líquida, a concepção dos processos biológicos de tratamento é efetuada de modo que sejam oferecidas condições ambientais adequadas para a ocorrência de uma determinada reação de interesse. Logo, caso se opte pela oxidação de compostos orgânicos biodegradáveis por via aeróbia, deve-se garantir uma concentração mínima de oxigênio dissolvido na fase líquida para garantir a sua ocorrência em condições ótimas. Caso se deseje proceder à remoção de nitrogênio, o processo biológico terá de ser operado de forma a se garantir a nitrificação em condições aeróbias e posterior desnitrificação, o que deverá ser processado em ambiente anóxico.

Uma vez que já conhecemos de forma simplificada os principais mecanismos responsáveis pela remoção de compostos biodegradáveis presentes na fase líquida, podemos analisar o comportamento de um reator em batelada contendo uma determinada concentração de compostos orgânicos e uma população de microrganismos (Figura 6).

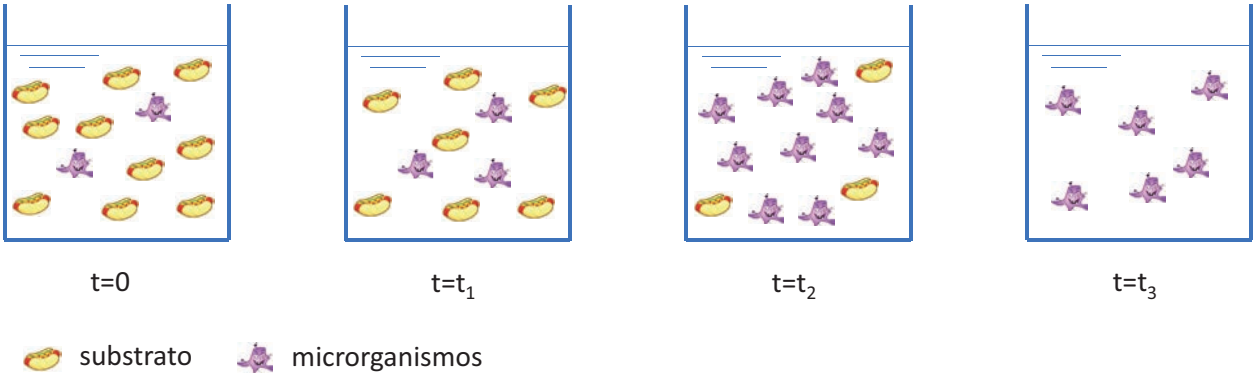


Figura 6 – Relação entre a concentração de compostos orgânicos biodegradáveis e microrganismos na fase líquida para um reator em batelada.

Vamos imaginar que, no tempo igual a zero, a concentração de compostos orgânicos seja igual a S_0 e a concentração de microrganismos seja igual a X_0.

Chamaremos os compostos orgânicos biodegradáveis de substrato e, no tempo igual a zero, admitiremos a sua concentração na fase líquida como máxima. Uma vez que os microrganismos estão submetidos a um ambiente em que a concentração de substrato é muito elevada, a tendência é que este seja utilizado como fonte de fornecimento de energia e carbono para a síntese celular. Portanto, no tempo t igual a t_1, observa-se uma diminuição da concentração de substrato e um consequente aumento na concentração de microrganismos na fase líquida. Assim, $S(t_1)$ deverá ser inferior a S_0 e $X(t_1)$ superior a X_0.

No tempo igual a t_2, a concentração do substrato tende a zero, ou seja, em algum momento, S(t) deverá ser igual a zero e a concentração de microrganismos no reator tenderá a um valor máximo (X(t) igual a $X_{máx}$). Quando a concentração do substrato for igual a zero, não haverá mais nenhuma fonte externa de carbono que poderá ser utilizada para obtenção de energia e síntese celular, e a tendência será os microrganismos utilizarem o seu próprio protoplasma celular como

fonte de carbono, o que caracteriza a fase endógena. Logo, no tempo t igual a t_3, $S(t_3)$ será igual a zero e $X(t_3)$ será menor do que $X_{máx}$. A Figura 7 apresenta a evolução da concentração de substrato e a concentração de microrganismos para um reator em batelada.

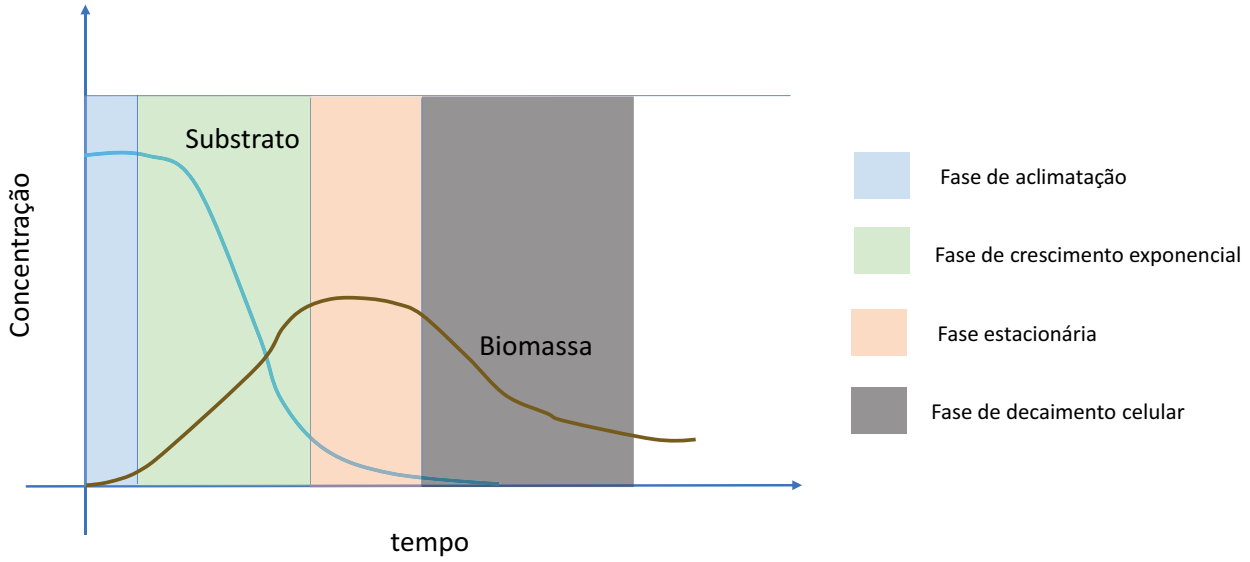


Figura 7 – Evolução temporal da concentração do substrato e biomassa na fase líquida para um reator em batelada.

No início do processo, a concentração do substrato é máxima. Adicionalmente, existe uma fase denominada aclimatação, na qual os microrganismos deverão identificar a natureza e as características dos compostos orgânicos presentes na fase líquida e preparar os seus processos metabólicos visando a sua utilização.

Com os microrganismos devidamente aclimatados, inicia-se a utilização do substrato como fonte de carbono para fins de obtenção de energia. No decorrer do processo, há redução na concentração do substrato e aumento na população da biomassa. Nessa fase, a taxa de crescimento de biomassa é máxima, portanto, ela é definida como fase de crescimento exponencial.

Com a diminuição da concentração do substrato, ocorre uma limitação na taxa de crescimento dos microrganismos e a concentração da biomassa atinge uma fase denominada estacionária, em que a taxa de crescimento é numericamente igual à taxa de decaimento. Na fase estacionária, a concentração da biomassa atinge o seu valor máximo. Uma vez que o substrato tenha sido completamente consumido, os microrganismos não possuem mais uma fonte externa de carbono para sustentar os seus processos vitais e o crescimento celular. Desta forma, passam a consumir o seu próprio protoplasma celular, o que faz com que a concentração da biomassa diminua com o tempo, caracterizando-se a fase de decaimento celular.

Agora que já temos algumas informações básicas sobre o metabolismo celular, temos que analisar como definir as taxas de crescimento celular e de decomposição do substrato para diferentes condições de operação de sistemas biológicos.

7.3 Cinética de Processos Biológicos

O dimensionamento de qualquer processo biológico exige que sejam definidas as taxas de consumo de substrato e de crescimento celular da biomassa, de modo que seus valores possam ser utilizados no balanço de massa dos reatores biológicos. Assim, devemos providenciar um conjunto de equações que proporcionem o correto dimensionamento das unidades e explicitem as variáveis ambientais que podem interferir nos processos biológicos.

Taxa de crescimento celular sem limitação imposta pela concentração do substrato

Vamos inicialmente considerar a taxa de crescimento da biomassa admitindo que a concentração do substrato seja mantida elevada e constante ao longo do tempo. Desta forma, como a concentração do substrato é elevada, não deverá ocorrer limitação da taxa de crescimento celular. Portanto, vamos assumir um reator em batelada com uma concentração de substrato elevada e constante igual a S. A nossa tarefa é postularmos uma equação que permita calcular a evolução da concentração de microrganismos em função do tempo. Assim, como não há limitação do crescimento celular em razão da limitação do substrato, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = \mu . X \qquad (1)$$

$(dX/dt)_g$=taxa de crescimento celular ($ML^{-3}T^{-1}$)
X=concentração da biomassa (ML^{-3})
μ=taxa de crescimento celular específica (T^{-1})

Integrando a equação (1), obtemos uma expressão que permite calcular a concentração de X em função do tempo:

$$\int_{X_0}^{X} \frac{dX}{X} = \int_0^t \mu . dt \qquad (2)$$

$$X(t) = X_0 . e^{+\mu . t}$$

Observe na equação (2) que a concentração de microrganismos na fase líquida deverá variar exponencialmente, uma vez que não há nenhuma limitação ambiental imposta ao crescimento celular. Como a concentração do substrato é constante e elevada, existe uma fonte de carbono permanente na fase líquida que possibilita a obtenção de energia e carbono para a síntese celular, portanto, a tendência será o contínuo aumento da biomassa no sistema (Figura 8).

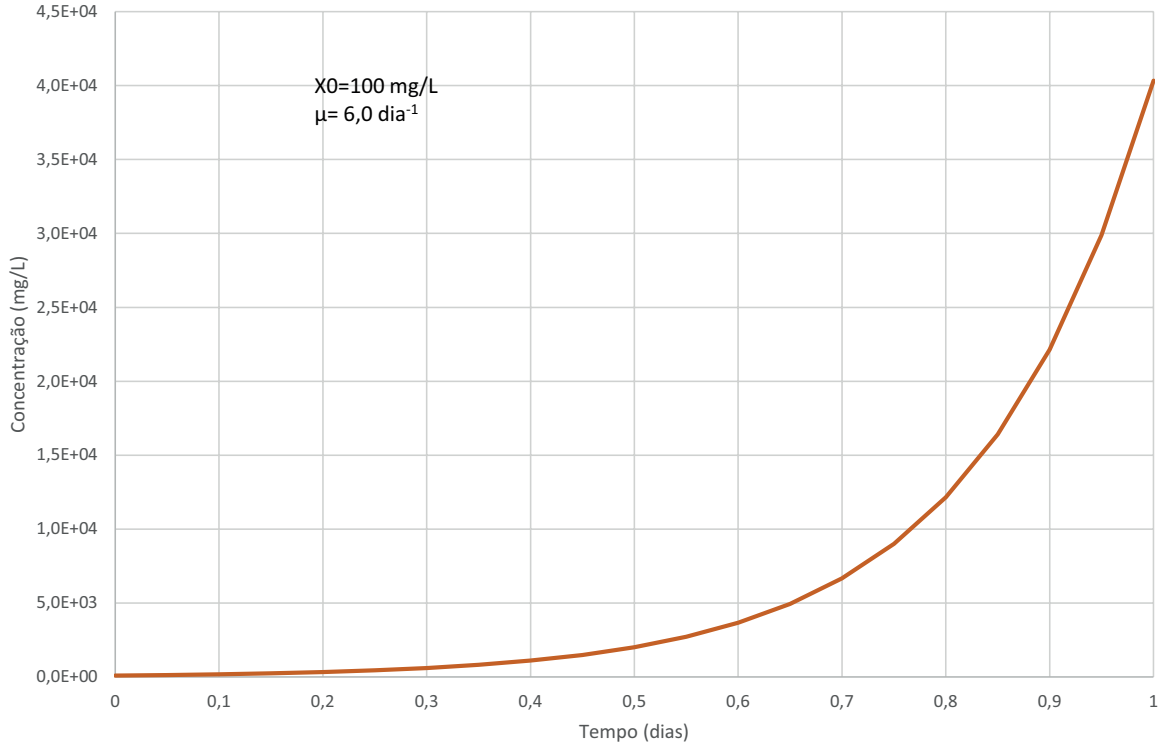


Figura 8 – Evolução da concentração de microrganismos com o tempo para reatores em batelada sem limitação decorrente do substrato – X0 igual a 100 mg/L e μ igual a 6,0 dia^{-1}.

Portanto, conforme os resultados apresentados na Figura 8, sem que haja algum tipo de limitação do crescimento celular, o valor de X aumenta indefinidamente com o tempo. Essa condição de operação de reatores biológicos no tratamento de águas residuárias seria em tese observado para altos valores de concentração de substrato na fase líquida, isto é, quando se observa uma taxa de crescimento exponencial dos microrganismos na fase líquida (Figura 9).

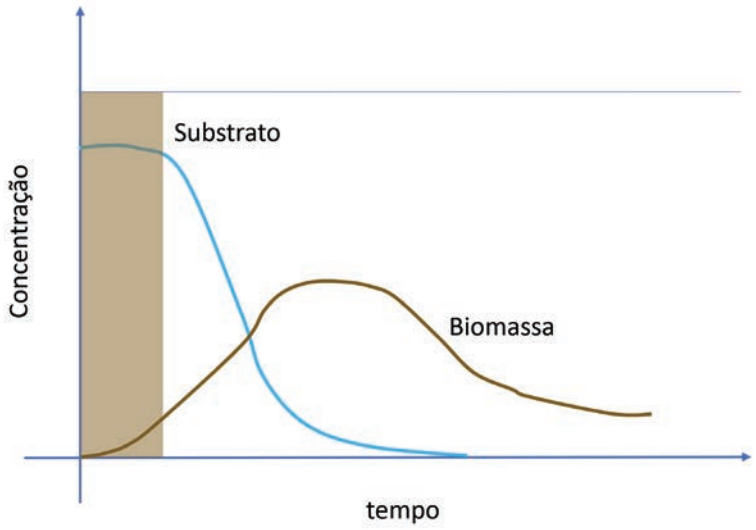


Figura 9 – Relação entre as concentrações de substrato e biomassa em um reator em batelada e região em que se observa o crescimento exponencial dos microrganismos.

Note que a operação de um reator biológico nessas condições é altamente indesejável, uma vez que a concentração do substrato na fase líquida é elevada, fazendo com que o processo de tratamento não seja efetivo.

Taxa de crescimento celular com limitação imposta pela concentração do substrato

A condição ideal de operação de um processo biológico de tratamento deve ser tal que a concentração do substrato na fase líquida seja a menor possível, devendo operar na região indicada na Figura 10.

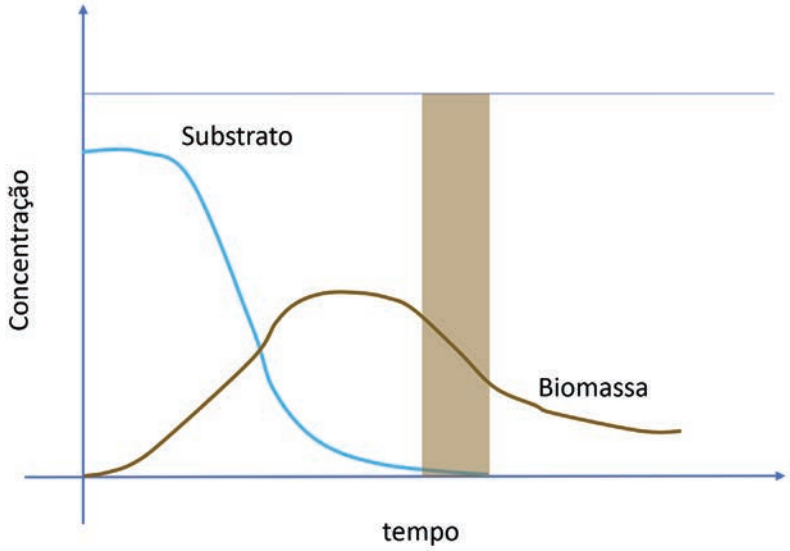


Figura 10 – Região ótima de operação de processos biológicos de tratamento de águas residuárias.

Uma vez que se deseja uma baixa concentração do substrato na fase líquida, analisemos a Figura 10 e a comparemos com a Figura 7. Podemos deduzir que os microrganismos trabalharão na fase de decaimento celular. Como a concentração do substrato na fase líquida é bastante reduzida, é razoável que a taxa de crescimento celular seja, de alguma forma, limitada pelo substrato. Assim, podemos postular que a taxa de crescimento celular varia com a concentração do substrato, como se segue:

$$\mu = \frac{\mu_{máx} \cdot S}{K_S + S} \qquad (3)$$

$\mu_{máx}$=taxa máxima de crescimento celular específica (T^{-1})
S=concentração do substrato (ML^{-3})
K_S=constante de meia saturação (ML^{-3})

A equação (3) foi proposta por Jacques Monod e permite efetuar o cálculo da constante de crescimento da biomassa como função da concentração do substrato na fase líquida (BAILEY; OLLIS, 1986). A Figura 11 apresenta o valor de μ em função de S para um par específico de valores de $\mu_{máx}$ e K_S.

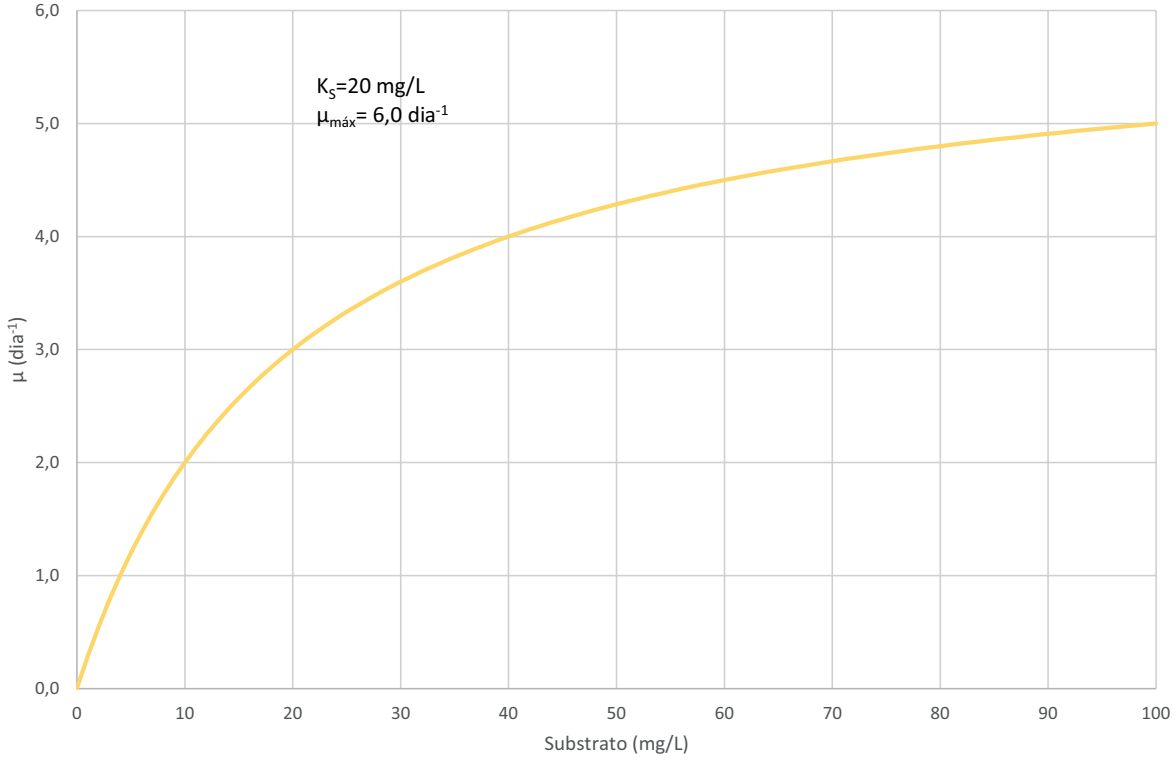


Figura 11 – Variação da taxa de crescimento celular específico em função da concentração do substrato para valores de $\mu_{máx}$ igual a 6,0 dia^{-1} e K_S igual a 20 mg/L.

Podemos analisar a equação (3) estudando os seus limites mínimo e máximo. Assim, tem-se que:

$$\lim_{S \to 0} \left(\frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S} \right) \Longrightarrow \mu = 0 \tag{4}$$

$$\lim_{S \to \infty} \left(\frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S} \right) \Longrightarrow \mu = \mu_{máx} \tag{5}$$

É fácil observarmos que, quando a concentração do substrato for igual a zero, a taxa de crescimento celular específica é igual a zero, o que tem uma certa lógica, uma vez que, em ausência do substrato, não há como os microrganismos manterem os seus processos vitais e se reproduzirem. Por outro lado, quando a concentração do substrato na fase líquida for elevada, a taxa de crescimento celular específica deverá atingir o seu valor máximo igual a $\mu_{máx}$.

Um ponto particular na equação (3) ocorre quando S for igual a K_S. Para essa condição, tem-se que o valor de μ é igual a $\mu_{máx}/2$.

$$\mu = \frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S} \Longrightarrow \mu = \frac{\mu_{máx} . S}{S + S} \Longrightarrow \mu = \frac{\mu_{máx}}{2} \tag{6}$$

A grandeza K_S é denominada constante de meia saturação pelo fato de que, nessa condição (S igual a K_S), o valor de μ é numericamente igual a $\mu_{máx}/2$. Também podemos analisar o comportamento do μ caso S seja inferior a K_S. Nesse caso, podemos escrever:

$$\lim_{S \ll K_S} \left(\frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S} \right) \Longrightarrow \mu = \frac{\mu_{máx}}{K_S} . S \tag{7}$$

Nessa condição, a taxa de crescimento celular específica tende a variar linearmente com a concentração do substrato. A equação proposta por Jacques Monod é largamente empregada no dimensionamento de sistemas biológicos para tratamento de águas residuárias e, posteriormente, vamos acoplá-la à taxa de consumo do substrato.

Portanto, genericamente, a taxa de crescimento da biomassa pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.X \quad (8)$$

Nos sistemas biológicos utilizados no tratamento de águas residuárias, é comum manter-se uma concentração de substrato reduzida no reator. Com isso, busca-se trabalhar na fase de decaimento celular. Portanto, é razoável admitir que parte da biomassa no reator biológico seja utilizada como fonte de carbono para fins de obtenção de energia e síntese celular, o que dá origem ao processo de respiração endógena. Desta forma, parte da biomassa tende a ser consumida e pode-se postular que a sua taxa de decaimento na fase líquida comporta-se como uma reação cinética de primeira ordem em relação a X. Assim, a cinética de crescimento celular deve incorporar um termo associado ao crescimento da biomassa e um termo associado à sua redução em decorrência de processos de respiração endógena. Logo, tem-se que:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \left(\frac{dX}{dt}\right)_g - \left(\frac{dX}{dt}\right)_{re} \quad (9)$$

$(dX/dt)_{rg}$=taxa de decaimento da biomassa devido à respiração endógena ($ML^{-3}T^{-1}$)

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.X - k_d.X \quad (10)$$

k_d=coeficiente de respiração endógena (T^{-1})

Taxa de crescimento celular com limitações impostas pela concentração do substrato e demais variáveis ambientais

Em muitos problemas ambientais, a taxa de crescimento da biomassa não é somente limitada pela concentração do substrato, mas também por outras variáveis ambientais. Por exemplo, a taxa de crescimento celular em processos aeróbios por microrganismos heterotróficos é limitada pela concentração de oxigênio dissolvido e pela concentração de determinados nutrientes.

Normalmente, no processo de lodos ativados, procura-se manter uma concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida em torno de 2,0 mg O_2/L, de modo que não haja prejuízos ao processo biológico de tratamento. Como geralmente existe uma variação na carga orgânica afluente aos processos biológicos no tratamento de águas residuárias, em alguns momentos ao longo do dia a

concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração pode ficar abaixo de 2,0 mg O_2/L e limitar a taxa de crescimento celular. Desta forma, a equação (3) pode ser modificada com o acréscimo de fatores limitantes adicionais, como se segue:

$$\mu = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right) \quad (11)$$

OD=concentração de oxigênio dissolvido (ML^{-3})
K_{OD}=constante de meia saturação para o oxigênio dissolvido (ML^{-3})

Desta forma, caso a concentração de oxigênio dissolvido seja elevada, não há a limitação de μ pelo parâmetro OD. No entanto, reduzindo-se o seu valor na fase líquida, ocorrerá uma diminuição no valor de μ, seguindo um padrão estabelecido pela cinética de Monod.

Portanto, a equação (10) pode ser ampliada:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right).X - k_d.X \quad (12)$$

É importante lembrar que, para o cálculo da taxa de crescimento celular específica, como o seu valor pode depender de mais de uma grandeza, é necessário que sejam efetuados os balanços de massa para todas as grandezas envolvidas.

Um outro exemplo bastante importante de limitação imposta por condições ambientais é o pH da fase líquida. O processo de nitrificação é bastante impactado pelo pH, sendo que a faixa ótima para o crescimento dos microrganismos nitrificantes situa-se entre 7,2 e 7,5. Muitas vezes se observa a completa inibição do processo de nitrificação para valores de pH da fase líquida inferiores a 6,2. Assim, é importante inserir fatores de correção no valor da taxa de crescimento celular específica que leve em conta a influência das demais variáveis relevantes ao processo biológico. Por exemplo, especificamente para o processo de nitrificação biológica, são considerados os seguintes fatores de correção para o pH:

$$Fc = 0{,}0004017.e^{1{,}0946.pH} \quad (pH < 7{,}0)$$

$$Fc = 2{,}35^{(pH-7{,}2)} \quad (pH \leq 7{,}2) \qquad (13)$$

$$Fc = \frac{1{,}13.(9{,}5 - pH)}{(9{,}8 - pH)} \quad (7{,}2 \leq pH \leq 9{,}5)$$

F_c=fator de correção da taxa de crescimento celular específica em função do pH para microrganismos nitrificantes

Portanto, a taxa de crescimento de microrganismos autotróficos nitrificantes pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX_n}{dt}\right) = \frac{\mu_{máx,n}.NH_4}{K_N + NH_4}.\left(\frac{OD}{K_{OD,n} + OD}\right).F_c.X_n - k_{d,n}.X_n \qquad (14)$$

(dX_n/dt)=taxa de crescimento celular para microrganismos nitrificantes ($ML^{-3}T^{-1}$)

X_n=concentração de microrganismos nitrificantes (ML^{-3})

$\mu_{máx,n}$=taxa máxima de crescimento celular específica para microrganismos nitrificantes (T^{-1})

NH_4=concentração de nitrogênio amoniacal (ML^{-3})

K_N=constante de meia saturação para microrganismos nitrificantes (ML^{-3})

$K_{OD,n}$=constante de meia saturação para o oxigênio dissolvido associado a microrganismos nitrificantes (ML^{-3})

$k_{d,n}$=coeficiente de respiração endógena para microrganismos nitrificantes (T^{-1})

Exemplo 7-1

Problema: Deseja-se avaliar a influência da concentração de substrato e do oxigênio dissolvido no valor da taxa de crescimento celular específico para bactérias heterotróficas em um processo de lodos ativados, sabendo-se que o seu valor varia conforme a expressão abaixo.

$$\mu = \frac{\mu_{máx} \cdot S}{K_S + S} \cdot \left(\frac{OD}{K_{OD} + OD} \right) \quad (15)$$

Com base em avaliações de campo, sabemos que as concentrações de substrato e de oxigênio dissolvido variam ao longo do dia conforme apresentado na Figura 12. Desta forma, calcule a variação de μ em função do tempo.

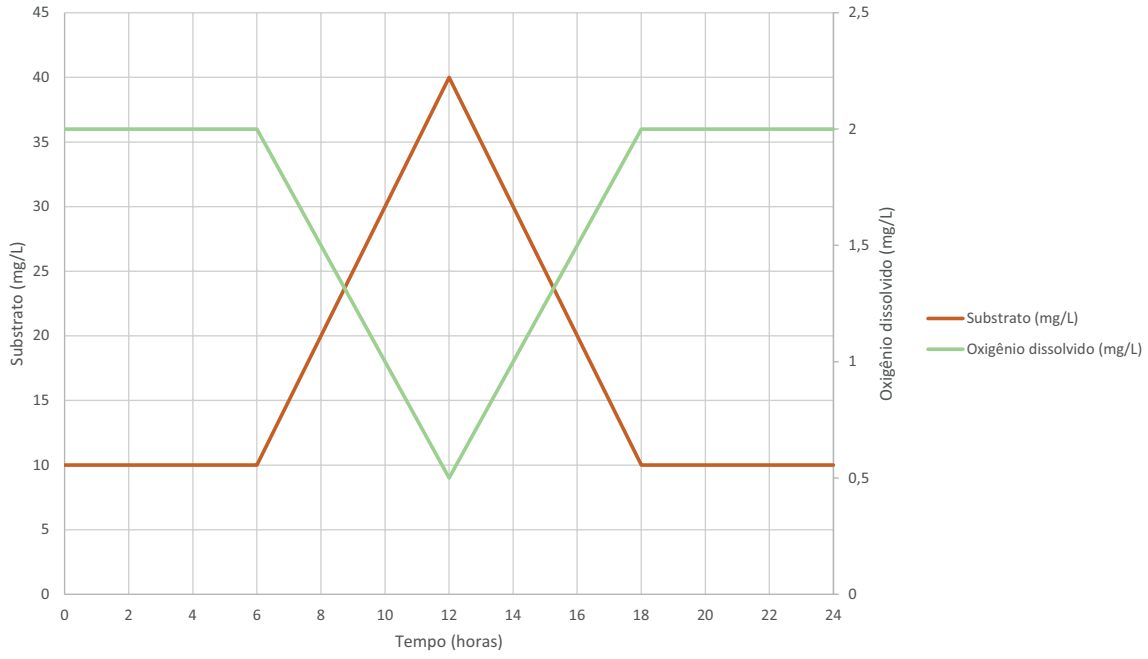


Figura 12 – Variação da concentração do substrato e do oxigênio dissolvido no tanque de aeração em função do tempo.

Dados adicionais: Adote valores de $\mu_{máx}$, K_S e K_{OD} iguais a 6,0 dia^{-1}, 20 mg/L e 0,5 mg/L, respectivamente.

Solução

Conforme os dados apresentados na Figura 12, observe que, das 6 às 18 horas, as concentrações de substrato e de oxigênio dissolvido apresentam variações ao longo do tempo. Das 18 às 6 horas, as concentrações são constantes. Desta forma, o valor da taxa de crescimento celular específico pode ser facilmente calculado mediante o emprego da equação (3):

$$\mu = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right) \Rightarrow \mu$$
$$= \frac{6{,}0\ dia^{-1}.10\frac{mg}{L}}{20\frac{mg}{L} + 10\frac{mg}{L}}.\left(\frac{2{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 2{,}0\frac{mg}{L}}\right) \Rightarrow \mu \quad (16)$$
$$= 1{,}6\ dia^{-1}\ (Válido\ para\ t\ entre\ 18\ h\ e\ 6\ h)$$

Como entre 6 e 18 horas existe uma variação de S e OD, é necessário que ambas as grandezas sejam expressas em função do tempo. Desta forma, tem-se que:

$$S(t) = 5.(t - 6) + 10\ (6\ h \leq t \leq 12\ h)$$
$$S(t) = -5.(t - 12) + 40\ (12\ h \leq t \leq 18\ h) \quad (17)$$

$$OD(t) = -\frac{1{,}5}{6}.(t - 6) + 2{,}0\ (6\ h \leq t \leq 12\ h)$$
$$OD(t) = \frac{1{,}5}{6}.(t - 12) + 0{,}5\ (12\ h \leq t \leq 18\ h) \quad (18)$$

S e OD=concentração de substrato e oxigênio dissolvido em mg/L
t=tempo em horas

Vamos substituir as equações de S e OD em função do tempo na equação (3). Desta forma, é possível obtermos duas expressões que permitam calcular o valor de μ em função do tempo.

Válido para tempo entre 6 e 12 horas

$$\mu = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right) \Rightarrow \mu$$
$$= \frac{6{,}0\ dia^{-1}.[5.(t - 6) + 10]}{[5.(t - 6) + 30]}.\left(\frac{-\frac{1{,}5}{6}.(t - 6) + 2{,}0}{-\frac{1{,}5}{6}.(t - 6) + 2{,}5}\right) \quad (19)$$

Válido para tempo entre 12 e 18 horas

$$\mu = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right) \Longrightarrow \mu$$
$$= \frac{6{,}0\ dia^{-1}.[-5.(t-12)+40]}{[-5.(t-12)+60]}.\left(\frac{\frac{1{,}5}{6}.(t-12)+0{,}5}{\frac{1{,}5}{6}.(t-12)+1{,}0}\right) \quad (20)$$

Podemos efetuar um gráfico plotando o valor de μ em função do tempo. Os resultados são apresentados na Figura 13.

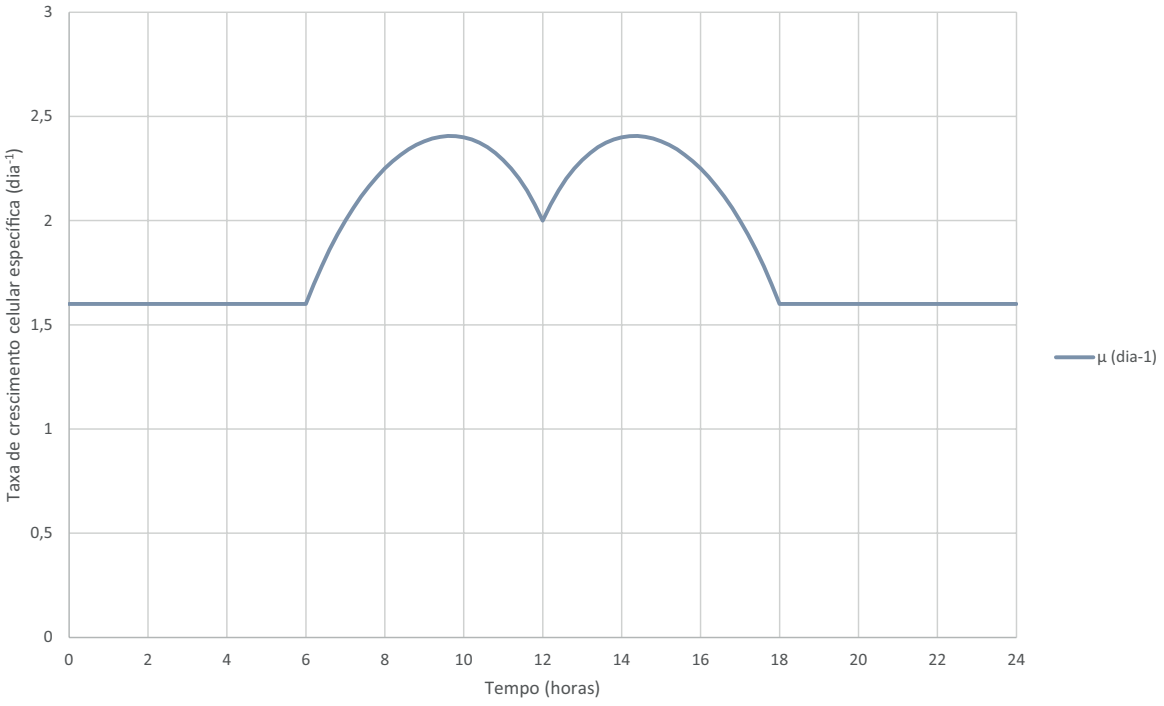


Figura 13 – Variação da taxa de crescimento celular específica no tanque de aeração em função do tempo.

Veja que, entre 18 e 6 horas, o valor de μ é constante e igual a 1,6 dia^{-1}. No entanto, entre 6 e 12 horas, há um acréscimo na concentração do substrato e uma redução na concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida. Por sua vez, entre 12 e 18 horas, a concentração do substrato tende a cair e a concentração de oxigênio dissolvido torna a subir. Assim, existem dois efeitos antagônicos que tendem a fazer com que o valor de μ aumente (aumento na concentração do substrato) e reduza ao mesmo tempo (diminuição na concentração de oxigênio dissolvido).

Como a influência no valor de μ é maior para o substrato do que para o oxigênio dissolvido, observa-se um aumento em seu valor no período compreendido entre 6 e 18 horas.

Observação 1: Normalmente, quando se dimensiona um processo biológico de tratamento, é comum que se adotem valores de μ constantes e que se considere uma condição de regime permanente. Apenas em condições excepcionais são estudadas condições de operação de processos biológicos em regime não permanente.

Observação 2: Em condições reais de operação, tem-se que a taxa de crescimento celular específica em processos biológicos aeróbios para tratamento de águas residuárias tende a variar de acordo com os diferentes tipos de microrganismos presentes na fase líquida. Desta forma, os valores reportados na literatura representam um valor médio observado para diferentes culturas de microrganismos tipicamente presentes na fase líquida.

Taxa de crescimento celular com inibição pela concentração do substrato

A cinética proposta por Monod – equação (3) – postula que a taxa de crescimento celular específica tende a um valor máximo quando a concentração de substrato tende a infinito. No entanto, existem algumas situações em que se observa um declínio no valor de μ com o aumento da concentração do substrato, o que indica um efeito inibitório do crescimento celular. Um exemplo clássico de inibição do crescimento celular pelo substrato ocorre no tratamento de determinados efluentes industriais em que a concentração de certos compostos orgânicos pode causar prejuízos ao processo biológico de tratamento. O lançamento de determinados efluentes industriais no sistema de coleta e afastamento de esgotos sanitários sem o devido pré-tratamento também pode ocasionar inibição ao processo biológico de tratamento, fazendo com que a remoção da carga orgânica afluente seja prejudicada. Inclusive, um dos processos biológicos que mais sofrem inibição é o processo de nitrificação, uma vez que os microrganismos responsáveis se apresentam mais sensíveis à presença de determinados compostos inibitórios (metais pesados, compostos orgânicos refratários etc.).

Existem inúmeras equações propostas na literatura que propõem uma redução no valor de μ com o aumento da concentração do substrato. Uma cinética bastante empregada é a equação proposta por Haldane em 1930 (BAILEY; OLLIS, 1986):

$$\mu = \frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_h}} \qquad (21)$$

K_h=constante de inibição (ML^{-3})

A Figura 14 apresenta a variação da taxa de crescimento celular específico em função da concentração do substrato para diferentes valores de K_h.

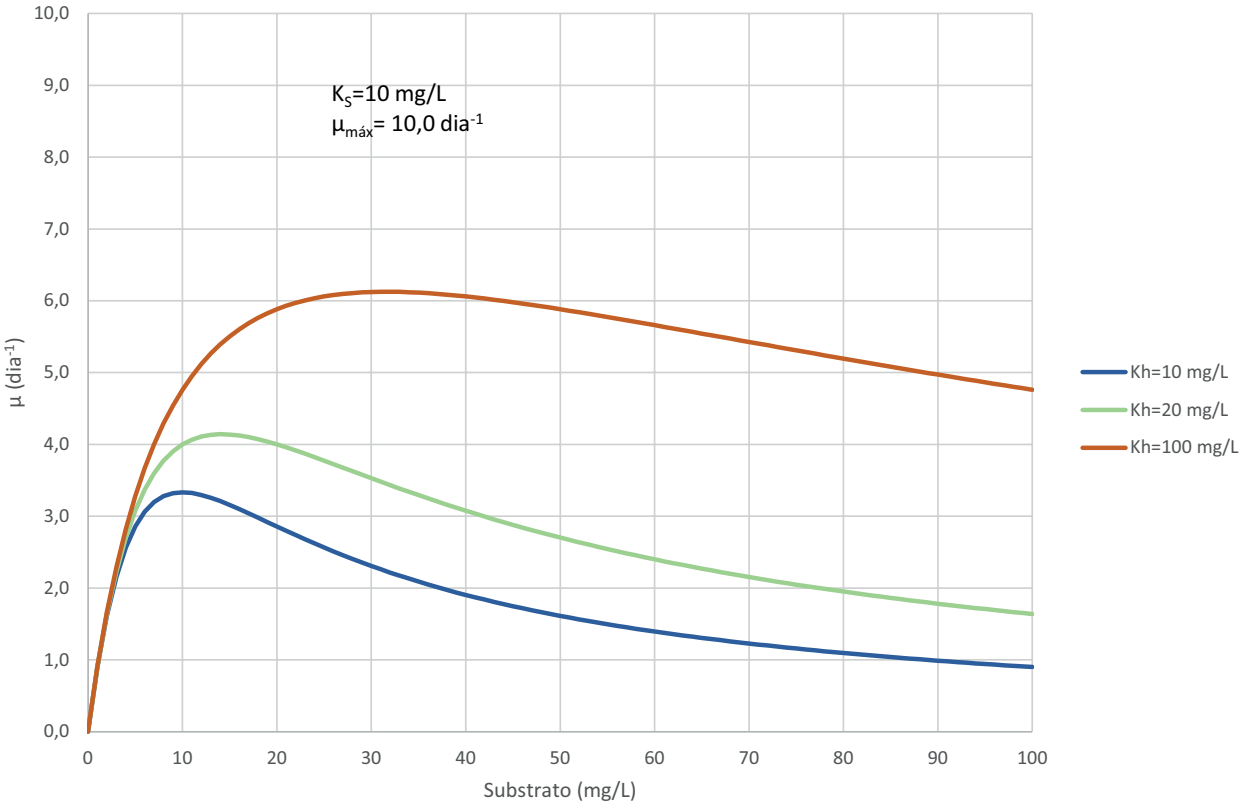


Figura 14 – Variação da taxa de crescimento celular específico em função da concentração do substrato para valores de $\mu_{máx}$ igual a 10,0 dia^{-1} e K_S igual a 10 mg/L e diferentes valores de K_h.

Com base nos resultados apresentados na Figura 14, observe que, para baixas concentrações de substrato, o valor de μ é crescente e independe do valor de K_h. De fato, para baixos valores de S ($S <<< K_S$), o valor de μ tende a variar linearmente com S.

$$\lim_{S \ll K_S} \left(\frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_h}} \right) \Rightarrow \mu = \frac{\mu_{máx}}{K_S} . S \qquad (22)$$

No entanto, com o aumento da concentração do substrato, o valor de μ tende a um valor máximo e, a partir de uma concentração de S, o seu valor passa a decair na fase líquida, sendo que a redução depende do valor de K_h. Para altos valores de K_h, a redução no valor de μ é relativamente pequena, no entanto, com a diminuição no valor de K_h a redução de μ tende a aumentar.

Desta forma, é interessante observar que o tratamento de efluentes que possam exercer algum efeito inibitório ao processo biológico de tratamento é mais bem conduzido em reatores biológicos operados em reatores de mistura completa, uma vez que é possível manter uma concentração de S reduzida ao longo de todo o reator. Para reatores pistonados ideais, como a concentração do substrato teoricamente varia ao longo do reator de S_0 a S, dado que a sua concentração é alta no início do reator, pode ocorrer um efeito inibitório ao processo biológico de tratamento pelas razões já discutidas anteriormente. Assim, a taxa de crescimento celular, incorporando-se a taxa de decomposição endógena, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right) = \left(\frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_h}}\right).X - k_d.X \qquad (23)$$

Taxa de utilização do substrato

Apresentamos inúmeras expressões que nos permitem quantificar a taxa de crescimento celular específica para diferentes condições, por exemplo, com limitação devido à concentração do substrato, limitação devido a compostos específicos (oxigênio dissolvido, nutrientes etc.) e inibição devido ao substrato. Agora, precisamos propor uma expressão que relacione a taxa de crescimento celular com a taxa de remoção do substrato. Desta forma, podemos escrever que:

$$y = \frac{\left(dX/dt\right)_g}{\left(dS/dt\right)_c} \qquad (24)$$

$(dS/dt)_c$=taxa de consumo de substrato ($ML^{-3}T^{-1}$)
y=coeficiente de síntese celular (T^{-1})

Postula-se que a taxa de consumo de substrato está diretamente relacionada com a taxa de crescimento celular, e essa hipótese é bastante razoável, uma vez que a síntese celular necessita de uma fonte de carbono. Desta forma, tem-se que:

$$\left(dS/_{dt}\right)_c = \frac{1}{y}.\left(dX/_{dt}\right)_g \quad (25)$$

Caso a taxa de crescimento celular possa ser expressa pela cinética de Monod, o que é muito comum para processos biológicos aeróbios empregados no tratamento de esgotos sanitários predominantemente domésticos, tem-se que:

$$\left(dS/_{dt}\right)_c = \frac{1}{y}.\frac{\mu_{máx}.S}{K_S+S}.X \Longrightarrow \left(dS/_{dt}\right)_c = \frac{k.S}{K_S+S}.X \quad (26)$$

k ($\mu_{máx}/y$)=taxa máxima de consumo de substrato (T^{-1})

Portanto, sendo possível relacionar as taxas de crescimento celular com a taxa de consumo de substrato, já estamos aptos a efetuar o balanço de massa para X e S para diferentes tipos de concepção de reatores biológicos.

7.4 Coeficientes Cinéticos Associados ao Crescimento Celular e Consumo de Substrato

Para que possamos utilizar as equações apresentadas, que relacionam a taxa de crescimento celular e a taxa de consumo de substrato, precisamos conhecer os valores das constantes cinéticas e discutir como elas são apresentadas.

Quantificação da biomassa celular

Conforme já discutimos anteriormente, o consumo de substrato induz a um aumento na concentração da biomassa celular. Para que possamos efetuar os balanços de massa pertinentes, é necessário que saibamos efetuar a sua quantificação na fase líquida. Os microrganismos responsáveis pela remoção dos compostos orgânicos biodegradáveis no tratamento de águas residuárias apresentam diferentes características e são altamente heterogêneos, por isso, é praticamente impossível que sejam identificados individualmente. Desta forma, é necessário que a sua quantificação

seja efetuada de forma coletiva, e o parâmetro mais comumente empregado é a análise de sólidos em suspensão voláteis (SSV).

Portanto, o parâmetro SSV deve ser rotineiramente monitorado em processos biológicos de tratamento, pois, desta forma, é possível acompanhar o processo de tratamento e indiretamente controlar a estabilidade do processo de tratamento. Os sólidos biológicos apresentam uma relação SSV/SST que normalmente varia de 0,8 a 0,9, o que possibilita que calculemos os sólidos em suspensão totais (SST) produzidos em processos biológicos de tratamento (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003).

Quantificação do substrato

Tão difícil quanto quantificar os diferentes tipos de microrganismos envolvidos na decomposição dos compostos orgânicos presentes na fase líquida é quantificarmos os diferentes tipos de compostos orgânicos consumidos por via biológica. O esgoto sanitário apresenta uma diversidade de compostos orgânicos (carboidratos, proteínas, gorduras etc.) que são degradados por diferentes tipos de microrganismos e sob diferentes condições ambientais – e, portanto, com diferentes taxas de consumo. Desta forma, torna-se mais prático efetuar a quantificação por meio de parâmetros coletivos, sendo que os mais comuns são a demanda bioquímica de oxigênio ($DBO_{5,20}$), a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda química de oxigênio biodegradável (DQO_b) (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014). Logo, as constantes cinéticas que regulam a taxa de consumo de substrato e de crescimento da biomassa celular devem indicar como estão sendo quantificados o substrato e a biomassa celular.

Coeficientes cinéticos observados no tratamento de águas residuárias

Os coeficientes cinéticos apresentados na literatura que possibilitam o dimensionamento de processos biológicos de tratamento variam em função do tipo de substrato. Por exemplo, quando se objetiva a remoção de compostos orgânicos biodegradáveis por via aeróbia, sabe-se que tal remoção é feita preponderantemente por bactérias heterotróficas, portanto, o processo possui coeficientes cinéticos específicos. Quando o objetivo é dimensionar processos biológicos que buscam a remoção de nitrogênio amoniacal da fase líquida, sabemos que o processo de nitrificação é conduzido por microrganismos autotróficos e em condições aeróbias. Logo, as constantes cinéticas associadas à nitrificação deverão ser específicas para o processo biológico em questão. As Tabelas 1 a 3 apresentam alguns dos coeficientes cinéticos mais relevantes apresentados na literatura associados ao tratamento de águas residuárias (QASIM; ZHU, 2018; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

Tabela 1 – Coeficientes cinéticos observados e reportados na literatura para a remoção de carga orgânica em condições aeróbias (válido para 20 °C)

Coeficiente	Unidade	Remoção de DBO	Remoção de DQO_b
y	g SSV/g substrato	0,6 g SSV/g DBO	0,45 g SSV/g DQO_b
$\mu_{máx}$	g SSV/g SSV.dia	2,5	6,0
K_S	mg/L	60	40
K_{OD}	mg/L	0,2	0,2
k_d	g SSV/g SSV.dia	0,05	0,12
f_d	adimensional	0,08	0,15

Tabela 2 – Coeficientes cinéticos observados e reportados na literatura para nitrificação (válido para 20 °C)

Coeficiente	Unidade	Oxidação de NH_4	Oxidação de NO_2
Y	g SSV/g substrato	0,15 g SSV/g NH_4	0,05 g SSV/g NO_2
$\mu_{máx}$	g SSV/g SSV.dia	0,9	1,0
K_{NH4} e K_{NO2}	mg/L	0,5	0,2
K_{OD}	mg/L	0,5	0,9
k_d	g SSV/g SSV.dia	0,17	0,17
f_d	adimensional	0,15	0,15

Tabela 3 – Coeficientes cinéticos observados e reportados na literatura para desnitrificação em condições pré e pós-anóxicas (válido para 20 °C)

Coeficiente	Unidade	Condição pré-anóxica	Condição pós-anóxica
y	g SSV/g substrato	0,67 g SSV/g DBO	0,48 g SSV/g DBO
$\mu_{máx}$	g SSV/g SSV.dia	3,2	1,2
K_S	mg/L	5,0	1,5
k_d	g SSV/g SSV.dia	0,12	0,05

Tabela 4 – Coeficientes cinéticos observados e reportados na literatura para a remoção de carga orgânica em condições anaeróbias

Coeficiente	Unidade	Oxidação de DQO
y	g SSV/g substrato	0,08 g SSV/g NO_2
$\mu_{máx}$ (35 °C)	g SSV/g SSV.dia	0,35
$\mu_{máx}$ (30 °C)	g SSV/g SSV.dia	0,25
$\mu_{máx}$ (25 °C)	g SSV/g SSV.dia	0,20
K_S	mg/L	120
k_d	g SSV/g SSV.dia	0,03
f_d	adimensional	0,10

Os coeficientes cinéticos apresentados nas Tabelas 1 a 3 são válidos para temperatura igual a 20 °C. Desta forma, quando necessário, eles devem ser corrigidos conforme a variação da temperatura, podendo-se empregar a seguinte equação já apresentada no Capítulo 2:

$$k_2 = k_1 . \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (27)$$

Os valores de θ sugeridos para a correção dos coeficientes cinéticos apresentados nas Tabelas 1 e 2 estão apresentados na Tabela 5 (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014).

Tabela 5 – Fatores de correção (θ) sugeridos para o cálculo dos coeficientes cinéticos para diferentes valores de temperatura

Parâmetro	Remoção de DBO	Remoção de DQO_b	Oxidação de NH_4	Oxidação de NO_2
$\mu_{máx}$	1,07	1,07	1,072	1,063
K_S, K_{NH4} e K_{NO2}	1,0	1,0	1,0	1,0
k_d	1,04	1,04	1,029	1,029

Exemplo 7-2

Problema: Um aluno de pós-graduação deseja efetuar uma comparação entre as taxas de crescimento celular específico de bactérias heterotróficas e de bactérias nitrificantes para um processo biológico aeróbio operando como um reator de mistura completa para duas diferentes condições operacionais:

a) concentração de DBO, OD e NH_4^+ no tanque de aeração iguais a 20 mg O_2/L, 2,0 mg O_2/L e 5,0 mg NH_4^+/L;
b) concentração de DBO, OD e NH_4^+ no tanque de aeração iguais a 10 mg O_2/L, 0,5 mg O_2/L e 5,0 mg NH_4^+/L.

Assuma um valor de temperatura na fase líquida igual a 16 °C. Admita que os valores de taxa de crescimento celular específico possam ser descritos conforme as expressões abaixo.

$$\mu_h = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right) \quad (28)$$

$$\mu_n = \frac{\mu_{máx}.NH_4}{K_{NH4} + NH_4}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right) \quad (29)$$

μ_h=taxa de crescimento celular específica para bactérias heterotróficas (T^{-1})
μ_n=taxa de crescimento celular específica para bactérias nitrificantes (T^{-1})

Adote os coeficientes cinéticos com base nos valores apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Solução

a) Cálculo das taxas de crescimento celular específico para as condições de operação do processo biológico estabelecidas para a condição (a)

O valor da taxa de crescimento celular específico para os microrganismos heterotróficos e nitrificantes pode ser calculado com base nas expressões fornecidas. Para a biomassa heterotrófica, vamos adotar valores de μ_{max}, K_S e K_{OD} iguais a 2,5 dia^{-1}, 60 mg/L e 0,2 mg/L, respectivamente (vide Tabela 1). Portanto, temos que:

$$\mu_{h,20} = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,20} = \frac{2{,}5\ dia^{-1}.20\frac{mg}{L}}{60\frac{mg}{L} + 20\frac{mg}{L}}.\left(\frac{2{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}2\frac{mg}{L} + 2{,}0\frac{mg}{L}}\right) \quad (30)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,20} \cong 0{,}57\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 20\ °C)$$

Como a taxa de crescimento celular específico é válida para temperatura igual a 20 °C, é necessário que o seu valor seja corrigido para a condição de campo, que estabelece uma temperatura igual a 16 °C. Assim, adotando um valor de θ igual a 1,07 (Tabela 5), temos:

$$\mu_{h,T_2} = \mu_{h,T_1}.\theta^{(T_2 - T_1)} \Longrightarrow \mu_{h,16} = \mu_{h,20}.1{,}07^{(16-20)}$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,16} = 0{,}57\ dia^{-1}.1{,}07^{(16-20)} \quad (31)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,16} \cong 0{,}43\ dia^{-1}$$

Por sua vez, para os microrganismos nitrificantes, vamos adotar valores de μ_{max}, K_{NH4} e K_{OD} iguais a 0,9 dia^{-1}, 0,5 mg/L e 0,5 mg/L, respectivamente (vide Tabela 2). Portanto:

$$\mu_{n,20} = \frac{\mu_{máx}.NH_4}{K_{NH4} + NH_4}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right)$$

$$\Longrightarrow \mu_{n,20} = \frac{0{,}9\ dia^{-1}.5{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 5{,}0\frac{mg}{L}}.\left(\frac{2{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 2{,}0\frac{mg}{L}}\right) \quad (32)$$

$$\Longrightarrow \mu_{n,20} \cong 0{,}65\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 20\ °C)$$

Efetuando a correção para temperatura igual a a16 °C e adotando um valor de θ igual a 1,072 (Tabela 5), temos:

$$\mu_{n,T_2} = \mu_{n,T_1}.\theta^{(T_2-T_1)} \Longrightarrow$$

$$\mu_{n,16} = \mu_{n,20}.1{,}072^{(16-20)} \Longrightarrow \quad (33)$$

$$\mu_{n,16} = 0{,}65\ dia^{-1}.1{,}072^{(16-20)} \Longrightarrow$$

$$\mu_{n,16} \cong 0{,}50\ dia^{-1}$$

b) Cálculo das taxas de crescimento celular específico para as condições de operação do processo biológico estabelecidas para a condição (b)

Agora, vamos efetuar o cálculo de ambas as taxas de crescimento celular específico para as novas condições operacionais do processo biológico. Desta forma, adotando os mesmos valores para os coeficientes cinéticos empregados anteriormente, temos que:

$$\mu_{h,20} = \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,20} = \frac{2{,}5\ dia^{-1}.10\frac{mg}{L}}{60\frac{mg}{L} + 10\frac{mg}{L}}.\left(\frac{0{,}5\frac{mg}{L}}{0{,}2\frac{mg}{L} + 0{,}5\frac{mg}{L}}\right) \quad (34)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,20} \cong 0{,}26\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 20\ °C)$$

$$\mu_{h,16} = 0{,}26\ dia^{-1}.1{,}07^{(16-20)} \Longrightarrow \quad (35)$$

$$\mu_{h,16} \cong 0{,}19\ dia^{-1}$$

Efetuando os mesmos cálculos da taxa de crescimento celular específico para os microrganismos nitrificantes, temos que:

$$\mu_{n,20} = \frac{\mu_{máx}.NH_4}{K_{NH4} + NH_4}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right)$$

$$\Longrightarrow \mu_{n,20} = \frac{0{,}9\ dia^{-1}.5{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 5{,}0\frac{mg}{L}}.\left(\frac{0{,}5\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 0{,}5\frac{mg}{L}}\right) \quad (36)$$

$$\Longrightarrow \mu_{n,20} \cong 0{,}41\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 20\ °C)$$

$$\mu_{n,16} = 0{,}41\ dia^{-1}.1{,}072^{(16-20)} \Longrightarrow \quad (37)$$

$$\mu_{n,16} \cong 0{,}31\ dia^{-1}$$

Os resultados finais e as grandezas mais relevantes para as situações operacionais (a) e (b) estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Taxas de crescimento celular específico para bactérias heterotróficas e nitrificantes calculadas para as condições operacionais (a) e (b)

Parâmetro	Condição A	Condição B
DBO	20 mg O_2/L	10 mg O_2/L
OD	2,0 mg O_2/L	0,5 mg O_2/L
NH_4	5,0 mg NH_4/L	
$\mu_{h,20}$	0,57 g SSV/g SSV.dia	0,26 g SSV/g SSV.dia
$\mu_{h,16}$	0,43 g SSV/g SSV.dia	0,19 g SSV/g SSV.dia
$\mu_{n,20}$	0,65 g SSV/g SSV.dia	0,41 g SSV/g SSV.dia
$\mu_{n,16}$	0,50 g SSV/g SSV.dia	0,31 g SSV/g SSV.dia

Observação 1: A maior diferença entre as condições operacionais (a) e (b) situa-se no valor da concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração. Para a condição (a), o seu valor é igual a 2,0 mg O_2/L, enquanto para a condição (b), é igual a 0,5 mg O_2/L. Observe que a redução da concentração de OD de 2,0 mg O_2/L para 0,5 mg O_2/L ocasionou uma redução nos valores de μ_h e μ_n. Portanto, tendo em vista não prejudicar os processos biológicos aeróbios, procura-se sempre trabalhar com concentrações de oxigênio dissolvido na fase líquida com valores mínimos iguais a 2,0 mg O_2/L.

Observação 2: Com base nos resultados calculados, note que as taxas de crescimento celular específico para as condições (a) e (b) variam em função da temperatura, observando-se uma redução no seu valor em temperaturas inferiores a 20 °C. Embora as variações de temperatura são sejam muito significativas nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, em projetos efetuados na região Sul do país é importante que sempre se verifiquem as exigências críticas de operação dos processos biológicos de tratamento sob condições extremas no inverno.

7.5 Análise e Estabilidade de Processos Biológicos Operados em Reatores de Mistura Completa sem Recirculação de Sólidos

Como já temos informações acerca da cinética dos processos biológicos mais comuns observados no tratamento de água residuárias e já conhecemos o valor dos coeficientes cinéticos mais relevantes para diferentes tipos de biomassa envolvidos nos processos de remoção de carga orgânica e nitrificação, podemos agora analisar o comportamento dos reatores biológicos mais comumente empregados na engenharia sanitária e ambiental. O primeiro sistema a ser analisado é o reator de mistura completa sem recirculação de sólidos (Figura 15).

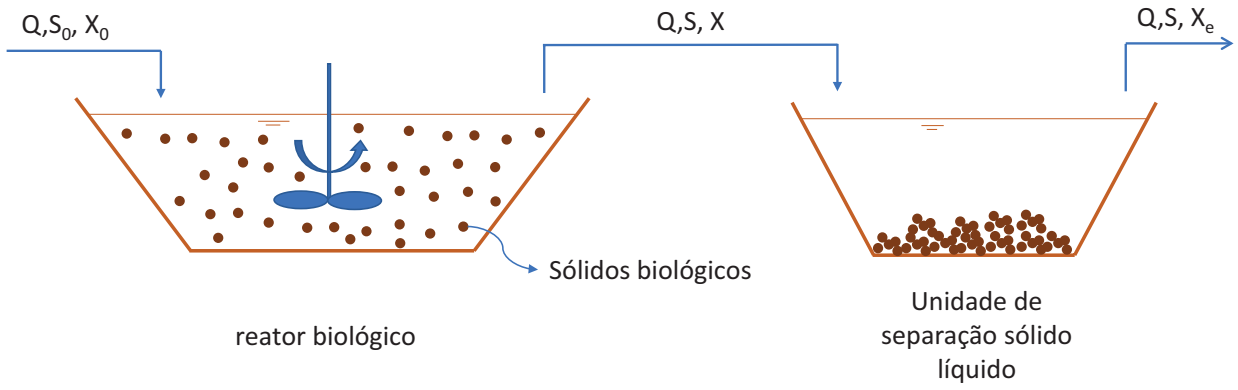


Figura 15 – Reator biológico operando sem recirculação de sólidos.

Essa concepção de reator biológico é tipicamente empregada no projeto e dimensionamento de lagoas aeradas, sendo este um processo de tratamento bastante eficiente com respeito à remoção de carga orgânica, podendo atingir algum grau de nitrificação quando operado com altos tempos de detenção hidráulico, como será visto mais adiante. A sua aplicabilidade tem sido bastante usual em estações de tratamento de esgotos sanitários de pequeno e médio porte. A Figura 16 apresenta algumas lagoas aeradas empregadas no tratamento de esgotos sanitários em municípios do estado de São Paulo.

a) Lagoa aerada – Município de Paulínia

b) Lagoa aerada – Município de Mococa

Figura 16 – Exemplos de lagoas aeradas empregadas no tratamento de esgotos sanitários no estado de São Paulo.

Conforme indicado na Figura 15, o reator biológico possui uma vazão afluente Q e é caracterizado por apresentar uma concentração de substrato e de sólidos biológicos associados à vazão afluente igual a S_0 e X_0. Como o substrato deverá ser consumido no reator, a sua concentração no efluente deverá ser igual a S e, logicamente, inferior a S_0. Como consequência do consumo do substrato, haverá produção de sólidos biológicos, sendo estes indicados por X.

Os sólidos biológicos produzidos no reator são posteriormente separados em uma unidade de separação sólido-líquido disposta a jusante do reator biológico, de forma que o efluente tratado apresente uma concentração de sólidos no efluente final igual a X_e, sendo este inferior a X. Normalmente, as unidades de separação sólido-líquido mais comumente associadas à lagoa aerada são as lagoas de sedimentação, em razão de sua maior simplicidade.

Como estamos admitindo que o reator biológico se comporta como um reator de mistura completa, temos que a concentração de S e X na vazão efluente deverá ser igual à sua concentração no interior do reator. Por ora, temos duas variáveis de interesse (S e X), portanto, é necessário que sejam efetuados os seus balanços de massa para o sistema em questão.

Balanço de massa de microrganismos no reator biológico

Vamos efetuar um balanço de massa para os microrganismos no reator biológico. Para tanto, vamos selecionar um volume de controle conveniente (vide Figura 17).

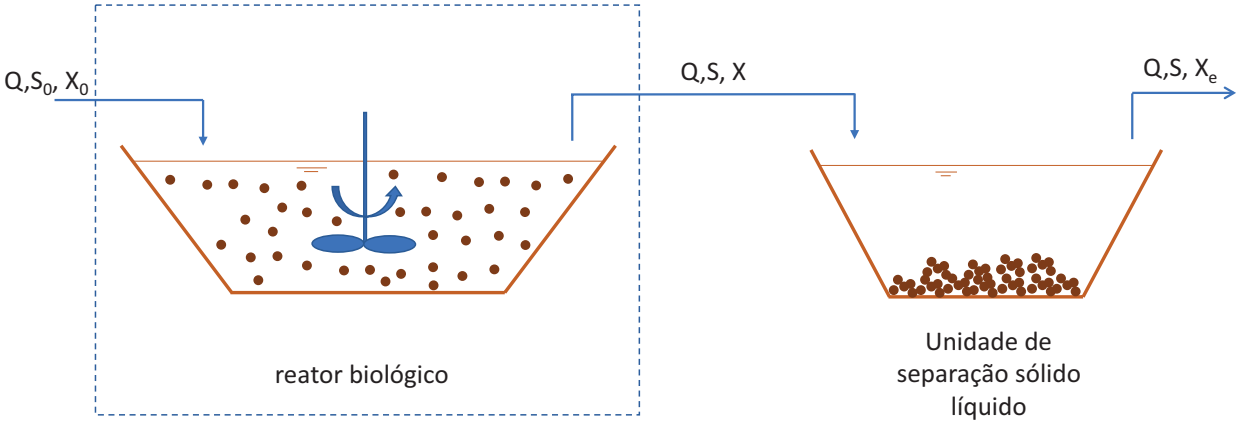


Figura 17 – Definição de um volume de controle para a execução do balanço de massa no reator biológico.

Desta forma, podemos escrever que:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q.X_0}{V} - \frac{Q.X}{V} \pm \left(\frac{dX}{dt}\right)_r \qquad (38)$$

Podemos admitir que a concentração de sólidos biológicos (X_0) na vazão afluente é desprezível, portanto, o primeiro termo à direita na equação (38) terá valor igual a zero. Por sua vez, o último termo à direita $(dX/dt)_r$ deverá englobar o crescimento da biomassa resultante do consumo do substrato e em decorrência da respiração endógena. Logo, a equação (38) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{Q.X}{V} + \left(\frac{dX}{dt}\right)_g - \left(\frac{dX}{dt}\right)_{re} \qquad (39)$$

$(dX/dt)_g$=taxa de crescimento celular ($ML^{-3}T^{-1}$)
$(dX/dt)_{rg}$=taxa de decaimento da biomassa devido à respiração endógena ($ML^{-3}T^{-1}$)

Substituindo a equação (10) na equação (39) e lembrando que a relação entre V e Q é o tempo de detenção hidráulico, podemos escrever que:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X}{\theta} + \mu.X - k_d.X \quad (40)$$

Veja que, por ora, estamos admitindo que a biomassa celular está crescendo a uma taxa de crescimento específica μ genérica, não nos importando se ela é limitada ou não. Para que o processo biológico possa trabalhar de forma estável, é necessário que o valor de dX/dt seja maior do que zero. Mas quais as consequências de dX/dt ser maior do que zero? Se dX/dt for maior do que zero, os sólidos biológicos tenderão a se acumular no sistema, uma vez que o valor de X aumentará com o tempo, o que é altamente desejável. Portanto, podemos impor que, na equação (40), o valor de dX/dt seja maior do que zero. Logo:

$$-\frac{X}{\theta} + \mu.X - k_d.X > 0 \quad (41)$$

Podemos isolar o valor de θ na equação (41). Assim sendo:

$$\theta > \frac{1}{\mu - k_d} \quad (42)$$

Portanto, analisando a equação (42), concluímos que, para que o processo biológico possa ser operado com estabilidade, existe um mínimo valor de θ que deverá ser respeitado. Assim:

$$\theta_{min} = \frac{1}{\mu - k_d} \quad (43)$$

E o que ocorre com o reator caso o tempo de detenção hidráulico θ seja menor do que θ_{min}? Nesse caso, o valor de dX/dt passa a ser negativo e a concentração dos sólidos biológicos tenderá a diminuir com o tempo.

No entanto, precisamos entender que cada grupo de microrganismos apresenta seus coeficientes cinéticos específicos, portanto, as condições mínimas de operação do processo biológico precisam ser avaliadas de acordo com os seus objetivos específicos. Vamos trabalhar com um exemplo para que possamos explorar melhor o assunto.

Exemplo 7-3

Problema: Um grupo de engenheiros deseja avaliar a viabilidade de implantação de uma lagoa aerada em um município em Santa Catarina. O objetivo é chegar, no efluente final, a valores de DBO e de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) iguais a 20 mg O_2/L e 5,0 mg NH_3-N/L, respectivamente. Por se tratar de uma região com inverno bastante rigoroso, admita um valor de temperatura na fase líquida igual a 15 °C para a condição crítica de operação do reator biológico e uma concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida igual a 2,0 mg O_2/L. Admita que os valores de taxa de crescimento celular específico possam ser descritos conforme as expressões abaixo.

$$\mu_h = \frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S} . \left(\frac{OD}{K_{OD} + OD} \right) \tag{44}$$

$$\mu_n = \frac{\mu_{máx} . NH_4}{K_{NH4} + NH_4} . \left(\frac{OD}{K_{OD} + OD} \right) \tag{45}$$

μ_h=taxa de crescimento celular específica para bactérias heterotróficas (T^{-1})
μ_n=taxa de crescimento celular específica para bactérias nitrificantes (T^{-1})

Adote coeficientes cinéticos com base nos valores apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Solução

Para a biomassa heterotrófica, vamos adotar valores de μ_{max}, K_S, K_{OD} e k_d iguais a 2,5 dia^{-1}, 60 mg/L, 0,2 mg/L e 0,05 dia^{-1}, respectivamente (vide Tabela 1). Portanto, temos que:

$$\mu_{h,20} = \frac{\mu_{máx} . S}{K_S + S} . \left(\frac{OD}{K_{OD} + OD} \right)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,20} = \frac{2{,}5\ dia^{-1} . 20 \frac{mg}{L}}{60 \frac{mg}{L} + 20 \frac{mg}{L}} . \left(\frac{2{,}0 \frac{mg}{L}}{0{,}2 \frac{mg}{L} + 2{,}0 \frac{mg}{L}} \right) \tag{46}$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,20}$$

$$\cong 0{,}568\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 20\ °C)$$

É necessário que tanto o valor da taxa de crescimento celular específico como o coeficiente de respiração endógena sejam corrigidos para a condição de campo, que estabelece uma temperatura igual a 15 °C. Assim, adotando valores de θ iguais a 1,07 e 1,04 para a correção de μ_h e k_d (Tabela 5), temos que:

$$\mu_{h,15} = 0{,}568\ dia^{-1}.\ 1{,}07^{(15-20)} \implies$$
$$\mu_{h,15} \cong 0{,}405\ dia^{-1} \quad (47)$$

$$k_{dh,15} = 0{,}05\ dia^{-1}.\ 1{,}04^{(15-20)} \implies$$
$$k_{dh,15} \cong 0{,}041\ dia^{-1} \quad (48)$$

Por sua vez, para os microrganismos nitrificantes, vamos adotar valores de μ_{max}, K_{NH4}, K_{OD} e k_d iguais a 0,9 dia^{-1}, 0,5 mg/L, 0,5 mg/L e 0,17 dia^{-1}, respectivamente (vide Tabela 2). Portanto:

$$\mu_{n,20} = \frac{\mu_{máx}.\ NH_4}{K_{NH4} + NH_4} \cdot \left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right)$$

$$\implies \mu_{n,20} = \frac{0{,}9\ dia^{-1}.\ 5{,}0\ \frac{mg}{L}}{0{,}5\ \frac{mg}{L} + 5{,}0\ \frac{mg}{L}} \cdot \left(\frac{2{,}0\ \frac{mg}{L}}{0{,}5\ \frac{mg}{L} + 2{,}0\ \frac{mg}{L}}\right) \quad (49)$$

$$\implies \mu_{n,20}$$
$$\cong 0{,}655\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 20\ °C)$$

Efetuando a correção de μ e k_d para temperatura igual a 15 °C e adotando valores de θ iguais a 1,072 (μ) e 1,029 (k_d) – conforme Tabela 5 –, temos:

$$\mu_{n,15} = 0{,}655\ dia^{-1}.\ 1{,}072^{(15-20)} \implies$$
$$\mu_{n,15} \cong 0{,}462\ dia^{-1} \quad (50)$$

$$k_{dn,15} = 0{,}17\ dia^{-1}.\ 1{,}029^{(15-20)} \Longrightarrow$$
$$k_{dn,15} \cong 0{,}147\ dia^{-1} \quad (51)$$

Uma vez calculados os valores de μ e k_d para os grupos de microrganismos heterotróficos e nitrificantes, podemos determinar o valor mínimo de tempo de detenção hidráulico conforme se segue:

$$\theta_{min,h} = \frac{1}{\mu_h - k_{dh}} \Longrightarrow$$
$$\theta_{min,h} = \frac{1}{(0{,}405 - 0{,}041)\ dia^{-1}} \Longrightarrow \quad (52)$$
$$\theta_{min,h} = 2{,}74\ dias$$

$$\theta_{min,n} = \frac{1}{\mu_n - k_{dn}} \Longrightarrow$$
$$\theta_{min,n} = \frac{1}{(0{,}462 - 0{,}147)\ dia^{-1}} \Longrightarrow \quad (53)$$
$$\theta_{min,n} = 3{,}17\ dias$$

Observação 1: Veja que o tempo de detenção mínimo exigido para o processo de nitrificação é maior do que o requerido para a remoção de carga orgânica, o que se justifica pelo fato de a sua taxa de crescimento específica líquida (μ-k_d) ser menor do que a dos microrganismos heterotróficos.

Observação 2: Portanto, o dimensionamento do reator biológico terá que ser efetuado adotando-se um tempo de detenção hidráulico maior do que 3,17 dias.

Tomando por base o Exemplo 7-6, não é conveniente que se adote um tempo de detenção hidráulico de projeto igual a 3,17 dias. O mais adequado é adotar-se um coeficiente de segurança (CS>1), que pode variar conforme o processo biológico (QASIM; ZHU, 2018). Desta forma:

$$\theta_{proj} = \theta_{min}.CS \quad (54)$$

θ_{min}=tempo de detenção hidráulico mínimo (T^{-1})
θ_{proj}=tempo de detenção hidráulico de projeto (T^{-1})
CS=coeficiente de segurança

Normalmente, quando se trata do dimensionamento de reatores biológicos aeróbios para tratamento de esgotos sanitários predominantemente domésticos, a taxa de crescimento celular específico tende a variar conforme a cinética proposta por Monod, ou seja, o seu valor tende a ser limitado pela concentração do substrato. Portanto, podemos substituir a equação (3) na equação (40), chegando a:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X}{\theta} + \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.X - k_d.X \quad (55)$$

Admitindo uma condição de regime permanente, temos que o termo à esquerda é igual a zero, portanto, podemos simplificar a equação (55).

$$-\frac{X}{\theta} + \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.X - k_d.X = 0 \quad (56)$$

Podemos eliminar o valor de X na equação (56) e teremos, então, uma expressão que permite calcular a concentração de S no reator biológico. Isolando S na equação (56), temos:

$$S = \frac{K_S.(1 + k_d.\theta)}{[\theta.(\mu_{máx} - k_d) - 1]} \quad (57)$$

Observe que a concentração de S no reator biológico independe de X, sendo função unicamente do tempo de detenção hidráulico e dos coeficientes cinéticos. Podemos calcular o valor de S em função do tempo de detenção hidráulico para um conjunto específico de coeficientes cinéticos. Os valores são apresentados na Figura 18.

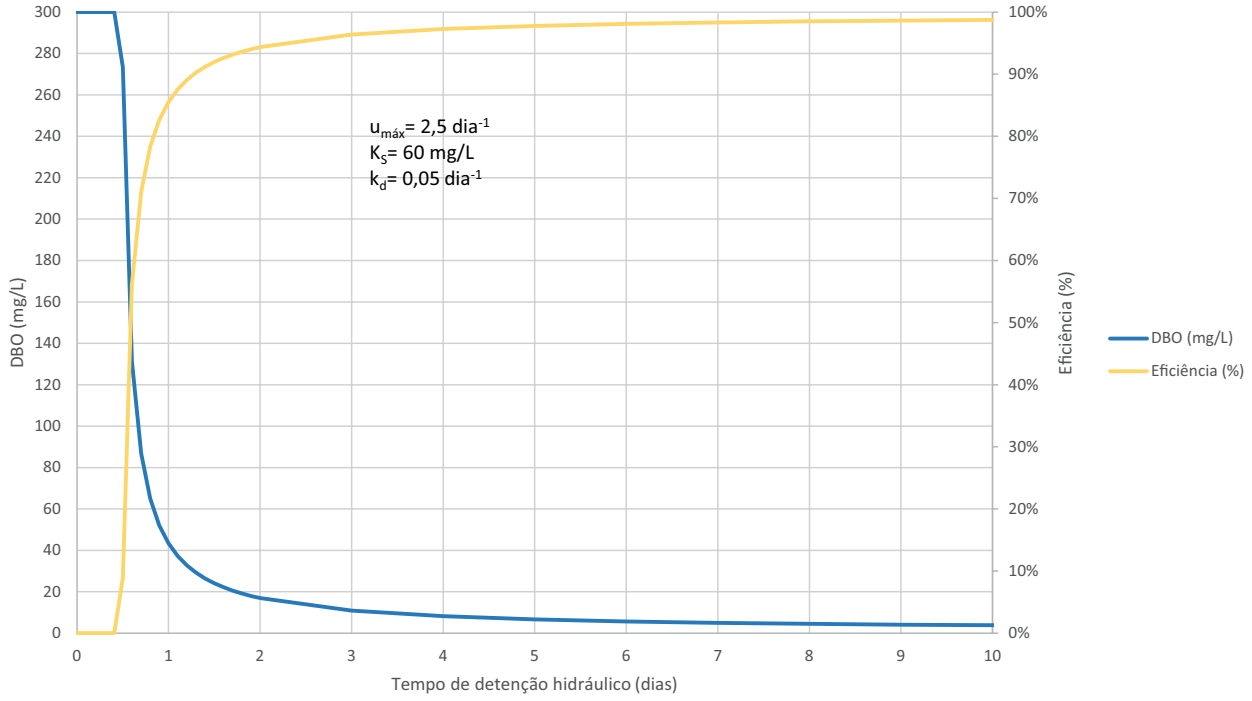


Figura 18 – Variação da concentração da DBO em função do tempo de detenção hidráulico para um reator biológico sem recirculação de sólidos.

Vamos assumir um valor de DBO afluente igual a 300 mg O_2/L e, com base nos coeficientes cinéticos admitidos, podemos calcular o valor da DBO efluente (S) em função do tempo de detenção hidráulico por meio da equação (56). Uma vez calculado S, podemos também calcular a eficiência do reator biológico com relação à remoção de DBO por meio da seguinte expressão:

$$Ef(\%) = \frac{(S_0 - S)}{S_0}.100 \qquad (58)$$

Observando os valores calculados de concentração de DBO no efluente e sua eficiência de remoção em função do tempo de detenção hidráulico, é possível notar que o valor de S tende a decair com o aumento de θ. Assim, quanto maior for o valor de θ, menor tenderá a ser o valor de S. No entanto, a partir de um determinado valor de θ, a redução de S tende a ser muito reduzida, não justificando a adoção de valores superiores. Lembre-se de que, por definição, θ é a relação entre o volume do reator (V) e a vazão afluente (Q), portanto, para um determinado valor de Q fixo, quanto maior for o tempo de detenção hidráulico, maior será o volume do reator.

Ademais, com base nos resultados apresentados na Figura 18, veja que, para valores de θ superiores a 4 dias, não se observa uma redução relevante de S ou um aumento significativo na sua eficiência de remoção pelo processo biológico, não justificando a adoção de valores de θ superiores a esse valor.

Por sua vez, com a diminuição de θ, note que a concentração de S tende a crescer exponencialmente, aproximando-se de S_0, o que não é desejável. Caso S se aproxime de S_0, tem-se que o valor de μ tende a $\mu_{máx}$ (veja equação (5)). Assim, θ_{min} pode ser calculado da seguinte forma:

$$\theta_{min} = \frac{1}{\mu_{max} - k_d} \Longrightarrow \theta_{min} = \frac{1}{(2{,}5 - 0{,}05)\ dia^{-1}} \Longrightarrow \theta_{min} = 0{,}41\ dias \quad (59)$$

Portanto, para valores de tempo de detenção hidráulico inferiores a θ_{min}, a concentração de S é igual a S_0, não sendo observada remoção do substrato, uma vez que a concentração de microrganismos no reator não estará em equilíbrio, e sim decaindo com o tempo. Como não é adequado que o tempo de detenção hidráulico de projeto se situe muito próximo do valor de θ_{min}, é conveniente que se adote um coeficiente de segurança adequado, de forma que seja possível garantir um baixo valor de S no efluente final e também a estabilidade do processo de tratamento.

Vamos novamente retornar à equação (39), agora admitindo que o reator biológico esteja trabalhando em condição de regime permanente. Desta forma, podemos escrever que:

$$-\frac{Q.X}{V} + \left(\frac{dX}{dt}\right)_g - \left(\frac{dX}{dt}\right)_{re} = 0 \quad (60)$$

Vamos isolar o termo $(dX/dt)_g$ associado ao crescimento celular:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = \frac{X}{\theta} + k_d.X \quad (61)$$

Dividindo todos os termos por X e rearranjando os termos à direita, a equação (61) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{X}.\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = \frac{(1 + k_d.\theta)}{\theta} \quad (62)$$

O termo à esquerda é definido como sendo a taxa de crescimento da biomassa celular por concentração de biomassa, e a importância deste parâmetro será analisada posteriormente.

Balanço de massa de substrato no reator biológico

Fizemos um balanço de massa para os microrganismos no reator biológico e, agora, precisamos efetuar um balanço de massa para o substrato. Utilizando o volume de controle apresentado na Figura 17, podemos escrever que:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q.S_0}{V} - \frac{Q.S}{V} - \left(\frac{dS}{dt}\right)_c \tag{63}$$

Vamos admitir uma condição de regime permanente. Sendo assim, o termo à esquerda terá valor igual a zero. Veja que, por sua vez, a taxa de consumo de substrato $(dS/dt)_c$ está relacionada com a taxa de crescimento da biomassa. Portanto, substituindo a equação (25) na equação (63), temos:

$$\frac{S_0}{\theta} - \frac{S}{\theta} = \frac{1}{y}.\left({}^{dX}/_{dt}\right)_g \tag{64}$$

Podemos agora substituir a equação (61) na equação (64):

$$\frac{S_0}{\theta} - \frac{S}{\theta} = \frac{1}{y}.\frac{(1 + k_d.\theta).X}{\theta} \tag{65}$$

Agora, já temos uma expressão que nos permite calcular a concentração da biomassa X no reator biológico. Portanto, isolando X na equação (65), temos que:

$$X = \frac{y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} \tag{66}$$

Mais adiante vamos mostrar que existem diferentes tipos de sólidos presentes no reator biológico. Dentre eles, podemos citar os sólidos biológicos ativos, os sólidos biológicos inertes e os sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis. Os valores de X calculados pela equação (66) referem-se aos assim chamados sólidos biológicos ativos, os quais serão indicados por X_{ba}. Desta forma, tem-se que:

$$X_{ba} = \frac{y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} \quad (67)$$

X_{ba}=sólidos biológicos ativos expressos como mg SSV/L

De acordo com a equação (67), veja que a concentração de microrganismos X_{ba} é função das concentrações de DBO afluentes e efluentes, do tempo de detenção hidráulico e dos coeficientes cinéticos y e k_d. Vamos admitir um valor de coeficiente de síntese celular (y) igual a 0,6 kg SSV/kg DBO (Tabela 1). Empregando os demais coeficientes cinéticos da Figura 18, podemos calcular as grandezas S e X_{ba} em função do tempo de detenção hidráulico para um reator biológico sem recirculação de sólidos. Os valores estão dispostos na Figura 19.

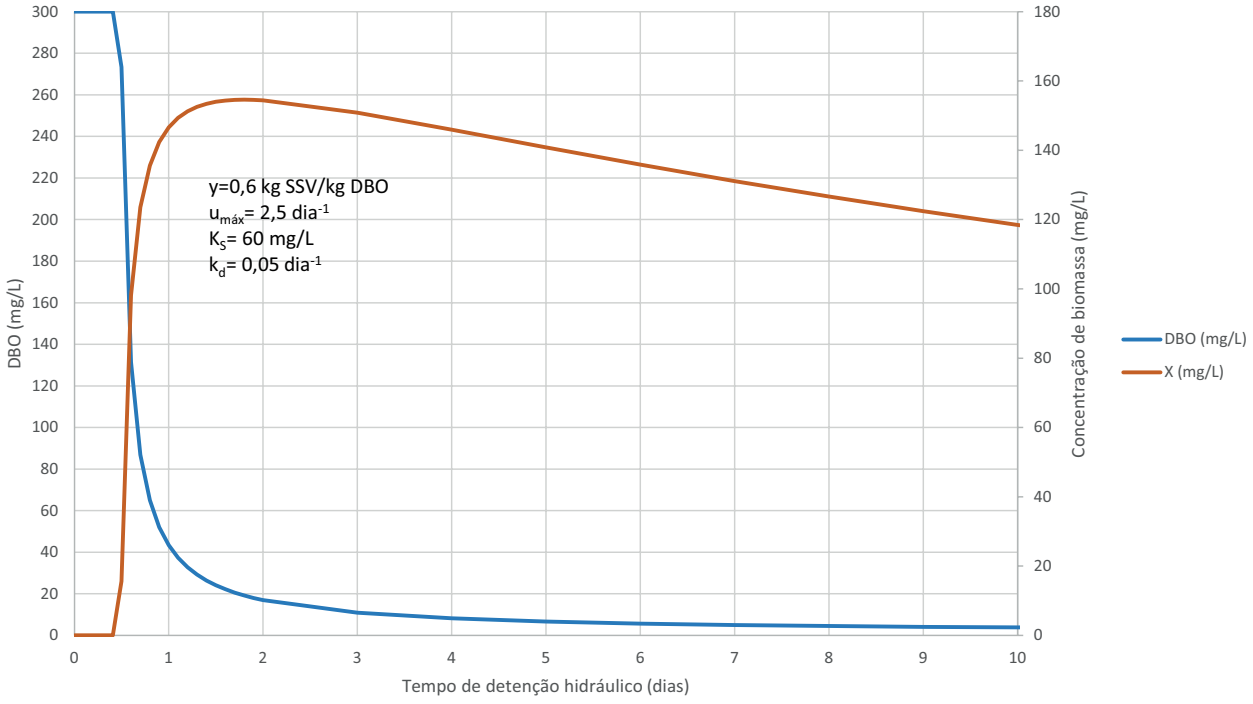


Figura 19 – Variação das concentrações da DBO (S) e biomassa celular (X_{ba}) em função do tempo de detenção hidráulica para um reator biológico sem recirculação de sólidos.

Com base nos valores de X_{ba} apresentados na Figura 19, é possível observar que, para valores de θ menores do que θ_{min}, como não há consumo de substrato, a concentração de biomassa deverá ser igual a zero. Para valores de θ maiores do que θ_{min}, o valor de X_{ba} cresce até um valor máximo (em torno de 155 mg/L) e tende a um leve decréscimo com o aumento de θ. Essa diminuição de X_{ba} com o aumento de θ se deve ao aumento da taxa de decomposição de biomassa celular por processos de respiração endógena, em razão da diminuição da concentração do substrato do reator.

Podemos agora trabalhar novamente com a equação (25), que relaciona a taxa de consumo de substrato com a taxa de crescimento celular.

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\left(dX_{ba}/dt\right)_g \quad (68)$$

Substituindo a equação (61) na equação (68), temos que:

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\left(\frac{1}{\theta} + k_d\right).X_{ba} \quad (69)$$

A grandeza $(dS/dt)_c$ é também definida como sendo a taxa de consumo de substrato por volume de reator. Podemos também dividir todos os membros da equação (69) por X_{ba} e, rearranjando-se os termos à direita, a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{X_{ba}}.\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\frac{(1 + k_d.\theta)}{\theta} \quad (70)$$

O termo à esquerda é definido como sendo a taxa de consumo de substrato por concentração de biomassa. A importância desse parâmetro também será analisada posteriormente.

Como estamos trabalhando com um reator biológico sem recirculação de sólidos, a concentração de X_{ba} no efluente do reator multiplicada pela vazão afluente Q nos permite calcular a produção de lodo no processo biológico. Assim, multiplicando a equação (67) por Q, tem-se:

$$P_{X,SSV} = Q.X_{ba} = \frac{Q.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} \quad (71)$$

$P_{X,SSV}$=produção de lodo biológico ativo expresso como kg SSV/dia

Assim, uma vez efetuado o balanço de massa para os microrganismos (X_{ba}) e o substrato (S), obtivemos duas expressões que agora nos permitem calcular a concentração de X_{ba} e S para um reator biológico aeróbio sem recirculação de sólidos. Adicionalmente, obtivemos outras grandezas que são de grande relevância para o entendimento do funcionamento de reatores

biológicos no tratamento de águas residuárias. A Figura 20 apresenta um quadro resumo com as equações obtidas.

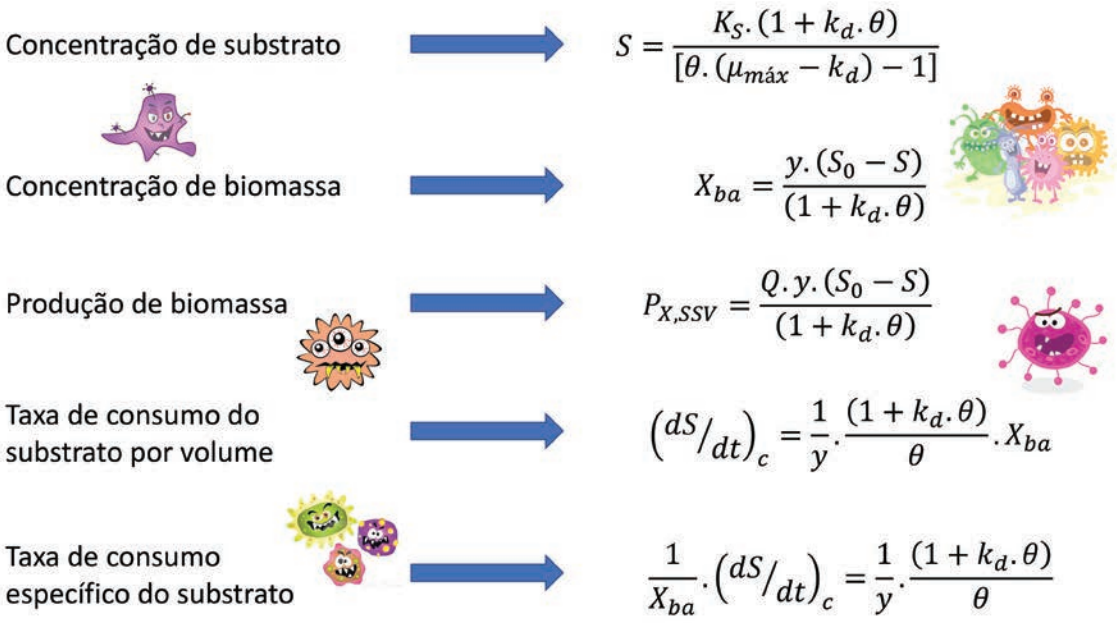


Figura 20 – Quadro resumo das principais equações obtidas para reatores biológicos operados sem recirculação de sólidos.

Exemplo 7-4

Problema: O município de Belas Águas decidiu-se pela implantação de uma lagoa aerada para tratamento dos esgotos sanitários produzidos pelo município. O órgão ambiental recomendou que a máxima concentração solúvel de DBO no efluente final seja inferior a 10 mg O_2/L. A vazão afluente ao processo de tratamento deverá ser igual a 100 L/s e estima-se um valor de DBO afluente igual a 250 mg O_2/L. Desta forma, calcule o volume mínimo requerido para a lagoa aerada, determine a concentração de sólidos biológicos no efluente da lagoa aerada e quantifique a produção de lodo do processo biológico.

Dados adicionais: Admita os seguintes valores para os coeficientes cinéticos do processo biológico (válidos para T igual a 20 °C): μ_{max}= 2,0 dia^{-1}; y=0,6 g SSV/g DBO; K_S= 60 mg/L; K_{OD}= 0,2 mg/L e k_d=0,05 dia^{-1}. Temperatura da fase líquida: 18 °C. Assuma um valor de concentração de OD mínimo na lagoa aerada igual a 2,0 mg O_2/L.

Solução

a) Correção dos coeficientes cinéticos para a condição de campo

Antes de efetuarmos o cálculo do tempo de detenção mínimo requerido para se atingir um valor de DBO igual a 10 mg O_2/L, é necessário que os valores dos coeficientes cinéticos sejam corrigidos para o valor de temperatura igual a 18 °C. Desta forma, tem-se que:

$$\mu_{max,18} = 2{,}0\ dia^{-1}.\ 1{,}07^{(18-20)} \implies$$
$$\mu_{max,18} \cong 1{,}747\ dia^{-1} \tag{72}$$

$$k_{d,18} = 0{,}05\ dia^{-1}.\ 1{,}04^{(18-20)} \implies$$
$$k_{d,18} \cong 0{,}046\ dia^{-1} \tag{73}$$

b) Cálculo do tempo de detenção mínimo requerido para a lagoa aerada

De acordo com a equação (57), a concentração da DBO solúvel no efluente do reator biológico é função do tempo de detenção hidráulico e dos coeficientes cinéticos do processo biológico. Explicitando o valor de θ na equação (57) em função de S, tem-se que:

$$\theta = \frac{(K_S + S)}{[\mu_{máx}.\ S - k_d.\ (K_S + S)]} \tag{74}$$

Substituindo os valores na equação acima, chegamos a:

$$\theta = \frac{\left(60\,\frac{mg}{L} + 10\,\frac{mg}{L}\right)}{\left[1{,}747\ dia^{-1}.\ 10\,\frac{mg}{L} - 0{,}046\ dia^{-1}.\left(60\,\frac{mg}{L} + 10\,\frac{mg}{L}\right)\right]} \tag{75}$$
$$\implies \theta \cong 4{,}91\ dias$$

Vamos adotar um valor de θ igual a 5,0 dias. Assim sendo, a DBO solúvel no efluente da lagoa aerada deverá ser igual a (equação (57)):

$$S = \frac{K_S.(1 + k_d.\theta)}{[\theta.(\mu_{máx} - k_d) - 1]} \Longrightarrow S = \frac{60\frac{mg}{L}.(1 + 0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias)}{[5\ dias.(1{,}747 - 0{,}046)\ dia^{-1} - 1]} \Longrightarrow S \cong 9{,}8\frac{mg}{L} \quad (76)$$

c) Cálculo do volume da lagoa aerada

Uma vez que são conhecidos a vazão afluente e o tempo de detenção hidráulico imposto à lagoa aerada, o seu volume pode ser facilmente calculado por intermédio da seguinte expressão:

$$Vol = Q.\theta \Longrightarrow Vol = 0{,}1\frac{m^3}{s}.5\ dias.86400\frac{s}{dia} \Longrightarrow Vol \cong 43.200\ m^3 \quad (77)$$

d) Cálculo da concentração de sólidos biológicos no efluente da lagoa aerada

A concentração de sólidos biológicos quantificados na forma de sólidos em suspensão voláteis (SSV) pode ser calculada mediante a utilização da equação (67). Assim sendo:

$$X_{ba} = \frac{y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} \Longrightarrow X = \frac{0{,}6.\left(250\frac{mg}{L} - 10\frac{mg}{L}\right)}{(1 + 0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias)} \Longrightarrow X \cong 117{,}1\frac{mg}{L} \quad (78)$$

e) Cálculo da produção de sólidos biológicos ativos na lagoa aerada

A produção de sólidos biológicos pode ser calculada multiplicando-se a concentração de sólidos biológicos no afluente X pela vazão afluente. Desta forma, tem-se que:

$$P_{X,SSV} = Q.X_{ba} \implies$$

$$P_{X,SSV} = \frac{0{,}1\ \frac{m^3}{s}.117{,}1\ \frac{g}{m^3}.86400\frac{s}{dia}}{10^3\frac{g}{kg}} \implies \quad (79)$$

$$P_{X,SSV} \cong 1.011{,}7\frac{kg}{dia}$$

Adicionalmente, podemos calcular os valores da taxa de consumo de substrato específico e da taxa de consumo de substrato por volume, conforme segue:

$$\frac{1}{X_{ba}}.\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\frac{(1+k_d.\theta)}{\theta} \implies$$

$$\frac{1}{X}.\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{0{,}6}.\frac{(1+0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias)}{5\ dias} \quad (80)$$

$$\implies \frac{1}{X_{ba}}.\left(dS/dt\right)_c \cong 0{,}41\ \frac{kg\ DBO}{kg\ SSV.dia}$$

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\frac{(1+k_d.\theta).X_{ba}}{\theta} \implies$$

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{0{,}6}.\frac{(1+0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias).117{,}1\ \frac{g}{m^3}}{5\ dias} \quad (81)$$

$$\implies \left(dS/dt\right)_c \cong 0{,}048\ \frac{kg\ DBO}{m^3.dia}$$

Observação: Com base no dimensionamento efetuado, veja que o volume mínimo requerido para a lagoa aerada deverá ser igual a 43.200 m^3 para uma vazão afluente igual a 100 L/s. Esse volume é bastante elevado, e pode inviabilizar a sua implantação em cidades de médio a grande porte, devido à escassez e ao custo da área necessária para a sua implantação.

7.6 Análise e Estabilidade de Processos Biológicos Operados em Reatores de Mistura Completa com Recirculação de Sólidos

No item anterior, estudamos o comportamento de reatores de mistura completa sem recirculação de sólidos com respeito à degradação do substrato e ao crescimento da biomassa celular. Observamos que a variável chave para o dimensionamento do reator biológico é a definição do tempo de detenção hidráulico.

Também vimos que os sólidos biológicos produzidos no reator são separados posteriormente em uma unidade de separação de sólidos e, então, removidos do sistema de tratamento. Desta forma, intuitivamente, estamos eliminando sólidos biológicos ativos que poderiam estar trabalhando na remoção do substrato.

Podemos contornar esse problema retornando ao reator biológico os sólidos biológicos removidos na unidade de separação. Desta forma, garantimos que a biomassa permaneça continuamente em trabalho no reator. Assim sendo, temos agora um reator de mistura completa com recirculação de sólidos (Figura 21).

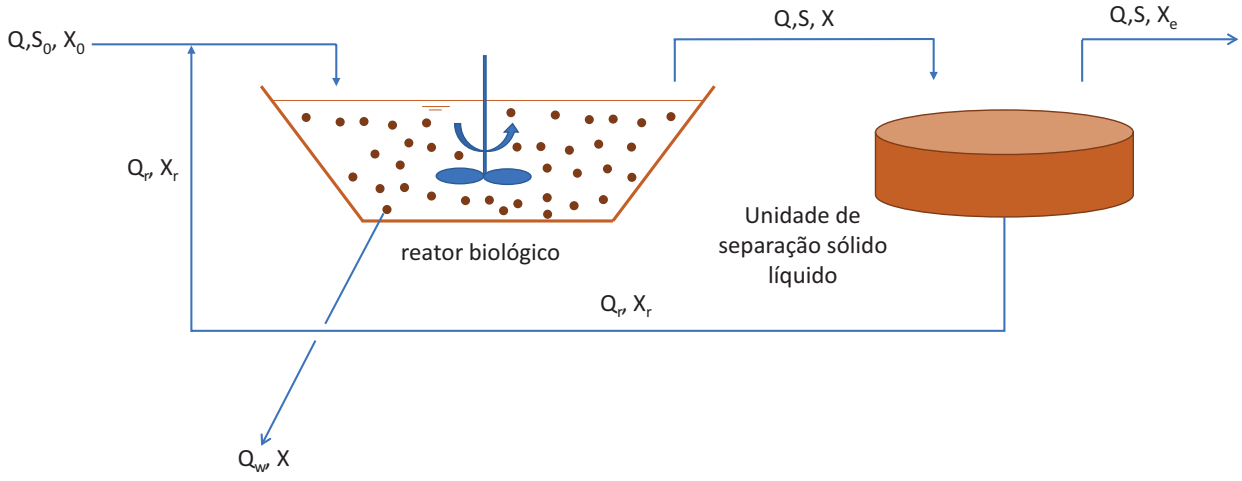


Figura 21 – Reator biológico operando com recirculação de sólidos.

Portanto, nessa concepção de reator biológico, tem-se uma vazão afluente ao reator biológico com uma concentração de substrato no afluente igual a S_0. Como consequência de sua decomposição, a sua concentração no reator biológico é reduzida de S_0 para S e, concomitantemente, ocorre a produção de biomassa celular (X).

Os sólidos biológicos (X) na vazão efluente do reator são encaminhados continuamente para um sistema de separação sólido-líquido disposto a jusante do reator e, posteriormente, separados da fase líquida. Neste momento, deverão ser retornados ao reator biológico com uma vazão de recirculação (Q_r) e uma concentração de sólidos (X_r). Assim, a vazão efluente da unidade de separação de sólidos e líquidos deverá apresentar uma concentração de sólidos (X_e) menor do que X e uma concentração de substrato igual a S.

Note que, ao efetuarmos o retorno ao reator biológico dos sólidos biológicos a partir da unidade de separação, a tendência será o aumento contínuo da concentração de X na unidade. Desta forma, em algum ponto, deveremos efetuar um controle dos sólidos biológicos produzidos no sistema, de modo que o processo possa trabalhar com estabilidade. Portanto, pode-se prever uma vazão de retirada de sólidos (Q_w) a partir do reator biológico contendo uma concentração de sólidos biológicos X. Como se admite que o reator biológico opere como um reator de mistura completa, as concentrações de sólidos (X) e de substrato (S) na vazão efluente deverão ser necessariamente iguais às suas concentrações no interior do reator. Essa é, portanto, a essência do processo de lodos ativados. Trata-se da concepção de estação de tratamento de águas residuárias mais comumente empregada em cidades de médio a grande porte.

No processo de lodos ativados, o reator biológico é denominado tanque de aeração e as unidades de separação sólido-líquido mais comumente empregadas são unidades de sedimentação denominadas decantadores secundários. A Figura 22 apresenta uma vista geral de tanques de aeração e decantadores secundários em alguns sistemas de lodos ativados.

a) Tanque de aeração – ETE Piçarrão

b) Decantador secundário – ETE Baguaçu

c) Tanque de aeração – ETE Leste

d) Decantador secundário – ETE Leste

Figura 22 – Vista geral de tanques de aeração e decantadores secundários em algumas ETEs do tipo lodos ativados.

Temos novamente duas variáveis de interesse, a concentração do substrato (S) e a concentração de microrganismos no tanque de aeração (X). Vamos novamente admitir que o tanque de aeração se comporte como um reator de mistura completa, portanto, as concentrações de S e X no efluente deverão ser iguais às suas concentrações no interior do reator biológico. Podemos agora efetuar o balanço de massa para ambas as variáveis em questão.

Balanço de massa de microrganismos no reator biológico

Vamos efetuar um balanço de massa para os microrganismos no tanque de aeração e selecionar um volume de controle adequado (Figura 23).

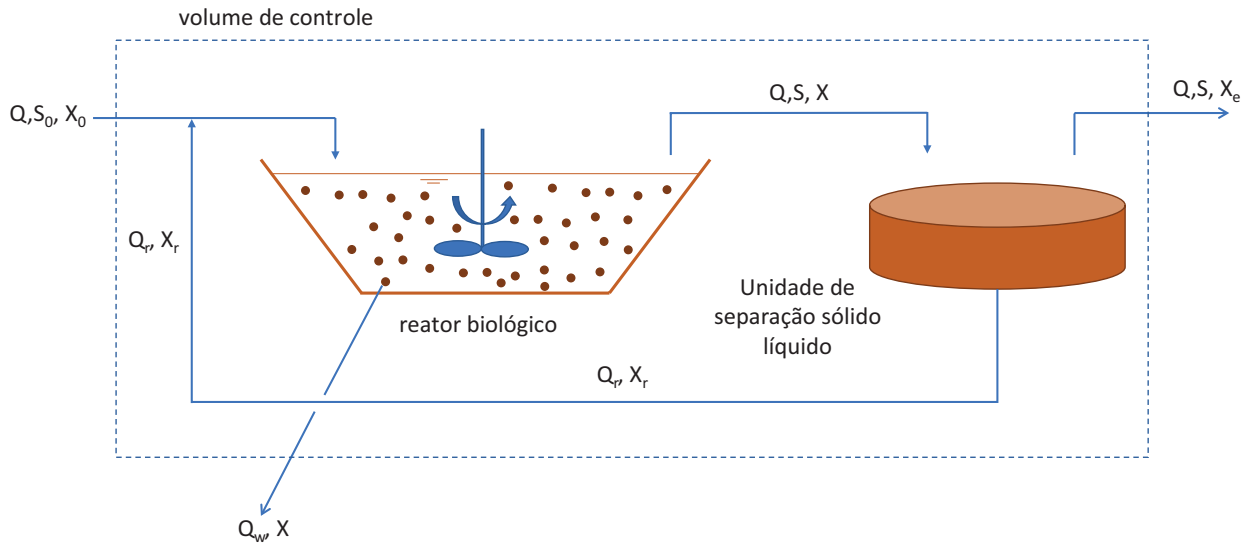


Figura 23 – Volume de controle adotado para a execução do balanço de massa no reator biológico.

O volume de controle escolhido engloba o tanque de aeração e a unidade de separação sólido-líquido, de modo que não é necessário considerar a linha de retorno de lodo. Portanto, fazendo um balanço de massa para a concentração de microrganismos X, temos que:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Q.X_0}{V} - \frac{Q_w.X}{V} - \frac{Q.X_e}{V} \pm \left(\frac{dX}{dt}\right)_r \qquad (82)$$

Q_w=vazão de retirada de sólidos biológicos a partir do tanque de aeração (L^3T^{-1})

Vamos novamente admitir que a concentração de sólidos biológicos (X_0) na vazão afluente seja desprezível, portanto, o primeiro termo à direita na equação (82) tem valor igual a zero.

Admitindo-se que a unidade de separação sólido-líquido esteja funcionando de forma adequada, tem-se que a concentração de sólidos na vazão efluente (X_e) deve ser bastante reduzida. Logo, podemos desprezar o terceiro termo à direita na equação (82). Veja que, agora, temos um termo adicional que possibilita a retirada de sólidos do volume de controle: a vazão de descarte (Q_w) a partir do tanque de aeração.

O termo $(dX/dt)_r$ deverá englobar o crescimento da biomassa como resultado do consumo do substrato e em decorrência de respiração endógena. Desta forma, após as simplificações adotadas, a equação (82) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{Q_w.X}{V} + \left(\frac{dX}{dt}\right)_g - \left(\frac{dX}{dt}\right)_{re} \quad (83)$$

Substituindo a equação (10) na equação (83), podemos escrever que:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{Q_w.X}{V} + \mu.X - k_d.X \quad (84)$$

Vamos dividir a equação (84) por X. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{1}{X}.\frac{dX}{dt} = -\frac{Q_w.X}{V.X} + \mu - k_d \quad (85)$$

Quando multiplicamos a vazão Q_w pela concentração de sólidos biológicos X, estamos calculando a taxa mássica de retirada de sólidos biológicos do volume de controle. Por sua vez, quando multiplicamos o volume do reator V pela sua concentração de sólidos X, estamos calculando a massa de sólidos biológicos no reator. Desta forma, a grandeza ($V.X/Q_w.X$) pode ser descrita como o tempo de detenção dos sólidos biológicos no reator biológico, sendo essa grandeza denominada idade do lodo.

$$\theta_c = \frac{V.X}{Q_w.X} \quad (86)$$

θ_c=idade do lodo (T)

Portanto, substituindo a equação (86) na equação (85), temos que:

$$\frac{1}{X}.\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\theta_c} + \mu - k_d \quad (87)$$

Vamos efetuar o mesmo raciocínio de quando estudamos os reatores biológicos sem recirculação de sólidos. Para que o processo biológico possa trabalhar de forma estável, é necessário que o valor de dX/dt seja maior do que zero. Logo, vamos admitir que o valor de dX/dt seja maior do que zero. Desta forma:

$$-\frac{1}{\theta_c}+\mu-k_d\ >0\ \Longrightarrow\ \theta_c\ >\ \frac{1}{\mu-k_d} \tag{88}$$

Para que o processo biológico possa ser operado com estabilidade, deve haver um valor mínimo de θ_c a ser respeitado. Assim, tem-se que:

$$\theta_{c,min}=\frac{1}{\mu-k_d} \tag{89}$$

Veja que, agora, quando o reator biológico é operado com recirculação de sólidos biológicos, a grandeza que controla a estabilidade do processo não é mais o tempo de detenção hidráulico e sim a idade do lodo. Desta forma, para reatores biológicos com recirculação de sólidos, o parâmetro idade do lodo (θ_c) tem função semelhante à do tempo de detenção hidráulico (θ) para reatores sem recirculação de sólidos.

O aspecto mais interessante é que, em reatores sem recirculação de sólidos, a estabilidade do processo biológico e a qualidade do efluente final dependem do tempo de detenção hidráulico e este, por sua vez, depende da vazão afluente. Agora, em reatores biológicos com recirculação de sólidos, a estabilidade do processo e a concentração do substrato no efluente dependerão do parâmetro idade do lodo, e não mais do tempo de detenção hidráulico.

Conforme já vimos anteriormente, não é conveniente que o reator biológico seja operado com um valor de idade do lodo muito próximo de seu valor mínimo. Assim, adota-se um coeficiente de segurança adequado para garantir uma operação segura do processo de tratamento. Portanto, temos que:

$$\theta_{c,proj}=\theta_{c,min}.CS \tag{90}$$

$\theta_{c,min}$=idade do lodo mínimo (T^{-1})
$\theta_{c,proj}$=idade do lodo de projeto (T^{-1})
CS=coeficiente de segurança

Assumindo que a taxa de crescimento celular específico varie conforme a cinética proposta por Monod, podemos substituir a equação (3) na equação (87). Desta forma, temos que:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X}{\theta_c} + \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.X - k_d.X \quad (91)$$

Admitindo-se condição de regime permanente, a equação (91) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{X}{\theta_c} + \frac{\mu_{máx}.S}{K_S + S}.X - k_d.X = 0 \quad (92)$$

Eliminando o valor de X na equação (92), obtemos uma expressão que permite calcular a concentração de S no reator biológico. Portanto, isolando S na equação (92), temos:

$$S = \frac{K_S.(1 + k_d.\theta_c)}{[\theta_c.(\mu_{máx} - k_d) - 1]} \quad (93)$$

A equação (93) é idêntica à equação (57), com a diferença de que, agora, a concentração de S depende da idade do lodo e não mais do tempo de detenção hidráulico. Portanto, podemos calcular a concentração do substrato em função da idade do lodo para um conjunto específico de coeficientes cinéticos. Os valores são apresentados na Figura 24.

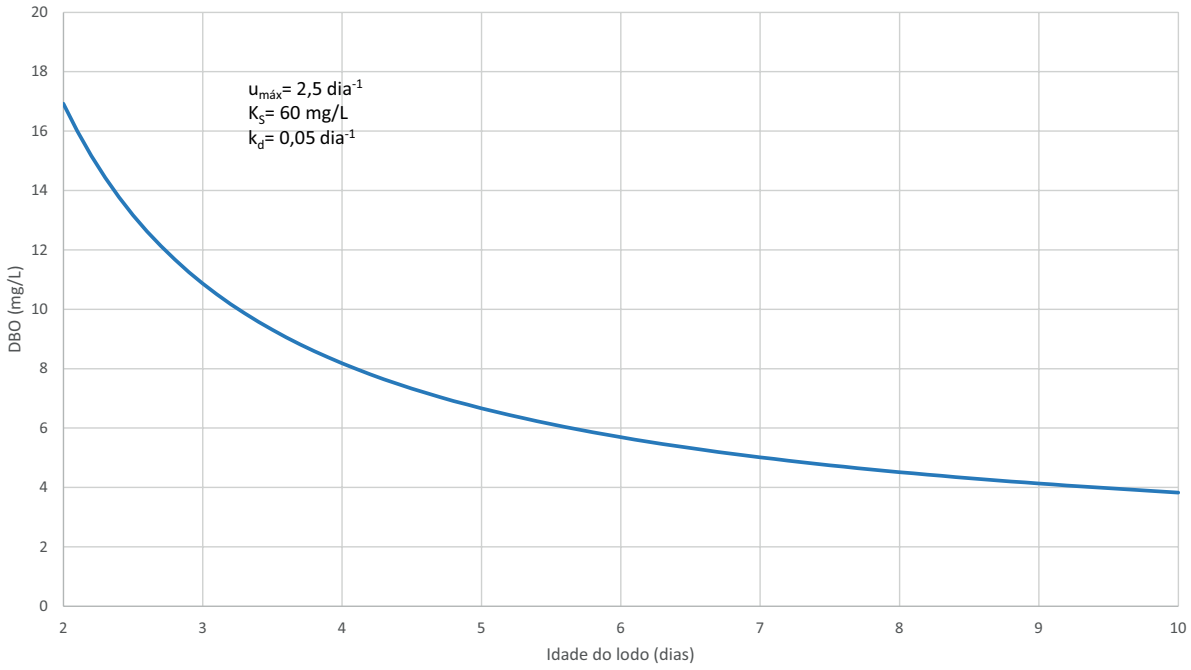


Figura 24 – Variação da concentração da DBO em função da idade do lodo para um reator biológico com recirculação de sólidos.

Agora, observe que, com o aumento da idade do lodo, a concentração de S tende a cair na fase líquida. Portanto, quanto maior for o valor de θ_c, menor será o valor de S. Como S não estabelece relação de dependência com o tempo de detenção hidráulico, todo o controle do processo de lodos ativados passa a depender unicamente do valor da idade do lodo. Como o seu controle pode ser efetuado com base na vazão de descarte de lodo a partir do tanque de aeração, podemos aumentar θ_c diminuindo Q_w ou diminuir o valor de θ_c mediante o aumento de Q_w. Portanto, o controle do processo biológico torna-se muito mais rigoroso por não mais depender do tempo de detenção hidráulico.

A definição da idade do lodo mais adequada para a operação do processo biológico depende dos objetivos impostos ao processo de tratamento. Por exemplo, quando se busca somente a remoção de carga orgânica, os valores de idade do lodo situam-se entre 3 a 5 dias. Por outro lado, quando se exigem altos níveis de nitrificação, é recomendado que o processo biológico seja operado com valores de idade do lodo superiores a 6 dias. A Tabela 7 apresenta uma faixa de valores de idade do lodo recomendados na operação de sistemas de lodos ativados conforme os objetivos do processo de tratamento.

Tabela 7 – Valores de idade do lodo em função dos objetivos do processo de tratamento biológico (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014)

Objetivo	Idade do lodo (dias)	Fatores de influência na idade do lodo
Remoção de DBO solúvel	1 a 3	Temperatura
Remoção de DBO particulada e solúvel	2 a 5	Temperatura
Remoção de DBO e nitrificação	4 a 18	Temperatura e presença de compostos inibitórios
Remoção biológica de fósforo	2 a 4	Temperatura
Digestão aeróbia de lodo biológico	20 a 40	Temperatura
Degradação de compostos orgânicos refratários	5 a 50	Temperatura e presença de grupos de microrganismos específicos

O parâmetro idade do lodo é importante não somente para a definição da qualidade do efluente tratado, mas também por apresentar grande influência nas características de sedimentabilidade do lodo biológico a ser encaminhado à unidade de separação sólido-líquido a jusante do tanque de aeração. Desta forma, valores de idade do lodo muito baixos tendem a não permitir uma floculação biológica adequada, ao passo que valores de idade do lodo muito elevados tendem a formar sólidos biológicos frágeis e com baixos valores de velocidade de sedimentação.

Assumindo-se que o reator biológico esteja trabalhando em condição de regime permanente, a equação (83) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{Q_w.X}{V}+\left(\frac{dX}{dt}\right)_g-\left(\frac{dX}{dt}\right)_{re}=0 \qquad (94)$$

Vamos isolar o termo $(dX/dt)_g$ associado ao crescimento celular e, lembrando da definição de idade do lodo, temos que:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_g=\frac{X}{\theta_c}+k_d.X \qquad (95)$$

Dividindo todos os termos por X e rearranjando os termos à direita, a equação (95) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{X}.\left(\frac{dX}{dt}\right)_g = \frac{(1 + k_d.\theta_c)}{\theta_c} \quad (96)$$

Lembre-se de que o termo à esquerda define a taxa de crescimento da biomassa celular por concentração de biomassa. Agora, para reatores biológicos com recirculação de sólidos, o seu cálculo é efetuado com base na idade do lodo, e não mais de acordo com o tempo de detenção hidráulico.

Balanço de massa de substrato no reator biológico

Vamos agora efetuar um balanço de massa para o substrato no volume de controle apresentado na Figura 23. Assim sendo:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Q.S_0}{V} - \frac{Q.S}{V} - \frac{Q_w.S}{V} - \left(\frac{dS}{dt}\right)_c \quad (97)$$

Assumindo-se uma condição de regime permanente, pode-se admitir que o termo à esquerda é igual a zero. A vazão de descarte de lodo (Q_w) é muito menor do que a vazão afluente (Q), portanto, o terceiro termo à direita também pode ser desprezado. Como a taxa de consumo de substrato $(dS/dt)_c$ está relacionada à taxa de crescimento da biomassa, pode-se substituir a equação (25) na equação (97). Desta forma, tem-se que:

$$\frac{S_0}{\theta} - \frac{S}{\theta} = \frac{1}{y}.\left({}^{dX}/_{dt}\right)_g \quad (98)$$

Vamos substituir a equação (97) na equação (98):

$$\frac{S_0}{\theta} - \frac{S}{\theta} = \frac{1}{y}.\frac{(1 + k_d.\theta_c).X}{\theta_c} \quad (99)$$

Isolando X na equação (99), temos que:

$$X = \frac{y.\theta_c.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} \quad (100)$$

Lembre-se de que o valor de X calculado pela equação (100) refere-se aos denominados sólidos biológicos ativos, ora indicados por X_{ba}. Desta forma, temos que:

$$X_{ba} = \frac{y.\theta_c.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} \quad (101)$$

X_{ba}=sólidos biológicos ativos expressos como mg SSV/L

Agora, a concentração dos sólidos biológicos ativos no tanque de aeração (X_{ba}) é função não somente das concentrações de DBO afluente e efluente, do tempo de detenção hidráulico e dos coeficientes cinéticos y e k_d, mas também da idade do lodo. Então, por que os reatores biológicos com recirculação de sólidos são mais eficientes do que os reatores sem recirculação de sólidos?

Podemos responder a essa pergunta plotando em um gráfico o valor de X_{ba} em função da relação θ_c/θ para diferentes valores de idade do lodo. Os resultados são apresentados na Figura 25, tendo sido calculados admitindo-se um valor de coeficiente de síntese celular (y) igual a 0,6 kg SSV/kg DBO (Tabela 1) e empregando-se os demais coeficientes cinéticos relacionados na Figura 24.

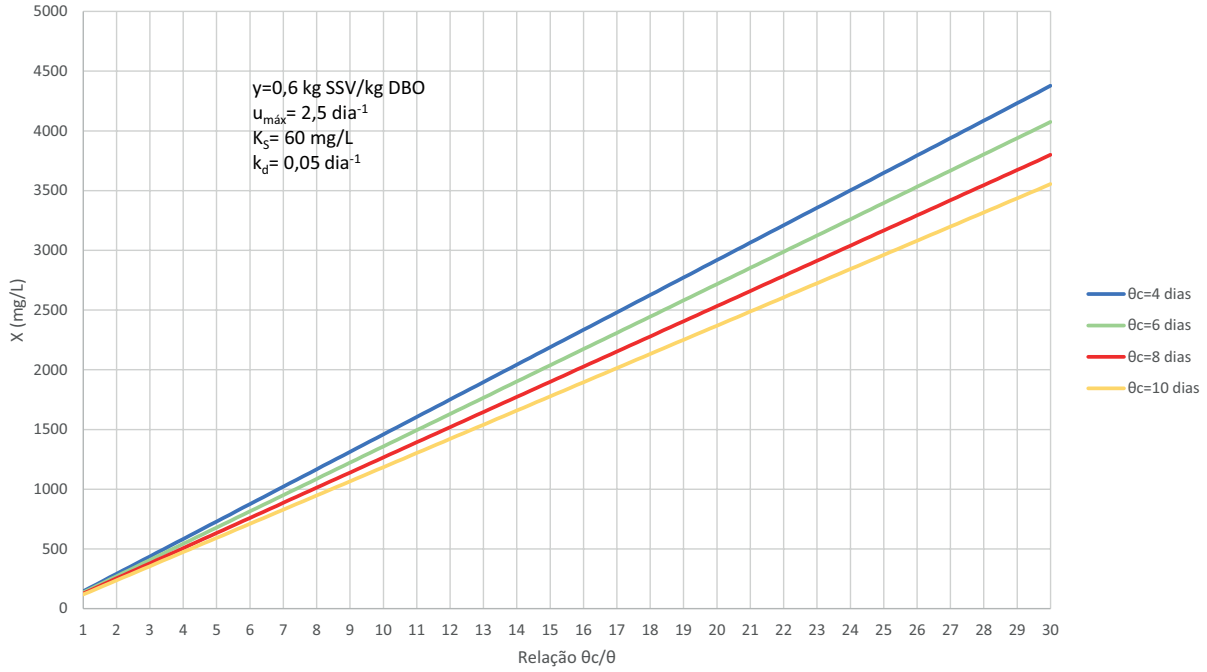


Figura 25 – Variação da concentração da biomassa celular (X_{ba}) em função da relação θ_c/θ para diferentes valores de idade do lodo.

Observe que, caso o valor da idade do lodo seja igual ao tempo de detenção hidráulico, a equação (101) torna-se idêntica à equação (67). Desta forma, as concentrações de sólidos em reatores biológicos com e sem recirculação de sólidos são exatamente iguais.

No entanto, para um valor fixo de idade do lodo, veja que, com o aumento da relação θ_c/θ, o valor de X_{ba} tende a crescer linearmente. Por exemplo, para uma valor de idade do lodo igual a 4 dias e uma relação θ_c/θ igual a 15, a concentração de sólidos biológicos deverá ser de aproximadamente 2.190 mg SSV/L. Para uma relação θ_c/θ igual a 1 e mesmo valor de idade do lodo, o valor estimado de X_{ba} deverá ser igual a 146 mg SSV/L. Veja que o mesmo comportamento observado com relação a X_{ba} para idade do lodo igual a 4 dias se repete para os demais valores de idade do lodo, ou seja, com o aumento da relação θ_c/θ se observa um aumento linear na sua concentração no reator biológico.

Desta forma, observa-se que, em reatores biológicos com recirculação de sólidos, é possível manter-se uma concentração de sólidos biológicos ativos muito superior do que em reatores sem recirculação de sólidos. Consequentemente, uma vez que o valor de X_{ba} é maior para reatores com recirculação de sólidos, podem ser empregados tanques de aeração de volumes muito menores, o que torna o processo de lodos ativados muito mais eficiente do que o de lagoas aeradas. Normalmente, as concentrações de sólidos expressos como sólidos em suspensão totais (SST) situam-se em torno de 2.000 mg/L a 3.000 mg/L para sistemas operados com idades de lodo em torno de 3 a 12 dias e de 3.000 mg/L a 4.000 mg/L para sistemas operando com idades do lodo superiores a 18 dias (QASIM; ZHU, 2018).

Recordemos que a taxa de consumo de substrato se relaciona com a taxa de crescimento celular (vide equação (25)). Portanto, temos que:

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\left(dX_{ba}/dt\right)_g \tag{102}$$

Substituindo a equação (95) na equação (102):

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\left(\frac{1}{\theta_c} + k_d\right).X_{ba} \tag{103}$$

Desta forma, veja que a taxa de consumo de substrato por volume de reator em reatores com recirculação de sólidos é muito maior do que em reatores sem recirculação de sólidos, uma vez que, naqueles, a concentração de sólidos biológicos ativos é muito mais elevada.

Dividindo os membros da equação (103) por X_{ba} e rearranjando os termos à direita, podemos calcular a taxa de consumo de substrato por concentração de biomassa. Desta forma, temos que:

$$\frac{1}{X_{ba}} \cdot \left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y} \cdot \frac{(1 + k_d . \theta_c)}{\theta_c} \quad (104)$$

A produção de lodo em um reator biológico com recirculação de sólidos pode ser calculada observando-se o volume de controle apresentado na Figura 23. Note que os pontos em que há perda de sólidos no volume de controle situam-se na vazão efluente da unidade de separação sólido-líquido (X_e) e na vazão de descarte de lodo a partir do reator biológico. Se assumirmos que X_e é muito reduzido, podemos afirmar que a idade do lodo é controlada somente pela vazão de descarte Q_w. Portanto, tem-se que:

$$\theta_c = \frac{V . X}{Q_w . X} = \frac{V . X_{ba}}{Q_w . X_{ba}} \quad (105)$$

Observe que o produto Q_w.X necessariamente tem que corresponder à produção de lodo biológico, uma vez que a concentração de sólidos no reator deve se manter constante ao longo do tempo. Portanto:

$$P_{X,SSV} = Q_w . X_{ba} \quad (106)$$

Substituindo a equação (106) na equação (105), temos que:

$$P_{X,SSV} = \frac{V . X_{ba}}{\theta_c} \quad (107)$$

Finalmente, substituindo a equação (101) na equação (107), temos uma expressão que permite efetuar o cálculo da produção de lodo biológico ativo (equação (108)).

$$P_{X,SSV} = \frac{Q . y . (S_0 - S)}{(1 + k_d . \theta_c)} \quad (108)$$

$P_{X,SSV}$=produção de lodo biológico ativo expresso como kg SSV/dia

A Figura 26 apresenta um quadro resumo com as equações obtidas para reatores biológicos de mistura completa com recirculação de sólidos.

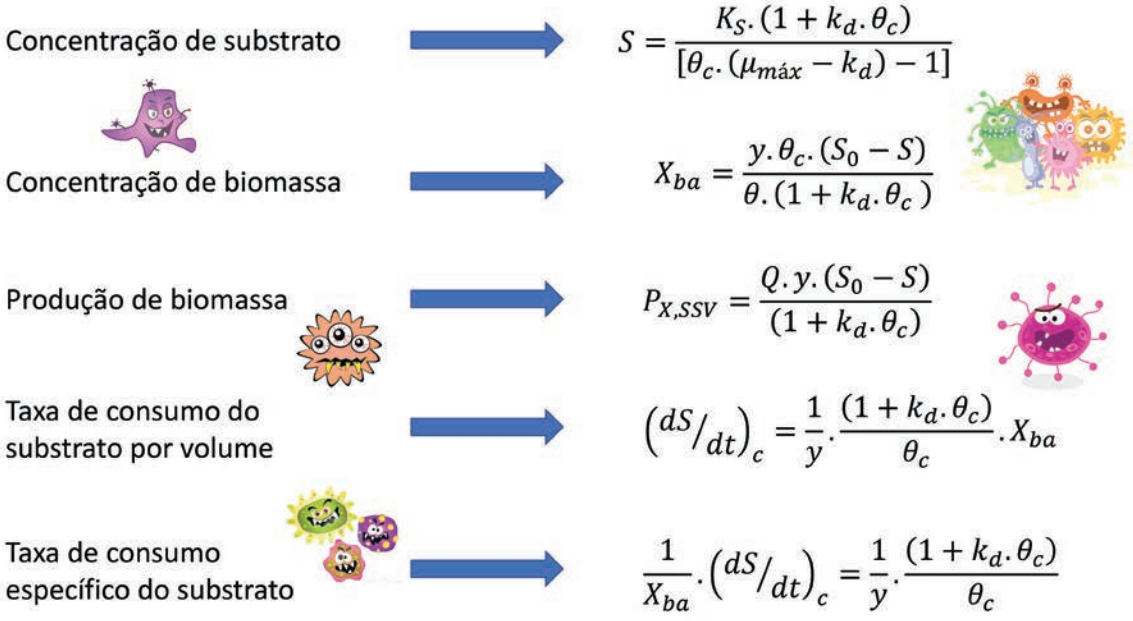


Figura 26 – Quadro resumo das principais equações obtidas para reatores biológicos operados com recirculação de sólidos.

Exemplo 7-5

Problema: No Exemplo 7-4, efetuou-se o dimensionamento do volume mínimo necessário para uma lagoa aerada no município de Belas Águas. Dada a inexistência de área disponível para a sua implantação, o corpo de engenheiros da empresa de saneamento municipal decidiu avaliar qual seria o volume mínimo necessário para o reator biológico caso fosse do tipo lodos ativados. Admita os mesmos parâmetros e coeficientes cinéticos adotados no Exemplo 7-4 e calcule o volume mínimo requerido para o tanque de aeração e a produção de lodo do processo biológico.

Dados adicionais: Admita uma concentração de sólidos biológicos ativos no tanque de aeração igual a 2.000 mg SSV/L e uma concentração de OD mínimo na fase líquida igual a 2,0 mg O_2/L.

Solução

a) Correção dos coeficientes cinéticos para a condição de campo

Como a temperatura da fase líquida é igual a 18 °C, precisamos corrigir os valores dos coeficientes cinéticos – já calculados no Exemplo 7-4. Desta forma, tem-se que:

$$\mu_{max,18} = 2{,}0\ dia^{-1}.\ 1{,}07^{(18-20)} \Longrightarrow$$
$$\mu_{max,18} \cong 1{,}747\ dia^{-1} \tag{109}$$

$$k_{d,18} = 0{,}05\ dia^{-1}.\ 1{,}04^{(18-20)} \Longrightarrow$$
$$k_{d,18} \cong 0{,}046\ dia^{-1} \tag{110}$$

b) Cálculo da DBO solúvel no efluente do tanque de aeração

Vamos adotar um valor de idade do lodo igual a 5,0 dias. Desta forma, a DBO solúvel no efluente do tanque de aeração pode ser calculada por intermédio da equação (93):

$$S = \frac{K_S.\ (1 + k_d.\ \theta_c)}{[\theta_c.\ (\mu_{máx} - k_d) - 1]} \Longrightarrow$$

$$S = \frac{60\frac{mg}{L}.\ (1 + 0{,}046\ dia^{-1}.\ 5\ dias)}{[5\ dias.\ (1{,}747 - 0{,}046)\ dia^{-1} - 1]} \Longrightarrow \tag{111}$$

$$S \cong 9{,}8\frac{mg}{L}$$

Veja que as concentrações de DBO solúvel calculadas para o efluente produzido tanto pela lagoa aerada como pelo tanque de aeração são rigorosamente as mesmas, uma vez que os seus tempos de detenção hidráulico (lagoa aerada) e idade do lodo (tanque de aeração) são iguais.

c) Cálculo do volume requerido para o tanque de aeração

Uma vez que se estipulou uma concentração de sólidos biológicos ativos no tanque de aeração igual a 2.000 mg SSV/L, podemos efetuar o cálculo do volume do reator biológico por meio da equação (101). Lembrando que o tempo de detenção hidráulico é igual a V/Q, podemos isolar V, chegando a:

$$X_{ba} = \frac{y.\theta_c.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} \Longrightarrow V = \frac{Q.y.\theta_c.(S_0 - S)}{X_{ba}.(1 + k_d.\theta_c)} \Longrightarrow$$

$$V = \frac{8.640\ \frac{m^3}{dia}.0{,}6.5\ dias.\left(250\frac{mg}{L} - 9{,}8\frac{mg}{L}\right)}{2.000\frac{mg}{L}.(1 + 0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias)} \quad (112)$$

$$\cong 2.531\ m^3$$

Ou seja, o volume mínimo requerido para o tanque de aeração é de 2.531 m³, portanto, muito menor do que o volume necessário para a lagoa aerada (43.200 m³).

d) Cálculo da produção de sólidos biológicos ativos no tanque de aeração

Podemos efetuar o cálculo da produção de sólidos biológicos por meio das equações (107) ou (108). Assim sendo, temos que:

$$P_{X,SSV} = \frac{V.X_{ba}}{\theta_c} \Longrightarrow P_{X,SSV} = \frac{2.531\ m^3.2.000\ \frac{g}{m^3}}{5\ dias.10^3\frac{g}{kg}} \quad (113)$$

$$\cong 1.012{,}4\frac{kg}{dia}$$

Veja que a produção de lodo biológico em ambos os sistemas de tratamento (lagoa aerada e lodos ativados) é a mesma, uma vez que as condições do esgoto afluente aos reatores biológicos, os coeficientes cinéticos e as condições de operação são também iguais.

Vamos agora calcular os valores da taxa de consumo de substrato específico e da taxa de consumo de substrato por volume e compará-los com os valores obtidos para a lagoa aerada. Desta forma, temos que:

$$\frac{1}{X_{ba}}.\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\frac{(1+k_d.\theta_c)}{\theta_c} \Rightarrow \frac{1}{X_{ba}}.\left(dS/dt\right)_c$$
$$= \frac{1}{0{,}6}.\frac{(1+0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias)}{5\ dias} \qquad (114)$$
$$\Rightarrow \frac{1}{X_{ba}}.\left(dS/dt\right)_c \cong 0{,}41\ \frac{kg\ DBO}{kg\ SSV.dia}$$

$$\left(dS/dt\right)_c = \frac{1}{y}.\frac{(1+k_d.\theta).X_{ba}}{\theta} \Rightarrow \left(dS/dt\right)_c$$
$$= \frac{1}{0{,}6}.\frac{(1+0{,}046\ dia^{-1}.5\ dias).2.000\ \frac{g}{m^3}}{5\ dias} \qquad (115)$$
$$\Rightarrow \left(dS/dt\right)_c \cong 0{,}82\ \frac{kg\ DBO}{m^3.dia}$$

Observação 1: As taxas de consumo de substrato específico para a lagoa aerada e para o sistema de lodos ativados são iguais, no entanto, as taxas de consumo de substrato por volume de reator são bastante diferentes. Enquanto para a lagoa aerada o valor de dS/dt foi igual a 0,048 kg DBO/m^3, para o sistema de lodos ativados foi igual a 0,82 kg DBO/m^3. É por essa razão que o volume do tanque de aeração requerido para o sistema de lodos ativados é muito menor do que o exigido pela lagoa aerada.

Observação 2: Com relação à produção de lodo biológico, veja que tanto a lagoa aerada como o sistema de lodos ativados apresentaram valores semelhantes. É lógico que a produção de lodo biológico tenha sido semelhante, pois admitiu-se que ambos os sistemas biológicos estavam submetidos às mesmas condições de operação.

Observação 3: É importante registrar que as concepções de sistemas de tratamento do tipo lagoas aeradas e de sistemas de lodos ativados possuem outras unidades de processo, por isso, a comparação entre ambas não pode ser efetuada exclusivamente com base no volume de seus reatores biológicos.

Exemplo 7-6

Problema: Um sistema de lodos ativados é operado com um valor de idade do lodo igual a 4,0 dias e volume total dos tanques de aeração igual a 10.000 m^3 (Figura 27). A concentração de sólidos em suspensão totais nos tanques de aeração é mantida em torno de 2.500 mg SST/L. Desta forma, calcule qual deverá ser a carga de sólidos e a vazão de lodo a ser descarregada a partir dos tanques de aeração para possibilitar que o processo biológico opere com um valor de idade do lodo igual a 4,0 dias. Caso a operação deseje efetuar uma correção no valor da idade do lodo de 4 para 7 dias, quais deverão ser os novos valores de carga de sólidos e de vazão de lodo a ser descarregada a partir dos tanques de aeração? Admita que a concentração de sólidos nos tanques de aeração permaneça constante para ambos os valores de idade do lodo.

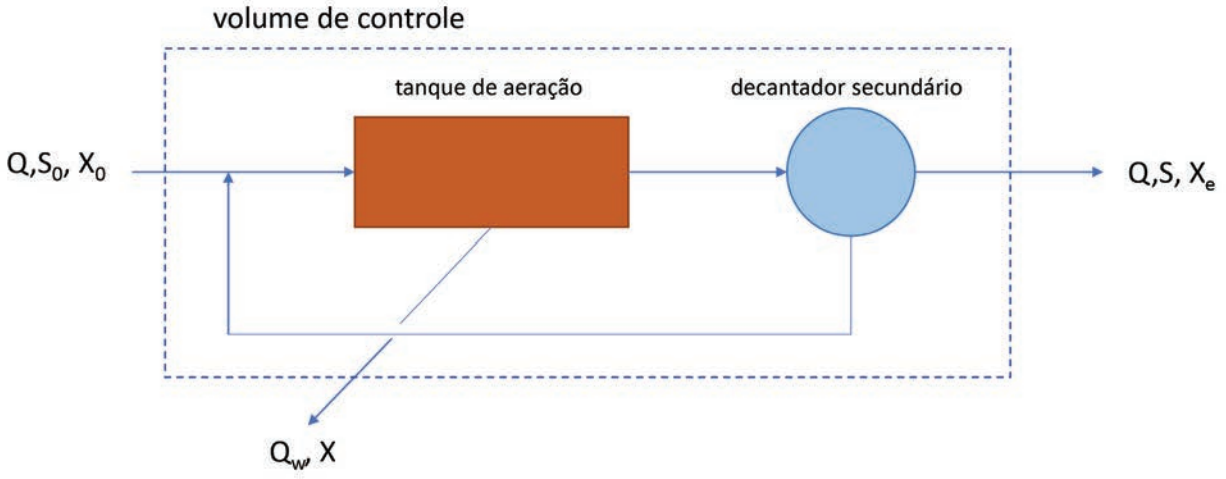


Figura 27 – Volume de controle adotado para o conjunto tanque de aeração e decantador secundário.

Solução

a) Cálculo da carga de sólidos e da vazão de lodo a ser descarregada a partir dos tanques de aeração para manutenção da idade do lodo igual a 4 dias

Mediante o conceito de idade do lodo, sabemos que o seu valor relaciona a massa de sólidos no reator e a carga de sólidos retirada do sistema. Desta forma, temos que:

$$\theta_c = \frac{V.X}{Q_w.X} \tag{116}$$

Como o descarte de sólidos é efetuado diretamente pelo tanque de aeração, as concentrações de sólidos do lodo no tanque de aeração e na vazão de descarte são iguais. Portanto, tem-se que:

$$\theta_c = \frac{V}{Q_w} \implies Q_w = \frac{V}{\theta_c} = \frac{10.000\ m^3}{4\ dias} \implies$$

$$Q_w = 2.500\ \frac{m^3}{dia} \tag{117}$$

A carga de sólidos pode ser facilmente calculada multiplicando-se a vazão de lodo de descarte pela concentração de sólidos no tanque de aeração. Assim, tem-se que:

$$P_{X,SSV} = Q_w . X \implies P_{X,SSV} = 2.500\ \frac{m^3}{dia} . 2{,}5 \frac{kg}{m^3}$$

$$\implies P_{X,SSV} = 6.250 \frac{kg}{dia} \tag{118}$$

b) Cálculo da carga de sólidos e da vazão de lodo a ser descarregada a partir dos tanques de aeração para manutenção da idade do lodo igual a 7 dias

Agora, vamos admitir que a idade do lodo seja corrigida para 7 dias e assumir que a concentração de sólidos permaneça constante no reator. Assim sendo:

$$\theta_c = \frac{V}{Q_w} \implies Q_w = \frac{V}{\theta_c} = \frac{10.000\ m^3}{7\ dias} \implies$$

$$Q_w = 1.428{,}6\ \frac{m^3}{dia} \tag{119}$$

$$P_{X,SSV} = Q_w . X \implies P_{X,SSV} = 1.428{,}6\ \frac{m^3}{dia} . 2{,}5 \frac{kg}{m^3}$$

$$\implies P_{X,SSV} = 3.571{,}4 \frac{kg}{dia} \tag{120}$$

Observação: Para que seja possível manter a idade do lodo em torno de 4 dias, a vazão de lodo biológico a ser descartada a partir dos tanques de aeração deverá ser igual a 2.500 m^3/dia. Caso a idade do lodo seja ajustada para 7 dias, a vazão de descarte deverá ser reduzida para 1.429 m^3/dia. Desta forma, veja que apenas controlando a vazão de descarte de lodo a partir dos tanques de aeração é possível fazer o ajuste do valor da idade do lodo do sistema biológico.

7.7 Considerações Sobre a Produção de Sólidos em Reatores Biológicos Aeróbios

Com base nos balanços de massa efetuados para microrganismos e substrato em reatores biológicos operados com e sem recirculação de sólidos, obtivemos expressões que nos permitem calcular as concentrações do substrato e de microrganismos no reator. Mais especificamente, com respeito à concentração de microrganismos, definimos X como sendo os sólidos biológicos ativos e indicamos X por X_{ba}.

Na verdade, em um reator biológico com biomassa em suspensão, diferentes tipos de sólidos compõem a concentração de sólidos em suspensão totais. São eles (Figura 28):

- Sólidos biológicos ativos (X_{ba}): Os sólidos biológicos ativos têm como origem o crescimento de microrganismos em função da decomposição do substrato, já descontada a parte da biomassa decomposta por processos de respiração endógena.
- Sólidos biológicos inertes (X_{bi}): Os processos de respiração endógena envolvem a decomposição de parte da biomassa que é utilizada como fonte de carbono para fins de obtenção de energia e síntese celular. No entanto, parte da biomassa decomposta por respiração endógena produz sólidos biológicos inertes, perfazendo de 5% a 15% da biomassa consumida.
- Sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis (X_{nb}): Normalmente, assume-se que os sólidos em suspensão voláteis afluentes ao reator biológico são totalmente decompostos, dando origem à biomassa celular no reator biológico. No entanto, em função das características dos esgotos sanitários, parte dos sólidos em suspensão não são biodegradáveis, o que faz com que tendam a se acumular no reator biológico. Usualmente, para esgotos sanitários tipicamente domésticos, tem-se que aproximadamente 10% a 20% dos sólidos em suspensão voláteis afluentes tendem a não ser consumidos por via biológica.
- Sólidos em suspensão fixos (X_f): Os sólidos em suspensão fixos (SSF) são a diferença entre a concentração de sólidos em suspensão totais (SST) menos a concentração dos sólidos em suspensão voláteis (SSV). Em geral, não são sujeitos à decomposição biológica. No entanto, por estarem presentes no esgoto afluente aos reatores biológicos, devem ser devidamente computados no balanço de massa da unidade.

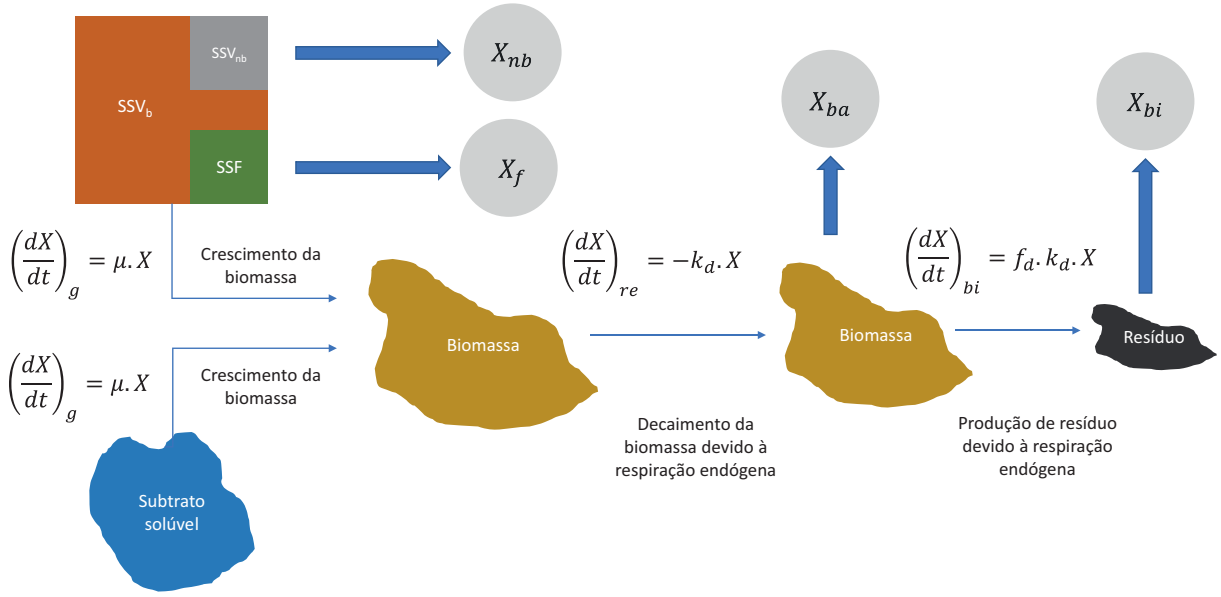


Figura 28 – Diferentes tipos de sólidos presentes em reatores biológicos aeróbios.

Portanto, podemos dizer que a concentração de sólidos em suspensão totais (SST) afluente ao reator biológico compreende os sólidos em suspensão voláteis (SSV) e os sólidos em suspensão fixos (SSF). Por sua vez, os sólidos em suspensão voláteis podem ser subdivididos em sólidos em suspensão voláteis biodegradáveis (SSV_b) e não biodegradáveis (SSV_{nb}). Desta forma, tem-se que:

$$SST_0 = SSV_0 + SSF_0 \implies SST_0 = X_{b,0} + X_{nb,0} + X_{f,0} \tag{121}$$

Entretanto, conforme apresentado na Figura (27), o substrato solúvel e os sólidos em suspensão voláteis biodegradáveis são decompostos, dando origem aos sólidos biológicos no tanque de aeração. Parte desta biomassa formada é consumida em processos de respiração endógena, e o balanço de massa para os microrganismos no reator biológico dá origem à biomassa ativa, que pode ser calculada por intermédio das equações (67) e (101).

No entanto, parte da biomassa ativa que é consumida por processo de respiração endógena dá origem a um resíduo biológico de natureza volátil que, no entanto, apresenta características inertes. Indicaremos esse resíduo por X_{bi}. A taxa de formação de sólidos biológicos inertes (X_{bi}) está associada a uma fração da biomassa consumida pelos processos de respiração endógena e pode ser calculada da seguinte forma:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{bi} = f_d.\left(\frac{dX}{dt}\right)_{re} \implies \left(\frac{dX}{dt}\right)_{bi} = f_d.k_d.X_{ba} \tag{122}$$

Os valores de f_d dependem do tipo de microrganismo avaliado. Os valores mais comumente associados à biomassa formada por microrganismos heterotróficos, nitrificantes e anaeróbios são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 4.

Por sua vez, os sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis (X_{nb}) e os sólidos em suspensão fixos (X_f) não passam por nenhum tipo de transformação ou modificação no reator biológico, por isso, podem ser tratados como elementos conservativos. Portanto, para que possamos calcular a concentração dos diferentes tipos de sólidos em suspensão presentes no reator, é necessário estabelecermos as equações para o seu balanço de massa, que depende de, no reator, haver ou não recirculação de sólidos.

Balanço de massa para as diferentes frações de sólidos em suspensão para reatores biológicos sem recirculação de sólidos

Para que possamos efetuar o balanço de massa para as diferentes frações que compõem os sólidos em suspensão em um reator biológico sem recirculação de sólidos, precisamos estabelecer um volume de controle adequado. Assim sendo, vamos adotar o volume de controle indicado na Figura 29 e estabelecer as concentrações de sólidos em suspensão afluentes ao reator biológico.

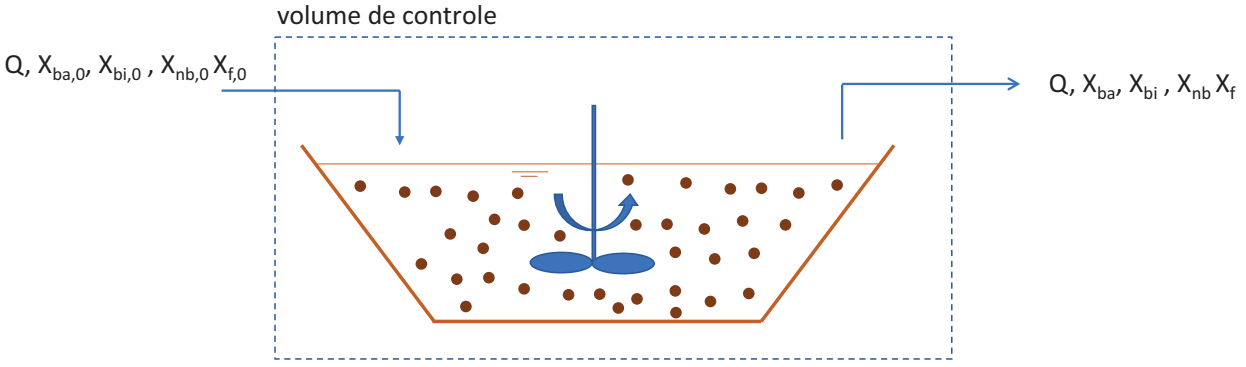


Figura 29 – Volume de controle adotado para um reator biológico sem recirculação de sólidos e respectivas concentrações de sólidos em suspensão afluentes.

Balanço de massa para os sólidos biológicos ativos

A concentração dos sólidos biológicos ativos no efluente de lagoas aeradas foi calculado anteriormente. Assim, tem-se que:

$$X_{ba} = \frac{y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} \tag{123}$$

Balanço de massa para os sólidos biológicos inertes

Vamos efetuar o balanço de massa para a concentração dos sólidos biológicos inertes no reator. Desta forma, temos que:

$$\frac{dX_{bi}}{dt} = \frac{Q.X_{bi,0}}{V} - \frac{Q.X_{bi}}{V} + f_d.\left(\frac{dX}{dt}\right)_{re} \Rightarrow$$
$$\frac{dX_{bi}}{dt} = \frac{Q.X_{bi,0}}{V} - \frac{Q.X_{bi}}{V} + f_d.k_d.X_{ba} \tag{124}$$

Admitindo-se a hipótese de regime permanente e de a concentração de sólidos biológicos inertes na vazão afluente ser igual a zero, a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{Q.X_{bi}}{V} = f_d.k_d.X_{ba} \tag{125}$$

Substituindo a equação (123) na equação (125), podemos isolar o valor de X_{bi}, obtendo a seguinte expressão:

$$X_{bi} = \frac{f_d.k_d.\theta.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} \tag{126}$$

Balanço de massa para os sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis

De modo semelhante ao que fizemos para os sólidos biológicos inertes, vamos efetuar o balanço de massa para os sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis. Assumindo uma condição de regime permanente, temos que:

$$\frac{dX_{nb}}{dt} = \frac{Q.X_{nb,0}}{V} - \frac{Q.X_{nb}}{V} \Longrightarrow$$
$$\frac{Q.X_{nb,0}}{V} = \frac{Q.X_{nb}}{V} \Longrightarrow X_{nb} = X_{nb,0} \quad (127)$$

Veja que, como a concentração dos sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis é tratada como um elemento conservativo, a sua concentração no efluente do reator é numericamente igual à sua concentração no afluente.

Balanço de massa para os sólidos em suspensão fixos

Os sólidos em suspensão fixos também são tratados como elemento conservativo, uma vez que não são consumidos ou gerados no reator biológico. Assim, efetuando-se o seu balanço de massa para uma condição de regime permanente, tem-se que:

$$\frac{dX_f}{dt} = \frac{Q.X_{f,0}}{V} - \frac{Q.X_f}{V} \Longrightarrow$$
$$\frac{Q.X_{f,0}}{V} = \frac{Q.X_f}{V} \Longrightarrow X_f = X_{f,0} \quad (128)$$

Uma vez determinadas todas as concentrações de sólidos em suspensão voláteis no reator, podemos calcular a sua concentração total. Assim, tem-se que a concentração de sólidos em suspensão voláteis totais no reator é dada por:

$$X_{SSV} = X_{ba} + X_{bi} + X_{nb} \Longrightarrow$$
$$X_{SSV} = \frac{y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + \frac{f_d.k_d.\theta.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + X_{nb,0} \quad (129)$$

Por sua vez, uma vez conhecida a concentração de sólidos em suspensão voláteis, é possível calcularmos a concentração de sólidos em suspensão totais. Para os sólidos biológicos, podemos assumir uma relação SSV/SST igual a 0,85, então, a concentração de sólidos em suspensão totais é dada por:

$$X_{SST} = \frac{X_{ba}}{0{,}85} + \frac{X_{bi}}{0{,}85} + X_{nb} + X_f \implies$$

$$X_{SST} = \frac{1}{0{,}85}.\frac{y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + \frac{1}{0{,}85}.\frac{f_d.k_d.\theta.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + X_{nb,0} + X_{f,0} \quad (130)$$

Uma vez calculada a concentração de sólidos em suspensão voláteis e totais na lagoa aerada, podemos calcular a produção total de lodo por intermédio da equação (71).

$$P_{X,SSV} = Q.X_{SSV} \implies$$

$$P_{X,SSV} = \frac{Q.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + \frac{Q.f_d.k_d.\theta.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + Q.X_{nb,0} \quad (131)$$

$P_{X,SSV}$=produção de lodo expressa como kg SSV/dia

$$P_{X,SST} = Q.X_{SST} \implies$$

$$P_{X,SST} = \frac{1}{0{,}85}.\frac{Q.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + \frac{1}{0{,}85}.\frac{Q.f_d.k_d.\theta.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta)} + Q.X_{nb,0} + Q.X_{f,0} \quad (132)$$

$P_{X,SST}$=produção de lodo expressa como kg SST/dia

Balanço de massa para as diferentes frações de sólidos em suspensão para reatores biológicos com recirculação de sólidos

Quando temos reatores biológicos com recirculação de sólidos, a determinação das diferentes frações de sólidos em suspensão no tanque de aeração também deve ser efetuada com base em um balanço de massa que englobe o tanque de aeração e a unidade de separação sólido-líquido. Desta forma, vamos adotar o volume de controle indicado na Figura 30 e, considerando que a unidade de separação sólido-líquido esteja funcionando a contento, admitir que as concentrações das diferentes frações de sólidos no efluente tratado sejam aproximadamente iguais a zero.

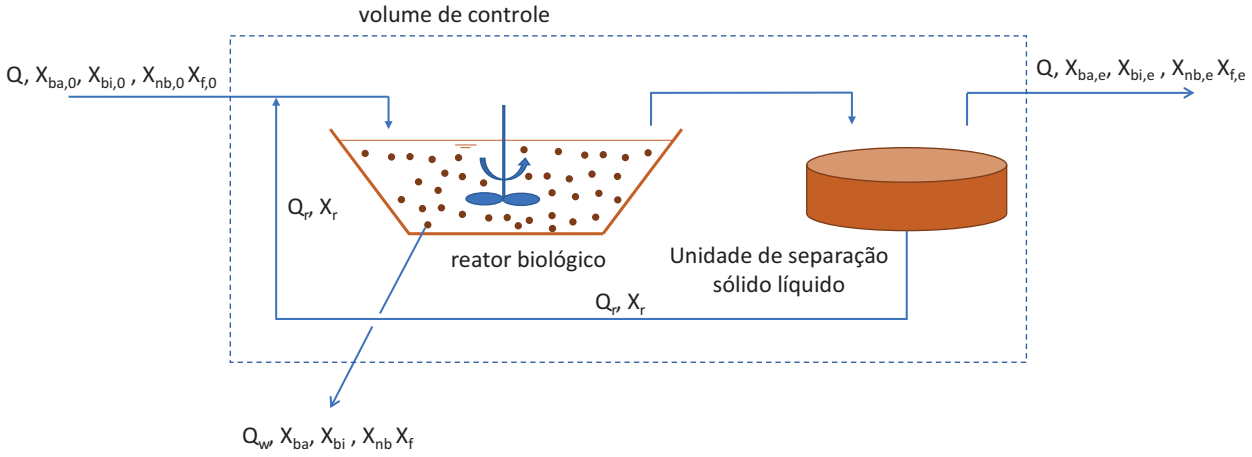


Figura 30 – Volume de controle adotado para um reator biológico com recirculação de sólidos e respectivas concentrações de sólidos em suspensão afluentes.

Balanço de massa para os sólidos biológicos ativos

A concentração dos sólidos biológicos ativos no tanque de aeração também já foi calculada anteriormente. Podemos fazê-lo da seguinte forma:

$$X_{ba} = \frac{y.\theta_c.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} \qquad (133)$$

Balanço de massa para os sólidos biológicos inertes

Vamos efetuar o balanço de massa para a concentração dos sólidos biológicos inertes do volume de controle adotado. Assim sendo, podemos escrever que:

$$\frac{dX_{bi}}{dt} = \frac{Q.X_{bi,0}}{V} - \frac{Q_w.X_{bi}}{V} - \frac{Q.X_{bi,e}}{V} + f_d.\left(\frac{dX}{dt}\right)_{re}$$

$$\Longrightarrow \tag{134}$$

$$\frac{dX_{bi}}{dt} = \frac{Q.X_{bi,0}}{V} - \frac{Q_w.X_{bi}}{V} - \frac{Q.X_{bi,e}}{V} + f_d.k_d.X_{ba}$$

Vamos admitir regime permanente, lembrando que as concentrações de sólidos biológicos inertes nas vazões afluente e efluente ($X_{bi,0}$ e $X_{bi,e}$) sejam iguais a zero. Portanto, a equação (134) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{Q_w.X_{bi}}{V} = f_d.k_d.X_{ba} \tag{135}$$

Substituindo a equação (133) na equação (135) e lembrando que V/Q_w é igual à idade do lodo (θ_c), X_{bi} pode ser calculado por meio da equação (136):

$$X_{bi} = \frac{f_d.k_d.(\theta_c)^2.y.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} \tag{136}$$

Balanço de massa para os sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis

Agora, vamos efetuar o balanço de massa para os sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis. Assumindo uma condição de regime permanente e desprezando valores de $X_{nb,e}$, temos que:

$$\frac{dX_{nb}}{dt} = \frac{Q.X_{nb,0}}{V} - \frac{Q.X_{nb,e}}{V} - \frac{Q_w.X_{nb}}{V} \Longrightarrow$$

$$\frac{Q.X_{nb,0}}{V} = \frac{Q_w.X_{nb}}{V} \Longrightarrow X_{nb} = \frac{X_{nb,0}.\theta_c}{\theta} \tag{137}$$

Conforme a equação (137) indica, a concentração dos sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis no reator (X_{nb}) é superior à sua concentração no afluente ao volume de controle ($X_{nb,0}$). Ainda que se trate de um elemento conservativo, como a sua taxa de remoção do volume de controle é função da vazão Q_w (e, portanto, da idade do lodo) e θ_c é muito maior do que θ, a sua concentração no reator deverá ser maior do que a sua concentração no afluente.

Balanço de massa para os sólidos em suspensão fixos

O mesmo comportamento dos sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis também deverá ser observado nos sólidos em suspensão fixos, ou seja, a sua concentração no tanque de aeração deverá ser função da relação entre θ_c e θ. Portanto, efetuando-se o balanço de massa para condição de regime permanente, tem-se que:

$$\frac{dX_f}{dt} = \frac{Q.X_{f,0}}{V} - \frac{Q.X_{f,e}}{V} - \frac{Q_w.X_f}{V} \Longrightarrow$$
$$\frac{Q.X_{f,0}}{V} = \frac{Q_w.X_f}{V} \Longrightarrow X_f = \frac{X_{f,0}.\theta_c}{\theta} \quad (138)$$

Mais uma vez, já conhecidas todas as concentrações de sólidos em suspensão voláteis no reator, podemos calcular a concentração total. Assim, tem-se que a concentração de sólidos em suspensão voláteis totais no tanque de aeração é dada por:

$$X_{SSV} = X_{ba} + X_{bi} + X_{nb} \Longrightarrow$$
$$X_{SSV} = \frac{y.\theta_c.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} + \frac{f_d.k_d.(\theta_c)^2.y.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} + \frac{X_{nb,0}.\theta_c}{\theta} \quad (139)$$

Mais uma vez, assumindo-se uma relação SSV/SST igual a 0,85 para os sólidos biológicos, a concentração de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração é dada por:

$$X_{SST} = \frac{X_{ba}}{0{,}85} + \frac{X_{bi}}{0{,}85} + X_{nb} + X_f \implies$$

$$X_{SST} = \frac{1}{0{,}85}.\frac{y.\theta_c.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} + \frac{1}{0{,}85}.\frac{f_d.k_d.(\theta_c)^2.y.(S_0 - S)}{\theta.(1 + k_d.\theta_c)} + \frac{X_{nb,0}.\theta_c}{\theta} + \frac{X_{f,0}.\theta_c}{\theta} \quad (140)$$

Agora, podemos calcular a produção total de lodo no tanque de aeração – expressa como SSV ou como SST – mediante a equação (107):

$$P_{X,SSV} = \frac{V.X_{SSV}}{\theta_c}$$

$$P_{X,SSV} = \frac{y.Q.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta_c)} + \frac{Q.f_d.k_d.\theta_c.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta_c)} + Q.X_{nb,0} \quad (141)$$

$P_{X,SSV}$=produção de lodo expressa como kg SSV/dia

$$P_{X,SST} = \frac{V.X_{SST}}{\theta_c}$$

$$P_{X,SST} = \frac{1}{0{,}85}.\frac{y.Q.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta_c)} + \frac{1}{0{,}85}.\frac{Q.f_d.k_d.\theta_c.y.(S_0 - S)}{(1 + k_d.\theta_c)} + Q.X_{nb,0} + Q.X_{f,0} \quad (142)$$

$P_{X,SST}$=produção de lodo expressa como kg SST/dia

Note que, tanto nos reatores biológicos com recirculação de sólidos quanto naqueles sem recirculação de sólidos, os sólidos biológicos ativos são apenas uma parte da concentração de sólidos em suspensão voláteis e de sólidos em suspensão totais. Essa consideração é relevante porque, especialmente em sistemas de lodos ativados, é importante limitar a concentração de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração para não sobrecarregar os decantadores secundários com valores de carga de sólidos acima do seu limite operacional. Normalmente, os valores de SST situam-se em torno de 2.000 mg SST a 3.000 mg SST/L para sistemas de lodos ativados do tipo convencional e de 3.000 mg SST/L a 4.000 mg SST/L para sistemas operando na modalidade de aeração prolongada.

Atualmente, é possível efetuar algumas modificações nos sistemas de lodos ativados que permitem que eles trabalhem com concentrações de sólidos em torno de 8.000 mg SST/L a 12.000 mg SST/L. No entanto, o processo de separação de sólidos é feito por membranas de ultrafiltração, em detrimento de decantadores convencionais.

Para compreendermos melhor a importância de se calcularem as diferentes frações de sólidos em suspensão voláteis e totais em sistemas de lodos ativados, vamos a um exemplo.

Exemplo 7-7

Problema: Voltando ao município de Belas Águas, finalmente a empresa de saneamento municipal decidiu pela implantação de um sistema de lodos ativados convencional para o tratamento dos esgotos sanitários produzidos na localidade. A vazão afluente ao processo de tratamento deverá ser igual a 100 L/s e estimam-se valores de DBO, SST e nitrogênio amoniacal afluente iguais a 250 mg O_2/L, 200 mg SST/L e 60 mg NH_3-N/L, respectivamente. Estabeleceram-se valores máximos de concentração de DBO e de nitrogênio amoniacal no efluente tratado iguais a 10 mg O_2/L e 5 mg NH_3-N/L, respectivamente. Assumindo uma concentração de sólidos em suspensão totais no tanque de aeração igual a 3.000 mg SST/L, calcule a produção de lodo no processo biológico, estabeleça a sua composição e determine o volume mínimo requerido para o tanque de aeração.

Dados adicionais: Relação SSV/SST no esgoto bruto afluente igual a 0,8; fração não biodegradável do SSV no esgoto bruto igual a 10%; relação SSV/SST no lodo biológico igual a 0,85; pH da fase líquida no tanque de aeração igual a 6,5. Coeficientes cinéticos para microrganismos heterotróficos (válidos para T igual a 20 °C): μ_{max}= 2,0 dia^{-1}; y=0,6 g SSV/g DBO; K_S= 60 mg/L; K_{OD}= 0,2 mg/L; k_d=0,05 dia^{-1} e f_d=0,08. Coeficientes cinéticos para microrganismos nitrificantes (válidos para T igual a 20 °C): μ_{max}= 0,9 dia^{-1}; y=0,15 g SSV/g NH_4; K_{NH4}= 0,5 mg/L; K_{OD}= 0,5 mg/L, k_d=0,15 dia^{-1} e f_d=0,15. Temperatura da fase líquida: 18 °C. Assuma um valor mínimo de concentração de OD no tanque de aeração igual a 2,0 mg O_2/L.

Solução

a) Correção dos coeficientes cinéticos para temperatura igual a 18 °C

Para que possamos definir a idade do lodo requerida para a operação do processo biológico, vamos corrigir os valores dos coeficientes cinéticos para o valor de temperatura igual a 18 °C. Como o sistema deverá contemplar a remoção de carga orgânica e possibilitar a nitrificação, é necessário que efetuemos a correção dos coeficientes cinéticos tanto para os microrganismos heterotróficos como para os nitrificantes. Logo, tem-se que:

$$\mu_{mh,18} = 2{,}0\ dia^{-1}.\ 1{,}07^{(18-20)} \implies$$
$$\mu_{mh,18} \cong 1{,}747\ dia^{-1} \tag{143}$$

$$k_{dh,18} = 0{,}05\ dia^{-1}.\ 1{,}04^{(18-20)} \implies$$
$$k_{dh,18} \cong 0{,}046\ dia^{-1} \tag{144}$$

$$\mu_{mn,18} = 0{,}9\ dia^{-1}.\ 1{,}072^{(18-20)} \implies$$
$$\mu_{mn,18} \cong 0{,}783\ dia^{-1} \tag{145}$$

$$k_{dn,18} = 0{,}15\ dia^{-1}.\ 1{,}029^{(18-20)} \implies$$
$$k_{dn,18} \cong 0{,}142\ dia^{-1} \tag{146}$$

b) Correção da taxa de crescimento específico para a sua condição de campo

Como foram impostas algumas condições de operação do processo biológico, precisamos calcular os coeficientes cinéticos μ para as condições de campo dadas. Desta forma, para os microrganismos heterotróficos, temos que:

$$\mu_{h,18} = \frac{\mu_{mh,18}.S}{K_S + S}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right)$$

$$\Longrightarrow \mu_{h,18}$$

$$= \frac{1{,}747\ dia^{-1}.10\frac{mg}{L}}{60\frac{mg}{L} + 10\frac{mg}{L}}.\left(\frac{2{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}2\frac{mg}{L} + 2{,}0\frac{mg}{L}}\right) \Longrightarrow \quad (147)$$

$$\mu_{h,18} \cong 0{,}227\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 18\ °C)$$

Agora, podemos proceder ao cálculo do valor de μ para os microrganismos nitrificantes. Assim sendo:

$$\mu_{n,18} = \frac{\mu_{mn,18}.NH_4}{K_{NH4} + NH_4}.\left(\frac{OD}{K_{OD} + OD}\right).C_{pH} \quad (148)$$

C_{pH}=fator de correção da taxa de crescimento específico em função do pH da fase líquida

Como o pH da fase líquida é igual a 6,5, devemos efetuar uma correção no valor de μ para os microrganismos nitrificantes levando em conta a influência do pH. Para pH igual a 6,5, podemos empregar a equação (13). Assim, temos que:

$$C_{pH} = 0{,}0004017.e^{1{,}0946.pH} \Longrightarrow$$

$$C_{pH} = 0{,}0004017.e^{1{,}0946.6{,}5} \Longrightarrow C_{pH} = 0{,}492 \quad (149)$$

$$\Longrightarrow \mu_{n,18}$$

$$= \frac{0{,}783\ dia^{-1}.5{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 5{,}0\frac{mg}{L}}.\left(\frac{2{,}0\frac{mg}{L}}{0{,}5\frac{mg}{L} + 2{,}0\frac{mg}{L}}\right).0{,}492 \quad (150)$$

$$\Longrightarrow \mu_{n,18} \cong 0{,}280\ dia^{-1}\ (T\ igual\ a\ 18\ °C)$$

c) Definição da idade de lodo mínima requerida para remoção de carga orgânica e de nitrificação

Uma vez calculadas as taxas de crescimento específico para ambos os grupos de microrganismos, podemos verificar os mínimos valores de idade do lodo requeridos para remoção de carga orgânica e de nitrificação. Desta forma, empregando a equação (43), temos que:

$$\theta_{min,h} = \frac{1}{\mu_h - k_{dh}} \Longrightarrow$$

$$\theta_{min,h} = \frac{1}{(0{,}227 - 0{,}046)\ dia^{-1}} \Longrightarrow \quad (151)$$

$$\theta_{min,h} \cong 5{,}5\ dias$$

$$\theta_{min,n} = \frac{1}{\mu_n - k_{dn}} \Longrightarrow$$

$$\theta_{min,n} = \frac{1}{(0{,}280 - 0{,}142)\ dia^{-1}} \Longrightarrow \quad (152)$$

$$\theta_{min,n} \cong 7{,}2\ dias$$

Portanto, com base nos resultados calculados, tem-se que a condição crítica de operação do processo biológico é o processo de nitrificação, que deverá exigir um valor de idade do lodo mínima em torno de 7,0 dias.

d) Definição da idade de lodo operacional

Uma vez que a idade do lodo mínima requerida para a operação do processo biológico deverá situar-se próximo de 7,2 dias, vamos empregar um fator de segurança igual a 1,5 e procedermos ao cálculo da idade de lodo operacional. Portanto, com base na equação (54), temos que:

$$\theta_{c,proj} = \theta_{c,min}.CS \Longrightarrow \theta_{c,proj} = 7{,}2\ dias.1{,}5 \Longrightarrow \quad (153)$$

$$\theta_{c,proj} \cong 10{,}9\ dias$$

Desta forma, vamos selecionar um valor de idade de lodo igual a 12 dias.

e) Cálculo da DBO e do nitrogênio amoniacal solúvel no efluente do tanque de aeração

Uma vez adotado um valor de idade do lodo igual a 12 dias, podemos determinar a DBO e o nitrogênio amoniacal solúvel no efluente do tanque de aeração por intermédio da equação (93). Desta forma:

$$S = \frac{K_S.(1 + k_{dh}.\theta_c)}{[\theta_c.(\mu_{mh} - k_{dh}) - 1]} \Longrightarrow$$

$$S = \frac{60\frac{mg}{L}.(1 + 0{,}046\ dia^{-1}.12\ dias)}{[12\ dias.(1{,}747 - 0{,}046)\ dia^{-1} - 1]} \Longrightarrow \quad (154)$$

$$S \cong 4{,}8\frac{mg}{L}$$

$$NH_4 = \frac{K_N.(1 + k_{dn}.\theta_c)}{[\theta_c.(\mu_{mn} - k_{dn}) - 1]} \Longrightarrow$$

$$NH_4 = \frac{0{,}5\frac{mg}{L}.(1 + 0{,}046\ dia^{-1}.12\ dias)}{[12\ dias.(0{,}783 - 0{,}142)\ dia^{-1} - 1]} \quad (155)$$

$$\Longrightarrow NH_4 \cong 0{,}12\frac{mg}{L}$$

Com base nos resultados calculados de DBO e NH_4 para o efluente tratado, tem-se que a operação do processo biológico com um valor de idade do lodo igual a 12 dias deverá produzir concentrações inferiores a 10 mg O_2/L e 5 mg NH_3-N/L.

f) Cálculo da produção de lodo biológico ativo associado a microrganismos heterotróficos

O cálculo da produção de lodo devido à biomassa heterotrófica ativa deverá ser efetuado com base na equação (141). Portanto, tem-se que:

$$P_{X,ba,h} = \frac{y_h . Q . (S_0 - S)}{(1 + k_{dh} . \theta_c)} \Longrightarrow$$

$$P_{X,ba,h} = \frac{0{,}6.8.640\ \frac{m^3}{dia} . \left(250 \frac{mg}{L} - 4{,}8 \frac{mg}{L}\right)}{(1 + 0{,}046\ dia^{-1} . 12\ dias)} \quad (156)$$

$$\Longrightarrow P_{X,ba,h} \cong 819{,}0\ kg \frac{SSV}{dia}$$

$P_{X,ba,h}$=produção de lodo biológico ativo devido à biomassa heterotrófica expressa como kg SSV/dia

g) Cálculo da produção de lodo biológico inerte associado a microrganismos heterotróficos

Vamos agora efetuar o cálculo da produção de lodo devido à biomassa heterotrófica inerte, novamente empregando a equação (141). Assim:

$$P_{X,bi} = \frac{Q . f_{dh} . k_{dh} . \theta_c . y_h . (S_0 - S)}{(1 + k_{dh} . \theta_c)} \Longrightarrow P_{X,bi}$$

$$= \frac{8.640\ \frac{m^3}{dia} . 0{,}08.0{,}046\ dia^{-1} . 12\ dias . 0{,}6 . \left(250 \frac{mg}{L} - 4{,}8 \frac{mg}{L}\right)}{(1 + 0{,}046\ dia^{-1} . 12\ dias)} \quad (157)$$

$$\Longrightarrow P_{X,bi} \cong 36{,}2\ kg \frac{SSV}{dia}$$

$P_{X,bi}$=produção de lodo biológico inerte devido à biomassa heterotrófica expressa como kg SSV/dia

h) Cálculo da produção de lodo devido aos sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis

A concentração de SST afluente ao processo biológico é igual a 200 mg SST/L. Assumiu-se uma relação SSV/SST para o esgoto bruto igual a 0,8. Desta forma, a concentração de SSV é igual a 160 mg SSV/L. Dado que se admite que 10% dos sólidos em suspensão voláteis no esgoto bruto não são biodegradáveis, tem-se que 16 mg SSV/L não deverão sujeitar-se à degradação biológica. Desta forma:

$$P_{X,nb} = Q.X_{nb,0} \Longrightarrow P_{X,nb} = 8.640\ \frac{m^3}{dia}.16\frac{mg}{L}$$
$$\Longrightarrow\ P_{X,nb} \cong 138{,}2\ kg\frac{SSV}{dia} \quad (158)$$

$P_{X,nb}$=produção de lodo devido aos sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis expressa como kg SSV/dia

i) Cálculo da produção de lodo biológico ativo associada a microrganismos nitrificantes

Como o processo biológico de tratamento deverá ser operado objetivando-se tanto a remoção de carga orgânica como de nitrificação, temos que considerar a produção de lodo devido à biomassa nitrificante ativa. Assim sendo, temos que:

$$P_{X,ba,n} = \frac{y_n.Q.(N_0 - N)}{(1 + k_{dn}.\theta_c)} \Longrightarrow$$

$$P_{X,ba,n} = \frac{0{,}15.8.640\ \frac{m^3}{dia}.\left(60\frac{mg}{L} - 0{,}12\frac{mg}{L}\right)}{(1 + 0{,}142\ dia^{-1}.12\ dias)} \quad (159)$$

$$\Longrightarrow\ P_{X,ba,n} \cong 28{,}7\ kg\frac{SSV}{dia}$$

$P_{X,ba,n}$=produção de lodo biológico ativo devido à biomassa nitrificante expressa como kg SSV/dia

j) Cálculo da produção de lodo devido aos sólidos em suspensão fixos

Vamos lembrar que a concentração de SST afluente ao processo biológico é igual a 200 mg SST/L. Para uma relação SSV/SST para o esgoto bruto igual a 0,8, tem-se que a concentração de SSV é igual a 160 mg SSV/L. Desta forma, a concentração de sólidos em suspensão fixos deverá ser igual a 40 mg SST/L.

$$P_{X,f} = Q.X_{f,0} \implies P_{X,f} = 8.640\ \frac{m^3}{dia}.40\frac{mg}{L}$$
$$\implies P_{X,f} \cong 345{,}6\ kg\frac{SST}{dia} \quad (160)$$

$P_{X,f}$=produção de lodo devido aos sólidos em suspensão fixos expressa como kg SST/dia

k) Cálculo da produção total de lodo expressa como sólidos em suspensão voláteis (SSV) e sólidos em suspensão totais (SST)

Agora que efetuamos o cálculo de todas as parcelas que compõem o lodo produzido no tanque de aeração, podemos calcular o seu valor expresso como SSV e SST. Desta forma, temos que:

$$P_{X,SSV} = P_{X,ba,h} + P_{X,ba,n} + P_{X,bi} + P_{X,nb} \implies$$
$$P_{X,SSV} = 819{,}0\ kg\frac{SSV}{dia} + 28{,}7\ kg\frac{SSV}{dia}$$
$$+ 36{,}2\ kg\frac{SSV}{dia} + 138{,}2\ kg\frac{SSV}{dia} \quad (161)$$
$$\implies P_{X,SSV} \cong 1.022{,}1\ kg\frac{SSV}{dia}$$

Como a relação SSV/SST para os sólidos biológicos é igual a 0,85, podemos agora calcular a produção de lodo expressa como kg SST/dia.

$$P_{X,SST} = \frac{P_{X,ba,h}}{0,85} + \frac{P_{X,ba,n}}{0,85} + \frac{P_{X,bi}}{0,85} + P_{X,nb} + P_{X,f} \Longrightarrow$$

$$P_{X,SSV} = \frac{819,0\ kg\frac{SSV}{dia}}{0,85} + \frac{28,7\ kg\frac{SSV}{dia}}{0,85} + \frac{36,2\ kg\frac{SSV}{dia}}{0,85} + 138,2\ kg\frac{SSV}{dia} + 345,6\ kg\frac{SST}{dia} \Longrightarrow \quad (162)$$

$$P_{X,SST} \cong 1.523,7\ kg\frac{SST}{dia}$$

l) Cálculo do volume mínimo requerido para o tanque de aeração

Admitiu-se que o processo biológico deverá operar com uma concentração de sólidos em suspensão totais igual a 3.000 mg SST/L. Desta forma, podemos proceder ao cálculo do volume mínimo requerido para o tanque de aeração por intermédio da equação (107):

$$P_{X,SST} = \frac{V.X_{SST}}{\theta_c} \Longrightarrow V = \frac{P_{X,SST}.\theta_c}{X_{SST}} \Longrightarrow$$

$$V = \frac{1.523,7\ kg\frac{SST}{dia}.12\ dias}{3.000\frac{mg}{L}} \Longrightarrow V \cong 6.095\ m^3 \quad (163)$$

O tanque de aeração deverá apresentar volume mínimo igual a 6.095 m³, portanto, vamos adotar um tanque de aeração de volume igual a 6.200 m³.

m) Determinação das diferentes frações de sólidos que compõem o lodo no tanque de aeração

O tanque de aeração deverá operar com uma concentração de sólidos em suspensão totais igual a 3.000 mg SST/L. Como o lodo produzido no sistema biológico será descartado a partir do tanque de aeração, a sua composição deverá respeitar a relação entre as diferentes frações de

sólidos que compõem a produção de lodo. Assim sendo, as concentrações de sólidos no tanque de aeração podem ser calculadas por intermédio das seguintes equações:

$$X_{ba,h} = \frac{P_{X,ba,h}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{P_{X,SST}} \Longrightarrow$$

$$X_{ba,h} = \frac{819{,}0\ kg\,\frac{SSV}{dia}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{1.523{,}7\ kg\,\frac{SST}{dia}} \Longrightarrow \quad (164)$$

$$X_{ba,h} \cong 1.613\ mg\,\frac{SSV}{L}$$

$X_{ba,h}$=concentração de sólidos biológicos ativos devido à biomassa heterotrófica expressa como mg SSV/L

$$X_{bi} = \frac{P_{X,bi}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{P_{X,SST}} \Longrightarrow$$

$$X_{bi} = \frac{36{,}2\ kg\,\frac{SSV}{dia}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{1.523{,}7\ kg\,\frac{SST}{dia}} \Longrightarrow \quad (165)$$

$$X_{bi} \cong 71{,}3\ mg\,\frac{SSV}{L}$$

X_{bi}=concentração de sólidos biológicos inertes expressa como mg SSV/L

$$X_{ba,n} = \frac{P_{X,ba,n}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{P_{X,SST}} \Longrightarrow$$

$$X_{ba,n} = \frac{28{,}7\ kg\,\frac{SSV}{dia}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{1.523{,}7\ kg\,\frac{SST}{dia}} \Longrightarrow \quad (166)$$

$$X_{ba,n} \cong 56{,}6\ mg\,\frac{SSV}{L}$$

$X_{ba,n}$=concentração de sólidos biológicos ativos devido à biomassa nitrificante expressa como mg SSV/L

$$X_{nb} = \frac{P_{X,nb}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{P_{X,SST}} \Longrightarrow$$

$$X_{nb} = \frac{138{,}2\ kg\,\frac{SSV}{dia}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{1.523{,}7\ kg\,\frac{SST}{dia}} \Longrightarrow \quad (167)$$

$$X_{nb} \cong 272{,}1\ mg\,\frac{SSV}{L}$$

X_{nb}=concentração de sólidos em suspensão voláteis não biodegradáveis expressa como mg SSV/L

$$X_{f} = \frac{P_{X,f}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{P_{X,SST}} \Longrightarrow$$

$$X_{f} = \frac{345{,}6\ kg\,\frac{SST}{dia}.\,3.000\ mg\,\frac{SST}{L}}{1.523{,}7\ kg\,\frac{SST}{dia}} \Longrightarrow \quad (168)$$

$$X_{f} \cong 680{,}5\ mg\,\frac{SST}{L}$$

X_{f}=concentração de sólidos em suspensão fixos expressa como mg SST/L

Observação 1: Efetuado o cálculo do volume do tanque de aeração, admitiu-se uma concentração de sólidos em suspensão totais no reator biológico igual a 3.000 mg/L. Note que o volume calculado para o tanque de aeração foi de aproximadamente 6.200 m^3, portanto, superior ao volume calculado no Exemplo 7-5 (2.531 m^3). Na verdade, o dimensionamento efetuado no Exemplo 7-7 é mais realista, pois leva em consideração as diferentes frações de sólidos em suspensão voláteis e de sólidos em suspensão totais que compõem o lodo no tanque de aeração.

Observação 2: A concentração de sólidos biológicos ativos heterotróficos ($X_{ba,h}$) estimada no tanque de aeração foi de 1.613 mg SSV/L, ao passo que a concentração de sólidos biológicos ativos nitrificantes ($X_{ba,n}$) foi de aproximadamente 56,6 mg SSV/L. A maior concentração de microrganismos heterotróficos é justificada em razão de suas taxas de crescimento serem mais elevadas do que as dos microrganismos nitrificantes e também devido à maior concentração de substrato (DBO em relação a NH_4). Portanto, justifica-se a necessidade de adoção de maiores valores de idade do lodo quando é necessário atingir altas taxas de nitrificação para o efluente tratado.

Observação 3: A produção de lodo total calculada para o sistema biológico foi igual a 1.523,7 kg SST/dia, ao passo que a produção de lodo biológico ativo devido à biomassa heterotrófica foi de 819,0 kg SSV/dia. Assim, veja que a proporção de biomassa ativa em relação aos sólidos em suspensão totais no reator biológico é de aproximadamente 54%, o que indica que uma grande parte dos sólidos em suspensão totais que compõem o conteúdo do tanque de aeração (46%) não possui atividade biológica relevante.

Referências Bibliográficas

BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. **Biochemical engineering fundamentals**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

QASIM, S. R.; ZHU, G. **Wastewater treatment and reuse: theory and design examples. Volume 1: Principles and basic treatment**. 1. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2018.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and science**. 5. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2014.

CAPÍTULO 8

Processos de Adsorção

8.1 Considerações Iniciais

No Capítulo 6, estudamos um caso especial de transferência de massa de contaminantes da fase líquida para a fase sólida, com seu posterior acúmulo em superfícies. A esse processo dá-se o nome de adsorção.

O processo de adsorção assume grande importância na engenharia sanitária e ambiental, pois permite que uma grande variedade de compostos orgânicos de origem natural e antropogênica possam ser removidos da fase líquida. Como a ação do tratamento convencional de águas de abastecimento é muito limitada quando se trata da remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular eventualmente presentes na fase líquida, é necessário que se incorporem processos de tratamento adicionais cujo foco seja especificamente a sua remoção. Assim, em estações de tratamento de água, é muito comum, por exemplo, a utilização de sistemas de adsorção em carvão ativado em pó. O objetivo é a remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento, uma vez que a grande maioria desses compostos não pode ser removida pelos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

Da mesma forma, também em estações de tratamento de águas residuárias, especialmente quando se objetiva a produção de água para alguma forma de reuso, exigindo-se para tanto a remoção de compostos orgânicos refratários que não foram sujeitos à biodegradação, podem-se implementar processos terciários de tratamento dotados de sistemas de adsorção em carvão ativado granular.

Ainda que muitas das aplicações do processo de adsorção estejam relacionadas com a utilização do carvão ativado em estações de tratamento de água e de águas residuárias, o acúmulo de contaminantes em superfícies sólidas também ocorre em sistemas naturais. Determinados contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes na fase líquida podem se acumular na superfície de siltes e argilas, o que faz com que haja a sua remoção parcial da fase aquosa e posterior acúmulo no sedimento (THIBODEAUX, 1996). Nesse sentido, existem inúmeros processos naturais e de

engenharia em que se observa acúmulo de contaminantes em fase sólida, por isso, torna-se de grande relevância que seja possível determinar a concentração de um determinado contaminante na fase líquida em equilíbrio com uma fase sólida específica.

Tendo por objetivo uniformizar a nomenclatura utilizada nos estudos que envolvam processos de transferência de massa de contaminantes da fase líquida para uma fase sólida (adsorção), denomina-se *adsorvato* o contaminante removido da fase líquida. Já a fase sólida em que se dará o acúmulo do contaminante é denominada *adsorvente* (Figura 1).

- Adsorvato: contaminante transferido da fase líquida para a fase sólida
- Adsorvente: fase sólida onde se dará o acúmulo do contaminante transferido a partir da fase líquida

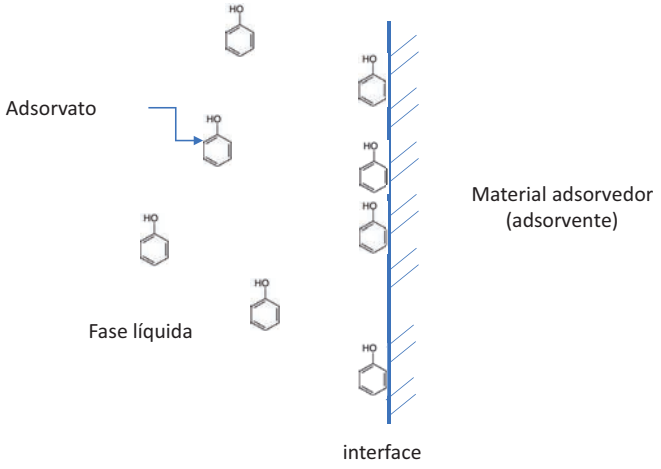


Figura 1 – Definição de adsorvato e adsorvente em processos de adsorção.

É importante entendermos que o processo de adsorção é um fenômeno puramente interfacial, em que as moléculas do adsorvato são transferidas da fase líquida para a superfície do adsorvente, nela permanecendo retidas. Assim sendo, é importante diferenciarmos os processos de adsorção e absorção. A absorção envolve o acúmulo do adsorvato no interior dos poros do material adsorvente, ao passo que a adsorção envolve o acúmulo do adsorvato na sua própria superfície.

Em muitos livros, a combinação dos processos de adsorção e absorção é denominada *sorção*, uma vez que os processos de interpenetração molecular (absorção) e acúmulo superficial (adsorção) tendem a ocorrer simultaneamente. O objetivo deste capítulo é estudar o processo de adsorção especificamente, de modo que não serão abordados os processos de absorção ou sorção.

8.2 Materiais Adsorvedores e suas Principais Características

Existem inúmeros materiais adsorvedores que podem ser empregados na engenharia sanitária e ambiental. Podemos citar o carvão ativado em pó (CAP), o carvão ativado granular (CAG), as zeólitas, as resinas de troca iônica, os óxidos e hidróxidos metálicos, a alumina ativada, as argilas

ou qualquer outra fase sólida em contato com a fase líquida. A Figura 2 apresenta alguns materiais adsorvedores mais comumente empregados na engenharia ambiental.

a) Carvão ativado em pó

b) Carvão ativado granular

c) Resinas de troca iônica

d) Zeólitas naturais

Figura 2 – Materiais adsorvedores mais comumente empregados na engenharia sanitária e ambiental.

- Figura 2a – https://www.indiamart.com/arstaeco/coconut-shell-charcoal.html
- Figura 2b – https://www.dxdcarbon.com/product/20x40-mesh-coal-based-activated-carbon
- Figura 2c – https://www.indiamart.com/proddetail/indion-nip-ion-exchange-resin-22793684833.html
- Figura 2d – https://jualbatualam.com/manfaat-pasir-zeolit/

Cada material adsorvedor apresenta características físicas e químicas particulares que possibilitam a remoção de contaminantes específicos. Por exemplo, o carvão ativado é normalmente empregado para a remoção de contaminantes orgânicos de baixo peso molecular em meio aquoso, enquanto a alumina ativada é mais recomendada para a remoção de certas classes de compostos inorgânicos, podendo-se citar os íons fluoreto. Assim sendo, é importante conhecermos as propriedades físicas e químicas mais relevantes de cada material adsorvedor.

Área superficial específica

Como o processo de adsorção envolve a transferência de um determinado contaminante da fase líquida para a fase sólida e o seu posterior acúmulo na interface sólido-líquido, podemos admitir,

intuitivamente, que a quantidade de massa do adsorvato passível de ser acumulada na superfície do material adsorvedor deverá ser função de sua área superficial. Desta forma, quanto maior for a área superficial do material adsorvedor, maior deverá ser a sua capacidade de remoção do contaminante da fase líquida.

Para que seja possível comparar as áreas superficiais disponíveis de diferentes materiais adsorvedores, podemos normalizá-las em função da sua massa. Assim, define-se a área superficial específica como a relação entre a área superficial disponível por massa de material. Deste modo, tem-se que:

$$A_s = \frac{A}{M} \qquad (1)$$

As=área superficial específica (L^2M^{-1})
A=área superficial (L^2)
M=massa do material adsorvedor (M)

O carvão ativado em pó e o carvão ativado granular normalmente apresentam valores de áreas superficiais específicas em torno de 800 a 1.500 m^2/g, mas esses valores podem variar conforme a matéria-prima empregada na fabricação e o seu processo de produção. Algumas zeólitas naturais e artificiais podem atingir valores de A_s de até 600 m^2/g. Por outro lado, partículas de argilas e siltes apresentam valores de área superficial específica muito menores: em torno de 0,1 a 10 m^2/g.

Uma vez que o carvão ativado apresenta valores extremamente elevados de área superficial específica, isso o torna o material adsorvedor mais empregado em processos de tratamento para a remoção de compostos orgânicos de origem antropogênica. Porém, o que justifica os altos valores de A_s das partículas de carvão ativado? A razão está no seu processo de produção, que possibilita a formação de uma estrutura formada por poros internos cujos diâmetros variam de 1 nm a 100 nm. Deste modo, viabilizam-se altos valores de área superficial específica (Figura 3).

Os poros internos das partículas do carvão ativado são normalmente classificados conforme o seu tamanho: poros de tamanho inferior a 2 nm são denominados microporos; poros de tamanho entre 2 nm e 50 nm são classificados como mesoporos; poros de tamanho superior 50 nm são denominados macroporos. O carvão ativado costuma apresentar uma distribuição de tamanho de poros, sendo esta, portanto, uma característica específica do material adsorvedor.

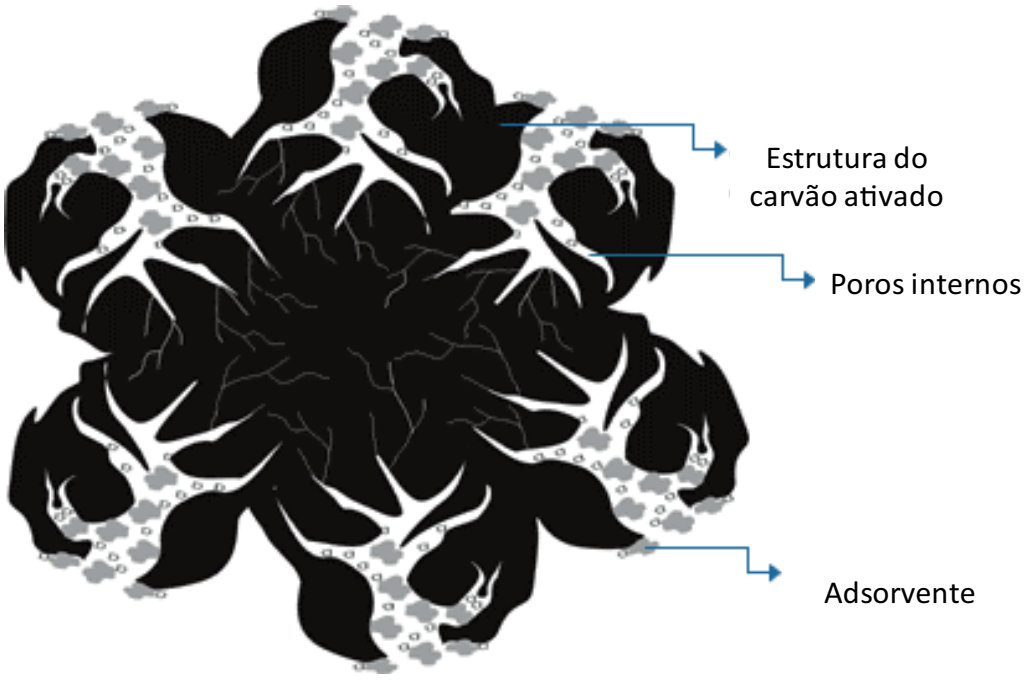


Figura 3 – Estrutura das partículas de carvão ativado e distribuição de seus poros internos na forma de macro, meso e microporos.

Distribuição granulométrica

Os materiais adsorvedores são constituídos de partículas que dificilmente são homogêneas, ou seja, raramente apresentam uma única dimensão. Desta forma, cada material adsorvedor possui uma distribuição granulométrica específica, apresentando um diâmetro de menor e maior grão e diâmetros característicos. Por exemplo, a American Water Works Association (AWWA) estabelece que o carvão ativado em pó a ser empregado no tratamento de águas de abastecimento deve apresentar 99% em massa das partículas com diâmetros inferiores a 149 μm, 95% em massa com diâmetros inferiores 74 μm e 90% em massa com diâmetros inferiores a 44 μm (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011). Por sua vez, o carvão ativado granular apresenta partículas com diâmetros superiores a 0,2 mm, sendo normalmente fornecido em intervalos de diâmetro que consideram o menor e o maior grau. As duas granulometrias mais comuns para fornecimento de CAG são 12x40 Mesh (0,42 mm a 1,68 mm) e 8x30 Mesh (0,59 mm a 2,38 mm). Veremos posteriormente que a granulometria do material adsorvente é parâmetro de grande importância na cinética do processo de adsorção e, por esse motivo, deve sempre ser conhecida. Sendo assim, é importante que o fornecedor seja sempre consultado sobre a sua capacidade de fornecimento do material adsorvedor e suas características granulométricas comerciais disponíveis.

Massa específica da partícula

Como os materiais adsorvedores normalmente empregados em processos de engenharia apresentam vazios internos, define-se a massa específica da partícula como sendo a massa do material adsorvedor seco dividida pelo volume total da partícula, incorporando-se os seus vazios internos.

$$\rho_p = \frac{massa\ seca}{volume\ total\ da\ partícula} \quad (2)$$

ρ_p=massa específica da partícula em kg/m^3

Normalmente, o carvão ativado apresenta valores de massa específica da partícula em torno de 500 kg/m^3 a 900 kg/m^3.

Porosidade interna

Como os materiais adsorvedores normalmente empregados em processos de engenharia apresentam vazios internos, define-se a massa específica da partícula como sendo a massa do material adsorvedor seco dividida pelo volume total da partícula, incorporando-se os seus vazios internos. Desta forma, tem-se que:

$$\varepsilon_p = \frac{volume\ dos\ vazios\ internos}{volume\ total\ da\ partícula} \quad (3)$$

ε_p=porosidade interna do material adsorvedor

Por envolver uma relação entre volumes, a porosidade interna é um número adimensional que pode variar entre 0 e 1. Os valores de porosidade interna para o carvão ativado normalmente variam de 0,4 a 0,6 e dependem da matéria-prima empregada em sua fabricação e do seu processo de produção.

Massa específica aparente seca

A massa específica aparente seca é definida como sendo a relação entre a massa de material adsorvedor seco dividida pelo seu volume ocupado, incluindo-se os seus vazios intergranulares. Desta forma, tem-se que:

$$\rho_{aps} = \frac{massa\ seca}{volume\ total\ ocupado} \quad (4)$$

ρ_{aps}=massa específica aparente seca do material adsorvedor em kg/m^3

A massa específica aparente seca é um parâmetro muito importante, pois permite que estimemos a massa de material adsorvedor a ser adquirido para a montagem de sistemas de adsorção do tipo leito fixo. O carvão ativado apresenta valores de massa específica aparente seca que podem variar entre 300 kg/m^3 e 700 kg/m^3, a depender do tipo de matéria-prima empregada para a sua fabricação (SONTHEIMER; CRITTENDEN; SUMMERS, 1988).

Porosidade

A porosidade de um meio adsorvedor é definido como sendo a relação entre o seu volume de vazios intergranulares e o volume total ocupado. Portanto, tem-se que:

$$\varepsilon_0 = \frac{volume\ dos\ vazios\ intergranulares}{volume\ total} \quad (5)$$

ε_0=porosidade do material adsorvedor

Assim como a porosidade interna, a porosidade de um meio adsorvedor é uma relação entre volumes, portanto, é também um número adimensional que pode variar entre 0 e 1. O parâmetro porosidade é importante nos cálculos hidráulicos de sistemas adsorvedores. Devemos conhecer o seu valor para que a perda de carga e de propriedades associadas à fluidificação e expansão dos sistemas seja devidamente calculada. Os valores de porosidade do carvão ativado também se situam-se em torno de 0,4 a 0,6.

Massa específica em filtro

Por definição, a massa específica em filtro é dada pela relação entre a massa do material acrescido da massa de água presente em seus vazios internos e o volume total da partícula. Assim, tem-se que:

$$\rho_{pf} = \frac{massa\ da\ partícula\ mais\ a\ sua\ água\ interna}{volume\ total\ da\ partícula} \quad (6)$$

ρ_{pf}=massa específica em filtro em kg/m^3

Quando o material adsorvedor é introduzido na fase líquida, a água tende a ocupar os vazios intragranulares das partículas e, deste modo, a massa do material sofre um aumento devido à incorporação da água. O parâmetro massa específica em filtro considera a água incorporada nos vazios internos do material adsorvedor e, sendo assim, passa a representar a massa específica das partículas em sua condição real de operação, isto é, inseridas em meio aquoso. Assim como a porosidade, a massa específica em filtro é um parâmetro importante quando se consideram os aspectos hidráulicos da operação do meio adsorvedor durante as etapas de adsorção e expansão. O carvão ativado possui valores de massa específica em filtro um pouco menores do que o antracito, variando entre 1.300 kg/m^3 e 1.600 kg/m^3.

A Tabela 1 apresenta alguns valores de propriedades físicas para diferentes tipos de carvões ativados granulares empregados em projetos de pesquisa conduzidos pelo Laboratório de Saneamento "Prof. Lucas Nogueira Garcez", da Escola Politécnica da USP.

Tabela 1– Propriedades físicas de diferentes marcas comerciais de carvões ativados granulares empregados em estações de tratamento de água

Fabricante	Massa específica da partícula (kg/m^3)	Massa específica aparente seca (kg/m^3)	Massa específica em filtro (kg/m^3)	Porosidade interna	Porosidade
Brascarbo	880	400	1.400	0,51	0,45
Paiol	570	230	1.270	0,70	0,41
Calgon	860	470	1.360	0,50	0,55
Brasilac	500	210	1.190	0,69	0,42
Carbomafra	830	390	1.320	0,50	0,47
Norit	780	430	1.310	0,53	0,55

Propriedades químicas superficiais

A acumulação do adsorvato na superfície de um material adsorvente é altamente dependente das interações eletrostáticas entre ambos. Enquanto as características químicas do adsorvato são ditadas primariamente por sua estrutura molecular e sua interação com o solvente, as propriedades químicas superficiais do adsorvente são definidas pela natureza da matéria-prima utilizada e das características do seu processo de fabricação (ativação física ou química, temperatura e tempo de ativação).

Assim sendo, não apenas a estrutura química do adsorvente, mas também as suas características químicas superficiais são ditadas pelo processo de fabricação.

Uma vez que o processo de adsorção envolve a acumulação do adsorvato na superfície do adsorvente, as interações entre ambos são de grande importância na definição dos mecanismos de adsorção. A literatura identifica dois tipos diferentes de mecanismos de adsorção, a saber:

- Adsorção física: caracterizada por ser extremamente rápida, não seletiva e reversível, isto é, sob determinadas condições o adsorvato pode desligar-se da superfície do adsorvente, passando novamente para a fase líquida. Os mecanismos envolvidos no processo de adsorção física são as interações elestrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente, bem como as forças de London-Van der Waals.
- Adsorção química: envolve uma reação química entre o sítio ativo de adsorção e o adsorvato. De modo geral, a adsorção química é muito mais específica do que a adsorção física, uma vez que existe uma troca ou compartilhamento de elétrons entre o sítio ativo e o adsorvato. O processo de adsorção química pode ou não ser reversível. Caso seja reversível e ocorrer a dessorção do adsorvato, este possuirá uma diferente estrutura química.

Como as características superficiais do material adsorvedor dependem em grande medida da sua matéria-prima e do seu processo de fabricação, as interações entre um determinado adsorvente e um material adsorvedor são altamente específicas. Isso explica por que o mesmo adsorvato pode apresentar distintas eficiências de remoção quando em contato com diferentes materiais adsorvedores. Portanto, diferentes tipos de carvões ativados tendem a apresentar comportamento bastante diverso com respeito à sua remoção na fase líquida.

8.3 Isotermas de adsorção

Sabendo que existe uma força de atração entre as moléculas do adsorvato e a superfície do material adsorvente, é intuitivo presumirmos que as moléculas presentes na fase líquida tendam a ser transportadas até a superfície do material adsorvedor, sendo posteriormente retidas por forças de natureza eletrostática. Desta forma, vamos imaginar um sistema termodinâmico fechado contendo um determinado adsorvado na fase líquida e um material adsorvedor. No tempo t igual a zero, a concentração do adsorvado na fase líquida é igual a C_0 e a concentração do adsorvato na fase sólida q_0 é igual a zero (vide Figura 4a).

Como haverá transferência das moléculas do adsorvato do meio aquoso para a superfície do material adsorvedor, a sua concentração na fase líquida tenderá a diminuir e, consequentemente, haverá um aumento de concentração na fase sólida (Figura 4b). Com o passar no tempo, a concentração de C reduz-se gradativamente, até que seja atingido o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida. Uma vez atingido o equilíbrio, ambas as concentrações não sofrem mais alterações com o tempo. Desta forma, haverá uma concentração final do adsorvato na fase líquida, denominada concentração de equilíbrio (C_e), que deverá estar em equilíbrio com uma concentração do adsorvato na fase sólida, denominada q (Figura 4c).

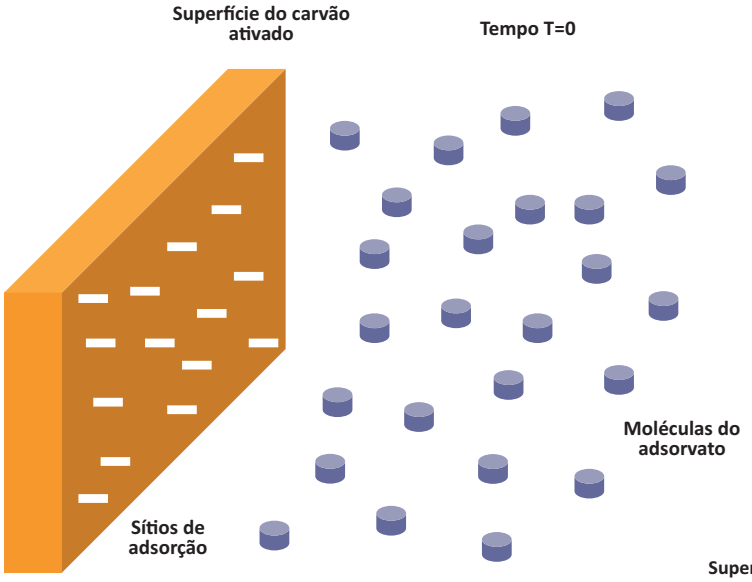


Figura 4a – Condição inicial do processo de adsorção.

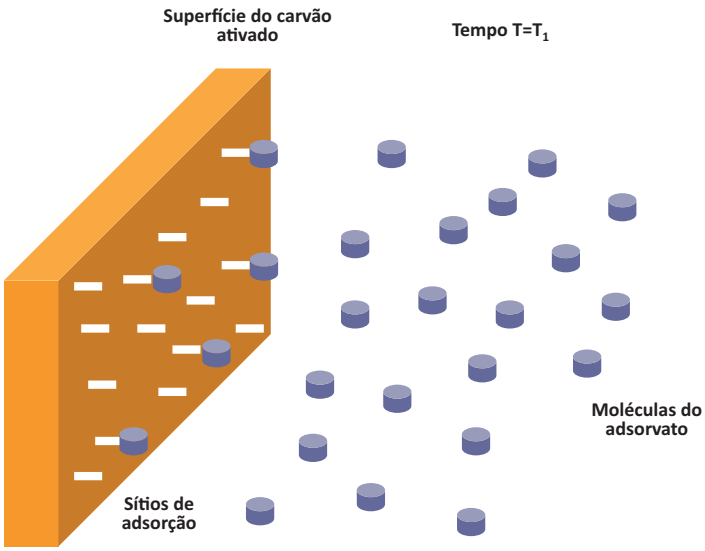


Figura 4b – Transferência do adsorvato da fase líquida até a superfície do material adsorvedor.

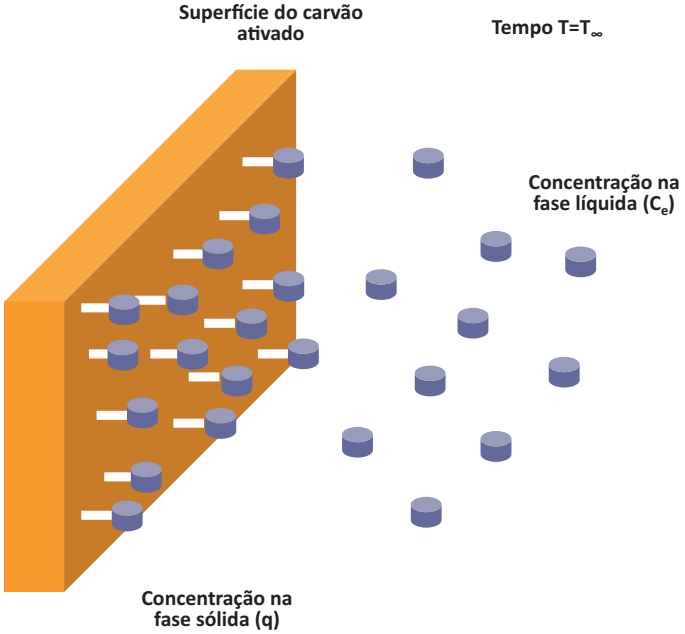


Figura 4c – Condição de equilíbrio.

Desta forma, para uma dada concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) é possível estabelecer-se uma concentração de equilíbrio na fase sólida (q). Partindo-se do pressuposto de que a temperatura permaneça constante, para cada par de valores obtidos de concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida com uma dada concentração na fase sólida, pode-se escrever matematicamente que (CRITTENDEN et al., 2012):

$$q = f(C_e) \tag{7}$$

q=concentração do adsorvato em equilíbrio na fase sólida, normalmente expressa como massa de material adsorvido por massa de material adsorvedor (MM^{-1})

C_e=concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida (ML^{-3})

A relação matemática entre q e C_e é conhecida por isoterma de adsorção. É denominada isoterma pelo fato de a temperatura ao longo do ensaio de adsorção ser mantida constante.

Na realidade, a principal razão para a palavra isoterma advém do fato de que as primeiras aplicações do carvão ativado em processos industriais se deram com o propósito de purificação de gases. Como a temperatura dos gases pode apresentar grandes variações , em geral da ordem de centenas de graus Celsius, para que pudesse ser caracterizado um material adsorvedor com relação à remoção de um dado adsorvato, a temperatura deveria ser mantida constante, uma vez que exerce influência significativa no processo de transferência do adsorvato da fase gasosa para a fase sólida.

No entanto, quando o processo de adsorção ocorre em meio aquoso, as variações de temperatura são significativamente menores do que as evidenciadas pela fase gasosa. Desta forma, a importância da temperatura em processos de adsorção que envolvam a remoção de contaminantes da fase líquida não é tão significativa quanto nos processos de adsorção envolvendo a fase gasosa. No entanto, por razões históricas, independentemente de o processo de adsorção ocorrer na fase líquida ou em fase gasosa, preferiu-se manter o nome isoterma de adsorção para designar a relação matemática entre a concentração de equilíbrio de um adsorvato na fase líquida com uma fase sólida, evidenciando-se a importância da temperatura.

A isoterma de adsorção é de grande importância, pois permite quantificar o grau de afinidade entre um determinado adsorvato e um material adsorvedor específico. Deste modo, para uma concentração fixa do adsorvato na fase líquida (C_e) em equilíbrio com uma dada fase sólida, quanto maior for o valor de q, maior será a afinidade entre adsorvato e material adsorvedor. Existem inúmeras relações matemáticas que descrevem a relação entre C_e e q, e as mais comuns são a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich.

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi originalmente proposta visando-se o estudo da adsorção de gases em superfícies sólidas. As principais hipóteses assumidas em sua formulação são as seguintes:

- os sítios de adsorção presentes no adsorvente encontram-se disponíveis e todos têm o mesmo nível de energia;
- o processo de adsorção é reversível;
- o equilíbrio é atingido quando o número de moléculas adsorvidas for igual ao número de moléculas dessorvidas, em um mesmo intervalo de tempo.

Uma vez que o processo de adsorção pode ser tratado como um processo reversível, tem-se que:

$$A + S \Leftrightarrow A.S \tag{8}$$

A=concentração do adsorvato na fase líquida (ML^{-3})
S=sítio de adsorção livre
A.S=sítio de adsorção ocupado por uma molécula do adsorvato

O processo de adsorção pode ser tratado como um equilíbrio químico, portanto, a equação (8) pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_{eq} = \frac{[A.S]}{[A].[S]} \tag{9}$$

K_{eq}=constante de equilíbrio associado ao processo de adsorção

Por sua vez, o número total de sítios de adsorção presente na superfície do adsorvente é dado por:

$$q_{\infty} = [S] + [A.S] \tag{10}$$

q_{∞} =número total de sítios de adsorção do material adsorvedor

Substituindo-se a equação (10) na equação (9), tem-se que:

$$K_{eq} = \frac{[A.S]}{[A].(q_{\infty} - [A.S])} \tag{11}$$

Uma vez que existe o equilíbrio entre a concentração do adsorvato livre na fase líquida, podemos denominar [A] por C_e e [AS] pela concentração do adsorvato na fase sólida q. Desta forma, tem-se que:

$$q = [A.S] \tag{12}$$

$$C_e = [A] \tag{13}$$

Substituindo as equações (12) e (13) na equação (11), temos que:

$$K_{eq} = \frac{q}{C_e.(q_\infty - q)} \tag{14}$$

Rearranjando a equação (14), podemos escrever que:

$$q = \frac{K_{eq}.C_e.q_\infty}{(1 + K_{eq}.C_e)} \implies q = \frac{C_e.q_\infty}{\left({}^{1}/_{K_{eq}} + C_e\right)} \tag{15}$$

Fazendo $1/K_{eq}$ igual a K_i, chegamos a:

$$q = \frac{C_e.q_\infty}{(K_i + C_e)} \tag{16}$$

A equação (16) é conhecida como isoterma de Langmuir e relaciona as concentrações do adsorvato na fase líquida (C_e) em equilíbrio com a sua concentração na fase sólida (q). Os parâmetros q_∞ e K_i são constantes que devem ser determinadas experimentalmente, variando em função das características do adsorvato, do material adsorvente e da fase líquida. Para que possamos compreender melhor o comportamento da isoterma de Langmuir, a Figura 5 apresenta a concentração do adsorvato na fase sólida (q) em função da concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida para valores de q_∞ e K_i iguais a 50 µg/g e 5 µg/L, respectivamente.

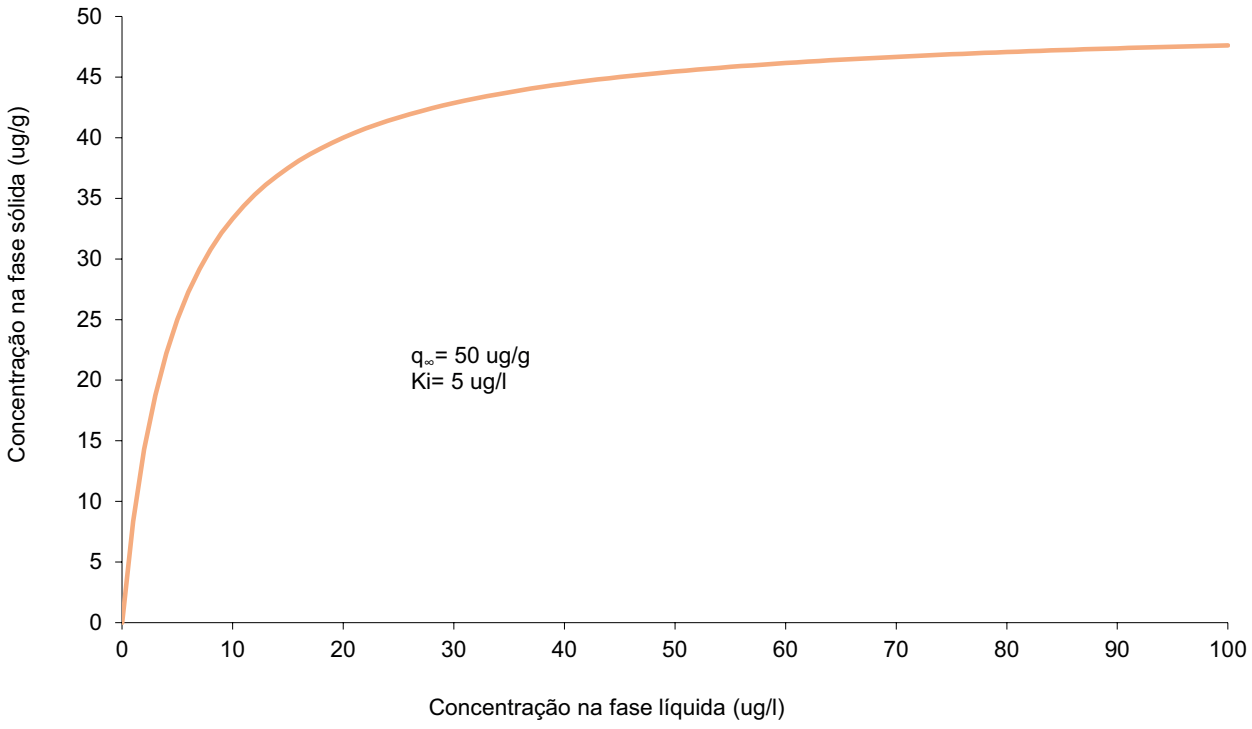


Figura 5 – Isoterma de Langmuir: variação da concentração de q em função de C_e para valores de q_∞ e K_i iguais a 50 µg/g e 5 µg/L.

A isoterma da Langmuir (equação (16)) apresenta duas importantes delimitações, uma superiormente e outra inferiormente. No intervalo de baixas concentrações, tem-se que:

$$\lim_{C_e \to 0} \left(\frac{C_e . q_\infty}{(K_i + C_e)} \right) \Rightarrow q = \left(\frac{q_\infty}{K_i} \right) . C_e \qquad (17)$$

Por outro lado, para altos valores de C_e, tem-se que:

$$\lim_{C_e \to \infty} \left(\frac{C_e . q_\infty}{(K_i + C_e)} \right) \Rightarrow q = q_\infty \qquad (18)$$

Desta forma, no intervalo de baixas concentrações, a isoterma de Langmuir transforma-se em uma reta, ao passo que, para altos valores de C_e, a isoterma atinge um valor constante igual a q_∞ e independente da concentração do adsorvato na fase líquida. Assim sendo, pode-se interpretar a grandeza q_∞ como sendo a máxima quantidade de adsorvato passível de ser retida na superfície do adsorvente, o que implica na completa cobertura da superfície do adsorvente pelo adsorvato.

Isoterma de Freundlich

Em 1906, Freundlich propôs a seguinte equação para descrever matematicamente o equilíbrio entre as concentrações de um dado adsorvato nas fases líquida e sólida (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011):

$$q = K_F . C_{eq}^{1/n} \quad (19)$$

K_F e n=constantes de adsorção, específicas para cada adsorvato, adsorvente e fase líquida.

A equação (19) foi uma proposição puramente empírica, não existindo nenhuma base teórica para justificar a sua formulação. Ela apenas se baseia no fato de que, para certos valores experimentais, produz-se a melhor aderência entre os valores de concentração do adsorvato nas fases líquida e fase sólida. Desta forma, devido ao alto grau de empirismo envolvido em sua formulação, é recomendável a sua aplicação apenas no intervalo de concentrações do adsorvato no qual ela foi obtida, evitando-se, assim, a sua extrapolação para valores situados fora do seu intervalo de validade. A Figura 6 apresenta a isoterma de Freundlich para valores de K_F e 1/n iguais a 450 (mg/g).(L/mg)^1/n e 0,6, respectivamente.

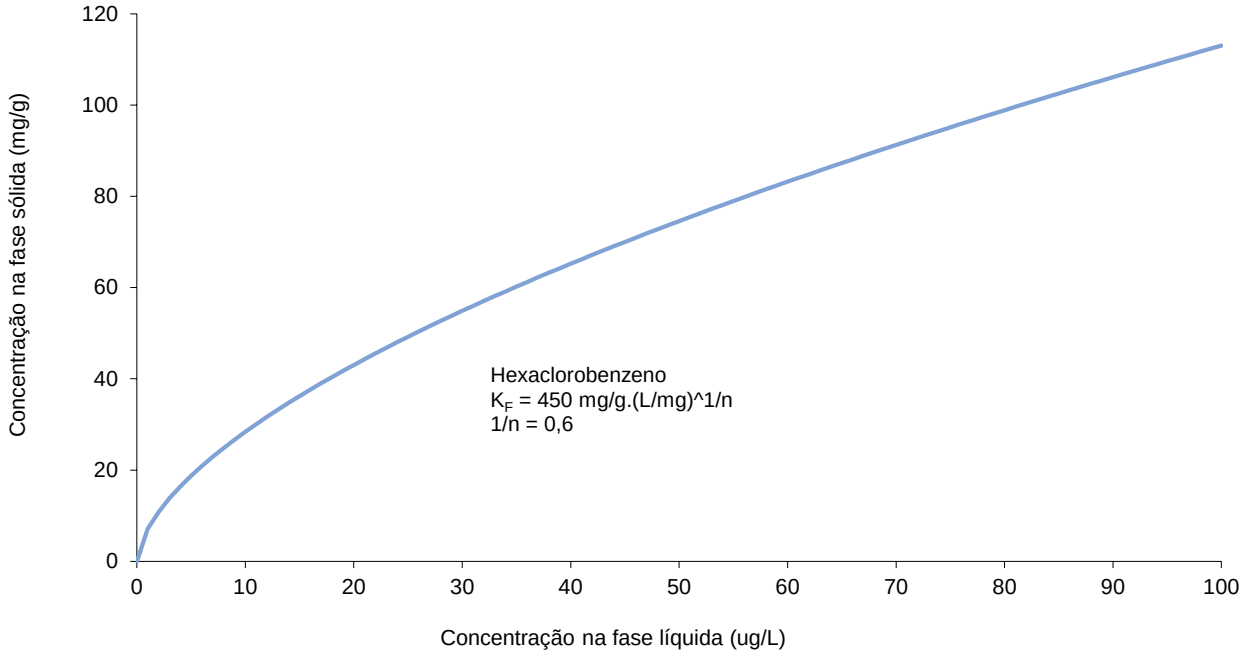


Figura 6 – Isoterma de Freundlich: variação da concentração de q em função de C_e para valores de K_F igual a 450 (mg/g).(L/mg)^1/n e de 1/n igual a 0,6.

Comparando as Figuras 5 e 6, verificamos que, ao contrário da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich não é limitada superiormente, o que significa uma capacidade ilimitada de sítios de adsorção, o que não condiz com a realidade física do processo de adsorção. Assim, analisando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich, pode-se notar que uma das hipóteses para a formulação e proposição da base matemática da isoterma de Langmuir foi que todos os sítios de adsorção tivessem igual distribuição de energia, enquanto a isoterma de Freundlich parte do pressuposto de que a sua distribuição é heterogênea, podendo ser expressa por uma função logarítmica.

Esse argumento tem sido utilizado como uma provável explicação para o fato de que, na grande maioria dos estudos de adsorção experimentais conduzidos utilizando-se o carvão ativado como material adsorvente, a isoterma de Freundlich apresenta melhor aderência aos resultados experimentais do que a isoterma de Langmuir. Isso ocorre porque os sítios de adsorção que compõem um dado tipo de carvão ativado são de natureza extremamente heterogênea e de distribuição discreta, sendo compostos, basicamente, por grupos funcionais ionizáveis.

Assim, é plenamente factível supor que a energia de adsorção de cada sítio ativo não seja constante, mas variável de um para outro, muito embora não se possa afirmar que a sua distribuição de energia de adsorção seja sempre igual à logarítmica, que é a hipótese fundamental para a formulação teórica da isoterma de Freundlich.

Ainda assim, com todas as suas limitações, a literatura indica que a grande maioria dos resultados experimentais obtidos são muito bem representados matematicamente pela isoterma de Freundlich (CRITTENDEN et al., 2012; SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011). A Tabela 2 apresenta alguns valores de K_F e 1/n para alguns compostos orgânicos de elevada significância ambiental.

Tabela 2 – Isoterma de Freundlich. Valores de K_F e 1/n para alguns compostos orgânicos de interesse na engenharia ambiental (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011)

Composto	K_F (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$	1/n
Toxafeno	950	0,74
Aldrin	651	0,92
Hexaclorobenzeno	450	0,6
Antraceno	376	0,7
Atrazina	289	0,29
Tolueno	97	0,43
Clorofórmio	9,4	0,67

Observação: Isotermas conduzidas em água destilada e temperatura da fase líquida igual a 20 °C

Os resultados de K_F e 1/n publicados na literatura indicam que as maiores variações observadas ocorrem no valor de K_F, ao passo que a grandeza 1/n tende a apresentar valores mais

estáveis. Assim, quando se analisam os valores apresentados na Tabela 2, é possível notar a grande disparidade entre os valores de K_F. Por exemplo, como o valor de K_F para o toxafeno (950 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$) é muito maior do que o valor observado para o clorofórmio (9,4 (mg/g)(L/mg)$^{1/n}$), pode-se inferir que o toxafeno apresenta maior afinidade com o carvão ativado, o que o torna mais suscetível de remoção da fase líquida por processos de adsorção. É importante ressaltar que os valores de K_F e 1/n apresentados na Tabela 2 foram obtidos para isotermas conduzidas com água destilada e um tipo específico de carvão ativado. Desta forma, espera-se que, em condições reais de campo, esses valores sofram alterações em razão de processos competitivos de adsorção, o que tende a reduzir o valor de K_F.

Um aspecto importante, no que diz respeito à utilização da isoterma de Freundlich, é a sua simplicidade. Isso a torna extremamente útil para o equacionamento da cinética do processo de adsorção, conforme será visto mais adiante.

Obtenção de isotermas de adsorção

Para que a obtenção de uma isoterma de adsorção seja possível, é necessário que sejam obtidos um conjunto de pares de valores de concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio com a concentração do adsorvato na fase sólida. Os procedimentos experimentais normalmente adotados quando se objetiva a obtenção de dados para a determinação de uma isoterma de adsorção envolvem a realização de ensaios em batelada empregando-se "n" frascos, aos quais são adicionadas diferentes dosagens de carvão ativado em pó na fase líquida para uma concentração inicial de adsorvato constante em todos eles (Figura 7).

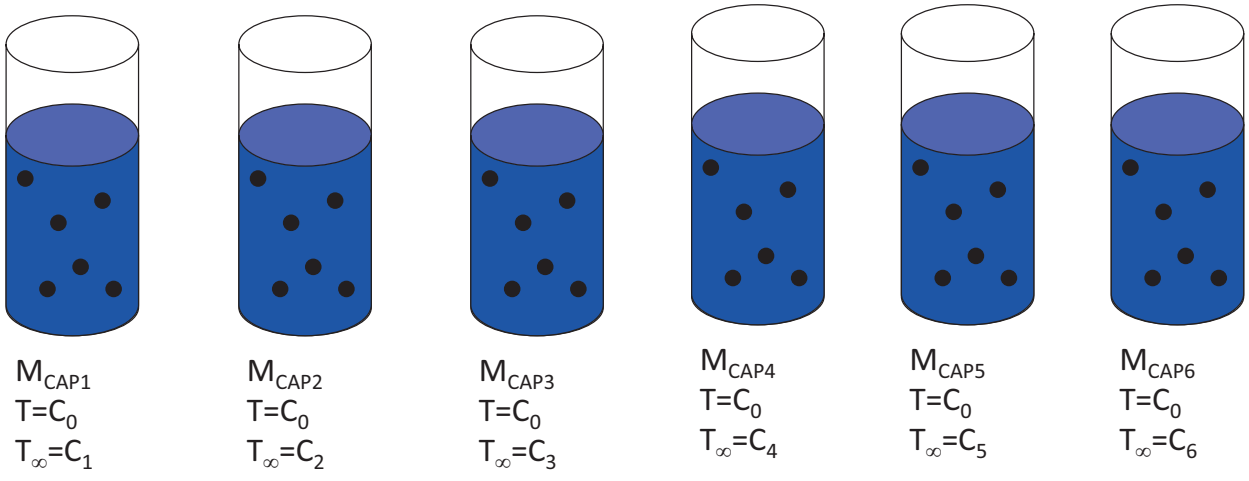


Figura 7 – Procedimentos adotados para a obtenção de isotermas de adsorção mediante a execução de ensaios em batelada.

Portanto, podemos transferir um volume de amostra contendo o adsorvato em meio aquoso com uma concentração inicial igual a C_0 em um total de "n" frascos. Desta forma, em todos os "n" frascos teremos a mesma concentração do adsorvato igual a C_0 no tempo igual a zero. Posteriormente, transferimos para cada frasco uma massa de carvão ativado em pó (M_{CAP}) variável, de forma que a concentração de CAP em cada frasco seja diferente. Assim, no frasco 1, teremos uma massa de carvão M_{CAP1}; no frasco 2, uma massa de carvão M_{CAP2}, e assim por diante.

Para que possa ocorrer a transferência do adsorvato da fase líquida para a fase sólida, os frascos são dispostos em uma mesa agitadora durante um período mínimo de 7 dias sob temperatura constante, com o objetivo de garantir que seja atingido o equilíbrio entre a concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida (Figura 8).

Figura 8 – Mesa agitadora contendo um conjunto de frascos de Erlenmeyer mantidos em agitação durante a execução de um ensaio para a obtenção de uma isoterma de adsorção.

Após o período de 7 dias, coletam-se amostras da fase líquida e determinam-se as concentrações do adsorvato no meio aquoso. Como a concentração inicial do adsorvato é igual em todos os frascos e a massa de carvão ativado é variável, a concentração final do adsorvato será diferente em cada frasco. Logo, a concentração final do adsorvato no frasco 1 será igual a C_1, no frasco 2 será igual a C_2 e assim por diante.

A concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (C_e) é a concentração final obtida em cada frasco e a concentração na fase sólida pode ser calculada por meio de um balanço de massa efetuado em cada frasco. Desta forma, pode-se escrever que:

$$q_n = \frac{(C_0 - C_n).V_a}{M_{CAPn}} = \frac{(C_0 - C_n)}{C_{CAPn}} \quad (20)$$

q_n=concentração do adsorvato em equilíbrio na fase sólida para o frasco "n" (MM^{-1})
C_0=concentração inicial do adsorvato na fase líquida (ML^{-3})
C_n=concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida para o frasco "n"
V_a=volume de amostra (L)
M_{CAPn}=massa de carvão ativado em pó no frasco "n"
C_{CAPn}=concentração de carvão ativado em pó no frasco "n"

A execução de ensaios de adsorção para a obtenção de isotermas de adsorção deve ser efetuada observando-se alguns cuidados:

- Para garantir que seja atingido o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida, é importante que o tempo de equilíbrio seja, no mínimo, igual a 7 dias.
- Para que o equilíbrio possa ser atingido em um intervalo de tempo em torno de 7 dias, é importante que o carvão ativado seja empregado na forma de carvão ativado em pó. Portanto, caso se deseje obter a isoterma de adsorção para um determinado tipo de carvão ativado granular, é importante que este seja previamente pulverizado e peneirado, de forma que as partículas apresentem diâmetros inferiores a 149 μm.
- Sugere-se a utilização de, no mínimo, 12 frascos na execução dos ensaios de adsorção, pois pode acontecer de a massa de carvão ativado em pó adicionada em alguns frascos ser mais alta – o que pode fazer com que a concentração do adsorvato na fase líquida seja igual a zero. Quando isso ocorrer, o resultado do frasco deve ser descartado. Por outro lado, se a massa de carvão ativado em pó adicionada for muito baixa, a concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida (C_e) deverá ser bastante próxima de C_0, o que não é conveniente. Desta forma, é muito comum que alguns resultados tenham de ser descartados. De modo que seja possível efetuar uma linearização adequada, é conveniente que tenhamos pelo menos de 4 a 6 pares de valores q e C_e.
- Por fim, por se tratar de uma isoterma de adsorção, é importante que a temperatura da fase líquida seja mantida aproximadamente constante. Os procedimentos mais simples consistem em manter os frascos em uma sala devidamente climatizada ou utilizar uma mesa de agitação com controle de temperatura.

De posse dos pares de valores de q e C_e, podemos determinar as isotermas de Freundlich e Langmuir linearizando as equações (16) e (19). Desta forma, temos que:

$$q = \frac{C_e.q_\infty}{(K_i + C_e)} \Rightarrow \frac{1}{q} = \frac{1}{q_\infty} + \left(\frac{K_i}{q_\infty}\right).\frac{1}{C_e} \quad (21)$$

$$q = K_F . C_{eq}^{1/n} \implies log(q) = log(K_F) + \frac{1}{n} log\left(C_{eq}\right) \qquad (22)$$

Exemplo 8-1

Problema: Efetuou-se um ensaio para obtenção da isoterma de adsorção do composto metilisoborneal (MIB) de uma determinada marca comercial de carvão ativado em pó e os procedimentos experimentais adotados foram os seguintes: inicialmente, foi preparada uma suspensão com o carvão ativado em pó com concentração inicial igual a 251 mg/L. Em seguida, diferentes alíquotas foram transferidas para seis frascos do tipo Erlenmeyer. Posteriormente, foi adicionado a cada frasco um volume de 150 mL de amostra de água bruta cuja concentração inicial de MIB era igual a 88,5 μg/L. Após 7 dias em agitação, amostras individuais de cada frasco foram coletadas para a determinação da concentração final de MIB na fase líquida. Os resultados experimentais obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados experimentais obtidos após ensaio de adsorção para obtenção da isoterma de adsorção do composto MIB em carvão ativado em pó

Frasco	Volume de suspensão de CAP (mL)	Volume de amostra (mL)	Concentração final de MIB (ng/L)
1	1	150	68
2	2	150	52
3	3	150	39
4	5	150	30
5	8	150	15
6	12	150	7,2

Com base nos resultados experimentais, determine as isotermas de Freundlich e Langmuir.

Solução

Para que as isotermas de Freundlich e Langmuir possam ser determinadas, é necessário que seja calculada a concentração do adsorvato na fase sólida. O procedimento adotado na condução dos ensaios de adsorção envolveu a transferência de um volume de suspensão de carvão ativado em pó e de um volume de amostra igual a 150 mL. Portanto, é necessário que sejam determinadas as novas concentrações iniciais de MIB na fase líquida em razão da diluição da amostra de água bruta. Deste modo, tem-se que:

$$C_0 = \frac{150\ mL.88{,}5\ \frac{ng}{L}}{(150\ mL + V_{CAP})} \quad (23)$$

C_0=concentração inicial de MIB em cada frasco Erlenmeyer (ng/L)
V_{CAP}=volume de suspensão de carvão ativado em pó adicionado em cada frasco (mL)

Uma vez determinado o valor de C_0 em cada frasco, pode-se proceder ao cálculo da concentração de MIB na fase sólida por intermédio da seguinte expressão:

$$q = \frac{(C_0 - C_e).(V_a + V_{CAP})}{C_{CAP}.V_{CAP}} \quad (24)$$

C_e=concentração final de MIB em cada frasco Erlenmeyer (ng/L)
V_a=volume de amostra adicionado em cada frasco (150 mL)
C_{CAP}=concentração da suspensão de carvão ativado em pó (251 mg/L)

A concentração de MIB em equilíbrio na fase líquida é igual à sua concentração final em cada frasco. Efetuando os cálculos de q, chegamos aos resultados dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores calculados da concentração de MIB em equilíbrio nas fases sólida e fase líquida

Frasco	C_0 (ng/L)	C_e (ng/L)	q (ng/mg)
1	87,9	68	11,98
2	87,3	52	10,70
3	86,8	39	9,71
4	85,6	30	6,87
5	84,0	15	5,43
6	81,9	7,2	4,02

Finalmente, de posse de q e C_e, podemos efetuar a linearização das isotermas de Langmuir e Freundlich conforme apresentado nas equações (21) e (22), respectivamente. Para que possamos calcular os parâmetros da isoterma de Langmuir, é necessário plotarmos a grandeza 1/q versus 1/C_e e determinarmos a declividade da reta e a sua intersecção com o eixo y. A Figura 9 apresenta os resultados calculados de 1/q versus 1/Ce e a equação da regressão linear obtida.

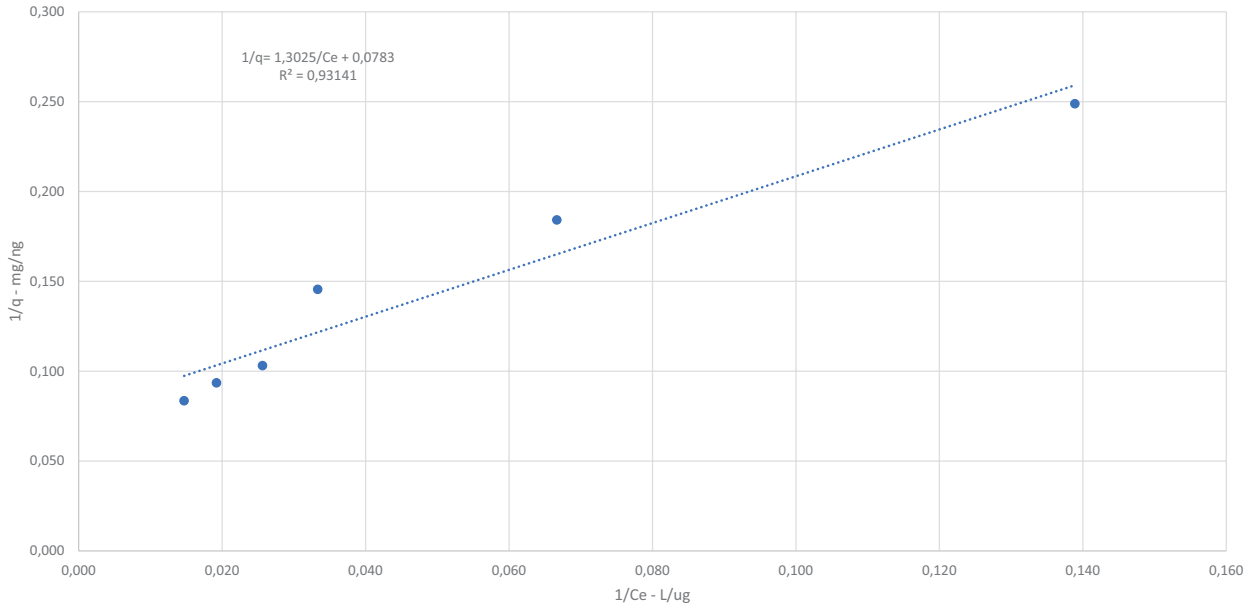


Figura 9 – Obtenção da isoterma de Langmuir – 1/q versus 1/Ce e equação da regressão linear obtida.

Desta forma, com base na equação (21), tem-se que a declividade da reta é numericamente igual a Ki/q_∞ e a intersecção com o eixo y é numericamente igual a 1/ q_∞. Sendo assim:

$$\frac{1}{q_\infty} = 0{,}0783 \implies q_\infty = 12{,}77\,\frac{ng}{mg} \tag{25}$$

$$\frac{K_i}{q_\infty} = 1{,}3025 \implies K_i = 16{,}63\,\frac{ng}{L} \tag{26}$$

Portanto, a isoterma de Langmuir pode finalmente ser escrita da seguinte forma:

$$q = \frac{C_e . q_\infty}{(K_i + C_e)} \implies q = \frac{12{,}77 . C_e}{(16{,}63 + C_e)} \tag{27}$$

q=concentração de MIB em equilíbrio na fase sólida em ng/mg
C_e=concentração de MIB em equilíbrio na fase líquida em ng/L

Por sua vez, a isoterma de Freundlich pode ser obtida por meio de sua linearização – vide equação (22) –, plotando-se o log(q) versus log(C_e). A Figura 10 apresenta os resultados calculados e a equação da regressão linear obtida.

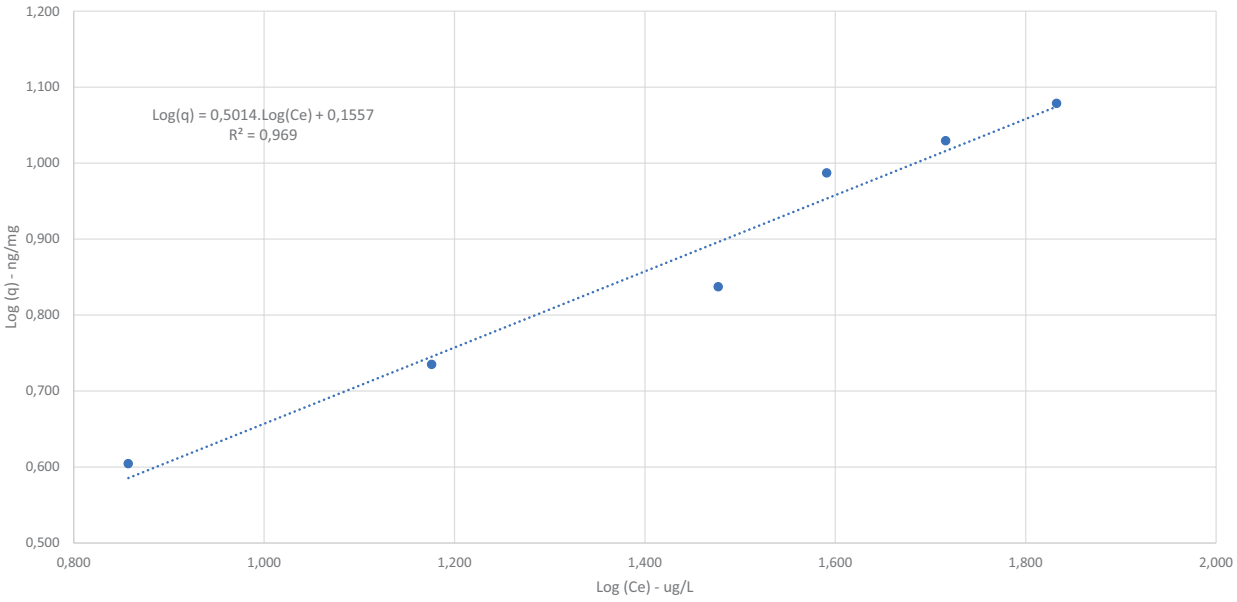


Figura 10 – Obtenção da isoterma de Freundlich – log(q) versus log(C_e) e equação da regressão linear obtida.

De posse da intersecção com o eixo y e da declividade da reta, podemos efetuar a determinação das grandezas K_F e 1/n. Assim sendo:

$$\frac{1}{n} = 0{,}501 \tag{28}$$

$$\log(K_F) = 0{,}1557 \implies K_F = 1{,}431 \left(\frac{ng}{mg}\right).\left(\frac{L}{ng}\right)^{1/n} \tag{29}$$

Portanto, a isoterma de Freundlich pode ser escrita da seguinte forma:

$$q = K_F.C_{eq}^{1/n} \implies q = 1{,}431.C_{eq}^{0{,}501} \tag{30}$$

q=concentração de MIB em equilíbrio na fase sólida em ng/mg
C_e=concentração de MIB em equilíbrio na fase líquida em ng/L

Observação 1: É importante notar que as constantes e demais parâmetros tanto da isoterma de Langmuir (q_∞, K_i, q e C_e) como da isoterma de Freundlich (K_F, q e C_e) possuem unidades que devem ser respeitadas.

Observação 2: Observe que a isoterma de Freundlich permitiu melhor aderência aos resultados observados, uma vez que o seu coeficiente de correlação (0,97) foi ligeiramente superior ao da isoterma de Langmuir (0,93). Lembrando sempre que a utilização da isoterma de Freundlich deve ser efetuada no intervalo de concentração do adsorvato na fase líquida em que ela foi obtida.

Observação 3: Do ponto de vista prático, a isoterma de Freundlich é a mais empregada em estudos de adsorção em carvão ativado em razão de sua maior simplicidade e por oferecer excelente aderência entre os resultados experimentais e os resultados calculados. Conforme veremos mais adiante, os estudos cinéticos de adsorção requerem sempre uma condição de equilíbrio entre o adsorvato nas fases líquida e sólida, e, na maior parte dos casos, opta-se pelo uso da isoterma de Freundlich.

8.4 Processos de adsorção em sistemas naturais

Em sistemas heterogêneos (sistemas sólido-líquido), existe uma tendência de acúmulo de contaminantes na fase sólida, por isso, é importante que saibamos quantificar a quantidade de massa de um determinado contaminante que se particiona entre as fases líquida e sólida. Abordamos no Capítulo 6 algumas técnicas que nos permitem calcular a taxa de transferência de um contaminante da fase líquida para a fase sólida e vice-versa, considerando o seu acúmulo em uma superfície sólida.

Para que fosse possível efetuar o equacionamento do processo de transferência de massa do contaminante nas fases líquida e sólida, definimos uma relação entre as suas concentrações de equilíbrio. Desta forma, chegamos a uma relação linear, que podia ser escrita da seguinte forma:

$$q = K_d . C_e \qquad (31)$$

q=concentração do composto C em equilíbrio com a fase sólida, expressa como uma relação massa/massa (MM^{-1})

C_e=concentração do composto C em equilíbrio com a fase líquida (ML^{-3})

K_d=coeficiente de partição entre as concentrações de C nas fases líquida e sólida (L^3M^{-1})

Observe que a equação (31) nada mais é do que uma isoterma de adsorção, uma vez que relaciona as concentrações do contaminante em equilíbrio nas fases líquida e sólida. A particularidade da equação (31) reside no fato de a isoterma de adsorção ser caracterizada por uma relação linear entre q e C_e. Vamos lembrar o significado físico do parâmetro K_d. Quando maior for o valor de K_d, maior a afinidade do contaminante pela fase sólida em relação à fase líquida. Ou seja, em uma condição de equilíbrio, maior será a sua concentração na fase sólida e menor a

sua concentração na fase líquida. Por outro lado, para baixos valores de K_d, o contaminante deverá apresentar reduzida afinidade com a fase sólida e sua distribuição tenderá a concentrar-se preferencialmente na fase líquida.

O processo de adsorção em sistemas naturais apresenta algumas particularidades em relação aos processos de adsorção concebidos em processos de engenharia. Já observamos que, quando desejamos otimizar a remoção de contaminantes da fase líquida por meio de processos de adsorção, é interessante que a área interfacial seja aumentada. Podemos fazê-lo empregando materiais adsorvedores com altos valores de área superficial específica. Desta forma, os materiais adsorvedores mais comumente empregados são o carvão ativado na forma de pó ou granular.

No entanto, quando se observa a ocorrência de processos de adsorção em ambientes aquáticos naturais, as partículas da fase sólida compõem-se basicamente de siltes, argilas e partículas de natureza orgânica (vírus, bactérias, algas etc.), que não possuem a estrutura porosa interna que caracteriza os materiais adsorvedores empregados em processos de engenharia. Assim sendo, o acúmulo de contaminantes na fase sólida ocorre preferencialmente ao longo de sua superfície externa.

Como as concentrações dos contaminantes na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida são relativamente baixas, observa-se que as isotermas de adsorção tendem a ser bem representadas por relações lineares. É interessante notar que, para baixas concentrações do adsorvato na fase líquida, a isoterma de Langmuir (equação (16)) pode ser escrita como uma relação linear entre q e C_e – vide equação (17).

$$\lim_{C_e \to 0} \left(\frac{C_e . q_\infty}{(K_i + C_e)} \right) \Longrightarrow q = \left(\frac{q_\infty}{K_i} \right) . C_e \Longrightarrow q = K_d . C_e \qquad (32)$$

A dinâmica dos compostos orgânicos na fase líquida sem a presença de uma fase sólida é diferente quando se considera a sua presença no meio aquoso. Normalmente, os contaminantes estão sujeitos a uma série de processos físico-químicos e biológicos que resultam na redução de sua concentração na fase líquida, podendo-se citar processos de volatilização, biodegradação, degradação fotoquímica, entre outros (vide Figura 11a).

No entanto, quando na fase líquida houver também uma fase sólida, observa-se uma tendência de partição do contaminante em ambas as fases, o que, se por um lado possibilita a redução de sua concentração na fase líquida, por outro tende a ocasionar a contaminação de sedimentos e demais partículas de natureza orgânica, o que pode causar bioacumulação do contaminante ao longo da cadeia alimentar. Além disso, a retenção de contaminantes em fase sólida faz com que a sua disponibilidade para processos de biodegradação, volatilização e oxidação por processos fotoquímicos seja sensivelmente reduzida, uma vez que as partículas em suspensão tendem a agir como um escudo, protegendo os contaminantes de reações que tendem a ocorrer na fase líquida (vide Figura 11b).

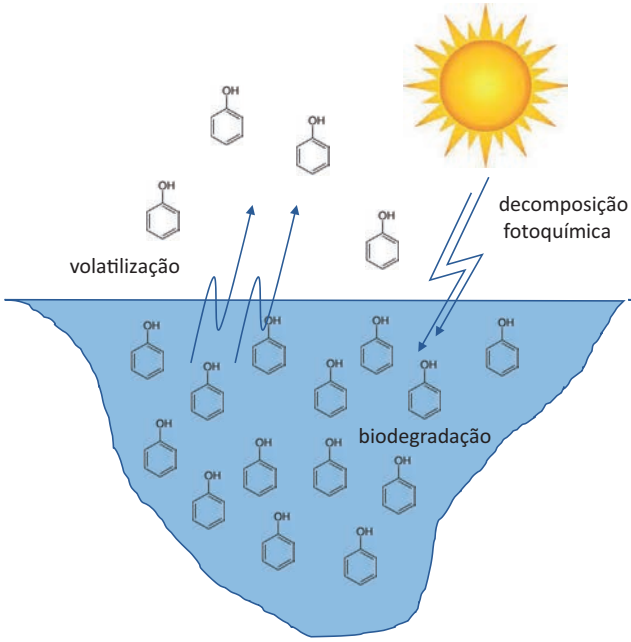


Figura 11a – Comportamento dos compostos orgânicos na fase líquida sem a sua associação às partículas coloidais e em suspensão.

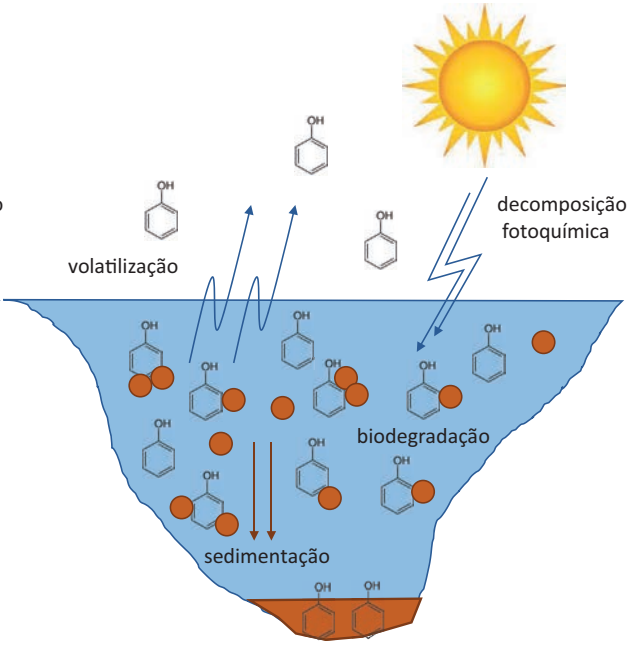


Figura 11b – Comportamento dos compostos orgânicos na fase líquida quando associados às partículas coloidais e em suspensão.

Deste modo, é de grande importância que se saiba como os contaminantes orgânicos se distribuem em diferentes fases, para que possam ser estimadas as suas concentrações nas fases líquida e sólida e seus efeitos ambientais sejam mitigados.

Determinação dos coeficientes de partição sólido-líquido

Assumindo-se que a isoterma de adsorção de um determinado contaminante possa ser descrita pela equação (31), a sua distribuição entre as fases líquida e sólida pode ser calculada desde que se conheça o valor de K_d. Ocorre que as partículas presentes em meio aquoso apresentam grande diversidade, podendo ser de natureza orgânica, siltes, argilas, areia, entre outros. Portanto, o valor de K_d deverá ser função das características físico-químicas das partículas coloidais, bem como do adsorvato (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002).

A lógica nos indica que, se porventura o valor de K_d for função das características físico-químicas das partículas coloidais e do adsorvato, a sua obtenção terá que ser efetuada por meio de ensaios experimentais específicos, o que consume tempo e recursos financeiros. No entanto, com base em ensaios experimentais, observa-se que o processo de adsorção de compostos orgânicos em partículas coloidais em corpos d'água naturais apresenta algumas particularidades que estão associadas às próprias características físico-químicas da fase líquida.

As águas subterrâneas e superficiais apresentam concentrações de compostos orgânicos naturais que têm por origem a degradação de matéria vegetal (substâncias húmicas), além de compostos

orgânicos de origem biogênica extracelular que tendem a ser liberados para a fase líquida por algas e demais microrganismos. Uma vez que muitos desses compostos orgânicos naturais são altamente hidrofóbicos, tendem a ser adsorvidos na superfície das partículas coloidais, formando uma espécie de envoltório ao longo de sua superfície externa (Figura 12).

Desta forma, o acúmulo do adsorvato na superfície da partícula coloidal pode ocorrer nos sítios de adsorção livres, mas também pode acontecer de o adsorvato se associar às moléculas dos compostos orgânicos naturais retidos em sua superfície externa.

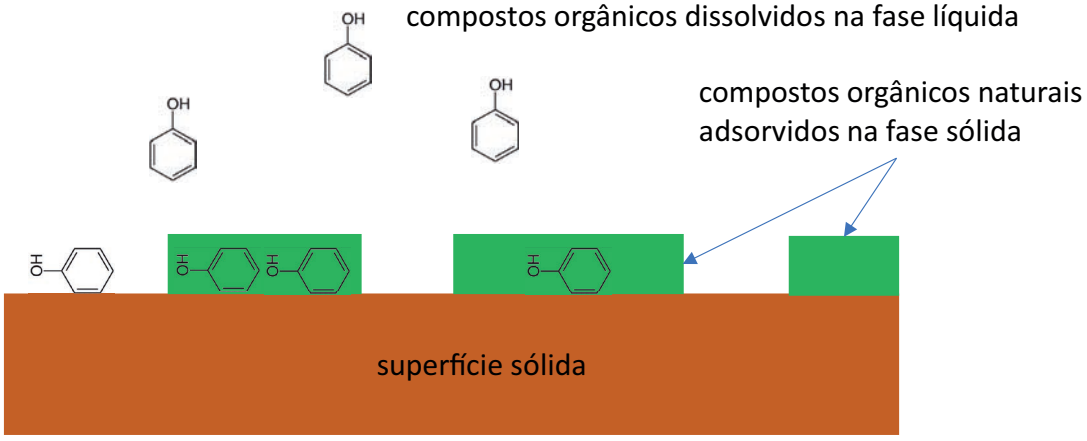


Figura 12 – Mecanismos de retenção de compostos orgânicos na superfície das partículas coloidais.

Conforme discutido por alguns autores, a adsorção de uma molécula polar na superfície de uma partícula mineral requer o afastamento de uma molécula de água. Por sua vez, a adsorção de uma molécula orgânica hidrofóbica em moléculas orgânicas naturais é, do ponto de vista energético, mais favorável, uma vez que os compostos orgânicos naturais são também moléculas hidrofóbicas (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 2002).

Portanto, como a afinidade de muitos compostos orgânicos sintéticos tende a ser bastante elevada pelas moléculas dos compostos orgânicos naturais normalmente presentes em águas naturais, pode-se postular uma isoterma de adsorção que esteja associada à massa de contaminantes removida por massa de carbono orgânico. Assim, a equação (31) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$q_{oc} = \frac{m_p}{m_{oc}} = K_{oc}.C_e \qquad (33)$$

q_{oc}=massa de adsorvato removido por massa de carbono orgânico na fase sólida (MM^{-1})

m_p=massa do adsorvado adsorvido na fase sólida (M)

m_{oc}=massa de carbono orgânico na fase sólida (M)

K_{oc}=coeficiente de partição entre as concentrações de C na fase líquida e por massa de carbono orgânico na fase sólida (L^3M^{-1})

Um aspecto interessante a ser observado: com base em inúmeras evidências experimentais, é possível correlacionar o valor de K_{oc} com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) do composto em questão. Lembrando que o coeficiente de partição octanol-água de um determinado contaminante é uma relação entre a sua concentração de equilíbrio em octanol e sua concentração na água.

Como o octanol é um solvente com um grau de polaridade menor do que o da água, quanto mais hidrofóbico for o contaminante, maior será a sua concentração na solução de octanol em relação à sua concentração na água (alto valor de K_{ow}). Ao contrário, quanto maior for a polaridade do composto – e, portanto, menos hidrofóbico –, menor será a sua concentração em octanol e maior a sua concentração em água (baixo valor de K_{ow}). A Tabela 5 apresenta valores de K_{ow} para alguns compostos orgânicos de grande relevância ambiental.

Tabela 5 – Valores de coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) para alguns compostos orgânicos de interesse na engenharia ambiental (MIHELCIC; ZIMMERMAN, 2010)

Composto	Log(K_{ow})
Aldrin	6,19
Antraceno	4,68
Benzeno	2,17
Clorofórmio	1,95
Diclorometano	1,31
Hexaclorobenzeno	5,80
Lindano	3,78
Naftaleno	3,33
Tolueno	2,69
Hexacloroetano	3,93
Toxafeno	4,21
Nitrobenzeno	1,85

Existem inúmeras expressões empíricas que relacionam os valores de K_{oc} e K_{ow}, que variam conforme a natureza, a composição e a estrutura química dos compostos orgânicos avaliados. Mihelcic e demais autores sugeriram uma expressão que pode ser empregada para compostos orgânicos não ionizáveis e oferece uma primeira estimativa do valor de K_{oc} em função de K_{ow} (MIHELCIC; ZIMMERMAN, 2010):

$$\log(K_{oc}) = 0{,}903.\log(K_{ow}) + 0{,}094 \qquad (34)$$

K_{oc}=coeficiente de partição entre as concentrações de C na fase líquida e por massa de carbono orgânico na fase sólida em L/kg

K_{ow}=coeficiente de partição octanol-água (adimensional)

Alternativamente, os valores de K_{oc} e K_{ow} e outras propriedades físico-químicas de inúmeros compostos químicos podem ser consultados em bibliografia especializada. Adicionalmente, podemos empregar ferramentas computacionais de livre acesso, como a plataforma EPI Suite™ 4.11 (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2017).

Podemos relacionar os coeficientes de partição K_d e K_{oc} se for conhecida a fração de carbono orgânico da fase sólida. Assim, define-se a grandeza f_{oc} como:

$$f_{oc} = \frac{m_{oc}}{m_s} \tag{35}$$

f_{oc}=relação entre a massa de carbono orgânico na fase sólida em relação à massa total de sólidos (adimensional)

m_{oc}=massa de carbono orgânico total (M)

m_s=massa total da fase sólida (M)

O valor de f_{oc} é função do tipo de solo e de suas características físico-químicas principais. Por exemplo, solos arenosos tendem a apresentar baixos valores de f_{oc} – em geral, menores do que 0,1% –, enquanto solos argilosos oriundos de regiões pantanosas podem apresentar valores próximos de 6% a 10%.

Utilizando o conceito de f_{oc}, podemos agora relacionar os coeficientes de partição K_d e K_{oc}. A equação (31) pode ser escrita da seguinte forma:

$$q = \frac{m_p}{m_s} = K_d . C_e \tag{36}$$

Substituindo a equação (35) na equação (36), temos que:

$$q = \frac{m_p}{m_{oc}} . f_{oc} = K_d . C_e \tag{37}$$

Agora, podemos substituir a equação (33) na equação (37). Assim sendo:

$$q = \frac{m_p}{m_{oc}}.f_{oc} = K_d.C_e \implies q_{oc}.f_{oc} = K_d.C_e$$
$$\implies K_{oc}.C_e.f_{oc} = K_d.C_e \quad (38)$$

$$K_d = f_{oc}.K_{oc} \quad (39)$$

Podemos apresentar alguns exemplos para explorar melhor os conceitos envolvidos no cálculo do K_{oc} e sua importância em questões que envolvam a partição de contaminantes nas fases líquida e sólida.

Exemplo 8-2

Problema: Determine os valores de $\log(K_{oc})$ para os compostos fenantreno e 1,2-dicloroeteno (1,2-DCE) empregando a equação (34). Com base em dados da literatura, sabe-se que os coeficientes de partição octanol-água ($\log(K_{ow})$) para os compostos são iguais a 4,46 (fenantreno) e 1,86 (1,2-DCE).

Solução

Uma vez que os valores de K_{ow} para ambos os contaminantes são conhecidos, o cálculo do K_{oc} pode ser efetuado diretamente mediante utilização da equação (34). Desta forma, tem-se que:

a) Cálculo do K_{oc} para o fenantreno

$$\log(K_{oc}) = 0{,}903.\log(K_{ow}) + 0{,}094 \implies$$
$$\log(K_{oc}) = 0{,}903.4{,}46 + 0{,}094 \implies \quad (40)$$
$$\log(K_{oc}) = 4{,}12\ \frac{L}{kg}$$

b) Cálculo do K_{oc} para o 1,2-DCE

$$\log(K_{oc}) = 0{,}903.\log(K_{ow}) + 0{,}094 \implies$$
$$\log(K_{oc}) = 0{,}903.1{,}86 + 0{,}094 \implies \quad (41)$$
$$\log(K_{oc}) = 1{,}77\ \frac{L}{kg}$$

Note que os valores de K_{oc} para ambos os contaminantes são bastante diferentes em razão de suas diferentes propriedades físico-químicas. O valor do $\log(K_{oc})$ calculado para o fenantreno é igual a 4,12, ou seja, bem superior ao valor calculado para o 1,2-DCE (1,77). Isso indica que o fenantreno tende a se acumular mais facilmente em fase sólida do que o 1,2-DCE. Também podemos afirmar que o composto 1,2-DCE deverá estar preferencialmente presente na fase líquida do que adsorvido em fase sólida.

Observação: O cálculo do valor de K_{oc} para os compostos fenantreno e 1,2-DCE foi efetuado por meio de uma equação empírica publicada na literatura. No entanto, existem inúmeras expressões empíricas que relacionam K_{oc} e K_{ow} e que podem fornecer valores bastante distintos. Portanto, sempre que possível, procure confrontar os valores calculados com valores de K_{oc} disponíveis na literatura.

Exemplo 8-3

Problema: Um sistema de coleta e afastamento de esgotos sanitários recebe contribuições de efluentes industriais e, por meio de um balanço de massa efetuado com base nas vazões e concentrações afluentes à estação de tratamento de esgotos sanitários, estima-se que as concentrações totais afluentes de fenantreno e 1,2-dicloroeteno (1,2-DCE) são iguais a 60 µg/L e 150 µg/L, respectivamente. Assumindo que a concentração de sólidos em suspensão totais no esgoto bruto seja igual a 300 mg SST/L e que a sua fração orgânica seja igual a 20%, estime as concentrações de ambos os contaminantes distribuídos nas fases líquida e sólida no esgoto bruto afluente à estação de tratamento de esgotos sanitários. Utilize os valores de K_{oc} calculados no Exemplo 8-2.

Dados adicionais: Admita que as concentrações de ambos os contaminantes nas fases líquida e sólida estejam em equilíbrio e que o único processo de transferência de massa ocorra da fase líquida para a fase sólida, podendo ser desprezados os processos de volatilização e biodegradação no sistema de coleta e afastamento de esgotos sanitários.

Solução

Para que possamos calcular as concentrações do fenatreno e do 1,2-DCE nas fases líquida e sólida, precisamos efetuar um balanço de massa considerando que ambos os contaminantes estarão presentes somente nas fases líquida e sólida. Como estamos postulando equilíbrio entre as concentrações em ambas as fases, podemos escrever que:

$$q = \frac{m_p}{m_s} = K_d . C_e \tag{42}$$

Já temos uma relação entre K_d e K_{oc}. Assim sendo, substituindo a equação (39) na equação (42):

$$q = \frac{m_p}{m_s} = f_{oc} . K_{oc} . C_e \tag{43}$$

Efetuando-se um balanço de massa para o contaminante na fase líquida, tem-se que a redução na sua concentração deverá corresponder ao aumento de sua concentração na fase sólida. Assim, podemos reescrever a equação (43) da seguinte forma:

$$\frac{m_p}{m_s} = \frac{(C_0 - C_e).V}{C_c . V} = f_{oc} . K_{oc} . C_e \tag{44}$$

C_c=concentração de sólidos em suspensão totais (ML^{-3})
V=volume da fase líquida (L)

Isolando C_e na equação (44), temos que:

$$\frac{(C_0 - C_e)}{C_c} = f_{oc} . K_{oc} . C_e \implies C_e = \frac{C_0}{(1 + f_{oc} . K_{oc} . C_c)} \tag{45}$$

Agora, substituindo as grandezas para cada contaminante na equação (45) podemos efetuar o cálculo da sua concentração em equilíbrio na fase líquida. Desta forma, para o fenantreno e o 1,2-DCE, tem-se que:

$$C_{e,f} = \frac{C_{0,f}}{\left(1 + f_{oc}.K_{oc,f}.C_c\right)} \Longrightarrow$$

$$C_{e,f} = \frac{60\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1 + 0{,}2.10^{4{,}12}\frac{L}{kg}.300.10^{-6}\frac{L}{kg}\right)} \Longrightarrow \quad (46)$$

$$C_{e,f} \cong 33{,}5\ \frac{\mu g}{L}$$

$$C_{e,DCE} = \frac{C_{0,DCE}}{\left(1 + f_{oc}.K_{oc,DCE}.C_c\right)} \Longrightarrow$$

$$C_{e,DCE} = \frac{150\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1 + 0{,}2.10^{1{,}77}\frac{L}{kg}.300.10^{-6}\frac{L}{kg}\right)} \Longrightarrow \quad (47)$$

$$C_{e,DCE} \cong 149{,}5\ \frac{\mu g}{L}$$

Uma vez calculadas as concentrações de fenantreno e 1,2-DCE em equilíbrio na fase líquida, podemos calcular as respectivas concentrações em equilíbrio na fase sólida empregando a equação (43). Desta forma:

$$q_f = f_{oc}.K_{oc,f}.C_{e,f} \Longrightarrow$$

$$q_f = 0{,}2.10^{4{,}12}\frac{L}{kg}.33{,}5\ \frac{\mu g}{L} \Longrightarrow \quad q_f \cong 88{,}3\frac{mg}{kg} \quad (48)$$

$$q_{DCE} = f_{oc}.K_{oc,DCE}.C_{e,DCE} \Longrightarrow$$

$$q_{DCE} = 0{,}2.10^{1{,}77}\frac{L}{kg}.149{,}5\ \frac{\mu g}{L} \Longrightarrow \quad (49)$$

$$q_{DCE} \cong 1{,}76\frac{mg}{kg}$$

Feitos todos os cálculos, vamos efetuar uma análise dos resultados. Conforme observado anteriormente, o valor do K_{oc} do fenantreno é bem maior do que o do 1,2-DCE. Desta forma, espera-se que o acúmulo de fenantreno na fase sólida seja maior do que o de 1,2-DCE. De fato, veja que a concentração do fenantreno na fase líquida foi reduzida de 60 μg/L para 33,5 μg/L. Por sua vez, a concentração de 1,2-DCE praticamente permaneceu inalterada, indicando a sua maior afinidade pela fase líquida.

Como a redução na concentração do fenantreno na fase líquida foi maior, a sua concentração na fase sólida também é logicamente maior do que a do 1,2-DCE. Portanto, uma vez conhecidos os valores de K_{oc} para um contaminante específico, pode-se estimar a sua partição entre as fases líquida e sólida.

Observação 1: É importante notar que K_{oc} apresenta unidade, portanto, é necessário prestar bastante atenção nos cálculos de forma a se evitarem erros de cálculo.

Observação 2: Assumiu-se a hipótese de que os processos de biodegradação e volatilização para o fenantreno e o 1,2-DCE poderiam ser desprezados. No entanto, o 1,2-DCE apresenta grande volatilidade e, portanto, tendência de ser transferido para a fase gasosa. Desta forma, a concentração do composto 1,2-DCE na fase líquida muito provavelmente será menor do que o valor calculado em razão de sua transferência da fase líquida para a fase gasosa.

Vimos no Exemplo 8-3 como podemos calcular as concentrações de um determinado contaminante nas fases líquida e sólida admitindo-se uma condição de equilíbrio. Ocorre que, muitas vezes, o contaminante pode apresentar a tendência de se particionar em mais de uma fase. Por exemplo, muitos compostos, além de apresentarem afinidade por uma fase sólida, também podem serem voláteis, isto é, podem ser transferidos da fase líquida para a fase gasosa. No Exemplo 8-3, observamos que o composto 1,2-DCE possui baixo valor de K_{ow}, mas tende a ser transferido para a fase gasosa. Quando temos um sistema heterogêneo composto por mais de duas fases, podemos – caso admitamos uma condição de equilíbrio – calcular as suas concentrações de equilíbrio efetuando o balanço de massa para cada fase individualmente. Vamos a um exemplo para apresentarmos a metodologia de cálculo.

Exemplo 8-4

Problema: Um reator em batelada possui um volume total de 100 litros, sendo 70 litros ocupados por água e 30 litros ocupados por ar. A fase líquida possui uma concentração de sólidos igual a 50 mg/l, tendo esses sólidos uma fração orgânica igual a 5%. No tempo igual a zero, efetua-se a adição de um contaminante na fase líquida, e a tendência é de que ele se distribua entre as fases líquida, sólida e gasosa. Assim sendo, uma vez atingido o equilíbrio, haverá concentrações desse composto nas fases gasosa, líquida e sólida, que serão constantes no tempo. Para os contaminantes listados, calcule as concentrações nas fases citadas, bem como a proporção entre elas.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas relevantes do endosulfan e do tetracloroeteno

Composto	C_0 (µg/L)	Constante de Henry (m^3/m^3)	Log(K_{oc}) (L/kg)
Endosulfan	500	$2{,}66.10^{-3}$	4,09
Tetracloroeteno	800	$7{,}24.10^{-1}$	2,40

Solução

O Exemplo 8-4 é muito semelhante ao Exemplo 6-9, apresentado no Capítulo 6. A diferença é que, no Exemplo 6-9, postulou-se que o contaminante estaria se particionando somente entre as fases líquida e fase gasosa. Agora, temos um contaminante que está inicialmente na fase líquida e tenderá a ser transferido parcialmente para a fase gasosa e parcialmente para a fase sólida. Portanto, vamos tratar o reator de volume igual a 100 litros como o nosso volume de controle (Figura 13).

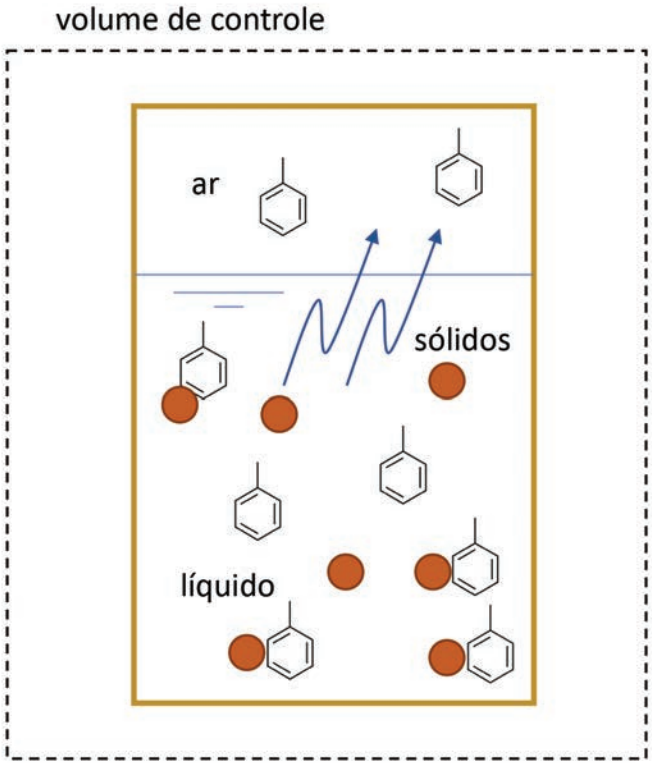


Figura 13 – Representação esquemática do reator em batelada e indicação do volume de controle adotado.

Como não há entrada ou saída de massa do volume de controle, tem-se que a massa do contaminante no tempo t igual a zero deverá ser igual à sua massa em qualquer tempo. Como queremos calcular as suas concentrações de equilíbrio nas fases líquida, sólida e gasosa, podemos escrever que:

$$m_i = m_t \implies m_i = C_l.V_l + C_a.V_a + q_s.m_s \quad (50)$$

m_i=massa inicial do composto (M)
m_t=massa do composto em qualquer tempo t (M)
C_l, C_a=concentração do composto nas fases líquida e gasosa (ML^{-3})
V_l e V_a=volume de líquido e ar (L^3)
q_s=concentração do composto na fase sólida (MM^{-3})
m_s=massa de sólidos na fase líquida (M)

A massa inicial do composto pode ser facilmente calculada, lembrando que no tempo t igual a zero ele está presente somente na fase líquida. Desta forma, tem-se que:

$$m_i = m_t \implies m_i = C_0.V_l \quad (51)$$

Podemos agora substituir a equação (51) na equação (50):

$$C_0.V_l = C_l.V_l + C_a.V_a + q_s.m_s \quad (52)$$

Temos, portanto, três incógnitas, que são as concentrações do contaminante nas fases líquida (C_l), gasosa (C_g) e sólida (q_s), e uma equação (equação (52)). Assim sendo, necessitamos de mais duas equações para que o sistema seja determinado. Como admitimos que o contaminante está em equilíbrio nas três fases, podemos relacionar as concentrações C_a e q_s com C_l mediante a Lei de Henry e a isoterma de adsorção. Desta forma, tem-se que:

$$H = \frac{C_a}{C_l} \quad (53)$$

H=constante de Henry (L^3/L^3)

$$q_s = K_d.C_l \implies q_s = f_{oc}.K_{oc}.C_l \quad (54)$$

Substituindo as equações (53) e (54) na equação (52), podemos escrever que:

$$C_0.V_l = C_l.V_l + C_l.H.V_a + f_{oc}.K_{oc}.C_l.m_s \quad (55)$$

A massa de sólidos (m_s) pode ser facilmente calculada uma vez conhecendo-se a concentração de sólidos na fase líquida. Assim, tem-se que:

$$C_0.V_l = C_l.V_l + C_l.H.V_a + f_{oc}.K_{oc}.C_l.C_s.V_l \quad (56)$$

C_s=concentração de sólidos na fase líquida (ML^{-3})

Veja que, agora, temos uma equação e uma única variável: a concentração do contaminante na fase líquida. Isolando C_l na equação (56), chegamos a:

$$C_l = \frac{C_0.V_l}{V_l + H.V_a + f_{oc}.K_{oc}.C_s.V_l} \quad (57)$$

Uma vez calculada a concentração do composto na fase líquida, podem-se determinar as suas concentrações nas fases gasosa e sólida por intermédio das equações (53) e (54). Efetuando-se os cálculos para os compostos endosulfan e tetracloroeteno, obtêm-se os valores de concentração e distribuição mássica apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas relevantes do endosulfan e tetracloroeteno

Composto	Endosulfan	Tetracloroeteno
Concentração na fase líquida (μL)	484,5	610,3
Concentração na fase gasosa (μL)	1,29	441,8
Concentração na fase sólida (mg/kg)	298,1	7,66
Porcentagem em massa na fase líquida (%)	96,9	76,3
Porcentagem em massa na fase gasosa (%)	0,11	23,7
Porcentagem em massa na fase sólida (%)	3,0	0,05

Podemos avaliar os resultados calculados com base nos valores da constante de Henry e dos coeficientes de partição de ambos os contaminantes. Veja que o tetracloroeteno possui um valor de constante de Henry maior do que o endosulfan, portanto, é de se esperar que, percentualmente, a sua distribuição na fase gasosa seja maior. De fato, veja que 23,7% da massa total do tetracloroeteno deverá ficar na fase gasosa, ao passo que somente 0,11% da massa do endosulfan deverá ser transferido da fase líquida para a fase gasosa.

Por outro lado, o valor de K_{oc} do endosulfan é bem maior do que o do tetracloroeteno. Assim sendo, espera-se que uma parte maior de sua massa seja retida na fase sólida em comparação com o tetracloroeteno. Com base nos resultados calculados, veja que 3,0% da massa total do endosulfan é

transferida da fase líquida para a fase sólida, ao passo que somente 0,05% da massa do tetracloroeteno é retido na fase sólida. Portanto, conclui-se que os resultados calculados apresentam coerência em relação aos valores de H e K_{oc}.

Observação: Os cálculos efetuados no Exemplo 8-4 partiram do pressuposto de que as concentrações dos compostos estavam em equilíbrio nas fases líquida, gasosa e sólida. Veja que a maior parte da massa de ambos os contaminantes na condição de equilíbrio ainda permanece na fase líquida (endosulfan – 96,9%; tetracloroeteno – 76,3%). No entanto, como o endosulfan é menos volátil do que o tetracloroeteno, parte deste é transferido mais facilmente para a fase gasosa, o que faz com que sua distribuição mássica seja maior.

8.5 Cinética de adsorção em carvão ativado

Em processos de adsorção em sistemas naturais, os materiais adsorvedores normalmente são partículas coloidais de natureza mais simples do que os materiais adsorvedores tipicamente empregados em processos de engenharia. Via de regra, siltes, argilas e demais partículas orgânicas presentes em águas naturais podem ser tratadas como partículas rígidas e de porosidade interna igual a zero. Isso quer dizer que a área disponível para a ocorrência do processo de adsorção está restrita à área superficial externa.

Desta forma, o processo de transferência de massa a partir da fase líquida até a superfície sólida pode ser analisado do ponto de vista matemático, conforme visto no Capítulo 6 (Item 6.7 – Transferência de massa em interface sólido-líquido: acúmulo de contaminantes na fase sólida).

Em um sistema de engenharia que possibilite a máxima remoção de um determinado contaminante da fase líquida por processo de adsorção, é interessante que o material adsorvedor apresente características tais que possibilitem a otimização do processo de tratamento. Desta forma, é intuitivo deduzirmos que a preferência recaia sobre o uso de material adsorvedor que apresente altos valores de área superficial específica. Dentre os materiais adsorvedores disponíveis no mercado, o mais empregado na engenharia ambiental é, sem sombra de dúvida, o carvão ativado, podendo a sua aplicação ser efetuada na forma de carvão ativado em pó ou carvão ativado granular.

Conforme já apresentado anteriormente, as partículas do carvão ativado apresentam um conjunto de "canais" internos com dimensões da ordem de nanômetros que conferem à partícula uma porosidade interna extremamente elevada. Deste modo, o mecanismo do processo de adsorção em carvão ativado apresenta muito mais complexidade do que o mecanismo em materiais adsorvedores compostos por partículas de natureza não porosa.

Nesse sentido, o processo de adsorção em carvão ativado envolve um conjunto de mecanismos de transporte de massa do adsorvato em série. Esses mecanismos são descritos a seguir e podem ser esquematizados como demonstrado na Figura 14 (SONTHEIMER; CRITTENDEN; SUMMERS, 1988).

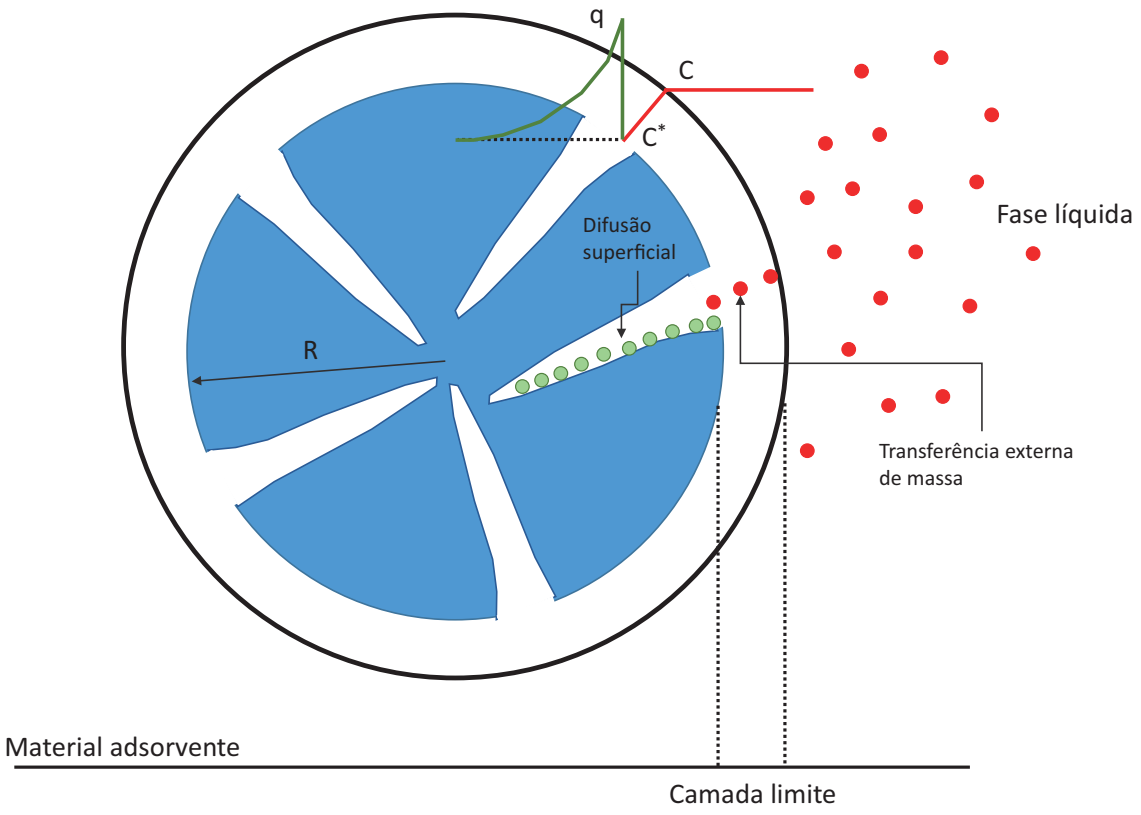


Figura 14 – Mecanismos de transporte envolvidos no processo de adsorção em carvão ativado.

- Transporte das moléculas do adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o material adsorvedor. Esse mecanismo de transporte pode ocorrer ou por processos de difusão ou por processos turbulentos, dependendo das condições hidráulicas do escoamento no entorno da partícula do carvão ativado.
- Transporte por processo de difusão do adsorvato da camada limite até a superfície externa do material adsorvedor.
- Uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o material adsorvedor, o seu transporte passa a ocorrer no interior dos poros do carvão ativado. Esse transporte intraparticular pode se dar por meio de difusão molecular, ao longo dos vazios internos da partícula, ou por difusão ao longo de sua superfície interna.
- após o encontro de um sítio de adsorção vazio, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato.

Para que possamos compreender melhor o processo de adsorção em carvão ativado, vamos admitir um sistema de batelada contendo uma partícula de carvão ativado com diâmetro conhecido (d_p) e uma concentração inicial do adsorvato na fase líquida igual a C_0 no tempo igual a zero. No início do processo de adsorção, a concentração do adsorvato na fase sólida (q) é igual a zero.

Como existe uma afinidade entre as moléculas do adsorvato e o material adsorvente, haverá transporte das moléculas do contaminante a partir da fase líquida para a superfície externa da partícula do carvão ativado. Esse processo de transferência de massa é denominado processo de transferência externa de massa. Conforme já discutido no Capítulo 6, ele pode ser matematicamente descrito da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} \Longrightarrow J_l = -K_L.A_i(C - C^*) \qquad (58)$$

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C na interface sólido líquido (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fs}$=taxa de acúmulo de massa de C na interface sólido líquido (MT^{-1})
K_L=coeficiente de transferência externa de massa (MT^{-1})
Ai=área interfacial entre ambas as fases líquida e sólida (L^2)
C*=concentração do composto C na interface sólido-líquido (ML^{-3})

Assim que o adsorvato atinge a superfície do material adsorvedor, a sua concentração é igual a um certo C*, e essa concentração deverá estar em equilíbrio com a concentração do adsorvato na fase sólida. A relação entre q e C* pode ser descrita pela isoterma de adsorção. Para processos de adsorção em carvão ativado, a isoterma de adsorção mais comumente empregada é a isoterma de Freundlich. Desta forma, tem-se que:

$$q = K_F.(C^*)^{1/n} \qquad (59)$$

Veja que a concentração do adsorvato na fase sólida (q) no tempo igual a zero é igual a zero ao longo de toda a partícula do carvão ativado. Com o passar do tempo, haverá transporte de C da fase líquida para a superfície externa do material adsorvedor, possibilitando que se estabeleça uma concentração do adsorvato localmente na superfície externa da partícula do carvão ativado igual a q. Desta forma, deverá ser estabelecido um gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida, sendo a sua concentração igual a zero no interior dos poros do carvão ativado e igual a q na sua superfície externa.

Desde que haja um gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida, ele deverá ser transportado ao longo dos poros internos da partícula do carvão ativado – um processo conhecido como mecanismo de transferência interna de massa. Com o passar do tempo, as moléculas do adsorvato tenderão a ser transportadas ao longo da superfície interna da partícula do carvão ativado, fazendo com que haja um aumento na concentração de q ao longo do material adsorvedor.

No tempo igual a infinito, os sítios de adsorção deverão estar todos ocupados pelo adsorvente, o que fará com que não haja mais um gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida. Logo, inexistindo gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida, a partícula do carvão ativado deverá apresentar uma concentração do adsorvato constante ao longo de toda a sua superfície interna. Deste modo, estabelece-se uma condição de equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida.

Para que seja possível efetuar um balanço de massa para a concentração do adsorvato da fase sólida, é necessário que sejam estabelecidas algumas hipóteses, a saber (CRITTENDEN et al., 1987):

a) o processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;
b) os mecanismos de transferência de massa, na camada limite que circunda o adsorvente e em seu interior, podem ser descritos a partir de processos difusivos;
c) a etapa de adsorção propriamente dita é muito mais rápida do que a dos mecanismos de transporte interparticular e intraparticular;
d) a partícula do adsorvente é esférica e isotrópica;
e) assume-se que a fase líquida, no entorno do adsorvente, encontra-se completamente misturada.

Como admitimos que a partícula de carvão ativado pode ser tratada como uma esfera perfeita e isotrópica – portanto, simétrica em relação ao seu raio –, é conveniente que o balanço de massa seja efetuado empregando-se coordenadas esféricas. Assumindo-se que a transferência de massa ocorra somente na direção do raio, a transferência de massa do adsorvato na fase sólida pode ser escrita da seguinte forma:

$$J_s = \left(\frac{dm}{dt}\right).\frac{1}{A_i} \Longrightarrow J_s = -D_s.\rho_p.\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right) \qquad (60)$$

J_s=fluxo de massa devido a mecanismos de transferência de massa por difusão superficial ($ML^{-2}T^{-1}$)

D_s=coeficiente de difusão superficial (L^2T^{-1})

ρ_p=massa específica da partícula do carvão ativado (ML^{-3})

$\partial q/\partial r$ =gradiente de concentração do adsorvato na fase sólida ao longo do raio da partícula do carvão ativado ($MM^{-1}L^{-1}$)

Portanto, vamos estabelecer um elemento de volume com geometria esférica e efetuar um balanço de massa para o adsorvato (Figura 15). Desta forma, podemos escrever que:

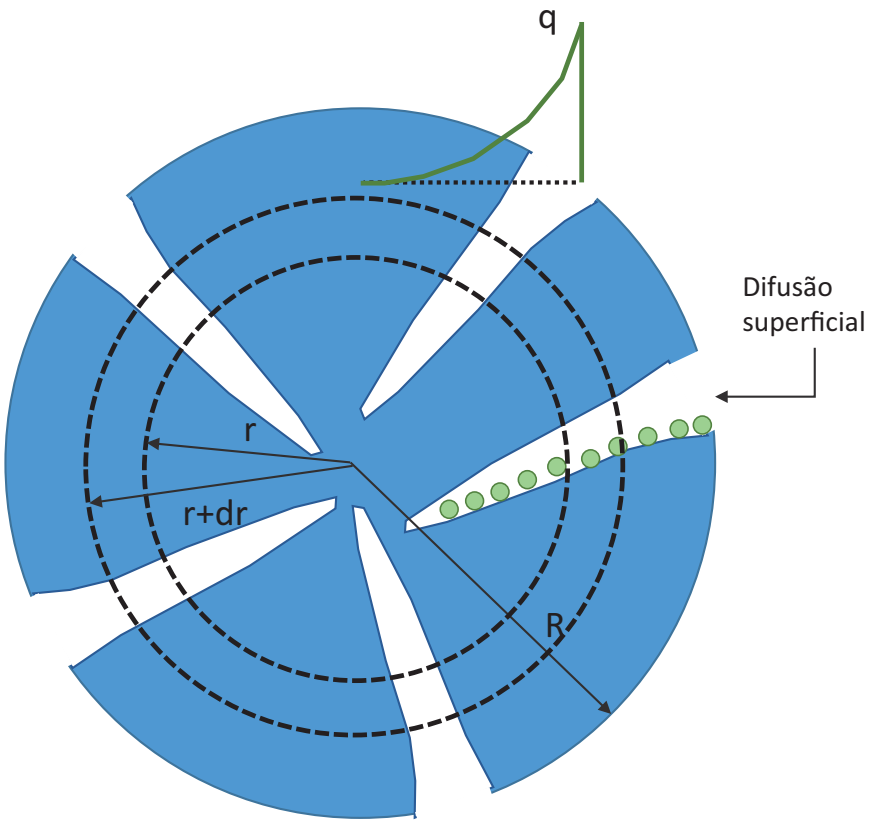


Figura 15 – Balanço de massa para o adsorvato na fase sólida em um elemento de volume com geometria esférica.

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right) = -(J_s.A)_{r+dr} + (J_s.A)_r \tag{61}$$

Para que possamos transformar massa (m) em concentração do adsorvato na fase sólida (q), é necessário dividir a equação (61) pela massa do material adsorvedor. Assim sendo:

$$\frac{1}{\rho_p.4\pi r^2.dr}\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right) = -\frac{(J_s.A)_{r+dr} - (J_s.A)_r}{\rho_p.4\pi r^2.dr} \Longrightarrow$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = -\frac{1}{\rho_p.4\pi r^2}.\left(\frac{(J_s.A)_{r+dr} - (J_s.A)_r}{dr}\right) \tag{62}$$

Veja que o fluxo de massa do adsorvato na fase sólida (J_s) e a área (A) dependem do raio. Desta forma, fazendo o termo dr à direita na equação (62) tender a zero, podemos escrever que:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = -\frac{1}{\rho_p . 4\pi r^2} . \frac{\partial}{\partial r} . (J_s . A) \implies$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = -\frac{1}{\rho_p . 4\pi r^2} . \frac{\partial}{\partial r} . (J_s . 4\pi r^2) \implies \quad (63)$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = -\frac{1}{\rho_p . r^2} . \frac{\partial}{\partial r} . (J_s . r^2)$$

Vamos substituir a equação (60) na equação (62):

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = -\frac{1}{\rho_p . r^2} . \frac{\partial}{\partial r} . (J_s . r^2) \implies$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = -\frac{1}{\rho_p . r^2} . \frac{\partial}{\partial r} . \left(-D_s . \rho_p . \left(\frac{\partial q}{\partial r}\right) . r^2\right) \quad (64)$$

Assumindo-se que o coeficiente de difusão superficial D_s e a massa específica da partícula não variem ao longo do raio da partícula, a equação (64) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = \frac{D_s}{r^2} . \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial q}{\partial r} . r^2\right) \implies$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = D_s . \left(\frac{2}{r} . \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2}\right) \quad (65)$$

A equação (65) permite o cálculo da concentração do adsorvato na fase sólida ao longo de uma partícula do carvão ativado. Por admitir que o processo de transferência de massa no interior do material adsorvedor ocorra por processo de difusão superficial com valor de D_s constante – lembrando que a partícula do material adsorvedor é admitida como isotrópica –, esse modelo é denominado de *homogeneous surface diffusion model* (HSDM).

A equação (65) é uma equação diferencial de primeira ordem em relação ao tempo e de segunda ordem em relação ao espaço. Sendo assim, a sua solução requer uma condição inicial e duas condições de contorno. A condição inicial estabelece que, no tempo t igual a zero, a concentração do adsorvato na fase sólida é igual a zero. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$q(t = 0, 0 < r < R) = 0 \tag{66}$$

Agora, necessitamos de mais duas condições de contorno. Como a partícula do adsorvato é simétrica, podemos escrever que o fluxo de q para r igual a zero é igual a zero em qualquer tempo. Desta forma, tem-se que:

$$\frac{\partial q}{\partial r}(r = 0, 0 < t < \infty) = 0 \tag{67}$$

Isso indica que, ao longo do tempo, o perfil de concentração do adsorvato na fase sólida tenha o aspecto indicado na Figura 16.

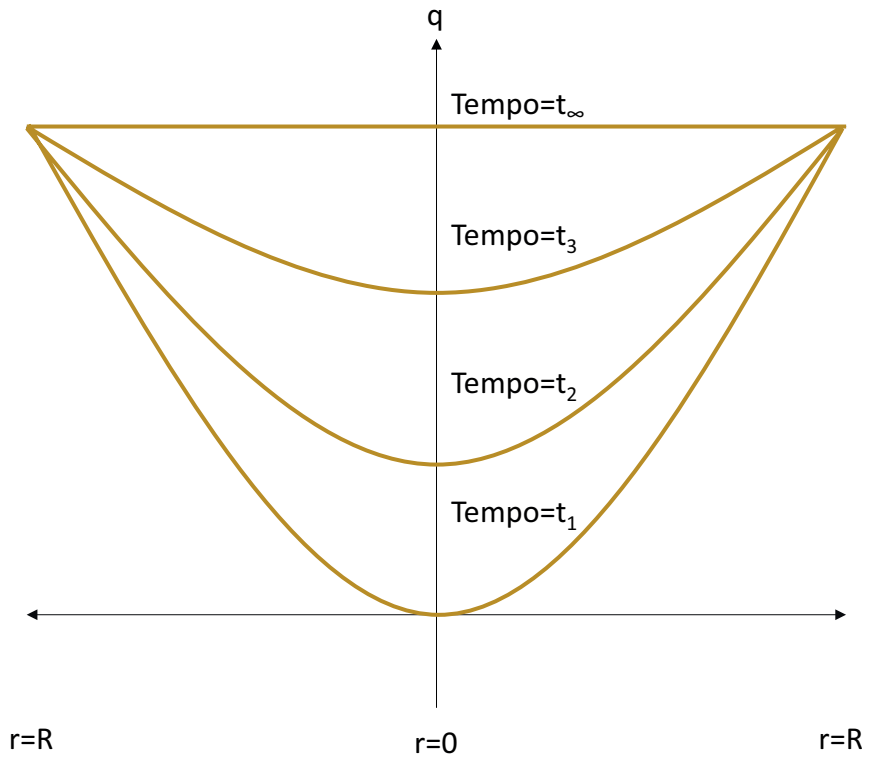


Figura 16 – Evolução do perfil de concentração do adsorvato na fase sólida em função do tempo.

A segunda equação de contorno é estabelecida igualando-se os fluxos de massa da fase líquida com o fluxo de massa sólida na interface sólido-líquido. Desta forma, igualando-se as equações (58) e (60), tem-se que:

$$J_l = J_s \implies D_s.\rho_p.\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)\Big|_{r=R} = K_L.(C - C^*)|_{r=R} \qquad (68)$$

As equações (58), (59), (65), (66), (67) e (68) são as equações necessárias para a modelação matemática do processo de adsorção. Para que possam ser devidamente solucionadas, é necessário que sejam conhecidas as características físicas do material adsorvedor (diâmetro médio – d_p e massa específica das partículas – ρ_p), os parâmetros associados à isoterma de adsorção (K_F e 1/n) e, finalmente, os parâmetros associados aos mecanismos de transferência externa de massa (K_L) e de transferência interna de massa (D_s).

Os parâmetros associados à isoterma de adsorção (K_F e 1/n) podem ser facilmente obtidos experimentalmente, assim como o diâmetro médio e a massa específica do material adsorvente. O coeficiente de transferência externa de massa (K_L) pode ser calculado por meio de equações empíricas, conforme visto no Capítulo 6, mas, infelizmente, o coeficiente de difusão superficial (D_s) só pode ser determinado experimentalmente por meio de ensaios cinéticos de adsorção específicos.

Diferentemente do coeficiente de transferência externa de massa, o coeficiente de difusão superficial (D_s) independe das características hidráulicas do escoamento no entorno do adsorvente, o que significa dizer que a sua determinação para sistemas adsorvedores em meio fixo não invalida a sua utilização para sistemas adsorvedores com meio em suspensão, desde que se mantenham constantes todas as demais características do processo de adsorção.

Por sua vez, enquanto o valor de K_L é independente da relação adsorvato-adsorvente, o coeficiente de difusão superficial é profundamente dependente dela, uma vez que o adsorvato irá deslocar-se na superfície interna do adsorvente. Ademais, quanto maior for a energia envolvida na ligação entre o adsorvato e o adsorvente, menor será a sua mobilidade interna.

Isso significa que um valor de D_s determinado para um par adsorvato-adsorvente pode ser completamente diferente para o mesmo adsorvato, mas para um diferente material adsorvente . É basicamente por isso que os valores de D_s publicados na literatura são tão discrepantes entre si. A Tabela 8 apresenta alguns valores de D_s para diversas combinações de adsorvato-adsorvente.

Tabela 8 - Valores do coeficiente de difusão superficial para diversos adsorvatos e adsorventes (SONTHEIMER; CRITTENDEN; SUMMERS, 1988)

Adsorvato	Adsorvente	d_p (mm)	$D_s x10^{13}$ (m^2/s)
Fenol	CAL	1,08	8,7
Fenol	F400	0,55	14,0
Ácido benzoico	F300	1,40	13,0
Ácido benzoico	ROW0.8S	1,24	12,0
Ácido benzoico	CAL	1,01	30,0
2,4 diclorofenol	F300	1,33	5,6
2,4 diclorofenol	F300	0,33	3,1
3,5 diclorofenol	F400	0,72	15,0
3,5 diclorofenol	HD 3000	0,51	5,0
Benzeno	F400	1,00	1,3
Dieldrin	F400	1,00	4,4
para-nitrofenol	ROW0.8S	1,18	4,2
para-nitrofenol	ROW0.8S	1,18	1,03
orto-clorofenol	CAL	1,01	50
meta-clorofenol	CAL	1,01	40
para-clorofenol	CAL	1,01	40
para-bromofenol	F400	1,00	17

Como o valor de D_s é altamente dependente das interações entre adsorvato e adsorvente, a utilização de dados obtidos na literatura deve ser vista com cautela, pois os valores obtidos experimentalmente são específicos para um determinado par adsorvato-adsorvente.

Tendo em vista a dificuldade de obtenção de uma estimativa do valor de D_s, Crittenden propôs a seguinte equação empírica para a sua determinação (CRITTENDEN et al., 1987):

$$D_s = \psi . \frac{D_l . \varepsilon_p . C_0}{T_p . q_0 . \rho_p} \Longrightarrow D_s = \psi . \frac{D_l . \varepsilon_p . C_0}{T_p . K_F . {C_0}^{1/n} . \rho_p} \qquad (69)$$

D_s=coeficiente de difusão superficial do adsorvato (L^2T^{-1})

D_l=coeficiente de difusão do adsorvato na fase líquida (L^2T^{-1})

ε_p=porosidade interna da partícula do material adsorvedor

q_0=concentração do adsorvado na fase sólida em equilíbrio com a concentração inicial do adsorvato na fase líquida (MM^{-1})

C_0=concentração inicial do adsorvato na fase líquida (ML^{-3})

K_F e1/n=parâmetros associados à isoterma de Freundlich
ρ_p=massa específica da partícula (ML^{-3})
ψ =coeficiente que pode variar entre 4,60 e 8,56
T_p= tortuosidade da partícula (pode-se adotar valor igual a 1)

A equação (69) foi proposta com base em inúmeros ensaios de adsorção efetuados com uma grande variedade de compostos orgânicos sintéticos. Ela pode ser empregada para efetuar-se uma primeira estimativa do valor de D_s.

Devemos sempre lembrar que o processo de adsorção em águas naturais apresenta grande complexidade, pois há uma grande variedade de compostos orgânicos que deverão competir pelos sítios de adsorção, o que faz com que o processo de adsorção seja competitivo. Dentre os compostos orgânicos que mais interferem no processo de adsorção estão os compostos orgânicos naturais (CON), que, devido às suas características físico-químicas bastante diversas, tendem a reduzir drasticamente a capacidade de adsorção do carvão ativado.

A presença de CON pode causar dois problemas distintos nos processos de adsorção. O primeiro é a redução da capacidade de adsorção do material adsorvente, o segundo é a sua interferência na cinética do processo. Duas diferentes hipóteses têm sido postuladas para explicar o modo de ação dos CON no processo de adsorção (CARTER; WEBER JR.; OLMSTEAD, 1992). A primeira delas é a existência de um processo puramente competitivo entre um adsorvato definido e conhecido e os CON, pelos sítios de adsorção da partícula do material adsorvente. A segunda hipótese parte do pressuposto de que, uma vez adsorvidos no material adsorvente, os CON, por possuírem grandes dimensões moleculares, bloqueariam o acesso do adsorvato em determinadas regiões do material adsorvente, especialmente na faixa de microporos.

Desta forma, a redução na capacidade de adsorção de um dado adsorvente na presença de CON pode ser avaliada executando-se ensaios de adsorção para um adsorvato específico exposto a esses compostos. Tendo em vista a natureza variável dos CON que podem estar presentes na fase líquida, os resultados obtidos tendem a ser específicos, não devendo ser extrapolados.

Portanto, considerando-se o elevado número de parâmetros requeridos para a utilização da HSDM e as inerentes dificuldades envolvidas na solução das equações pertinentes, a utilização do carvão ativado na forma de pó ou na forma de carvão ativado granular na engenharia ambiental deve ser lastreada por estudos experimentais específicos, que levem em conta a diversidade de materiais adsorvedores no mercado e a grande influência da qualidade da água no processo de adsorção.

Embora a resolução das equações que compõem a HSDM não seja muito fácil – o que faz com que haja necessidade de utilização de métodos numéricos para a determinação das concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida –, para alguns casos específicos existem algumas soluções analíticas simplificadas que podem ser empregadas com maior facilidade, conforme será visto mais adiante.

8.6 Processos de adsorção em sistemas de engenharia: carvão ativado em pó

O carvão ativado em processos de engenharia pode ser utilizado na forma de leito móvel ou de leito fixo. Quando a sua aplicação é efetuada na forma de leito fixo, emprega-se o carvão ativado na forma de carvão ativado granular (CAG), ao passo que o carvão ativado em pó (CAP) é normalmente empregado na forma de leito móvel.

A utilização do CAP no tratamento de água de abastecimento apresenta algumas vantagens em relação ao uso do CAG, podendo-se citar o seu menor custo. Além disso, as instalações necessárias para o seu manuseio são bem mais simples do que as instalações exigidas quando se utiliza o carvão ativado na forma granular.

Uma vez que as instalações de armazenamento, dosagem e aplicação do CAP são mais simples do que as exigidas pelo CAG, é possível utilizá-lo somente nos períodos em que houver necessidade. Desta forma, o emprego do CAP é altamente recomendado em estações de tratamento de água que apresentem grande sazonalidade em seus problemas de qualidade da água bruta, podendo-se citar problemas de gosto e odor associados a subprodutos metabólicos de algas e demais microrganismos e mesmo a remoção de compostos orgânicos sintéticos, como pesticidas e herbicidas, empregados em atividades agropecuárias, cujas concentrações na fase líquida ocorrem em períodos específicos do ano.

Conforme já dito anteriormente, o que diferencia o CAP e o CAG é a sua granulometria. O CAG normalmente apresenta diâmetros de partícula que se situam entre 0,2 mm e 2,0 mm, enquanto o CAP apresenta partículas com dimensões que podem variar de 20 μm a 80 μm.

Como as partículas do CAP são muito reduzidas, a sua aplicação em estações de tratamento de água, esgotos sanitários ou efluentes industriais exige uma unidade que confira um tempo de contato adequado entre o material adsorvedor e a fase líquida e, posteriormente, uma unidade de separação sólido-líquido que possibilite a sua remoção da fase líquida (Figura 17).

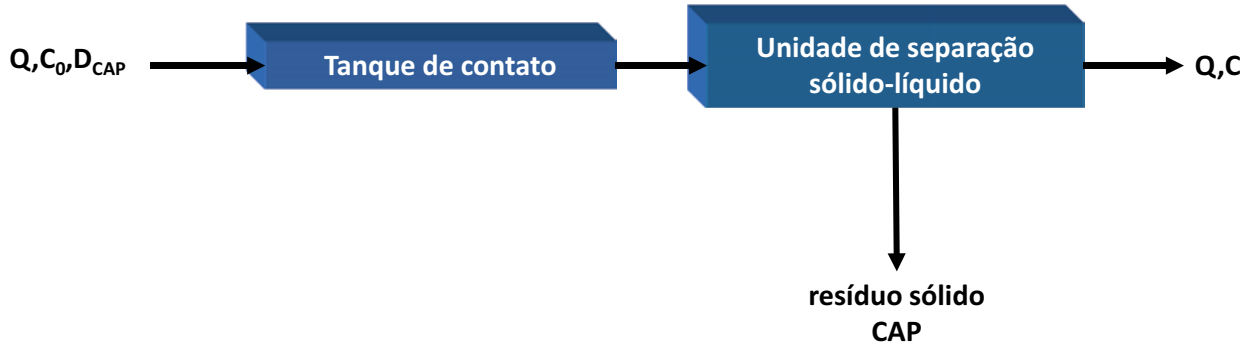


Figura 17 – Concepção de sistemas de tratamento que empregam carvão ativado em pó como meio adsorvedor.

Conforme já discutido anteriormente, o processo de adsorção envolve o transporte das moléculas do adsorvato da fase líquida para a superfície externa da partícula e, posteriormente, para os

seus poros internos, possibilitando a sua ligação com o meio adsorvedor. Deste modo, é necessário que se garanta um tempo de contato adequado entre o adsorvato e as partículas do CAP, de forma que os mecanismos de transporte externo e interno de massa possam ocorrer de forma satisfatória.

Uma vez que a ligação entre as moléculas do adsorvato e o meio adsorvedor tenha ocorrido, é necessário que as partículas de CAP sejam removidas da fase líquida. No tratamento de águas de abastecimento, os pontos mais comuns de aplicação do CAP ocorrem junto à captação de água bruta ou na mistura rápida, podendo ser efetuada a montante ou a jusante do ponto de aplicação de coagulante (Figura 18).

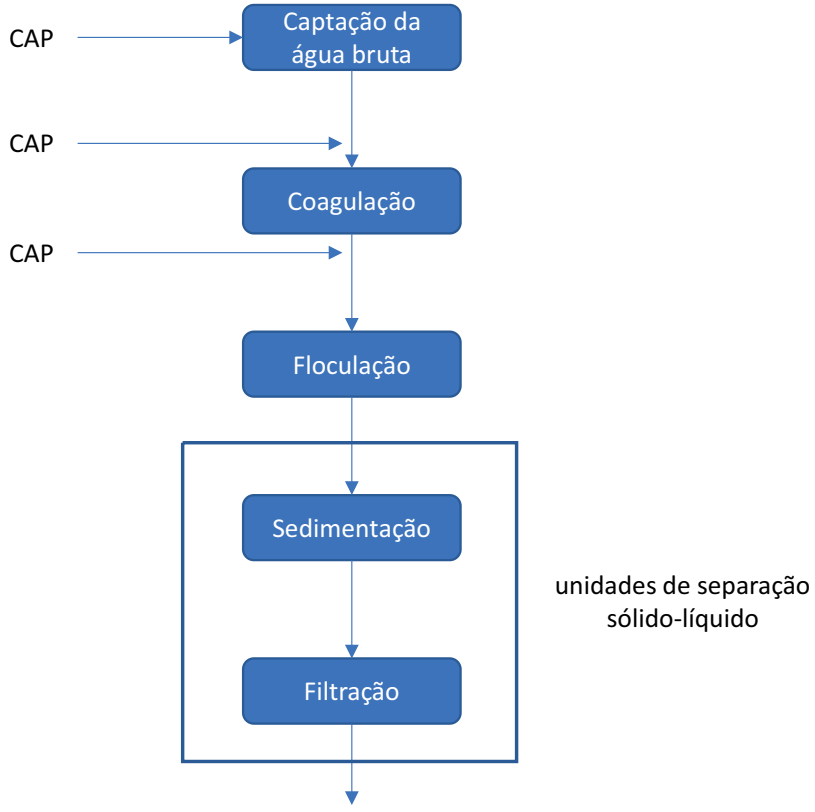


Figura 18 – Pontos de aplicação de carvão ativado em pó no tratamento de águas de abastecimento.

Dependendo da concepção do sistema de produção de água, o CAP pode ser aplicado diretamente na captação da água bruta. Essa alternativa é bastante interessante caso a distância entre a captação da água bruta e a estação de tratamento de água seja significativa, uma vez que se pode conferir um maior tempo de contato entre o CAP e a fase líquida, aproveitando-se o tempo de detenção hidráulico na adutora de água bruta. Um exemplo de estação de tratamento de água no Brasil que apresenta essa concepção de sistema de aplicação de CAP é a estação de tratamento de água José Rodolfo Costa e Silva (Sabesp). A Figura 19 apresenta uma vista geral das instalações de aplicação de CAP junto à captação de água bruta.

Figura 19 – Vista geral do sistema de aplicação de carvão ativado em pó junto à captação de água bruta – Sistema Produtor de Água Guarapiranga.

Caso não seja possível efetuar a aplicação do CAP junto à captação da água bruta, a sua dosagem pode ocorrer nas dependências da estação de tratamento de água, sendo mais comum a sua aplicação na mistura rápida, a montante ou a jusante do ponto de aplicação de coagulante. Desta forma, o tempo de contato entre o CAP e a fase líquida deverá ocorrer na unidade de floculação.

Uma vez finalizada a etapa de adsorção, as partículas de CAP deverão ser posteriormente separadas nos decantadores e, eventualmente, nas unidades de filtração. Uma vez removido nas unidades de sedimentação e filtração, o CAP deverá ser encaminhado, juntamente com o lodo, para o tratamento da fase sólida. É importante frisar que, devido às características granulométricas do CAP, não é possível a sua regeneração. Sendo assim, após a sua utilização, o CAP deverá ser considerado um resíduo.

Portanto, considerando a necessidade do transporte das moléculas do adsorvato da fase líquida para a fase sólida e, posteriormente, no interior das partículas do material adsorvente, chegamos ao perfil típico de concentração do contaminante na fase líquida durante o processo de adsorção, conforme representado na Figura 20.

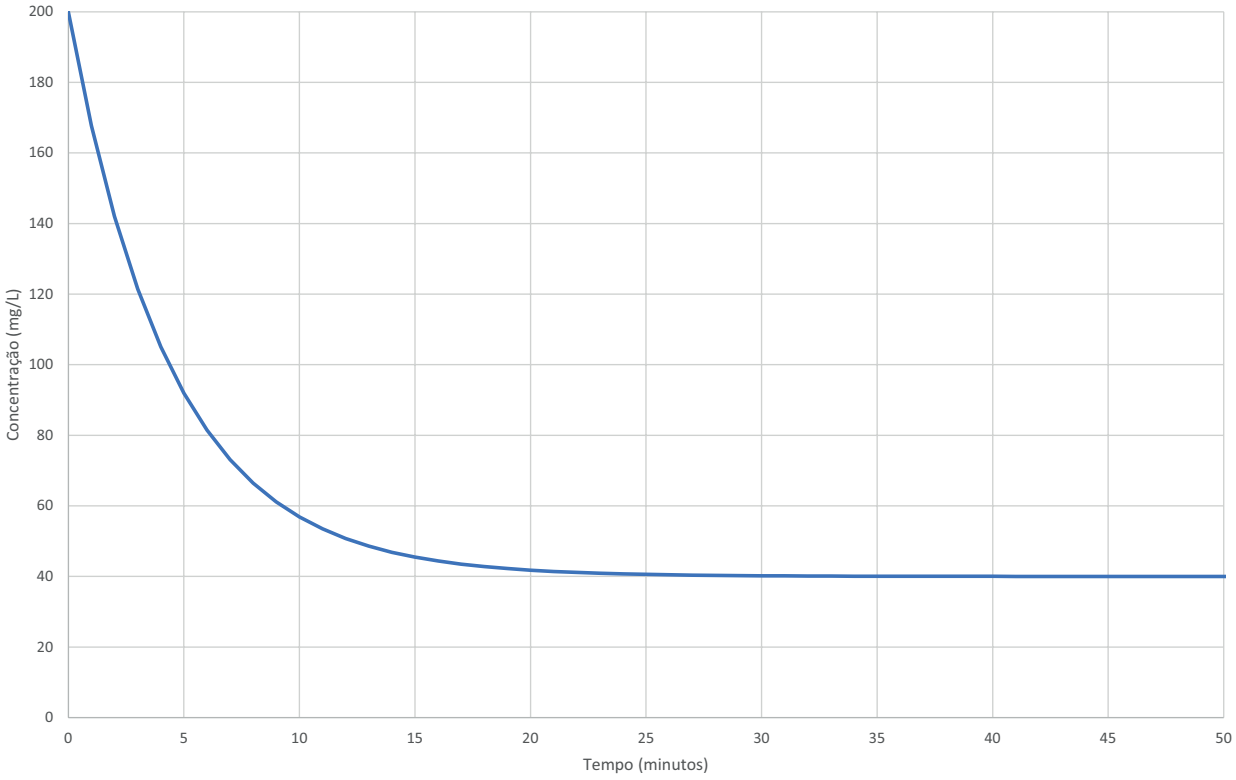


Figura 20 – Evolução da concentração do adsorvato na fase líquida em função do tempo durante o processo de adsorção.

Desta forma, no tempo t igual a zero, a concentração do adsorvato na fase líquida é igual a C_0 e a sua concentração na fase sólida é igual a zero. Uma vez que existe uma afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, haverá a tendência de transferência do adsorvato da fase líquida para a fase sólida, o que ocasionará uma diminuição da sua concentração na fase líquida. A partir de um determinado tempo, o equilíbrio entre ambas as concentrações terá sido atingido e não haverá mais alterações nem em C nem em q.

Logo, admitindo-se que as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida estejam em equilíbrio, podemos utilizar a isoterma de Freundlich para estimar a dosagem de CAP necessária para o processo de adsorção. Desta forma, a equação (19) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$q = K_F . C_{eq}^{1/n} \implies \frac{(C_0 - C_e)}{C_{CAP}} = K_F . C_e^{1/n} \qquad (70)$$

C_0=concentração inicial do adsorvato (ML^{-3})
C_e=concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida (ML^{-3})
C_{CAP}=concentração de carvão ativado em pó (ML^{-3})

Uma vez conhecida a isoterma de adsorção e estabelecidas as concentrações inicial e final para o adsorvato na fase líquida, é possível estimarmos a dosagem de CAP necessária. Veja que a concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida é a concentração final exigida. Vamos efetuar um exemplo de cálculo e discutir as limitações dessa metodologia.

Exemplo 8-5

Problema: Utilizando a isoterma de Freundlich determinada no Exemplo 8-1, estime a dosagem mínima de carvão ativado em pó que deve ser aplicada em uma estação de tratamento de água de modo a reduzir a concentração de MIB na fase líquida de 120 ng/L para 10 ng/L. Admita que o tempo de contato entre o CAP e a fase líquida seja suficiente para garantir o equilíbrio entre a concentração de MIB nas fases líquida e sólida.

Solução

A isoterma de Freundlich determinada no Exemplo 8-1 relaciona as concentrações de MIB em equilíbrio nas fases líquida e sólida. Como se estabeleceu uma concentração final de MIB na fase líquida igual a 10 ng/L, podemos calcular a concentração do adsorvato na fase sólida empregando a equação (30). Desta forma, temos que:

$$q = 1{,}431.\, C_e^{0{,}501} \implies q = 1{,}431.\left(10\frac{ng}{L}\right)^{0{,}501} \implies q \cong 4{,}54\frac{ng}{mg} \tag{71}$$

q=concentração de MIB em equilíbrio na fase sólida em ng/mg
C_e=concentração de MIB em equilíbrio na fase líquida em ng/L

De posse da concentração de MIB em equilíbrio na fase sólida, podemos calcular a dosagem mínima requerida de CAP por meio da equação (70). Desta forma:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{C_{CAP}} \Longrightarrow C_{CAP} = \frac{(C_0 - C_e)}{q}$$

$$C_{CAP} = \frac{\left(120\,\frac{ng}{L} - 10\,\frac{ng}{L}\right)}{4{,}54\,\frac{ng}{mg}} \cong 24{,}2\,\frac{mg}{L} \qquad (72)$$

Desta forma, tem-se que a dosagem mínima necessária de CAP deverá ser igual a 24,2 mg/L. Observe que, uma vez definida a concentração final de MIB na fase líquida igual a 10 ng/L, a dosagem de CAP é função da sua concentração inicial (C_0). Se porventura a sua concentração inicial for menor do que 120 ng/L, a dosagem de CAP requerida será menor do que 24,2 mg/L. Por outro lado, se C_0 for maior do que 120 ng/L, a dosagem de CAP será maior do que 24,2 mg/L. Podemos calcular a dosagem de CAP empregando a equação (72) para diferentes valores de concentração inicial de MIB. Os resultados são apresentados na Figura 21.

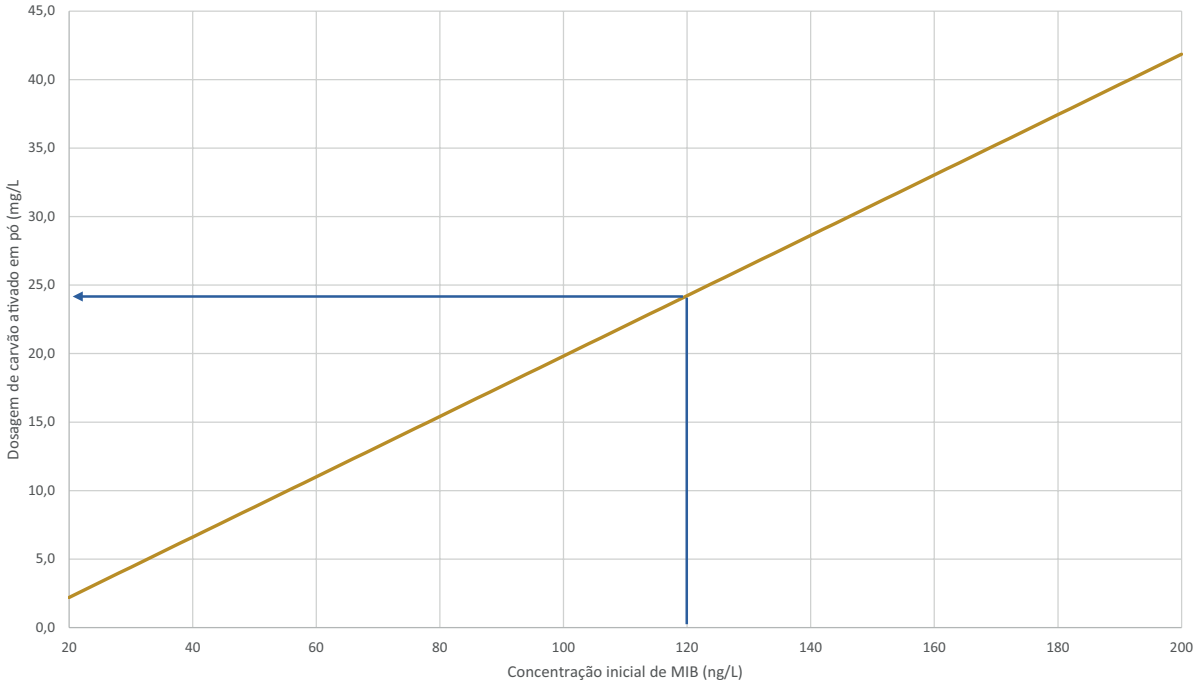


Figura 21 – Dosagem mínima de carvão ativado em pó em função da concentração inicial de MIB necessária para se reduzir a sua concentração na fase líquida para 10 ng/L.

Essa é a grande vantagem da utilização do carvão ativado na forma de pó no tratamento de águas de abastecimento. Observe que, se a concentração de MIB aumentar ou diminuir na água bruta, a operação do processo de tratamento pode efetuar a dosagem de carvão ativado em pó adequada para possibilitar a sua redução para uma concentração igual a 10 ng/L.

Observação 1: Mais uma vez, nunca é demais enfatizarmos que as constantes da isoterma de Freundlich (K_F, q e C_e) possuem unidades que devem ser respeitadas.

Observação 2: A principal limitação do uso da isoterma de Freundlich para o cálculo das dosagens mínimas requeridas de carvão ativado em pó reside no fato de que se parte do pressuposto de que existe equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida, o que na maioria das vezes não ocorre.

Observação 3: De qualquer forma, a utilização da isoterma de adsorção para o cálculo das dosagens mínimas requeridas de CAP nos fornece uma primeira ordem de grandeza dos seus valores. De posse desses dados, é possível avaliarmos de modo preliminar a viabilidade ou não da utilização de processos de adsorção para a remoção de determinadas classes de compostos orgânicos.

Entretanto, na grande maioria dos casos, não é possível admitirmos que o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida tenha sido atingido, portanto, é necessário que as equações de transferência de massa do adsorvato no material adsorvedor e na fase líquida sejam solucionadas. A utilização do carvão ativado em pó é normalmente efetuada como leito móvel e podemos adotar diferentes abordagens com respeito ao comportamento da fase líquida. Em algumas situações, a fase líquida pode operar como um reator pistonado ideal e, em outras, como um reator de mistura completa.

Modelação matemática do processo de adsorção: fase líquida comportando-se como reator pistonado ideal

Existem muitas situações em que é possível assumir que a fase líquida se comporte como um reator pistonado ideal. Por exemplo, quando a dosagem do CAP é efetuada junto à captação da água bruta, o escoamento na adutora pode ser modelado como um reator pistonado ideal. Desta forma, podemos efetuar um balanço de massa para o adsorvato nas fases líquida e sólida. Sabendo que os reatores pistonados ideais e em batelada apresentam idêntico comportamento hidráulico, vamos efetuar a nossa análise para um reator em batelada (Figura 22).

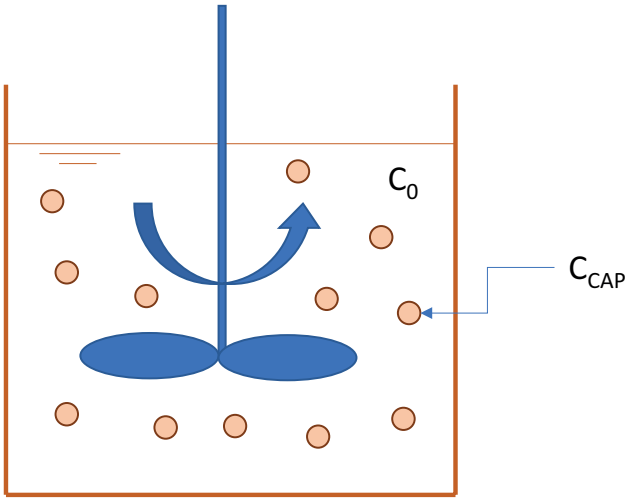


Figura 22 – Equacionamento do processo de adsorção em carvão ativado em pó para um reator em batelada.

Assim, vamos admitir um reator com volume da fase líquida igual a V e uma concentração do adsorvato na fase líquida no tempo t igual a zero representada por C_0. Vamos efetuar uma dosagem de CAP igual a C_{CAP}, portanto, a massa total de CAP no reator é igual a C_{CAP} multiplicado pelo volume do reator.

Posteriormente, procedemos ao balanço de massa do adsorvato no reator em batelada. Desta forma, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} \quad (73)$$

$(dm/dt)_{fl}$=variação da massa do adsorvato na fase líquida (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fs}$=variação da massa do adsorvato na fase sólida (MT^{-1})

A equação (73) estabelece que toda a variação da massa do adsorvato na fase líquida deve corresponder à variação da massa na fase sólida. Podemos agora transformar a massa em concentração. Assim sendo, a variação da massa na fase líquida pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dC}{dt}\right).V \quad (74)$$

V=volume do reator (L^3)

Da mesma forma, podemos transformar a massa transferida para a fase sólida em concentração na fase sólida (q). Portanto:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = m_{CAP}.\left(\frac{d\bar{q}}{dt}\right) \tag{75}$$

$\bar{q}$=concentração média do adsorvato na fase sólida (MM^{-1})
m_{CAP}=massa de carvão ativado em pó no reator em batelada (M)

É importante esclarecermos por que na equação (75) estamos trabalhando com uma concentração média do adsorvato na fase sólida. Devemos lembrar que, ao longo do processo de adsorção, o adsorvato está sendo transportado ao longo dos poros do material adsorvedor, o que faz com que a concentração na fase sólida seja variável ao longo do raio (veja a Figura 16). Desta forma, ao relacionarmos a taxa de variação da massa do adsorvato na fase líquida com a taxa de variação na fase sólida, por ora temos que associá-la a uma concentração média. Podemos agora substituir as equações (74) e (75) na equação (73), chegando a:

$$\begin{aligned}\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} &\Longrightarrow -\left(\frac{dC}{dt}\right).V = m_{CAP}.\left(\frac{d\bar{q}}{dt}\right) \\ &\Longrightarrow -\left(\frac{dC}{dt}\right) = C_{CAP}.\left(\frac{d\bar{q}}{dt}\right)\end{aligned} \tag{76}$$

Como a concentração do adsorvato na fase sólida é variável em função do raio, a sua concentração média pode ser calculada integrando-se ao longo do volume da partícula. Assim sendo, tem-se que:

$$\bar{q} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_0^R q(r).4\pi r^2 dr \implies$$

$$\bar{q} = \frac{3}{4\pi R^3} \cdot \int_0^R q(r).4\pi r^2 dr \implies \quad (77)$$

$$\bar{q} = \frac{3}{R^3} \cdot \int_0^R q(r).r^2 dr$$

V_p=volume da partícula do material adsorvedor (L^3)
R=raio da partícula do material adsorvedor (L)

Agora, podemos substituir a equação (77) na equação (76):

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -C_{CAP} \cdot \left(\frac{d\bar{q}}{dt}\right) \implies$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{3C_{CAP}}{R^3} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R q(r).r^2 dr \quad (78)$$

Portanto, já temos uma equação que relaciona as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida (equação (78)). Como o adsorvato deverá ser transportado ao longo da partícula do material adsorvedor, podemos utilizar a equação (65) para descrever as suas variações temporal e espacial ao longo da partícula.

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = D_s \cdot \left(\frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2}\right) \quad (79)$$

Veja que temos duas equações diferenciais relacionando a concentração de C na fase líquida (equação (78)) e a concentração de q na fase sólida (equação (79)). Temos que estabelecer duas condições iniciais e mais duas equações de contorno para q. No tempo t igual a zero, tem-se que a concentração do adsorvato na fase líquida é igual a C_0 e a concentração na fase sólida é igual a zero. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$C(t=0) = C_0 \tag{80}$$

$$q(t=0, 0<r<R) = 0 \tag{81}$$

A primeira equação de contorno para q está associada ao fato de a partícula do material adsorvente ser simétrica, o que faz com que o fluxo de massa para r igual a zero em qualquer tempo seja igual a zero. Matematicamente, tem-se que:

$$\frac{\partial q}{\partial r}(r=0, 0<t<\infty) = 0 \tag{82}$$

A segunda equação de contorno deverá ser definida fazendo-se uma simplificação na cinética do processo de adsorção. Anteriormente, vimos que as moléculas do adsorvato devem ser transportadas da fase líquida para a superfície externa do material adsorvedor, o que define um processo de transferência de massa denominado transferência externa de massa, descrito matematicamente pela equação (58).

Como as partículas do CAP estão na forma de leito móvel e submetidas a intensa agitação na fase líquida, podemos desprezar o mecanismo de transferência externa de massa e postular que a concentração do adsorvato na superfície externa do material adsorvedor é numericamente igual à sua concentração na fase líquida. Portanto, a concentração do adsorvato na fase sólida poderá ser relacionada com a concentração na fase líquida por meio da isoterma de Freundlich.

$$q(r=R, 0<t<\infty) = K_F.C^{1/n} \tag{83}$$

Essa simplificação é bastante relevante, uma vez que é possível estabelecer uma solução analítica simplificada para o conjunto de equações (78) a (83), conforme apresentado por Najm (NAJM, 1996):

$$C_0 - C_{ef} - 3.C_{CAP}.K_F.C_{ef}^{1/n}.\left(0{,}333 - 0{,}049.e^{-143.\frac{D_S.\theta}{R^2}} - 0{,}054e^{-40.\frac{D_S.\theta}{R^2}} - 0{,}202e^{-9{,}87.\frac{D_S.\theta}{R^2}}\right) = 0 \tag{84}$$

θ=tempo de detenção hidráulico (T)

C_{ef}=concentração do adsorvato na fase líquida após um tempo de detenção hidráulico igual a θ.

Quanto à equação (84), veja que, uma vez conhecidos a concentração inicial do adsorvato na fase líquida (C_0), os parâmetros associados à isoterma de adsorção (K_F e 1/n), a dimensão da partícula do material adsorvedor (R) e o coeficiente de difusão superficial (D_s), é possível calcular a concentração do adsorvato na fase líquida (C_{ef}) em função do tempo de detenção hidráulico (θ).

Podemos efetuar uma análise do processo de adsorção avaliando a concentração do adsorvato em função do tempo variando algumas grandezas relevantes. Vamos admitir como adsorvato o composto atrazina (C_0 igual a 180 µg/L), cuja isoterma de adsorção pode ser descrita pelos parâmetros K_F e 1/n iguais a 12,9 (mg/g).(L/µg)^(1/n) e 0,443, respectivamente, diâmetro médio da partícula igual a 13,4 µm e coeficiente de difusão superficial igual a $3{,}66.10^{-13}$ cm^2/s. A Figura 23 apresenta a evolução da concentração da atrazina em função do tempo para diferentes valores de dosagem de CAP, sendo mantidas constantes todas as demais grandezas.

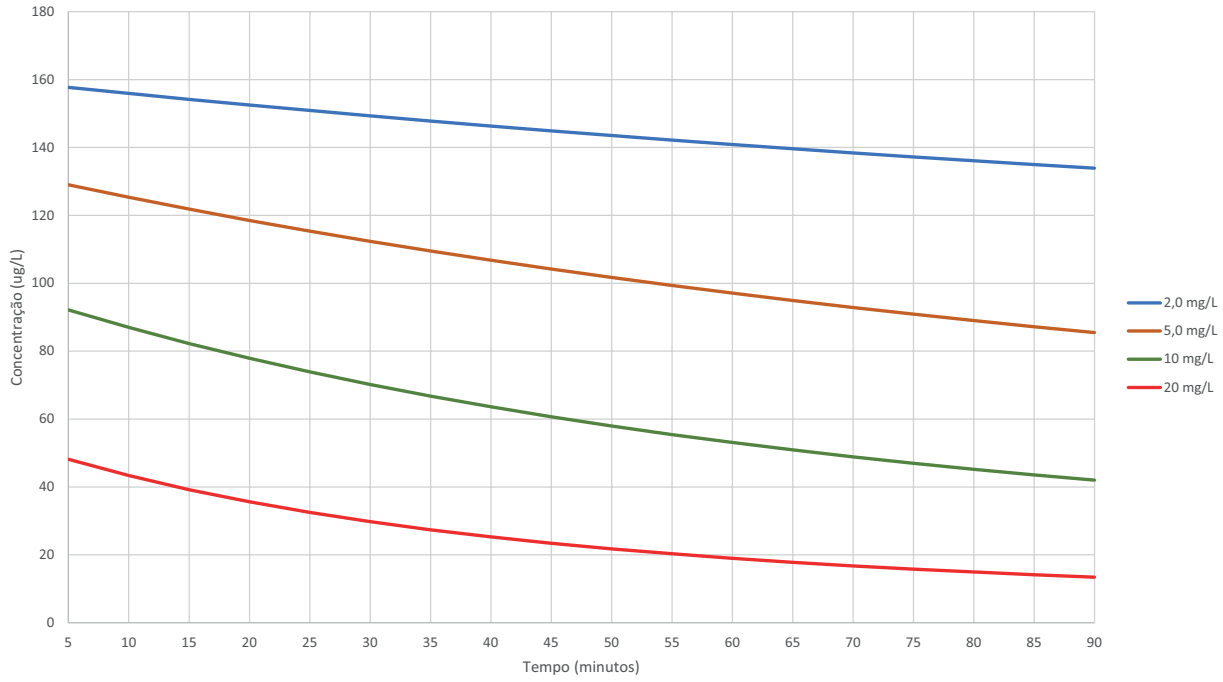


Figura 23 – Evolução da concentração de atrazina na fase líquida em função da dosagem de carvão ativado em pó.

Os resultados apresentados na Figura 23 são bastante intuitivos e indicam que, para um mesmo tempo de detenção hidráulico, quanto maior for a dosagem de CAP aplicado na fase líquida, menores serão as concentrações da atrazina na fase líquida. Esse fato é facilmente explicado, uma vez que, quanto maior for a dosagem de CAP, maior a área disponível para o processo de adsorção. Portanto, o grau de remoção do adsorvato na fase líquida pode ser controlado mediante controle da dosagem do CAP, podendo esta ser aumentada ou diminuída em função da concentração requerida na fase líquida.

Podemos agora fazer um outro tipo de análise. Vamos admitir uma dosagem de CAP constante e igual a 10 mg/L e variar o diâmetro médio do material adsorvedor. As outras grandezas deverão permanecer semelhantes (C_0, K_F, 1/n e D_s). Os valores de concentração de atrazina em função do tempo estão dispostos na Figura 24.

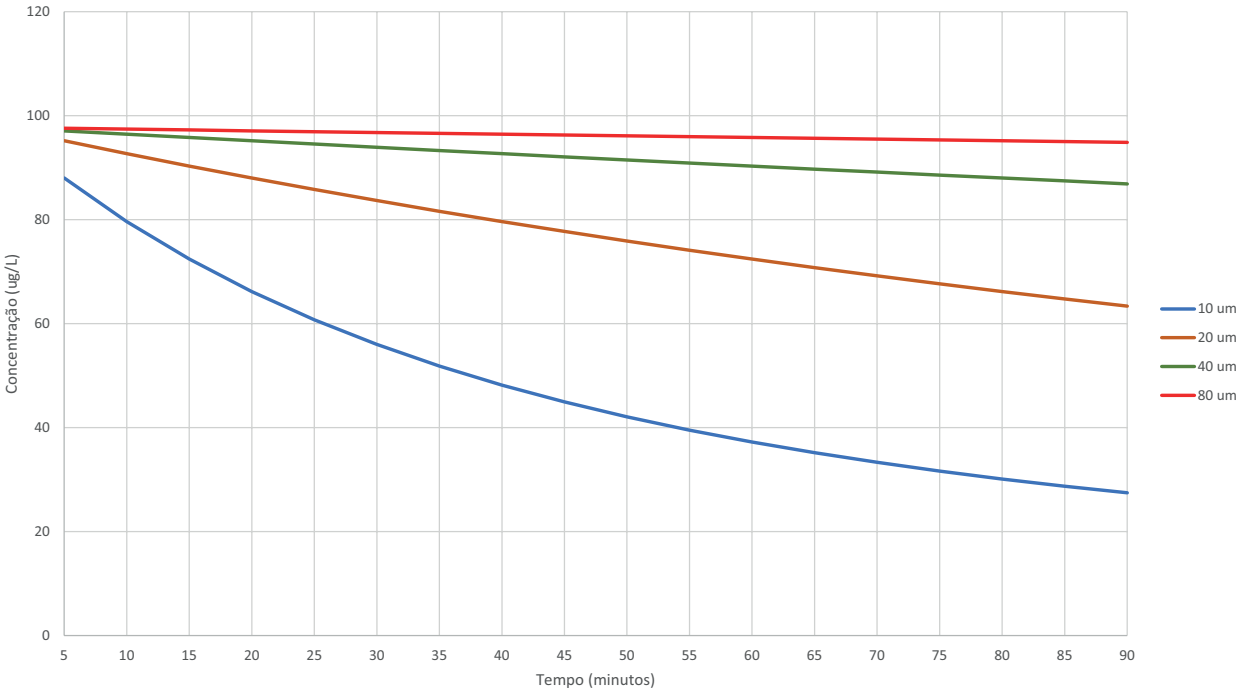


Figura 24 – Evolução da concentração de atrazina na fase líquida em função do diâmetro das partículas do carvão ativado em pó.

Os resultados apresentados na Figura 24 foram calculados admitindo-se uma dosagem de CAP constante e igual a 10 mg/L, mas para diferentes valores de diâmetro médio das partículas. Evidencia-se, nesse caso, a importância do controle da granulometria do CAP, sendo possível observar que, quanto menor for o diâmetro da partícula, menores serão as concentrações do adsorvato na fase líquida. Isso quer dizer que o tempo requerido para se atingir o equilíbrio será menor quanto menor for o diâmetro médio das partículas de CAP. Esse é um dos principais motivos para se exigir um controle rigoroso da granulometria do carvão ativado em pó empregado no tratamento de água de abastecimento, lembrando que a American Water Works Association (AWWA) recomenda que o CAP apresente 99% em massa das partículas com diâmetros inferiores a 149 μm, 95% em massa com diâmetros inferiores a 74 μm e 90% em massa com diâmetros inferiores a 44 μm.

Para que possamos empregar a equação (84), é necessário que conheçamos as seguintes variáveis:

- Concentração inicial do adsorvato na fase líquida (C_0)
- Parâmetros associados à isoterma de Freundlich (K_F e 1/n)
- Concentração de PAC na fase líquida (C_{CAP})
- Raio médio das partículas de PAC (R)
- Coeficiente de difusão superficial (D_s)

Todos os parâmetros listados acima podem ser facilmente obtidos, com exceção do coeficiente de difusão superficial (D_s), que deve ser obtido experimentalmente. A melhor forma de determinação de D_s é a execução de ensaios cinéticos de adsorção em reatores em batelada, confrontando-se os resultados de concentração do adsorvato observados com os resultados calculados empregando-se a equação (84). Com isso, é possível empregar programas de otimização que permitam determinar o valor de D_s, buscando-se minimizar a diferença entre os resultados calculados e os resultados observados.

Exemplo 8-6

Problema: Foi efetuado um ensaio de adsorção empregando-se um reator em batelada com o objetivo de se avaliar a remoção de MIB na fase líquida. A concentração inicial de MIB na fase líquida foi igual a 101 ng/L e a dosagem de CAP, igual a 20 mg/L. Os resultados de concentração de MIB na fase líquida observados em função do tempo estão apresentados na Tabela 9. Com base nos resultados experimentais, determine o coeficiente de difusão superficial (D_s). Utilize a isoterma de Freundlich determinada no Exemplo 8-1 e considere um diâmetro médio das partículas de CAP igual a 58 μm.

Tabela 9 – Resultados experimentais obtidos mediante ensaio cinético de adsorção objetivando a remoção de MIB – Dosagem de CAP igual a 20 mg/L

Tempo (minutos)	Concentração final de MIB (ng/L)	C/C_0
0	101	1,000
15	21	0,208
30	13	0,129
45	12	0,119
60	7,9	0,078
90	6,9	0,068

Solução

Com base nos resultados de MIB observados na fase líquida (Tabela 9), é possível efetuar-se o cálculo de C/C_0 e, posteriormente, confrontar os resultados com os valores fornecidos pelo emprego da equação (84). De modo que possamos utilizar a equação (84) para o cálculo da concentração de MIB na fase líquida, é necessário que o valor de D_s seja conhecido.

No nosso caso, vamos buscar um valor de D_s que permita minimizar os valores de concentração de MIB observados em relação aos calculados. Para tanto, podemos empregar técnicas de

otimização não linear disponíveis em alguns programas computacionais. Utilizando o programa Solver® (Microsoft Excel), vamos calcular a concentração de MIB na fase líquida para um específico valor de D_s que permita a minimização de uma função de erro especificada. Os resultados calculados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de concentração de MIB observados e calculados para o ensaio cinético de adsorção conduzido com dosagem de CAP igual a 20 mg/L

Tempo (minutos)	Valores observados de MIB (ng/L)	Valores calculados de MIB (ng/L)
0	101	101,0
15	21	16,9
30	13	12,6
45	12	11,1
60	7,9	10,5
90	6,9	10,1

O valor do coeficiente de difusão superficial (D_s) que possibilitou minimizar a diferença entre os valores de concentração de MIB calculados e os valores observados corresponde a $7{,}36.10^{-10}$ cm^2/s, apresentando-se na mesma ordem de grandeza dos valores de D_s apresentados na Tabela 8. Podemos comparar os valores de concentração de MIB observados e os valores calculados, conforme disposto na Figura 25.

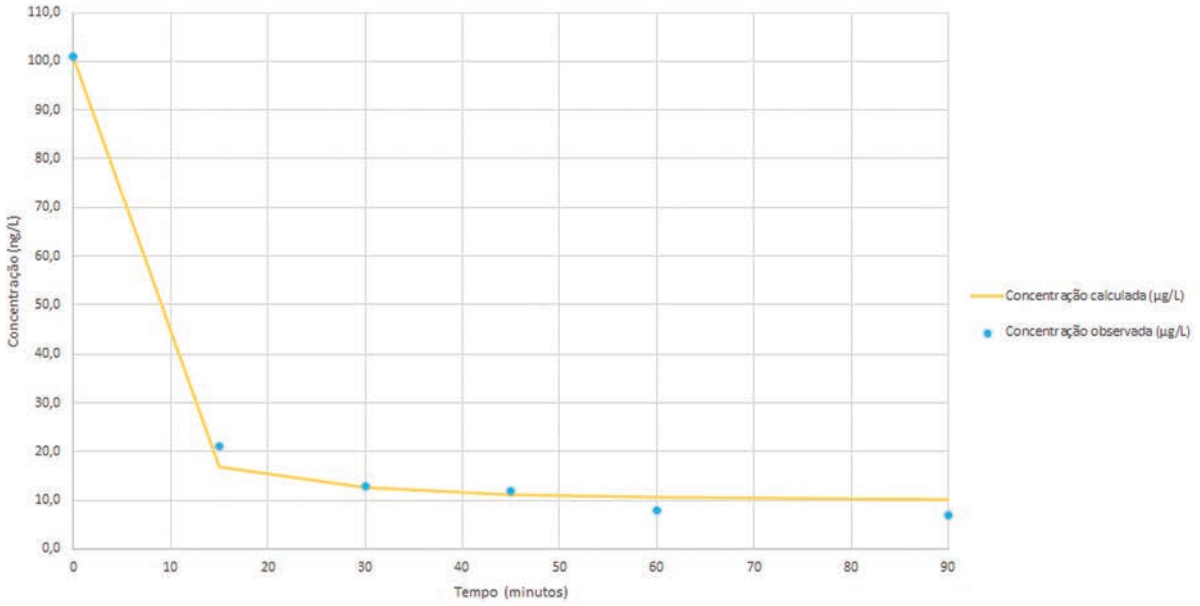


Figura 25 – Valores de concentração de MIB observados versus valores calculados para o ensaio de adsorção conduzido com dosagem de CAP igual a 20 mg/L – Coeficiente de difusão superficial igual a $7{,}36.10^{-10}$ cm^2/s.

Veja que a aderência dos valores de concentração de MIB calculados aos valores observados foi bem razoável, justificando-se o valor do coeficiente de difusão superficial calculado. Uma vez conhecido o valor de D_s, podemos empregar a equação (84) para outras simulações do processo de adsorção admitindo-se diferentes condições operacionais.

Observação: É importante deixar bem claro que o valor de D_s calculado é válido para o composto MIB, para o CAP empregado nos ensaios de adsorção e para a água bruta utilizada nos ensaios experimentais. Se porventura for utilizada uma marca diferente de CAP, novos ensaios experimentais específicos que possibilitem a determinação de um novo valor de D_s deverão ser conduzidos.

Exemplo 8-7

Problema: Uma estação de tratamento de água vem apresentando problemas de gosto e odor devido à presença de MIB na água bruta, tendo-se observado concentrações máximas iguais a 150 ng/L. Deseja-se determinar a dosagem mínima de CAP a ser aplicado junto à captação da água bruta de forma a reduzir a concentração de MIB para valores inferiores a 10 ng/L. Utilize a isoterma de Freundlich determinada no Exemplo 8-1, adote um diâmetro médio das partículas de CAP igual a 58 μm e considere um valor para o coeficiente de difusão superficial igual a $7{,}36.10^{-10}$ cm^2/s (vide Exemplo 8-6).

Dados adicionais: Adote um tempo de detenção hidráulica na adutora igual a 20 minutos e admita que o seu comportamento hidráulico possa ser caracterizado como análogo ao de um reator pistonado ideal.

Solução

Agora, estamos diante de um problema tipicamente operacional, ou seja, temos uma concentração de MIB afluente (150 ng/L) e necessitamos reduzi-la para 10 ng/L. Como já foram efetuados ensaios de adsorção específicos mediante os quais foi possível determinar a isoterma de adsorção do composto (Exemplo 8-1) e o seu coeficiente de difusão superficial para o CAP utilizado na estação de tratamento de água (Exemplo 8-6), podemos empregar diretamente a equação (84) para o cálculo da dosagem de CAP requerida. Para facilitar, vamos inicialmente efetuar o cálculo do termo em parênteses na equação (84), denominando-o ω. Desta forma, tem-se que:

$$\omega = \left(0{,}333 - 0{,}049.e^{-143.\frac{D_S.\theta}{R^2}} - 0{,}054e^{-40.\frac{D_S.\theta}{R^2}} - 0{,}202e^{-9{,}87.\frac{D_S.\theta}{R^2}}\right) \quad (85)$$

Vamos calcular o valor de $D_s.\theta/R^2$, lembrando que esse parâmetro é adimensional. Nesse caso, temos:

$$\frac{D_s.\theta}{R^2} = \frac{7{,}36.10^{-10}\ \frac{cm^2}{s}.20\,\text{min}.60\ \frac{s}{min}}{\left(\frac{58{,}3\ \mu m}{2}.10^{-4}\ \frac{cm}{\mu m}\right)^2} \cong 0{,}1039 \quad (86)$$

Podemos agora substituir o valor calculado na equação (85) e procedermos ao cálculo de ω.

$$\omega = (0{,}333 - 0{,}049.e^{-143.0{,}1039} - 0{,}054e^{-40.0{,}1039} - 0{,}202e^{-9{,}87.0{,}1039}) \implies \omega \cong 0{,}2599 \quad (87)$$

Rearranjando a equação (84), podemos finalmente efetuar o cálculo da dosagem de CAP requerida. Desta forma:

$$C_0 - C_{ef} - 3.C_{CAP}.K_F.C_{ef}^{1/n}.\omega = 0 \implies$$

$$C_{CAP} = \frac{(C_0 - C_{ef})}{3.K_F.C_{ef}^{1/n}.\omega}$$

$$= \frac{(150 - 10)\frac{ng}{L}}{3.1{,}431.10^{0{,}501}\frac{ng}{mg}.0{,}2599} \quad (88)$$

$$\cong 39{,}6\frac{mg}{L}$$

Portanto, de modo que a concentração de MIB possa ser reduzida de 150 ng/L para 10 ng/L para um tempo de contato igual a 20 minutos, a dosagem mínima de CAP requerida deverá ser igual a 40 mg/L.

Observação: A dosagem de CAP calculada é relativamente elevada. Normalmente, no dimensionamento de sistemas de dosagem de CAP, busca-se uma dosagem que não exceda 50 mg/L. Em caso de necessidade de maiores dosagens de CAP, e se o seu período de aplicação na água bruta exceder de 60 a 90 dias por ano, pode ser mais conveniente empregar o carvão ativado na forma de carvão ativado granular (CAG).

Caso uma abordagem mais rigorosa na solução das equações (78) e (79) seja necessária, podem-se usar métodos numéricos. Existem programas computacionais de distribuição gratuita que podem ser empregados para a simulação de meios adsorvedores de leito móvel, como o FAST 2.1 (*Fixed-bed Adsorption Simulation Tool*), que pode ser baixado gratuitamente no site (SCHIMMELPFENNIG; SPERLICH, 2011):

http://www.fast-software.de/index.html

Modelação matemática do processo de adsorção: fase líquida comportando-se como reator de mistura completa

Conforme já discutimos anteriormente, o comportamento hidráulico dos sistemas de adsorção em carvão ativado em pó pode ser análogo ao de reatores pistonados ideais ou de mistura completa. Em muitas estações de tratamento de água, não é possível efetuar-se a aplicação do CAP junto da captação da água bruta e, com isso, aproveitar-se o tempo de contato na adutora de água bruta. Desta forma, costuma-se aplicá-lo junto à mistura rápida e, assim, a unidade que possibilita o tempo de contato disponível entre o material adsorvedor e a fase líquida acaba sendo a unidade de floculação.

Diferentemente das unidades que apresentam grande relação entre comprimento e largura, os sistemas de floculação do tipo mecanizados em estações de tratamento de água tendem a se comportar como um conjunto de reatores de mistura completa em série. Portanto, a nossa abordagem na modelação matemática do processo de adsorção tende a ser ligeiramente diferente. Vamos agora efetuar um balanço de massa para o adsorvato nas fases líquida e sólida para um reator de mistura completa (Figura 26).

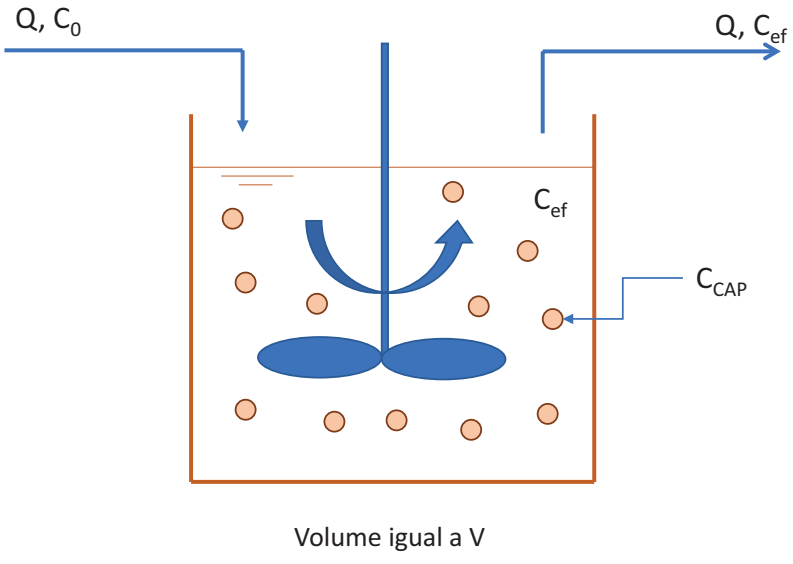


Figura 26 – Equacionamento do processo de adsorção em carvão ativado em pó para um reator de mistura completa.

Mais uma vez, vamos admitir um reator com volume da fase líquida igual a V e efetuar uma dosagem de CAP igual a C_{CAP}. Como o reator se comporta como um reator de mistura completa, tem-se uma vazão afluente com uma concentração do adsorvato igual a C_0 e a sua concentração na vazão efluente igual a C_{ef}. Lembre-se de que, em um reator de mistura completa, a concentração de um determinado composto na vazão efluente é igual à sua concentração no reator.

Vamos proceder ao balanço de massa do adsorvato no reator de mistura completa. Desta forma, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} \quad (89)$$

$(dm/dt)_{fl}$=variação da massa do adsorvato na fase líquida (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fs}$=variação da massa do adsorvato na fase sólida (MT^{-1})

Vamos transformar a massa em concentração. A variação da massa na fase líquida pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.\left(C_0 - C_{ef}\right) \quad (90)$$

Q=vazão afluente ao reator (L^3T^{-1})

Vamos transformar a massa transferida para a fase sólida em concentração na fase sólida (q). Portanto:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} = Q.C_{CAP}.\bar{q}(\theta) \quad (91)$$

$\bar{q}(\theta)$=concentração média do adsorvato na fase sólida para um determinado tempo de detenção hidráulico no reator (MM^{-1})
θ=tempo de detenção hidráulico do reator (T)

Mais uma vez, devemos considerar que, na equação (91), estamos trabalhando com uma concentração média do adsorvato na fase sólida. Vamos substituir as equações (90) e (91) na equação (89). Desta forma, temos que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fs} \Rightarrow$$

$$Q.\left(C_0 - C_{ef}\right) = Q.C_{CAP}.\bar{q}(\theta) \Rightarrow \quad (92)$$

$$\bar{q}(\theta) = \frac{\left(C_0 - C_{ef}\right)}{C_{CAP}}$$

Como a concentração do adsorvato na fase líquida é constante, é possível solucionarmos a equação (65) – reapresentada como equação (93) – considerando suas novas condições iniciais e de contorno:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = D_s.\left(\frac{2}{r}.\frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2}\right) \quad (93)$$

$$q(t = 0, 0 < r < R) = 0 \quad (94)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r}(r = 0, 0 < t < \infty) = 0 \quad (95)$$

$$q(r = R, 0 < t < \infty) = K_F.C_{ef}{}^{1/n} \quad (96)$$

A condição inicial é de que a concentração do adsorvato na fase sólida no tempo igual a zero é igual a zero em qualquer ponto da partícula de CAP (equação (94)). Necessitamos de duas equações de contorno, e a primeira estabelece que o fluxo de massa do adsorvato para r igual a zero é sempre igual a zero para qualquer tempo (equação (95)). Finalmente, a última condição de contorno é definida estabelecendo-se que a concentração do adsorvato na fase sólida para r igual a R pode ser calculada assumindo-se que haja equilíbrio entre as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida (equação (96)). Veja que, como estamos assumindo que a concentração do adsorvato na superfície externa do material adsorvedor é igual à sua concentração na fase líquida (C_{ef}), podemos negligenciar o processo de transferência externa de massa. A solução da equação (93) para as condições de contorno preestabelecidas pode ser escrita da seguinte forma (NAJM, 1996):

$$\frac{\bar{q}(t)}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2}.\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i^2}.e^{-\frac{D_S.i^2.\pi^2.t}{R^2}} \quad (97)$$

$\bar{q}(t)$=concentração média do adsorvato na fase sólida no tempo igual a t (MM^{-1})

q_∞ =concentração do adsorvato na fase sólida no tempo igual a infinito em equilíbrio com a concentração na fase líquida (MM^{-1})

A concentração do adsorvato na fase sólida no tempo igual a infinito (q_∞) pode ser calculada por meio da sua isoterma de adsorção. Desta forma, tem-se que:

$$q_\infty = K_F.C_{ef}{}^{1/n} \quad (98)$$

Substituindo a equação (98) na equação (97):

$$\bar{q}(t) = K_F.C_{ef}{}^{1/n}.\left[1 - \frac{6}{\pi^2}.\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i^2}.e^{-\frac{D_S.i^2.\pi^2.t}{R^2}}\right] \quad (99)$$

Por se tratar de um reator de mistura completa, as partículas de CAP apresentam diferentes tempos de residência no sistema. Desta forma, algumas partículas apresentam um tempo de contato menor do que o tempo de detenção hidráulico, outras apresentam um tempo de contato maior. Portanto, para um valor de tempo específico de detenção hidráulico do reator, a concentração do adsorvato na fase sólida deve ser calculada com base em sua distribuição de tempos de residência. Como já vimos no Capítulo 4, a distribuição de tempos de residência para um reator de mistura completa é dada por:

$$E(t) = \frac{e^{-t/\theta}}{\theta} \quad (100)$$

Por sua vez, a concentração do adsorvato na fase sólida é dada por:

$$\bar{q}(\theta) = \int_0^{\infty} \bar{q}(t)\,E(t).dt \quad (101)$$

Substituindo a equação (99) na equação (101) e efetuando a sua integração, podemos calcular a concentração do adsorvato na fase sólida para um valor específico de tempo de detenção hidráulico obtendo a seguinte equação:

$$\bar{q}(\theta) = K_F . C_{ef}^{1/n} . \left(1 - \frac{6}{\pi^2} . \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 . \left(1 + \frac{D_s . i^2 . \pi^2 . \theta}{R^2} \right)} \right) \quad (102)$$

No entanto, a concentração do adsorvato na fase sólida relaciona-se com a concentração do adsorvato na fase líquida. Desta forma, podemos substituir a equação (92) na equação (102), assim obtendo uma expressão que nos permite calcular a concentração do adsorvato na fase líquida em função do tempo de detenção hidráulico, a saber:

$$\frac{(C_0 - C_{ef})}{C_{CAP}} = K_F . C_{ef}^{1/n} . \left(1 - \frac{6}{\pi^2} . \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 . \left(1 + \frac{D_s . i^2 . \pi^2 . \theta}{R^2} \right)} \right) \quad (103)$$

$$C_{CAP} . K_F . C_{ef}^{1/n} . \left(1 - \frac{6}{\pi^2} . \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 . \left(1 + \frac{D_s . i^2 . \pi^2 . \theta}{R^2} \right)} \right) - C_0 + C_{ef} = 0 \quad (104)$$

A equação (104) apresenta uma série infinita, que pode ser calculada efetuando-se a somatória de seus primeiros cinco termos. Desta forma, para uma dada concentração do adsorvato na fase líquida no tempo igual a zero (C_0) e uma dada dosagem de CAP (C_{CAP}) – e uma vez conhecidos os parâmetros da isoterma de adsorção (K_F e 1/n) e o coeficiente de difusão superficial (D_s) –, pode-se calcular a concentração do adsorvato na fase líquida (C_{ef}) para um dado valor de tempo de detenção hidráulico (θ).

Exemplo 8-8

Problema: No Exemplo 8-7, calculou-se a dosagem de CAP que deveria ser aplicada na água bruta para se reduzir a concentração de MIB de 150 ng/L para 10 ng/L. Entretanto, devido a restrições na estrutura de captação da água bruta, que inviabilizam a implantação de um sistema de armazenamento de carvão ativado em pó, deseja-se avaliar a possibilidade de aplicação do CAP

imediatamente após a mistura rápida, empregando-se a unidade de floculação como unidade de contato. Para tanto, determine a dosagem de CAP requerida, utilizando a isoterma de Freundlich determinada no Exemplo 8-1. Adote um diâmetro médio das partículas de CAP igual a 58 μm e valor para o coeficiente de difusão superficial igual a $7{,}36.10^{-10}$ cm^2/s (de acordo com Exemplo 8-6).

Dados adicionais: Adote um tempo de detenção hidráulico no sistema de floculação igual a 20 minutos e admita que o seu comportamento hidráulico possa ser caracterizado como análogo ao de um reator de mistura completa.

Solução

Para que possamos determinar a mínima dosagem de CAP necessária para a redução da concentração de MIB na água bruta de 150 ng/L para 10 ng/L, teremos de utilizar a equação (104), uma vez que o sistema de floculação se comporta hidraulicamente como um reator de mistura completa. Portanto, mais uma vez com o objetivo de facilitarmos as operações, vamos inicialmente calcular o termo em parênteses na equação (104), denominando-o ω. Desta forma, temos que:

$$\omega = \left(1 - \frac{6}{\pi^2} . \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 . \left(1 + \frac{D_s . i^2 . \pi^2 . \theta}{R^2} \right)} \right) \qquad (105)$$

Vamos calcular o valor de $D_s.\theta/R^2$ para θ igual a 20 minutos, lembrando que esse parâmetro é adimensional. Portanto:

$$\frac{D_s . \theta}{R^2} = \frac{7{,}36 . 10^{-10} \ \frac{cm^2}{s} . 20 \ \text{min} . 60 \ \frac{s}{min}}{\left(\frac{58{,}3 \ \mu m}{2} . 10^{-4} \ \frac{cm}{\mu m} \right)^2} \cong 0{,}1039 \qquad (106)$$

Vamos proceder ao cálculo de ω admitindo a somatória dos cinco primeiros termos, isto é, adotando o contador i como variável de 1 a 5. Desta forma, temos que:

$$\omega = \left(1 - \frac{6}{\pi^2}.\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i^2.\left(1+\frac{D_s.i^2.\pi^2.\theta}{R^2}\right)}\right) \cong 0{,}660 \qquad (107)$$

Podemos rearranjar a equação (104) explicitando a dosagem de CAP requerida. Com isso, temos que:

$$C_{CAP}.K_F.C_{ef}^{1/n}.\omega - C_0 + C_{ef} = 0$$

$$C_{CAP} = \frac{(C_0 - C_{ef})}{K_F.C_{ef}^{1/n}.\omega} = \frac{(150-10)\frac{ng}{L}}{1{,}431.10^{0{,}501}\frac{ng}{mg}.0{,}660} \qquad (108)$$

$$\cong 46{,}8\frac{mg}{L}$$

Assim sendo, a dosagem de CAP a ser aplicada junto à mistura rápida deverá ser da ordem de 47 mg/L.

Observação 1: Se compararmos as dosagens de CAP calculadas nos Exemplos 8-7 e 8-8, vamos observar que ela é ligeiramente mais elevada quando efetuada junto à mistura rápida (46,8 mg/L) do que junto à captação da água bruta (39,6 mg/L). Isso se justifica uma vez, para um mesmo tempo de detenção hidráulico, a eficiência do reator pistonado ideal é maior do que a do reator de mistura completa. Portanto, como se admitiu que o sistema de floculação se comporta hidraulicamente como um reator de mistura completa e a adutora de água bruta foi concebida como um reator pistonado ideal, a dosagem de CAP necessária é um pouco maior quando efetuada junto à mistura rápida.

Observação 2: Do ponto de vista prático, existem muitos outros fatores que devem ser levados em consideração quando da definição do ponto de aplicação do CAP em uma estação de tratamento de água. Em muitos casos, a captação da água bruta localiza-se em local muito próximo da estação de tratamento de água, não justificando a sua aplicação. Em outras situações, não há espaço disponível para a implantação de sistemas de armazenamento e dosagem de CAP, adicionalmente à falta de estrutura operacional. Portanto, cada caso deve ser analisado individualmente.

8.7 Processos de adsorção em sistemas de engenharia: carvão ativado granular

Conforme já discutido anteriormente, o carvão ativado pode ser empregado na forma de carvão ativado em pó (CAP) ou como carvão ativado granular (CAG). Em muitas situações, não é conveniente a utilização do carvão ativado em pó, sendo mais atrativo o seu emprego na forma de carvão ativado granular. A grande vantagem do CAP reside no fato de que a sua aplicação pode ser efetuada de forma intermitente, isto é, quando for requerido pelo processo de tratamento. Porém, em muitas situações, exige-se o uso contínuo do CAP, então, devido a razões econômicas, torna-se mais atrativa a utilização do carvão ativado na forma de CAG.

Normalmente, as dosagens de CAP no tratamento de águas de abastecimento situam-se entre 5,0 mg/L e 40 mg/L. Quando a sua utilização exceder a mais de 90 a 120 dias ao longo de um ano, o emprego do CAG, via de regra, torna-se mais econômico. Desta forma, quando os problemas de qualidade da água tornam-se crônicos e perenes, a utilização do CAG para a remoção de compostos orgânicos sintéticos é mais atrativa. Em termos de custo, o quilo do CAG chega a custar o dobro do quilo do CAP, no entanto, como veremos mais adiante, a sua utilização é mais efetiva.

Uma vez que o CAG é composto por partículas cujos diâmetros são superiores a 0,2 mm, a sua utilização deve ser efetuada na forma de leito fixo. Em relação ao processo de tratamento de água, o sistema adsorvedor pode ficar a jusante do sistema de filtração (sistemas pós-filtros adsorvedores) ou ser empregado com dupla função de filtração e adsorção (sistemas filtros adsorvedores) – vide Figura 27.

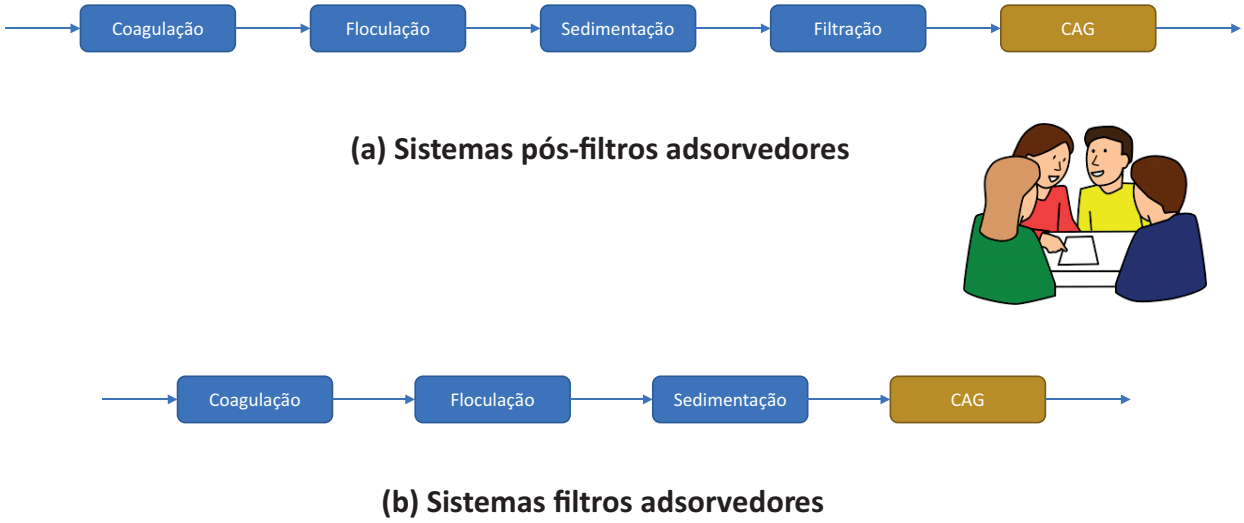


Figura 27 – Utilização do carvão ativado granular na forma de sistemas pós-filtros adsorvedores e de sistemas filtros adsorvedores.

Normalmente, a utilização do CAG considerada ótima se dá na forma de pós-filtros adsorvedores. Nesse caso, a sua única função é trabalhar como meio adsorvedor. Essa alternativa é interessante porque parte dos compostos orgânicos naturais que poderiam interferir no processo de adsorção tende a ser parcialmente removida durante os processos de coagulação, floculação e sedimentação. Além disso, a utilização do CAG na forma de sistemas pós-filtros adsorvedores possibilita que, na unidade, sejam adotados valores de tempo de detenção hidráulicos mais adequados ao processo de adsorção.

No entanto, existem algumas situações em que não é possível a implantação de novas unidades em estações de tratamento de água existentes, o que exige que a utilização do CAG seja efetuada na forma de sistemas filtros adsorvedores. Nessa condição, os processos de filtração e adsorção ocorrem em uma mesma unidade. A Figura 28 apresenta uma vista de dois sistemas adsorvedores em escala piloto trabalhando nas formas de filtros adsorvedores e pós-filtros adsorvedores.

a) Sistema filtro adsorvedor

b) Sistema pós-filtro adsorvedor

Figura 28 – Sistemas filtros adsorvedores e sistemas pós-filtros adsorvedores.

O CAG é uma alternativa bastante versátil para a remoção de compostos orgânicos sintéticos, sendo utilizado não apenas em estações de tratamento de águas de abastecimento de médio a grande porte, mas também no tratamento de águas subterrâneas, em remediação de áreas contaminadas ou mesmo como alternativa de pós-tratamento de determinadas classes de efluentes industriais. Em sistemas de tratamento de menor porte, pode-se empregar o CAG na forma de pós-filtros adsorvedores, que, por sua vez, podem ser do tipo pré-fabricados ou pressurizados (Figura 29).

a) Sistema pós-filtro adsorvedor

b) Sistema pós-filtro adsorvedor

Figura 29 – Sistemas pós-filtros adsorvedores do tipo pressurizados.

Figura 29a – https://www.carboplantsrl.it/sanificazione-impianti-a-carbone-attivo/
Figura 29b – https://www.h2ktech.com/liquid-phase-gac-vessels/

Como o CAG está disposto como meio fixo, a dinâmica do processo de adsorção é diferente daquela aplicada ao CAP. Discutimos anteriormente que, quando se utiliza o carvão ativado na forma de CAP, por ele estar em suspensão na fase líquida, a concentração do adsorvato na fase líquida deverá variar ao longo do tempo a partir de uma concentração inicial C_0 até um valor final denominado de C_e. Se porventura as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida estiverem em equilíbrio, o valor de q estará associado a C_e.

Por sua vez, quando se utiliza o carvão ativado na forma de CAG, as partículas do meio adsorvedor estarão fixas e o filtro deverá ser alimentado com uma concentração igual a C_0. Em condições ideais, e se desprezarmos os processos de transferência externa e interna de massa, a concentração do adsorvato na fase sólida estará em equilíbrio com a concentração do adsorvato na fase líquida, sendo esta igual a C_0 (Figura 30).

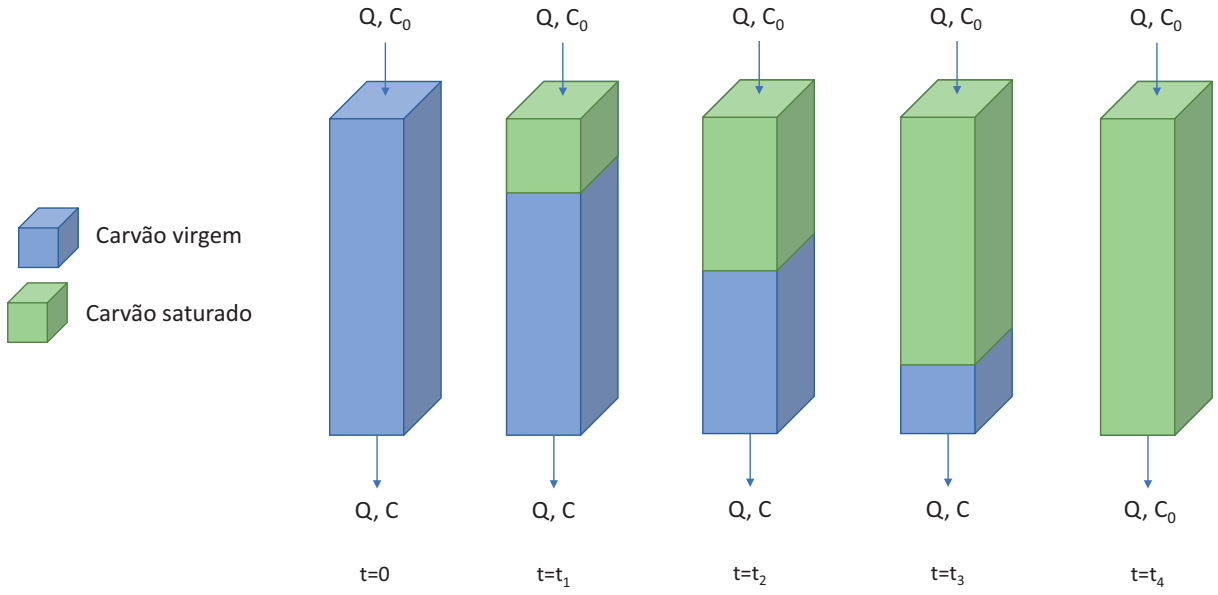


Figura 30 – Comportamento ideal de sistemas de carvão ativado granular.

Portanto, no tempo igual a zero, todo o CAG estará virgem, isto é, a concentração do adsorvato na fase sólida será igual a zero em todo o meio adsorvedor. Uma vez iniciada a introdução do adsorvato no meio adsorvedor com uma concentração igual a C_0, estabelece-se o equilíbrio entre as concentrações nas fases líquida e sólida e, assim sendo, vai-se saturando uma parcela do CAG. Como o adsorvato é completamente removido da fase líquida, a sua concentração efluente é igual a zero.

Com o decorrer do processo de adsorção, a espessura do CAG saturado vai se deslocando de montante para jusante até um instante em que todo o meio adsorvedor esteja saturado (tempo t_4). Desta forma, a concentração do adsorvato na fase líquida passa a ser igual à sua concentração afluente e igual a C_0. O perfil de concentração do adsorvato na fase líquida encontra-se representado na Figura 31.

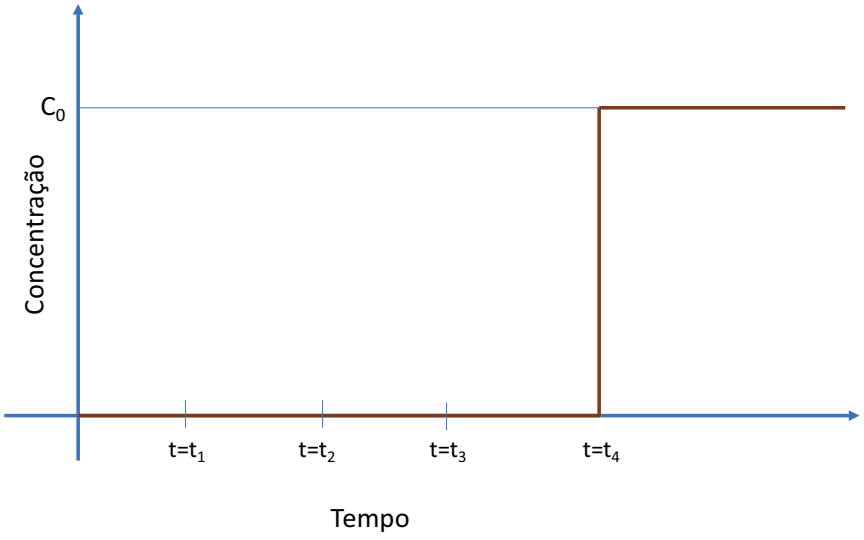


Figura 31 – Perfil de concentração do adsorvato na fase líquida.
Comportamento ideal de sistemas de carvão ativado granular.

É interessante observar que, quando o CAG estiver saturado, a concentração do adsorvato na fase sólida estará em equilíbrio com a concentração do adsorvato na fase líquida, sendo esta igual a C_0. Nesse caso, veja que a utilização do CAG é mais econômica do que a do CAP, uma vez que a concentração do adsorvato na fase sólida é maior.

No entanto, em sistemas adsorvedores reais, não podemos desprezar os mecanismos de transferência de massa externa e interna, portanto, o perfil de concentração do adsorvato na fase líquida com o tempo tenderá a ser um pouco diferente. Agora, vamos imaginar um meio adsorvedor sendo alimentado por uma vazão afluente que contém um adsorvato com concentração igual a C_0. Como não podemos desprezar os mecanismos de transferência externa e interna de massa, uma região denominada zona de transferência de massa (ZTM) irá se desenvolver, delimitando o meio adsorvedor em três regiões distintas (Figura 32).

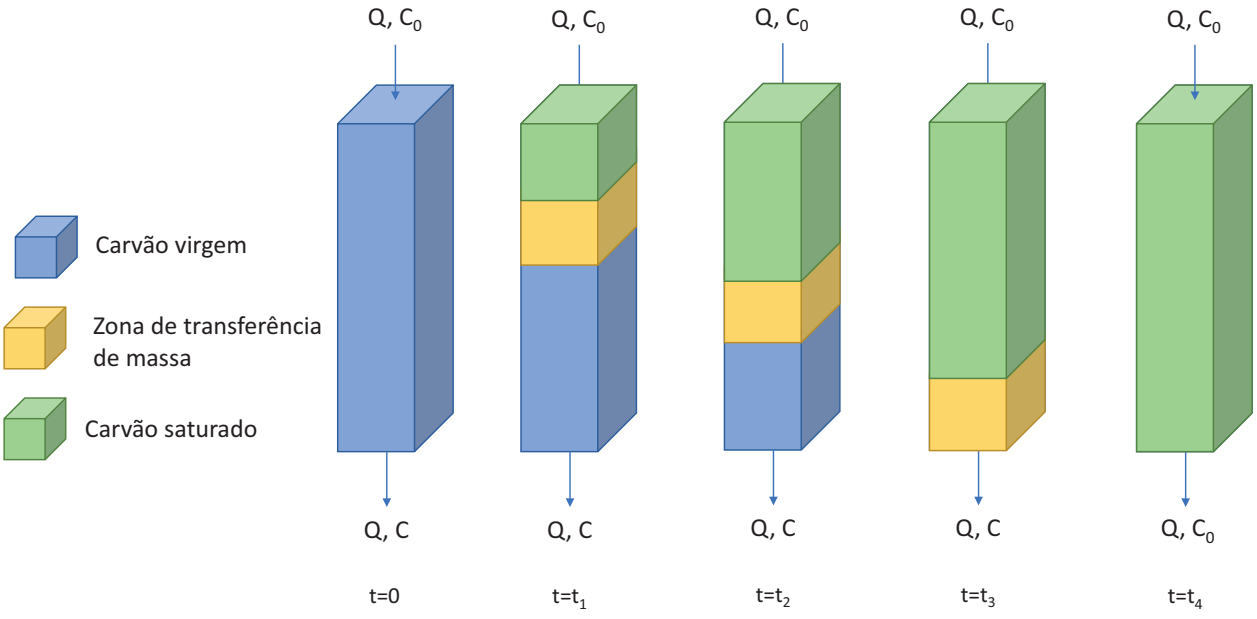


Figura 32 – Comportamento real de sistemas de carvão ativado granular.

No início do processo de adsorção, todo o CAG é virgem, logo, a concentração do adsorvato na fase sólida é igual a zero ao longo de toda a altura do meio adsorvedor. Com o decorrer do processo de adsorção, desenvolve-se uma zona de transferência de massa em que a concentração do adsorvato na fase sólida varia de q_0 a zero. A região acima da ZTM estará saturada com o adsorvato e a região abaixo da ZTM ainda estará virgem.

Desta forma, os processos de transferência externa e interna de massa ocorrerão no meio adsorvedor situado dentro da ZTM. Conforme o CAG vai ficando saturado, a ZTM vai se deslocando com o tempo até atingir o final da altura do meio adsorvedor. Assim sendo, no tempo igual a t_3, a ZTM atinge a base do meio adsorvedor e, a partir desse ponto, a concentração do adsorvato na fase líquida passa a aumentar com o tempo. No tempo igual a t_4, todo

o meio adsorvedor estará saturado e a concentração do adsorvato na fase líquida será igual a C_0 (Figura 33).

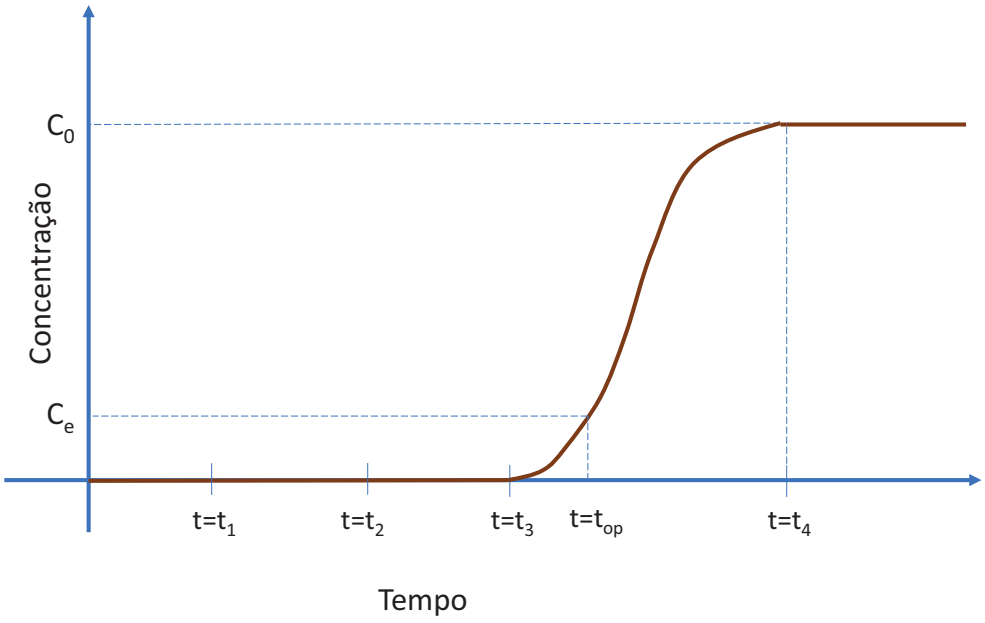


Figura 33 – Perfil de concentração do adsorvato na fase líquida.
Comportamento real de sistemas de carvão ativado granular.

Do ponto de vista operacional, não é conveniente que o meio adsorvedor seja operado até o tempo t_4, uma vez que a concentração do adsorvato na fase líquida tenderá a aumentar com o tempo, excedendo a concentração limite imposta ao processo de tratamento (C_e). Deste modo, quando a concentração do adsorvato atingir um valor igual a C_e (tempo t_{op}), o meio adsorvedor deverá ser retirado de operação e a troca do CAG deverá ser efetuada.

Caso a ZTM seja muito longa, uma alternativa para a utilização ótima do CAG é dispor um conjunto de colunas de adsorção em série, de modo que as colunas de montante possam ser totalmente saturadas. A disposição de colunas de adsorção em série é uma forma de aumentar a altura do meio adsorvedor em relação à altura da ZTM.

A evolução da concentração do adsorvato na fase líquida com o tempo depende dos parâmetros cinéticos que regem os processos de transferência externa e interna de massa e da afinidade do adsorvato pelo CAG.

A curva apresentada na Figura 33 é denominada curva de saturação e apresenta a evolução da concentração do adsorvato com o tempo. A curva de saturação pode ser apresentada com o tempo no eixo das abcissas, no entanto, é mais interessante que o tempo de operação seja normalizado em função do número de leitos de CAG tratados. Portanto, define-se o número de leitos tratados como a relação entre o volume de água processado dividido pelo volume do leito de CAG.

$$VLT = \frac{Q.t}{V_{CAG}} \quad (109)$$

VLT=volume de leitos tratados (L^3)
Q=vazão afluente (L^3T^{-1})
t=tempo de operação (T)
V_{CAG}=volume do meio adsorvedor (L^3)

O conhecimento da curva de saturação é importante, pois nos permite determinar um parâmetro operacional bastante relevante na operação de meios adsorvedores: a taxa de utilização do CAG (em inglês, "activated carbon usage rate"). A taxa de utilização do CAG (TU_{CAG}) é calculada pela seguinte expressão:

$$TU_{CAG} = \frac{M_{CAG}}{Q.t_{op}} \quad (110)$$

TU_{CAG}=taxa de utilização de CAG (ML^{-3})
M_{CAG}=massa de CAG no meio adsorvedor (M)
t_{op}=tempo total de operação do meio adsorvedor (T)

A curva de saturação de um meio adsorvedor pode ser obtida por meios de ensaios experimentais específicos ou por meio de simulações do processo de adsorção em leito fixo. Para tanto, devem-se conhecer a isoterma de adsorção, os parâmetros cinéticos associados à transferência de massa (coeficientes de transferência externa e interna de massa) e as características do meio adsorvedor (altura, diâmetro das partículas e taxa de aplicação).

Modelação matemática do processo de adsorção para meios adsorvedores em leito fixo

Para que possamos obter as equações que possibilitem o cálculo das concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida para meios adsorvedores operando como meio fixo, é necessário que sejam respeitadas algumas condições:

- Vazão afluente constante
- Concentração do adsorvato na vazão afluente constante
- O meio adsorvedor comporta-se hidraulicamente como um reator pistonado ideal

Isto posto, podemos efetuar o balanço de massa do adsorvato na fase líquida. Para tanto, vamos selecionar um elemento de volume, conforme apresentado na Figura 34.

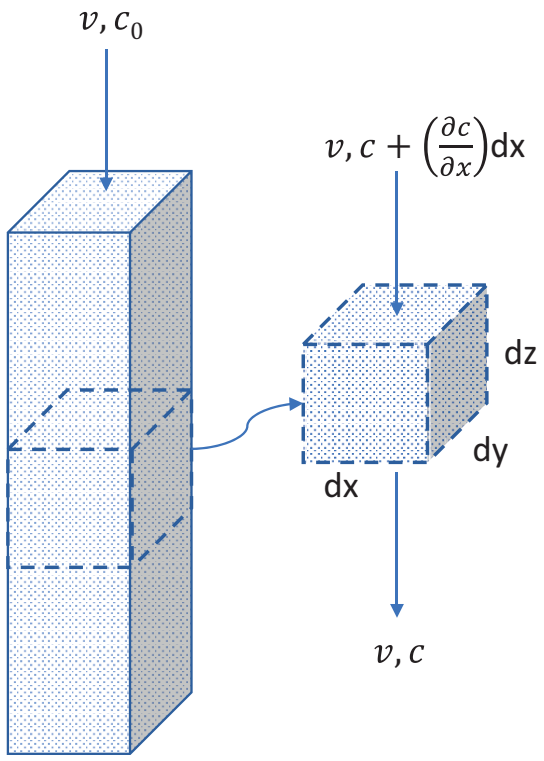


Figura 34 – Balanço de massa em um meio adsorvedor de leito fixo.

Efetuando-se um balanço de massa para o elemento de volume apresentado na Figura 34, pode-se escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{VC} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} \qquad (111)$$

As massas de entrada e saída do adsorvato do volume de controle podem ser calculadas da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{e} = v.C_x.A = -v.\left(C + \frac{\partial C}{\partial x}.dx\right).dy.dz \qquad (112)$$

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_s = v.C_{x+dx}.A = -v.C.dy.dz \qquad (113)$$

v=velocidade de escoamento (LT^{-1})
C_x=concentração de C no ponto x (ML^{-3})
C_{x+dx}=concentração de C no ponto x+dx (ML^{-3})
A=área da secção transversal de escoamento (L^2)

Além da entrada e saída de massa devido ao transporte advectivo, parte da massa do adsorvato é transferida para a superfície das partículas do CAG. A taxa de transferência de massa pode ser calculada por intermédio da equação (114):

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = K_L.A_i(C - C_s) \qquad (114)$$

$(dm/dt)_{fl}$=taxa de transferência de massa de C na interface sólido líquido (MT^{-1})
K_L=coeficiente de transferência externa de massa (LT^{-1})
A_i=área interfacial (L^2)
C=concentração do adsorvato na fase líquida (ML^{-3})
C_s=concentração do adsorvato na superfície externa das partículas do CAG

Substituindo as equações (112), (113) e (114) na equação (111), chegamos a:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{VC} = -v.\frac{\partial C}{\partial x}.dx.dy.dz - K_L.A_i(C - C_s) \qquad (115)$$

Vamos dividir a equação (115) pelo elemento de volume dx.dy.dz do reator:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{VC} = -v.\frac{\partial C}{\partial x}.dx.dy.dz - K_L.A_i(C - C_s) \qquad (116)$$

Temos que considerar que o elemento de volume dV é preenchido com as partículas de CAG, logo, parte do volume dV é fase líquida (dV_l) e parte é fase sólida (dV_s). Esses volumes se relacionam com a porosidade do meio adsorvedor.

$$\varepsilon = \frac{dV_l}{dV} \tag{117}$$

$$(1-\varepsilon) = \frac{dV_s}{dV} \tag{118}$$

Vamos substituir a equação (117) na equação (116). Assim sendo:

$$\frac{\varepsilon}{dV_l}.\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{VC} = -v.\frac{\partial C}{\partial x}.\frac{dx.dy.dz}{dV} - \frac{K_L.A_i(C-C_s)}{dV} \tag{119}$$

$$\varepsilon.\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = -v.\frac{\partial C}{\partial x} - K_L.a_i(C-C_s) \tag{120}$$

Lembre-se de que a área interfacial dividida pelo volume do reator é definida como igual à área interfacial específica. Para um reator de leito fixo composto por partículas com diâmetro igual a d_p, a área interfacial específica por ser calculada da seguinte forma:

$$a_i = \frac{n_p.\pi.d_p^2}{V} \tag{121}$$

n_p=número de partículas do elemento de volume
d_p=diâmetro das partículas de CAG (L)

Agora, podemos substituir a equação (118) na equação (121):

$$a_i = \frac{n_p.\pi.d_p^2}{V_s}.(1-\varepsilon) \tag{122}$$

V_s=volume de sólidos (L^3)

O volume de sólidos está associado ao número de partículas multiplicado pelo volume individual de uma partícula. Portanto, tem-se que:

$$V_s = \frac{n_p . \pi . d_p^3}{6} \tag{123}$$

Substituindo a equação (123) na equação (122):

$$a_i = \frac{6 . n_p . \pi . d_p^2}{n_p . \pi . d_p^3} . (1 - \varepsilon) \implies a_i = \frac{6.}{d_p} . (1 - \varepsilon) \tag{124}$$

Finalmente, podemos substituir a equação (124) na equação (120). Assim sendo:

$$\varepsilon . \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = -v . \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{6 . K_L . (1 - \varepsilon) . (C - C_s)}{d_p} \tag{125}$$

Para a solução da equação (125), precisamos definir uma condição inicial e uma condição de contorno. A condição inicial estabelece que, no tempo igual a zero, a concentração do adsorvato é também igual a zero ao longo de todo o meio adsorvedor. Desta forma, tem-se que:

$$C(t = 0, 0 < x < L) = 0 \tag{126}$$

A condição de contorno pode ser facilmente definida, uma vez que a concentração do adsorvato na fase líquida em qualquer tempo para x igual a zero deve ser igual a C_0. Logo, tem-se que:

$$C(x = 0, qualquer\ t) = C_0 \tag{127}$$

A equação (125) nos permite calcular a concentração do adsorvato na fase líquida. Agora, precisamos associar a concentração do adsorvato na fase líquida com a fase sólida. Devido às características hidrodinâmicas do escoamento do leito fixo, não é possível desprezarmos a transferência externa de massa, por isso, haverá uma concentração do adsorvato na superfície externa das partículas de CAG denominada C_s que estará em equilíbrio com a concentração do adsorvato na fase sólida. Desta forma, podemos escrever que:

$$q_s = K_F . C_s^{\,1/n} \tag{128}$$

q_s e C_s=concentrações do adsorvato nas fases sólida e líquida na superfície externa da partícula de CAG

Já apresentamos anteriormente o balanço de massa para a concentração do adsorvato na fase sólida. A equação será novamente apresentada como equação (129).

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = D_s . \left(\frac{2}{r} . \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2}\right) \tag{129}$$

Os resultados das equações (125), (128) e (129) nos permitem calcular as concentrações do adsorvato nas fases líquida e sólida. Por serem equações diferenciais que estabelecem variações de C e q no tempo e espaço, precisamos estabelecer as suas condições iniciais e de contorno. Desta forma, para a equação (129), temos que estabelecer uma condição inicial e duas condições de contorno. A condição inicial é definida pela concentração do adsorvato na fase sólida, que no tempo zero é igual a zero.

$$q(t = 0, 0 < r < R) = 0 \tag{130}$$

A primeira condição de contorno pode ser definida postulando-se que o fluxo do adsorvato na partícula de CAG para r igual a 0 em qualquer tempo é igual a zero. Assim sendo, tem-se que:

$$\frac{\partial q}{\partial r}(r = 0, 0 < t < \infty) = 0 \tag{131}$$

Finalmente, a última equação de contorno estabelece que o fluxo de massa do adsorvato transferido da fase líquida deve ser numericamente equivalente ao fluxo de massa do adsorvato na fase sólida. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$J_l = J_s \implies D_s . \rho_p . \left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)\Big|_{r=R} = K_L . (C - C^*)|_{r=R} \tag{132}$$

Para que possamos simular o processo de adsorção em carvão ativado granular, é necessário que conheçamos os parâmetros cinéticos K_L e D_s. O coeficiente de transferência externa de massa (K_L) pode ser calculado com base em equações empíricas propostas na literatura já apresentadas no Capítulo 6. No entanto, o coeficiente de difusão superficial (D_s) deve ser, sempre que possível, obtido experimentalmente.

Infelizmente, ainda não há uma solução analítica conhecida para as equações apresentadas, de modo que a sua solução é normalmente efetuada empregando-se métodos numéricos. Existem alguns programas computacionais de distribuição gratuita que podem ser empregados para a simulação de meios adsorvedores de leito fixo, como o FAST 2.1 (*Fixed-bed Adsorption Simulation Tool*), que pode ser baixado gratuitamente no site (SCHIMMELPFENNIG; SPERLICH, 2011):

http://www.fast-software.de/index.html

Exemplo 8-9

Problema: Deseja-se avaliar a viabilidade de tratamento de uma água subterrânea contaminada com clorobenzeno cuja concentração na fase líquida é de 150 μg/L. A vazão do sistema de tratamento deverá ser igual a 20 L/s. Mediante pesquisa na literatura, obteve-se uma isoterma de adsorção para o clorobenzeno em água destilada, cuja equação encontra-se apresentada a seguir:

$$q = 9{,}17.\, C_e^{0{,}348} \qquad (133)$$

q=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase sólida em mg/g
C_e=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase líquida em μg/L

Assim sendo, deseja-se avaliar a vida útil de um meio adsorvedor dimensionado com altura de CAG igual a 1,5 metro e área útil igual 16 m^2. O carvão ativado granular a ser empregado como meio adsorvedor apresenta massa específica aparente seca igual a 560 kg/m^3.

Solução

Veja que estamos interessados em efetuar uma primeira avaliação da viabilidade do processo de adsorção com respeito à remoção de clorobenzeno de uma determinada água subterrânea. Temos uma isoterma de adsorção que foi obtida para o adsorvato em questão (clorobenzeno) em água destilada. Como a nossa água bruta é uma água natural, ela poderá conter outros compostos orgânicos que serão adsorvidos pelo CAG. Esses compostos competem com o clorobenzeno e reduzem a capacidade de adsorção do carvão ativado. Assim sendo, vamos efetuar uma redução no valor de K_F, dividindo-o por 10. A nossa isoterma corrigida passa a ser igual a:

$$q = 0{,}917.\, C_e^{0{,}348} \tag{134}$$

q=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase sólida em mg/g
C_e=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase líquida em µg/L

Sabemos que a concentração afluente do clorobenzeno deverá ser igual a 150 µg/L. Como estamos utilizando o CAG como meio adsorvedor, ao final do processo de adsorção a concentração do adsorvato na fase sólida deverá estar em equilíbrio com a concentração afluente do adsorvato na fase líquida. Portanto, vamos calcular a concentração do adsorvato na fase sólida empregando a equação (134). Assim sendo:

$$q = 0{,}917.\, C_e^{0{,}348} \implies q = 0{,}917.\left(150\,\frac{\mu g}{L}\right)^{0{,}348} \implies q \cong 5{,}24\,\frac{mg}{g} \tag{135}$$

O filtro adsorvedor possui uma área igual a 16 m² e altura útil igual a 1,5 metro. Desta forma, o volume ocupado pelo CAG é igual a 24 m³. Como a massa específica aparente do CAG é igual a 560 kg/m³, tem-se uma massa de CAG no filtro adsorvedor igual a:

$$m_{CAG} = \rho_{aps}.V \implies m_{CAG} = 560\,\frac{kg}{m^3}.24\,m^3 = 13.440\,kg \tag{136}$$

Como já conhecemos a concentração do adsorvato em equilíbrio na fase sólida, podemos agora estimar a máxima massa de clorobenzeno passível de ser removida pelo CAG.

$$q = \frac{m_p}{m_{CAG}} = 5{,}24\,\frac{mg}{g} \implies m_p = 13.440\,kg.10^3\,\frac{g}{kg}.5{,}24\,\frac{mg}{g} \implies m_p \cong 70{,}48\,kg \tag{137}$$

m_p=massa de clorobenzeno (M)

Por sua vez, como o filtro de CAG deverá ser alimentado com uma vazão afluente igual a 20 L/s e uma concentração afluente de clorobenzeno igual a 150 μg/L, podemos calcular o tempo máximo de operação do sistema de tratamento:

$$m_p = Q.C_0.t \implies Q.C_0.t = 70{,}48\ kg$$

$$t = \frac{m_p}{Q.C_0} \implies t = \frac{70{,}48\ kg.10^6\frac{mg}{kg}}{20\frac{L}{s}.86400\frac{s}{dia}.150.10^{-3}\frac{mg}{L}} \cong 272\ dias \quad (138)$$

t=tempo de operação do filtro (T)

Observe que o meio adsorvedor deverá apresentar vida útil em torno de 272 dias, sendo que, após esse período, o CAG deverá estar saturado e ser substituído. Podemos estimar a taxa de utilização do CAG por meio da equação (110). Desta forma, temos que:

$$TU_{CAG} = \frac{M_{CAG}}{Q.t_{op}} \implies$$

$$TU_{CAG} = \frac{13.440\ kg\ .10^3\frac{g}{kg}}{20.10^{-3}\ \frac{m^3}{s}.272\ dias.86400\frac{s}{dia}} \cong 28{,}6\ \frac{g\ CAG}{m^3} \quad (139)$$

Observação 1: Em muitas situações, não temos à mão as características do material adsorvedor, tampouco a isoterma de adsorção do adsorvato (lembrando que ela é específica para o composto, o CAG e a fase líquida). No entanto, na fase de anteprojeto, podemos utilizar dados da literatura, especialmente quanto à isoterma de adsorção, e, efetuando algumas correções, podemos estimar a viabilidade da utilização de processos de adsorção na remoção de um determinado contaminante.

Observação 2: É interessante notar por que o CAG é teoricamente mais efetivo do que o CAP. Veja que, para condição de equilíbrio, enquanto o CAP está equilíbrio com a concentração do adsorvato na fase líquida ao final do processo de adsorção, o CAG está em equilíbrio com a concentração afluente. Dado que esta última é maior, a concentração do adsorvato na fase sólida (q) com uso do CAG será maior do que no caso de uso do CAP, o que torna a utilização do CAG mais efetiva.

Parâmetros de projeto mais relevantes adotados no dimensionamento de meios adsorvedores em leito fixo

Tempo de contato de leito vazio

O parâmetro considerado mais relevante no dimensionamento de sistemas adsorvedores de leito fixo é denominado tempo de contato de leito vazio (TCLV) (em inglês, "empty bed contact time" – EBCT). Por definição, o TCLV é dado por:

$$TCLV = \frac{V_t}{Q} \tag{140}$$

V_t=volume total do meio adsorvedor (L^3)
Q=vazão afluente (L^3T^{-1})

O TCLV pode ser entendido como um tempo de detenção hidráulico no meio adsorvedor para uma dada vazão afluente. Normalmente, os valores de TCLV adotados no dimensionamento de meios adsorvedores, objetivando-se a remoção de compostos orgânicos sintéticos, variam de 5 a 10 minutos para sistemas filtros adsorvedores e de 15 a 25 minutos para sistemas pós-filtros adsorvedores.

Taxa de aplicação

Como o CAG é composto por partículas com uma determinada distribuição granulométrica, a taxa de aplicação normalmente situa-se entre 100 m^3/m^2/dia e 240 m^3/m^2/dia, evitando-se o emprego de taxas maiores para reduzir as perdas de carga no meio adosrvedor. Os parâmetros taxa de aplicação e TCLV são dependentes e relacionam-se conforme a equação (141).

$$TCLV = \frac{L}{q} \tag{141}$$

L=espessura do meio adsorvedor (L)
q=taxa de aplicação (LT^{-1})

Como o parâmetro TCLV é mais relevante para o dimensionamento de sistemas adsorvedores, o procedimento mais comum envolve fixar-se o TCLV e selecionar-se uma altura para o meio adsorvedor. De posse de ambos os valores, efetua-se a verificação do valor da taxa de aplicação.

Espessura do meio adsorvedor

A espessura do meio adsorvedor está associada à altura da estrutura do meio adsorvedor e normalmente é da ordem de 0,8 a 2,5 metros, dependendo do seu modo de operação. Se porventura o meio adsorvedor for operado no modo filtro adsorvedor, a sua altura estará limitada à altura da caixa do filtro, raramente ultrapassando 0,8 metro. Por sua vez, em sistemas pós-filtros adsorvedores, o CAG é disposto em unidades à parte, que podem ser mais altas (até 2,5 metros de altura).

Granulometria do material adsorvedor

Como existem inúmeros fornecedores de CAG no mercado, é importante que sejam avaliadas as suas respectivas granulometrias. É muito comum os fornecedores colocarem à disposição no mercado um mesmo CAG com diferentes granulometrias, sendo que as mais comuns são 0,6 mm a 2,36 mm (8x30 U.S. mesh) e 0,425 mm a 1,70 mm (12x40 U.S. mesh).

Comportamento de meios adsorvedores de leito fixo

De modo a melhor compreendermos o comportamento de meios adsorvedores de leito fixo, podemos efetuar o cálculo da concentração do adsorvato na fase líquida em função do tempo, admitindo algumas variáveis fixas e outras variáveis de interesse. Assim sendo, vamos efetuar algumas simulações para o composto clorobenzeno, cuja isoterma de adsorvação é a mesma empregada no Exemplo 8-9.

$$q = 0{,}917 . C_e^{0{,}348} \qquad (142)$$

q=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase sólida em mg/g
C_e=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase líquida em µg/L

Vamos adotar um meio adsorvedor com características semelhantes às do Exemplo 8-9, apresentadas a seguir:

- Vazão afluente: 20 L/s
- Concentração de clorobenzeno afluente: 150 µg/L
- Tempo de contato de leito vazio: 20 minutos
- Área do sistema adsorvedor: 16 m^2
- Altura do CAG: 1,5 m
- Massa específica aparente seca do CAG: 560 kg/m^3
- Diâmetro médio do CAG: 1,0 mm

Como agora o nosso objetivo é avaliar a influência de algumas variáveis no comportamento de meios adsorvedores, vamos adotar valores de K_L e D_s iguais a:

- Coeficiente de transferência externa de massa: $2{,}0.10^{-5}$ m/s
- Coeficiente de difusão superficial: $6{,}0.10^{-14}$ m²/s

Os cálculos serão efetuados empregando-se o programa FAST 2.1 (*Fixed-bed Adsorption Simulation Tool*). Inicialmente, vamos variar o tempo de contato de leito vazio e manter constantes todos os demais parâmetros. A Figura 35 apresenta os valores calculados de C/C_0 em função do tempo para valores de TCLV de 10, 20 e 30 minutos.

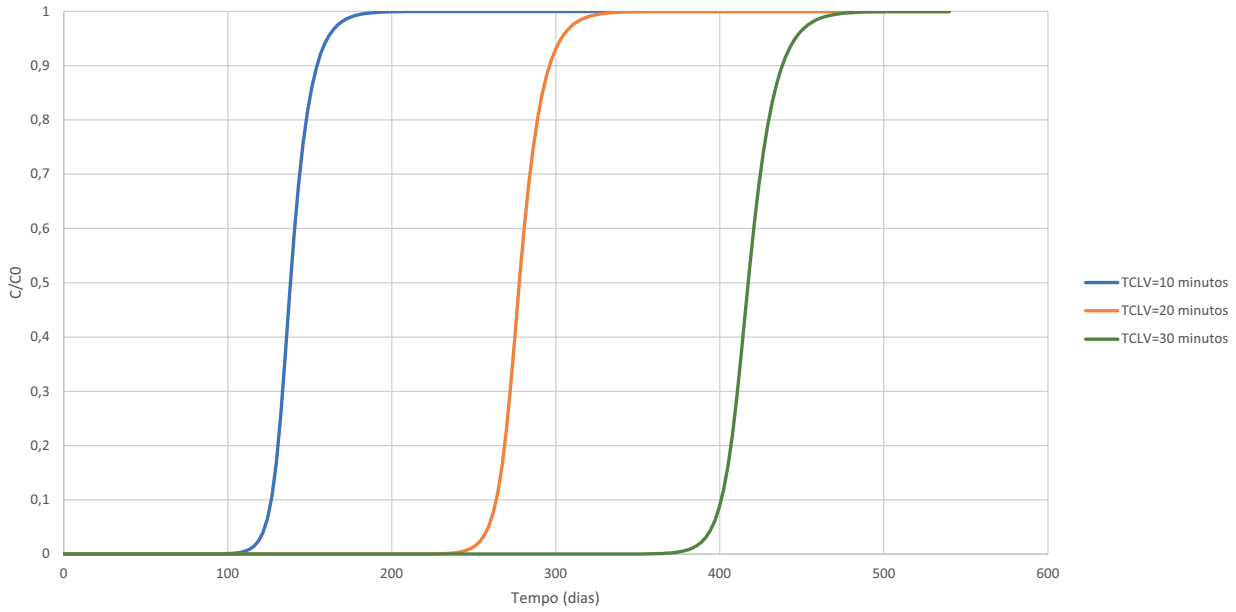


Figura 35 – Evolução temporal da concentração de clorobenzeno em meio adsorvedor de leito fixo para diferentes valores de TCLV.

Uma vez que estamos variando o TCLV, haverá alteração da altura do meio adsorvedor. Portanto, como a vazão afluente é constante e igual a 20 L/s, quanto maior for o valor do TCLV, maior será a altura do meio adsorvedor. Mediante os resultados apresentados na Figura 35, veja que, quanto maior for o valor do TCLV, maior será o tempo de operação do meio adsorvedor. É interessante compararmos o valor da taxa de utilização do CAG para um valor de TCLV igual a 20 minutos com o valor calculado no Exemplo 8-9. Vimos que, no Exemplo 8-9, o valor do TU_{CAG} foi igual a 28,6 g CAG/m³, e, como foram desprezados os mecanismos de transferência de massa, admitiu-se um equilíbrio entre as concentrações do clorobenzeno nas fases líquida e sólida.

Vamos agora admitir que o sistema adsorvedor opere até um valor de C/C_0 igual a 0,1, ou seja, a concentração máxima admissível de clorobenzeno na fase líquida deverá ser igual a 15 µg/L. Para um valor de C/C_0 igual a 0,1, o tempo de operação do meio adsorvedor deverá girar em torno de 262 dias. Desta forma, o seu valor de TU_{CAG} deverá ser igual a:

$$TU_{CAG} = \frac{M_{CAG}}{Q.t_{op}} \Longrightarrow$$

$$TU_{CAG} = \frac{13.440\ kg\ .10^3\ \frac{g}{kg}}{20.10^{-3}\ \frac{m^3}{s}.262\ dias.86400\ \frac{s}{dia}} \qquad (143)$$

$$\cong 29{,}7\ \frac{g\ CAG}{m^3}$$

Portanto, o novo valor de TU_{CAG} é igual a 29,7 g CAG/m³ – como era de se esperar, mais elevado do que o valor calculado no Exemplo 8-9. Desta forma, ao serem considerados os mecanismos de transferência de massa durante o processo de adsorção, o valor de TU_{CAG} deverá elevar-se, indicando a necessidade de uma maior massa de CAG por volume de água tratada.

Vamos agora investigar a influência do diâmetro das partículas de CAG efetuando os cálculos para valores de d_p iguais a 0,5 mm, 1,0 mm e 2,0 mm. Os cálculos foram efetuados mantendo-se constante o valor do TCLV em 20 minutos. Os resultados são apresentados na Figura 36.

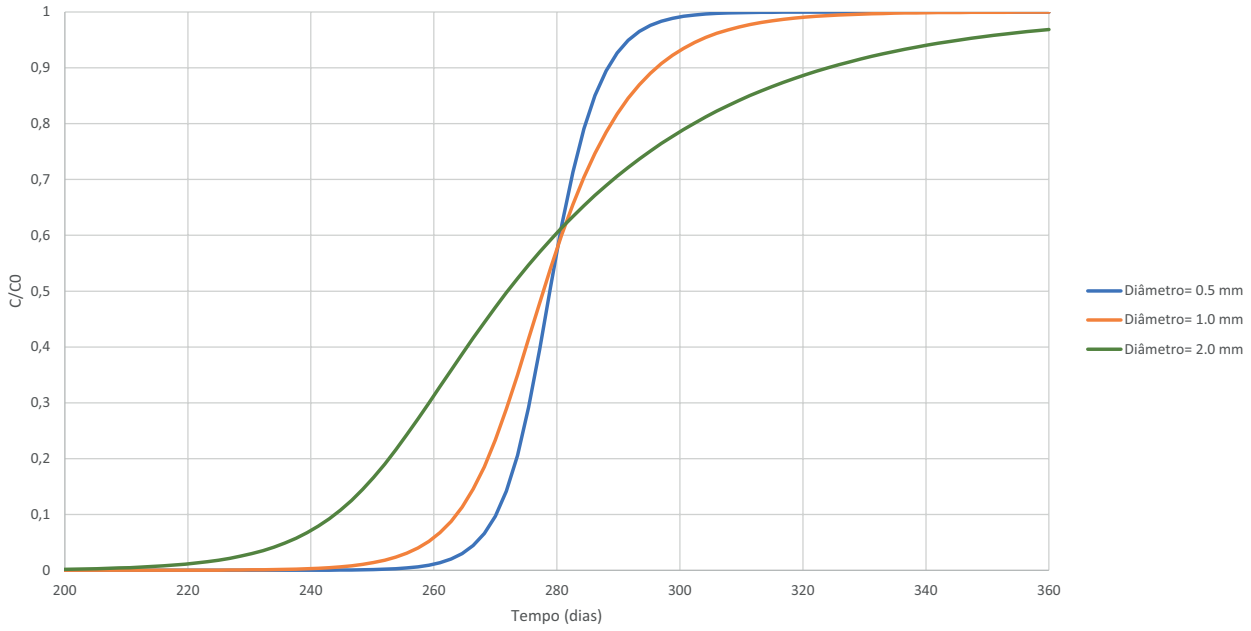


Figura 36 – Evolução temporal da concentração de clorobenzeno em meio adsorvedor de leito fixo para diferentes valores de diâmetros de partícula do CAG.

É interessante observar a influência do diâmetro das partículas de CAG no processo de adsorção. Veja que a utilização de um meio adsorvedor com menor diâmetro de partícula causa uma evolução de C/C_0 tal que permite uma melhor utilização do CAG. O outro extremo de cálculo foi efetuado para um diâmetro de partícula igual a 2,0 mm. Nesse caso, nota-se com bastante clareza que, aumentando-se o diâmetro da partícula do CAG, a altura da zona de transferência de massa tende também a aumentar, ocasionando um menor tempo de operação do meio adsorvedor.

Embora possa parecer tentador utilizar meios adsorvedores com menores valores de diâmetro de partícula, é importante ressaltar que, quanto menor for o valor de d_p para uma determinada taxa de aplicação fixa, maior será o seu valor de perda de carga. Desta forma, é importante que sejam considerados todos os aspectos hidráulicos no dimensionamento de sistemas adsorvedores.

Por fim, podemos analisar a influência do coeficiente de difusão superficial no processo de adsorção. Para tanto, foram efetuados cálculos admitindo-se um valor de TCLV igual a 20 minutos e diâmetro de partícula igual a 1,0 mm. As demais grandezas foram mantidas constantes. Os valores de C/C_0 em função do tempo são apresentados na Figura 37.

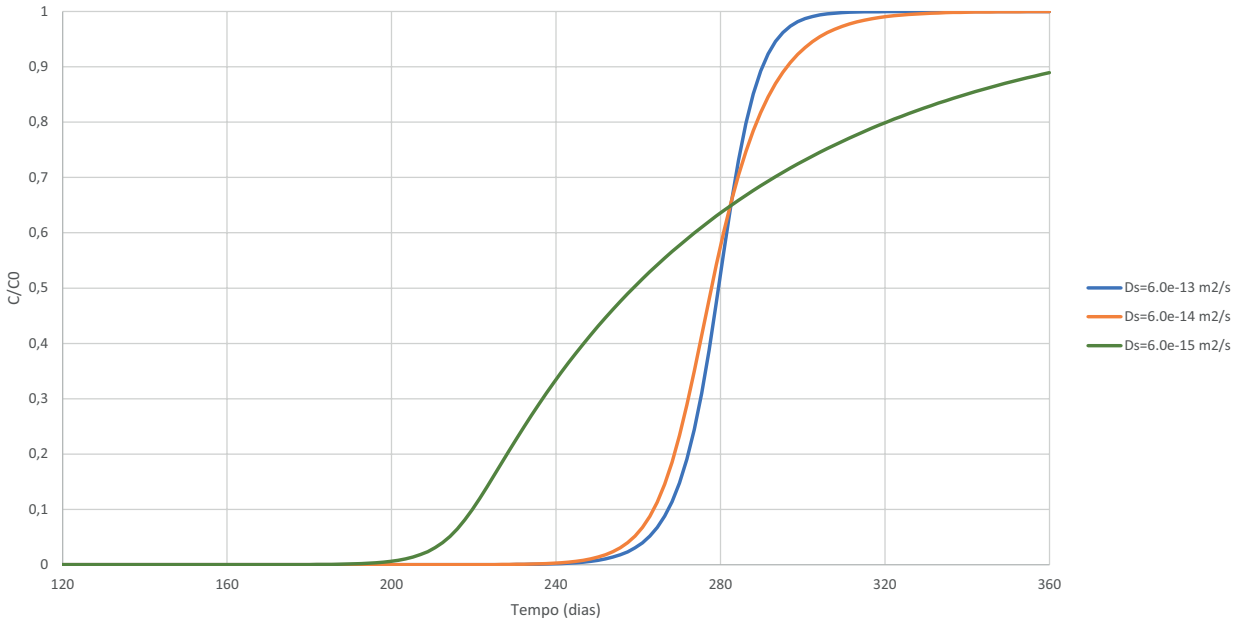


Figura 37 – Evolução temporal da concentração de clorobenzeno em meio adsorvedor de leito fixo para diferentes valores de coeficientes de difusão superficial.

Os cálculos de C/C_0 foram efetuados para valores de D_s iguais a $6{,}0.10^{-13}$ m²/s, $6{,}0.10^{-14}$ m²/s e $6{,}0.10^{-15}$ m²/s. Observa-se que, para valores de D_s mais elevados, mais a evolução de C/C_0 apresenta-se próxima do comportamento de um meio adsorvedor ideal. De fato, quanto maior for o valor de D_s, mais rapidamente o adsorvato consegue migrar no interior dos poros do meio adsorvedor, o que faz com que o equilíbrio entre as fases líquida e sólida possa ser atingido em um intervalo de tempo mais curto. Por sua vez, quanto menor for o valor de D_s, veja que o perfil de C/C_0 se torna menos inclinado, o que indica maior altura da ZTM e tempo menor de operação do meio adsorvedor.

Exemplo 8-10

Problema: No Exemplo 8-9, avaliou-se a viabilidade de utilização do CAG para a remoção de clorobenzeno em uma água subterrânea. Agora, verifique o comportamento da concentração do clorobenzeno em função do tempo para um meio adsorvedor cujas características são apresentadas abaixo:

- Vazão afluente: 20 L/s
- Concentração de clorobenzeno afluente: 150 μg/L
- Tempo de contato de leito vazio: 20 minutos
- Área do sistema adsorvedor: 16 m^2
- Altura do CAG: 1,5 m
- Massa específica aparente seca do CAG: 560 kg/m^3
- Diâmetro médio do CAG: 1,0 mm
- Porosidade do meio adsorvedor: 0,5
- Porosidade interna da partícula de CAG: 0,5
- Isoterma de adsorção:

$$q = 0{,}917.C_e^{0{,}348} \tag{144}$$

q=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase sólida em mg/g
C_e=concentração de clorobenzeno em equilíbrio na fase líquida em μg/L

Utilize o programa FAST 2.1 para estimar a concentração do adsorvato em função do tempo, determinando o tempo máximo de operação do meio adsorvedor e considerando uma concentração máxima de clorobenzeno no efluente tratado não superior a 20 μg/L. Adote um valor de temperatura da fase líquida igual a 18 °C.

Solução

Inicialmente, precisamos dos valores de massa específica, coeficiente de viscosidade dinâmica e coeficiente de viscosidade cinemática do fluido para temperatura da fase líquida igual a 18 °C. Eles são dispostos a seguir (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

Massa específica: 998,6 kg/m^3
Coeficiente de viscosidade dinâmica: $1{,}053.10^{-3}$ $N.s/m^2$
Coeficiente de viscosidade cinemática: $1{,}055.10^{-6}$ m^2/s

As características do meio adsorvedor são conhecidas e foram fixadas como uma condição de projeto. Agora, temos de efetuar os cálculos de modo a determinar o coeficiente de transferência externa de massa e fazer uma estimativa do coeficiente de difusão superficial.

a) Cálculo do coeficiente de transferência externa de massa

O sistema adsorvedor é composto por partículas de CAG dispostas em meio fixo. Desta forma, é necessário que seja empregada uma equação empírica que possibilite a determinação do coeficiente de transferência externa de massa. Por se tratar de um escoamento em meio poroso, podemos empregar a seguinte equação apresentada no Capítulo 6:

$$S_h = 2{,}4.\varepsilon_0.R_e^{0,34}.S_c^{0,42} \quad (145)$$

$$S_h = \frac{K_L.d_p}{D_a} \quad (146)$$

$$R_e = \frac{V.d_p.\rho}{\mu} \quad (147)$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_a} \quad (148)$$

K_L=coeficiente de transferência externa de massa (LT^{-1})
V=velocidade superficial (LT^{-1})
ε_0=porosidade do leito fixo
d_p=diâmetro das partículas (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto (L^2T^{-1})
ρ=massa específica do fluido (ML^{-3})
μ=coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido ($ML^{-1}T^{-1}$)
ν=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})

Para que seja possível calcularmos os números de Sherwood e Schmidt, precisamos do valor do coeficiente de difusão molecular do clorobenzeno na fase líquida para temperatura igual a 18 °C. Efetuando o seu cálculo pelo método de Wilke-Chang, obtemos o valor de $8{,}042.10^{-10}$ m^2/s. Portanto, vamos calcular os números de Reynolds, Schmidt e Sherwood. Como conhecemos a vazão afluente e a área do filtro adsorvedor, podemos calcular o valor da sua taxa de aplicação. Desta forma, temos que:

$$V = \frac{Q}{A} \Longrightarrow V = \frac{20.10^{-3}\ \frac{m^3}{s}.86.400\,\frac{s}{dia}}{16\,m^2} = 108\ \frac{m}{dia} \quad (149)$$

Podemos agora efetuar o cálculo do número de Reynolds mediante o uso da equação (147) e o número de Schmidt por meio da equação (148).

$$R_e = \frac{V.d_p.\rho}{\mu} \Longrightarrow$$

$$R_e = \frac{108\frac{m}{dia}.1{,}0.10^{-3}\,m\,.998{,}6\frac{kg}{m^3}}{1{,}053.10^{-3}\,\frac{N.s}{m^2}.86400\frac{s}{dia}} \cong 1{,}185 \tag{150}$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_a} \Longrightarrow S_c = \frac{1{,}055.10^{-6}\,\frac{m^2}{s}}{8{,}042.10^{-10}\,\frac{m^2}{s}} \cong 1.311{,}9 \tag{151}$$

De posse dos números de Reynolds e Schmidt, podemos agora calcular o número de Sherwood por meio da equação (145).

$$S_h = 2{,}4.\varepsilon_0.R_e^{0{,}34}.S_c^{0{,}42} \Longrightarrow$$

$$S_h = 2{,}4.0{,}5.1{,}185^{0{,}34}.1.311{,}9^{0{,}42} \Longrightarrow S_h \cong 25{,}93 \tag{152}$$

Finalmente, de posse do número de Sherwood, podemos determinar o valor do coeficiente de transferência externa de massa por meio da equação (146).

$$S_h = \frac{K_L.d_p}{D_a} \Longrightarrow K_L = \frac{S_h.D_a}{d_p} \Longrightarrow$$

$$K_L = \frac{25{,}93.8{,}042.10^{-10}\,\frac{m^2}{s}}{1{,}0.10^{-3}\,m} \cong 2{,}08.10^{-5}\frac{m}{s} \tag{153}$$

b) Estimativa do valor do coeficiente de difusão superficial

Em condições ideais, o valor do coeficiente de difusão superficial deve ser determinado experimentalmente, mediante execução de ensaios específicos para um determinado conjunto adsorvato, CAG e fase líquida. No entanto, como estamos em uma fase de anteprojeto, podemos fazer uma estimativa de valor por meio da equação (154).

$$D_s = \psi . \frac{D_a . \varepsilon_p . C_0}{T_p . q_0 . \rho_p} \Longrightarrow D_s = \psi . \frac{D_a . \varepsilon_p . C_0}{T_p . K_F . {C_0}^{1/n} . \rho_p} \qquad (154)$$

D_s=coeficiente de difusão superficial do adsorvato (L^2T^{-1})
D_a=coeficiente de difusão do adsorvato na fase líquida (L^2T^{-1})
ε_p=porosidade interna da partícula do material adsorvedor
q_0=concentração do adsorvato na fase sólida em equilíbrio com a concentração inicial do adsorvato na fase líquida (MM^{-1})
C_0= concentração inicial do adsorvato na fase líquida (ML^{-3})
K_F e1/n=parâmetros associados à isoterma de Freundlich
ρ_p=massa específica da partícula (ML^{-3})
ψ =coeficiente que pode variar entre 4,60 e 8,56
T_p=tortuosidade da partícula (pode-se adotar um valor igual a 1)

Vamos adotar um valor para ψ igual a 6,58. Desta forma, podemos efetuar o cálculo de D_s.

$$D_s = \psi . \frac{D_a . \varepsilon_p . C_0}{T_p . K_F . {C_0}^{1/n} . \rho_p} \Longrightarrow$$

$$D_s = 6{,}58 . \frac{8{,}042 . 10^{-10} \ \frac{m^2}{s} . 0{,}5 . 150 \ \frac{\mu g}{L} . 10^{-3}}{1{,}0 . 0{,}917 . \left(150 \frac{\mu g}{L}\right)^{0{,}348} \frac{mg}{g} . 1 . 120 \ \frac{kg}{m^3}} . \qquad (155)$$

$$\Longrightarrow D_s \cong 1{,}352 . 10^{-13} \ \frac{m^2}{s}$$

Agora já conhecemos os parâmetros cinéticos requeridos para a simulação do comportamento do meio adsorvedor.

c) Parâmetros de entrada do modelo FAST 2.1

Para calcular as concentrações do adsorvato na fase líquida em função do tempo usando o programa FAST 2.1, é necessário que efetuemos a entrada dos dados principais, conforme apresentado na Figura 38.

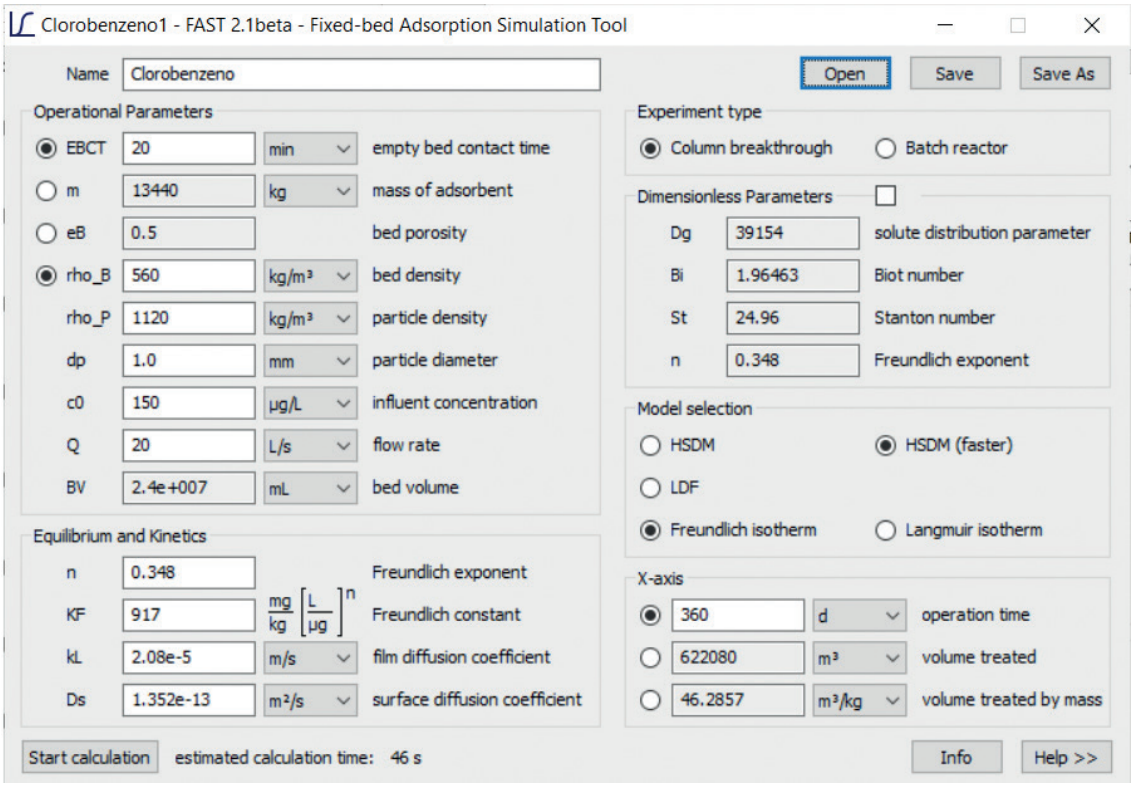


Figura 38 – Parâmetros de entrada do programa FAST 2.1 para simulação do comportamento de meios adsorvedores em leito fixo.

• Tempo de contato de leito vazio (TCLV) ou *empty bed contact time* (EBCT)

O parâmetro de entrada relevante é o TCLV. Definiu-se que o meio adsorvedor deverá trabalhar com um valor de TCLV igual a 20 minutos

• Massa específica da partícula e massa específica aparente seca

Devem ser fornecidos os valores de massa específica da partícula (ρ_p) e massa específica aparente seca (ρ_{aps}). O valor de ρ_{aps} pode ser facilmente conseguido junto ao fornecedor do CAG, bem como o seu valor de porosidade (ε_0). Desta forma, de posse de ambos os valores, pode-se calcular a massa específica da partícula por meio da equação (156).

$$\left(\frac{\rho_{aps}}{\rho_p}\right) = 1 - \varepsilon_0 \qquad (156)$$

• Vazão afluente

O usuário deverá fornecer o valor da vazão afluente, que, no nosso caso, é igual a 20 L/s. De posse da vazão afluente, do TCLV e da massa específica aparente seca, o programa automaticamente efetua o cálculo da massa de CAG no sistema adsorvedor.

• Concentração do adsorvato na vazão afluente

O modelo assume que a concentração do adsorvato na vazão afluente é constante ao longo do tempo. A nossa simulação deverá ser efetuada admitindo-se uma concentração de clorobenzeno na vazão afluente igual a 150 μg/L.

• Parâmetros da isoterma de Freundlich

É necessário que sejam fornecidos os valores de K_F e 1/n para o adsorvato. É importante que o usuário tenha bastante cuidado, pois o valor de "n" a ser inserido na página de entrada equivale ao nosso valor de 1/n. Da mesma forma, o modelo exige que o valor de K_F tenha unidade compatível à solicitada.

• Parâmetros cinéticos do processo de adsorção

O usuário deverá fornecer os valores dos coeficientes de transferência externa de massa e do coeficiente de difusão superficial. Na nossa simulação, conforme calculado, adotamos valores de K_L e D_s iguais a $2{,}08.10^{-5}$ m/s e $1{,}352\ 10^{-13}$ m^2/s.

d) Simulação do comportamento do meio adsorvedor

De posse de todos os parâmetros de entrada, pode-se proceder à simulação do processo de adsorção. Os resultados de C/C_0 em função do tempo são apresentados na Figura 39.

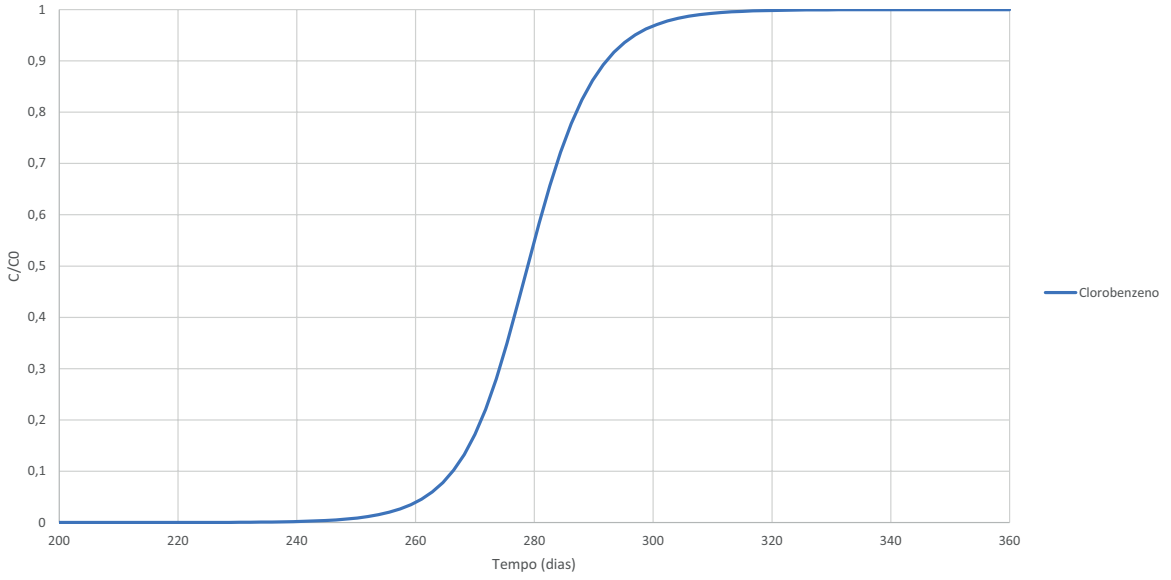


Figura 39 – Concentração de clorobenzeno em meio adsorvedor de leito fixo em função do tempo.

e) Tempo estimado para a operação do meio adsorvedor

Estabeleceu-se que a concentração máxima de clorobenzeno no efluente tratado não deverá ser superior a 20 μg/L. Com base nos resultados calculados, o tempo de operação do filtro adsorvedor para que o valor de C/C_0 seja igual a 0,133 deverá ser de aproximadamente 252 dias.

Observação: A simulação efetuada deve ser vista como abordagem inicial com respeito ao comportamento do meio adsorvedor, uma vez que a presença de CON deverá diminuir a vida útil do CAG e, consequentemente, a sua capacidade de adsorção.

Tendo em vista as inúmeras variáveis que controlam o processo de adsorção e sabendo que muitas delas são específicas para o conjunto adsorvato, CAG e fase líquida, ainda que simulações do processo de adsorção em CAP e CAG nos auxiliem na compreensão do comportamento e evolução da concentração do adsorvato em função do tempo, para estudos que envolvam a concepção e projetos de sistemas adsorvedores de maior porte é sempre recomendável que sejam realizados ensaios em escala de laboratório e em escala piloto, com o propósito de se definir o CAG mais adequado e avaliar o seu comportamento quando submetido às condições reais de operação.

Referências Bibliográficas

CARTER, M. C.; WEBER JR., W. J.; OLMSTEAD, K. P. Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC. **Journal AWWA**, v. 84, n. 8, pp. 81-91, 1 ago. 1992.

ÇENGEL, Y.; GHAJAR, A. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática**. 4. ed. Porto Alegre: AMGH Editora LTDA, 2012.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

CRITTENDEN, J. C. et al. Design Considerations for GAC Treatment of Organic Chemicals. **Journal AWWA**, v. 79, n. 1, pp. 74-82, 1 jan. 1987.

MIHELCIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B. **Environmental engineering: fundamentals, sustainability, design**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

NAJM, I. N. Mathematical modeling of PAC adsorption processes. **Journal AWWA**, v. 88, n. 10, pp. 79-89, 1 out. 1996.

SCHIMMELPFENNIG, S.; SPERLICH, A. **FAST 2.1 Fixed-bed adsorption simulation tool.** Berlim, 2011. Disponível em: <http://www.fast-software.de/index.html>. Acesso em: 30 abr. 2021.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J. C.; SUMMERS, R. C. **Activated carbon for water treatment**. 2. ed. Karlsruhe: DVWG - Forschungsstelle, 1988.

SUMMERS, R. C.; KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking Water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

THIBODEAUX, L. J. **Environmental chemodynamics: movement of chemicals in air, water, and soil**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Estimation program interface suite.** Washington, D.C, 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/download-epi-suitetm-estimation-program-interface-v411>. Acesso em: 30 abr. 2021.

CAPÍTULO 9

Processos de Arraste com Ar

9.1 Considerações Iniciais

No Capítulo 6, obtivemos uma equação que nos permite calcular a taxa de transferência de massa em sistemas heterogêneos. Ela podia ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L . A_i (C - C^*) \qquad (1)$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
Ai=área interfacial (L^2)

Para sistemas heterogêneos envolvendo interfaces gás-líquido, vimos que o processo de transferência de massa envolve a passagem do composto por uma fase líquida e, posteriormente, para uma fase gasosa (ou vice-versa). Portanto, pode-se assumir que o coeficiente global de transferência de massa é dotado de duas parcelas: uma parcela associada à transferência de massa na fase líquida e uma segunda parcela associada à transferência de massa na fase gasosa. Desta forma, especificamente para sistemas gás-líquido, a equação (1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L . A_i . (C - C_{ls}) \quad (2)$$

$$K_L = \left(\frac{k_l . k_g . H}{k_g . H + k_l}\right) \quad (3)$$

K_L=coeficiente global de transferência de massa (LT^{-1})

H=constante de Henry do composto C (L^3L^{-3})

k_l e k_g=coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa (LT^{-1})

C=concentração do composto na fase líquida (ML^{-3})

C_{ls}=concentração de saturação do composto na fase líquida em equilíbrio com a concentração do composto na fase gasosa (ML^{-3})

Existe uma grande classe de contaminantes eventualmente presentes na fase líquida que podem ser removidos de forma eficiente para a fase gasosa. Os processos de engenharia que permitem essa remoção são comumente chamados de processos de arraste com ar. No âmbito da engenharia sanitária e ambiental, os processos de arraste com ar mais comuns são os sistemas de arraste com ar dotados de aeradores mecanizados, os sistemas de arraste com ar por ar difuso e os sistemas de arraste com ar empregando coluna recheada (CRITTENDEN et al., 2012; HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011).

Cada processo de tratamento apresenta características bastante peculiares, podendo ser empregados de forma diversa. Por exemplo, os sistemas de arraste com ar dotados de aeradores mecanizados são considerados os menos eficientes, sendo pouco empregados para a remoção de compostos orgânicos específicos. A sua eficiência de remoção, que tende a ser reduzida, normalmente não atinge valores superiores a 90%.

Na engenharia sanitária e ambiental, os sistemas de arraste com ar dotados de aeradores mecanizados são usados em sistemas de transferência de oxigênio de reatores biológicos, sendo muito empregados em processos de tratamento aeróbios do tipo lodos ativados e lagoas aeradas (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014) (Figura 1). Nesses casos, objetiva-se a transferência de um composto (oxigênio atmosférico) da fase gasosa para a fase líquida, observando-se um processo denominado absorção.

a) Sistemas de aeração mecanizados empregados em sistemas de lodos ativados

b) Sistemas de aeração mecanizados empregados em sistemas de lodos ativados

Figura 1 – Sistemas de aeração mecanizados empregados em sistemas de engenharia.

No entanto, é comum observarmos, em estações de tratamento de esgotos sanitários dotadas de sistemas biológicos aeróbios, a remoção de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis por intermédio de sistemas de aeração do tipo mecanizados, ainda que o processo de tratamento não tenha sido projetado para essa finalidade. Assim sendo, tem-se uma remoção do composto dita incidental, ou seja, a sua remoção deverá ocorrer sem que seja esse o objetivo principal do processo de tratamento.

A remoção de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis também pode ser efetuada por intermédio de sistemas de arraste com ar por ar difuso, que tendem a ser um pouco mais eficientes do que quando comparado com os sistemas de arraste com ar por meio de aeradores mecanizados. Os sistemas de arraste por ar difuso consistem em um reator dotado de difusores distribuídos ao longo da área superficial da unidade, o que possibilita a distribuição uniforme do ar na forma de bolhas finas, maximizando-se a transferência de massa entre as fases líquida e gasosa. Da mesma forma que nos sistemas de arraste com ar do tipo mecanizados, também os sistemas de arraste por ar difuso são largamente empregados em estações de tratamento de esgotos sanitários para se providenciar a transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida (sistemas de aeração). A Figura 2 apresenta alguns reatores (tanques de aeração) dotados de sistemas de aeração por ar difuso.

a) Sistemas de aeração por ar difuso: disposição dos difusores

b) Sistemas de aeração por ar difuso: em operação

Figura 2 – Sistemas de aeração por ar difuso empregados em sistemas de engenharia.

Em sistemas de arraste por ar difuso, a remoção de contaminantes atinge índices de eficiência próximos de 90%. Portanto, eles são um pouco mais eficazes do que os sistemas dotados de aeradores mecanizados.

Quando se requer eficiências de remoção de contaminantes superiores a 90%, a opção recairá sobre os sistemas de arraste com ar do tipo torres de *stripping* (também denominadas colunas recheadas), que, sem sombra de dúvida, é o mais eficiente, podendo atingir eficiências de remoção próximos de 98% (HAND et al., 1986). Os sistemas de arraste com ar do tipo torres de *stripping* consistem em uma coluna dotada de um material de enchimento que propicia o fluxo cruzado entre a fase líquida e a fase gasosa, o que permite que haja transferência dos compostos entre ambas as fases. A Figura 3 apresenta alguns sistemas de arraste com ar do tipo torres de *stripping* empregados na engenharia sanitária e ambiental.

a) Sistemas de arraste com ar do tipo coluna recheada

b) Sistemas de arraste com ar do tipo coluna recheada

Figura 3 – Sistemas de arraste com ar do tipo torres de stripping empregados em sistemas de engenharia

Figura 3a - https://www.deloachindustries.com/blog/odor-control

Figura 3b - https://www.h2ktech.com/pca-packed-tower-air-strippers/

Uma vez que os sistemas de arraste com ar por torres de *stripping* são mais eficientes do que os sistemas compostos por aeradores mecanizados e por ar difuso, eles são a opção natural quando se deseja projetar um sistema exclusivo e de alta performance para a remoção de determinadas classes de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis.

Por outro lado, se níveis de remoção mais modestos forem aceitáveis – por exemplo, índices inferiores a 90% –, tanto os sistemas de arraste com ar compostos por aeradores mecanizados quanto os sistemas por ar difuso são convenientes e, em alguns casos, podem apresentar melhor relação custo-benefício. Desta forma, os dois parâmetros mais relevantes que devem ser levados em consideração quando da seleção de sistemas de tratamento por arraste com ar são o grau de remoção requerido e o valor da constante de Henry do contaminante a ser removido (Figura 4).

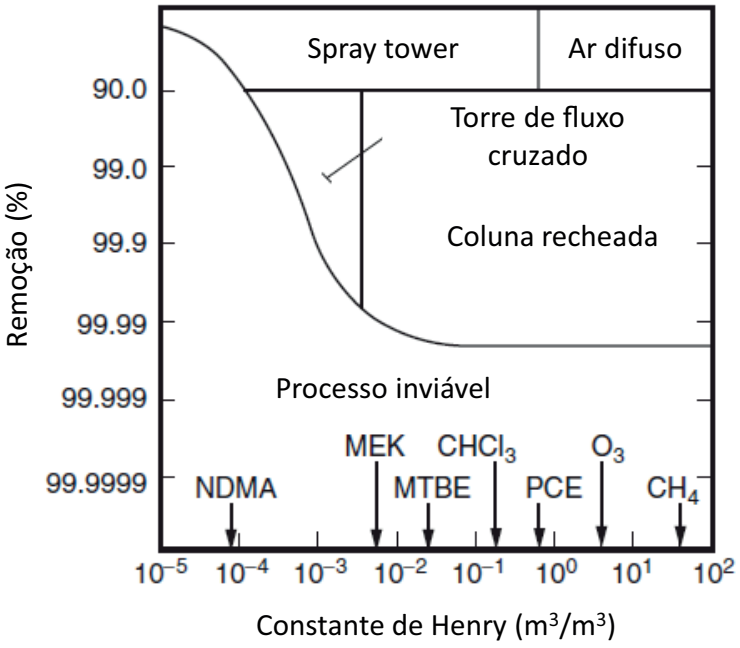


Figura 4 – Diagrama esquemático apresentando a aplicabilidade dos diferentes sistemas de tratamento por arraste com ar em função do grau de remoção requerido e da constante de Henry (CRITTENDEN et al., 2012).

Em suma, quando altos índices de remoção são necessários ou quando houver contaminantes que apresentem baixos valores de constante de Henry, a adoção de sistemas de arraste com ar do tipo torres de *stripping* é mais atrativa. Por outro lado, quando não houver necessidade de níveis de remoção muito elevados ou se porventura o contaminante apresentar altos valores de constante de Henry, podem ser empregados os sistemas de arraste com ar por meio de aeradores mecanizados ou por ar difuso.

9.2 Constantes de Henry

A viabilidade de remoção de um contaminante da fase líquida e sua transferência para a fase gasosa depende da sua respectiva constante de Henry. Sabemos que a constante de Henry relaciona a concentração em equilíbrio de um determinado composto na fase líquida com a sua concentração em equilíbrio na fase gasosa. Desta forma, podemos escrever que:

$$A_{(l)} \Leftrightarrow A_{(g)} \qquad (4)$$

$A_{(l)}$=concentração do composto A em equilíbrio na fase líquida (ML^{-3})
$A_{(g)}$=concentração do composto A em equilíbrio na fase gasosa (ML^{-3})

Portanto, se imaginarmos um sistema termodinâmico fechado contendo uma fase líquida e uma fase gasosa contendo um determinado contaminante A, ambas as concentrações em condição de equilíbrio na fase líquida e fase gasosa se relacionam por meio da constante de Henry. Assim sendo, tem-se que:

$$H = \frac{[A]_g}{[A]_l} \tag{5}$$

Conforme já vimos no Capítulo 2, a constante de Henry é uma constante de equilíbrio que relaciona a concentração de um composto nas fases líquida e gasosa. Normalmente, as concentrações de compostos na fase líquida são expressas como relação massa/volume (mg/L, µg/L, fração molar etc.). Por outro lado, as concentrações dos compostos na fase gasosa podem ser expressas como relação massa/volume (mg/m^3, µg/m^3), relação volume/volume (ppm$_v$) e também como pressão parcial (atm, mmHg etc.). Desta forma, como as unidades de A em ambas as fases pode ser bem diversa, a constante de Henry apresenta unidades que devem ser corretamente apresentadas (Figura 5).

$$H = \frac{[A]_g}{[A]_l} = \frac{mg/L}{mg/L} \Longrightarrow H\ (\frac{L}{L}\ ou\ \frac{m^3}{m^3})$$

$$H = \frac{[A]_g}{[A]_l} = \frac{atm}{mol/L} \Longrightarrow H\ (\frac{atm.L}{mol})$$

$$H = \frac{[A]_g}{[A]_l} = \frac{atm}{fração\ molar} \Longrightarrow H\ (atm)$$

Figura 5 – Formas mais usuais de apresentação da constante de Henry na engenharia sanitária e ambiental

Por exemplo, as concentrações dos compostos nas fases líquida e gasosa podem ser expressas na forma de mg/L, ou seja, como uma relação massa/volume. Desta forma, a constante de Henry é normalmente expressa como L/L ou m^3/m^3. Em uma primeira análise, podemos entender a constante de Henry como adimensional, uma vez que as concentrações nas fases líquida e gasosa são

iguais. No entanto, é conveniente expressá-la como L/L ou m^3/m^3, de forma que saibamos se tratar de uma relação entre uma concentração na fase líquida em mg/L e uma concentração na fase gasosa também em mg/L (BENJAMIN; LAWLER, 2013).

Outra forma também bastante comum de expressarmos a constante de Henry é em atm. Desta forma, a concentração do composto na fase gasosa é expressa como pressão parcial em atm e a concentração na fase líquida, como fração molar (adimensional). Finalmente, também podemos definir a constante de Henry mediante a concentração do composto na fase gasosa expressa como atm e a concentração na fase líquida, em mol por litro. Assim, a nova unidade da constante de Henry deverá ser expressa em atm.L/mol. Lembrando das diretrizes para a mudança de unidades de concentração do composto nas fases líquida e gasosa que estudamos no Capítulo 1, podemos efetuar a transformação de unidade da constante de Henry por intermédio das seguintes equações:

$$H\left(\frac{L_{água}}{L_{ar}}\right) = \frac{H\left(\frac{L.atm}{mol}\right)}{R.T} \quad (6)$$

$$H\left(\frac{L_{água}}{L_{ar}}\right) = \frac{H(atm)}{R.T.55{,}6} \quad (7)$$

$$H\left(\frac{L.atm}{mol}\right) = \frac{H(atm)}{55{,}6} \quad (8)$$

A forma mais interessante de expressar a constante de Henry na engenharia sanitária e ambiental é como L/L (m^3/m^3), que indica que a concentração do composto nas fases líquida e gasosa foram expressas em mg/L. A Tabela 1 apresenta os valores de constantes de Henry para alguns compostos orgânicos de interesse em função da temperatura.

Tabela 1– Constantes de Henry em função da temperatura para diferentes compostos de interesse na engenharia sanitária e ambiental (HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011)

Composto	Constante de Henry (m^3/m^3)		
	10°C	20°C	30°C
Clorobenzeno	0,105	0,142	0,190
Tolueno	0,164	0,231	0,325
Benzeno	0,142	0,188	0,290
o-Xileno	0,123	0,197	0,252
p-Xileno	0,181	0,268	0,380
m-Xileno	0,177	0,249	0,357
1,2 Diclorobenzeno	0,0702	0,0699	0,0953
Cloroetano	0,327	0,458	0,575
Hexacloroetano	0,255	0,246	0,414
Clorofórmio	0,0741	0,138	0,223
Tetracloreto de carbono	0,637	0,965	1,52

Uma vez que a constante de Henry reflete as interações entre o composto e as fases líquida e gasosa, é natural que o seu valor dependa das suas características físico-químicas e da sua estrutura molecular. Assim, alguns compostos tendem a apresentar maior afinidade com a fase gasosa do que com a fase líquida, de modo que a sua constante de Henry será mais elevada. Por outro lado, se o composto apresentar maior afinidade com a fase líquida, tenderá a permanecer menos tempo na fase gasosa e mais na fase líquida, fazendo com que a sua constante de Henry seja mais reduzida.

Por ser uma constante de equilíbrio, a constante de Henry é função da temperatura. Com base nos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que, para um mesmo composto, com o aumento da temperatura ocorre o aumento da sua constante de Henry. Por exemplo, a constante de Henry do tolueno a 10 °C é igual a 0,164 L/L, mas com o aumento da temperatura para 30 °C o seu valor eleva-se para 0,325 L/L.

A constante de Henry pode ser calculada para diferentes valores de temperatura empregando-se duas metodologias diferentes. Uma vez que a constante de Henry é uma constante de equilíbrio, pode-se empregar a equação já apresentada no Capítulo 2, que possibilita calculá-la em função da temperatura. Desta forma, tem-se que:

$$ln\left(\frac{H_2}{H_1}\right) = -\frac{\Delta H_0}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad (9)$$

T_1 e T_2=temperatura em Kelvin
H_1=constante de Henry associado a temperatura T_1
H_2=constante de Henry associado a temperatura T_2
ΔH_0=entalpia padrão da reação química em kJ

Para que seja possível utilizar-se a equação (9) no cálculo da constante de Henry para diferentes valores de temperatura, é necessário que se conheça o valor da entalpia padrão da reação química, o que nem sempre está disponível. Assim sendo, é comum empregar-se uma outra expressão, cuja estrutura deriva da equação (9) e se encontra apresentada a seguir como equação (10):

$$H = e^{\left(A - \frac{B}{T}\right)} \quad (10)$$

H=constante de Henry expressa como atm.m^3/mol
T= temperatura em Kelvin
A e B=constantes

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros A e B para alguns compostos orgânicos de interesse.

Tabela 2– Valores de A e B para diferentes compostos orgânicos empregados no cálculo da constante de Henry em função da temperatura (HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011)

Composto	A	B
Clorobenzeno	3,469	2.689
Tolueno	5,133	3.024
Benzeno	5,534	3.194
o-Xileno	5,541	3.220
p-Xileno	6,931	3.520
m-Xileno	6,280	3.337
1,2 Diclorobenzeno	-1,518	1.422
Cloroetano	4,265	2.580
Hexacloroetano	3,744	2.550
Clorofórmio	11,41	5.030
Tetracloreto de carbono	9,739	3.951

Os valores de constante de Henry e outras propriedades físico-químicas de inúmeros compostos químicos podem ser consultados em bibliografia especializada. Alternativamente, ferramentas computacionais de livre acesso também estão disponíveis para consulta, podendo-se citar a plataforma EPI Suite™ 4.11 (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2017).

Exemplo 9-1

Problema: Deseja-se dimensionar um sistema de remoção de clorofórmio em um efluente industrial e, para tanto, necessita-se efetuar o cálculo da sua constante de Henry para valores de temperatura iguais a 15 °C e 20 °C. Desta forma, empregando a equação (10), calcule as constantes de Henry para ambos os valores de temperatura em L/L.

Solução

Com base nos dados apresentados na Tabela 2, tem-se que as constantes A e B para o clorofórmio são iguais a 11,41 e 5.030, respectivamente. Assim sendo:

$$H = e^{\left(A-\frac{B}{T}\right)} \Longrightarrow H_{15°C} = e^{\left(11{,}41-\frac{5.030}{288{,}15}\right)} \Longrightarrow$$

$$H_{15°C} = 2{,}383.10^{-3}\ \frac{atm.m^3}{mol} = 2{,}383\ \frac{atm.L}{mol} \quad (11)$$

$$H = e^{\left(A-\frac{B}{T}\right)} \Longrightarrow H_{20°C} = e^{\left(11{,}41-\frac{5.030}{293{,}15}\right)} \Longrightarrow$$

$$H_{20°C} = 3{,}188.10^{-3}\ \frac{atm.m^3}{mol} = 3{,}188\ \frac{atm.L}{mol} \quad (12)$$

Veja que a equação (10) permitiu que calculássemos a constante de Henry em função da temperatura, mas com o seu valor expresso em atm.m³/mol. Portanto, devemos agora efetuar o cálculo das constantes de Henry como L/L, empregando a equação (6) para tanto. Desta forma, temos que:

$$H\left(\frac{L_{água}}{L_{ar}}\right) = \frac{H\left(\frac{L.atm}{mol}\right)}{R.T} \Longrightarrow$$

$$H_{15°C} = \frac{2{,}383\ \frac{atm.L}{mol}}{0{,}08205\ \frac{L.atm}{mol.K}.288{,}15\ K} \cong 0{,}101\frac{L}{L} \quad (13)$$

$$H\left(\frac{L_{água}}{L_{ar}}\right) = \frac{H\left(\frac{L.atm}{mol}\right)}{R.T} \Longrightarrow$$

$$H_{20°C} = \frac{3{,}188\ \frac{atm.L}{mol}}{0{,}08205\ \frac{L.atm}{mol.K}.293{,}15\ K} \cong 0{,}133\frac{L}{L} \quad (14)$$

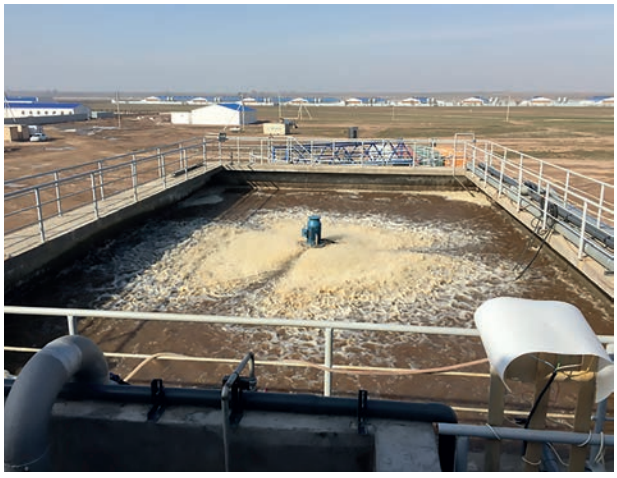
Observação 1: Sempre é importante frisarmos a importância de se ter muito cuidado com as unidades. A equação (10) permite o cálculo da constante de Henry em função da temperatura, mas com o valor expresso em atm.m^3/mol. Para que possamos efetuar a mudança de unidade por meio da equação (6), devemos corrigir o valor de atm.m^3/mol para atm.L/mol e, posteriormente, para L/L.

Observação 2: Como o valor da concentração do composto na fase gasosa está expresso em atm, a constante universal dos gases (R) a ser empregada deve apresentar valores coerentes, ou seja, em L.atm/mol.K.

Uma vez conhecida a constante de Henry de um determinado composto, podemos efetuar o equacionamento de sua concentração na fase líquida em vista dos diferentes tipos de sistemas de arraste com ar passíveis de ser empregados na engenharia sanitária e ambiental.

9.3 Sistemas de Arraste por Aeração Mecanizada

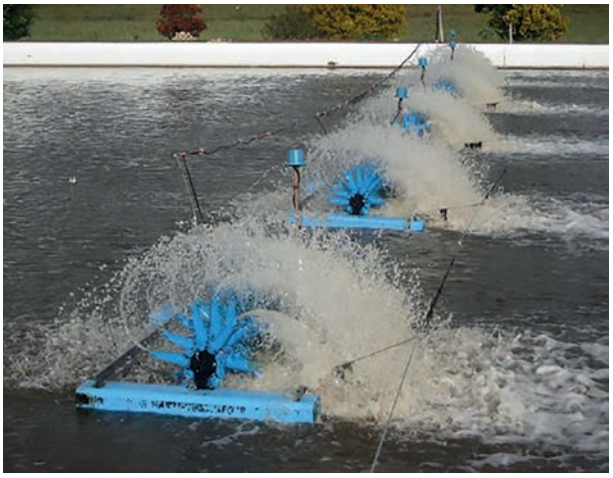
Os sistemas de arraste de ar por meio de aeração mecanizada são sistemas relativamente simples. Neles, a transferência do composto da fase líquida para a fase gasosa é feita mediante o estabelecimento de uma elevada área superficial de contato entre ambas as fases. Conforme já comentado anteriormente, os sistemas de aeração mecanizados são largamente empregados nos sistemas de aeração de processos biológicos aeróbios de tratamento, existindo uma grande variedade de equipamentos desse tipo disponíveis no mercado. A Figura 6 apresenta alguns modelos de aeradores superficiais mais comumente empregados na área de saneamento.



a) Aeradores superficiais

b) Aeradores do tipo escova

c) Aerador superficial tipo turbina



d) Aerador superficial tipo cachoeira

Figura 6 – Diferentes tipos de sistemas de aeração mecanizados empregados em sistemas de engenharia

Figura 6a - https://www.ultraspan.com.my/product/hsa-surface-aerator.html

Figura 6b – https://www.enviropro.co.uk/company/86588/Corgin/

Figura 6c - https://www.westech-inc.com/products/oxidation-ditch-oxystream

Figura 6d – http://brasworld1.tempsite.ws/site/aeracao/cachoeira/

A modelação matemática do processo de arraste com ar por meio de aeradores mecanizados pode ser efetuada de forma relativamente simples admitindo-se que o reator se comporta como um reator de mistura completa. Essa hipótese é adequada, uma vez que a ocorrência de gradientes de concentração poderá ser desprezada devido à ação dos equipamentos de aeração e a consequente movimentação da fase líquida ao longo do reator. Assim, vamos adotar um volume de controle ao longo do reator e escrever um balanço de massa para um composto C (Figura 7).

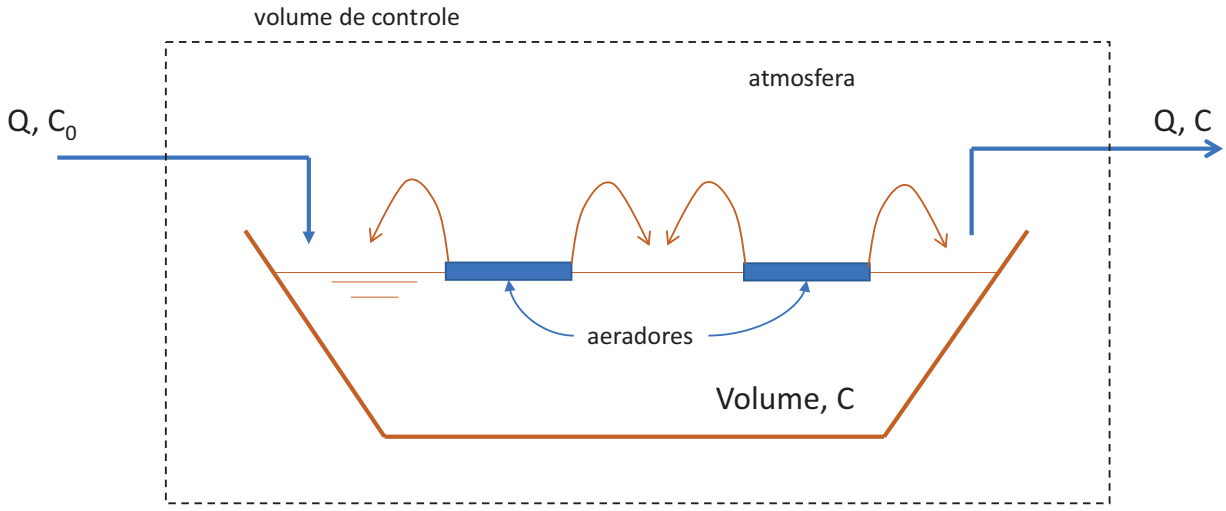


Figura 7 – Volume de controle adotado para um sistema de arraste com ar por aeração mecanizada

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{e,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{s,fl} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (15)$$

$(dm/dt)_{fl}$=taxa de variação da massa de C no reator (MT^{-1})
$(dm/dt)_{e,fl}$ e $(dm/dt)_{s,fl}$=taxa de entrada e saída de massa de C no reator (MT^{-1})
$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase gasosa (MT^{-1})

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (16)$$

A taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase gasosa apresenta um sinal negativo, pois haverá a sua diminuição na fase líquida. Desta forma, podemos substituir a equação (2) na equação (10):

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C - K_L.A_i.(C - C_{ls}) \quad (17)$$

Vamos dividir a equação (17) pelo volume do reator V:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V} - \frac{K_L.A_i.(C - C_{ls})}{V} \Longrightarrow$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{Q.C_0}{V} - \frac{Q.C}{V} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) \quad (18)$$

Vamos admitir uma condição de regime permanente, portanto, o termo à esquerda é igual a zero. Desta forma, isolando C na equação (18), temos que:

$$\frac{C_0}{\theta} - \frac{C}{\theta} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) = 0 \Longrightarrow$$

$$C = \frac{(C_0 + K_L.a_i.C_{ls}.\theta)}{(1 + K_L.a_i.\theta)} \quad (19)$$

Vamos agora tentar entender o que vem a ser a grandeza C_{ls}. Recordemos que C_{ls} é uma concentração do composto C na fase líquida em equilíbrio com uma determinada concentração do composto C na fase gasosa. Desta forma, tem-se que:

$$H = \frac{C_g}{C_{ls}} \Longrightarrow C_{ls} = \frac{C_g}{H} \quad (20)$$

Como estamos admitindo que a fase gasosa se comporta como um reservatório de volume muito superior ao da fase líquida, podemos intuir que, uma vez transferido da fase líquida para a fase gasosa, o composto C rapidamente se dispersará, o que faz com que o valor de C_g seja igual a zero. Ora, se porventura C_g for igual a zero, tem-se que C_{ls} também é igual a zero. Desta forma, a equação (19) pode ser finalmente escrita da seguinte forma:

$$C = \frac{C_0}{(1 + K_L.a_i.\theta)} \quad (21)$$

Portanto, agora podemos utilizar a equação (21) para procedermos ao cálculo da concentração do composto C na fase líquida. Para tanto, precisamos conhecer o valor do tempo de detenção hidráulico (θ) e do coeficiente de transferência de massa ($K_L.a_i$).

Conforme se pode observar na Figura 6, é muito difícil determinarmos a área interfacial específica para sistemas de aeração mecanizados, o que faz com que não seja possível calcularmos a grandeza a_i de forma isolada. Disso resulta que a grandeza $K_L.a_i$ deve ser determinada de forma conjunta, ou seja, com os parâmetros K_L e a_i agrupados em um único parâmetro.

A maior dificuldade de utilização da equação (21) é justamente o cálculo de $K_L.a_i$, que pode ser efetuado de formas distintas. A primeira, por meio de equações empíricas que relacionam o valor de $K_L.a_i$ a alguma grandeza operacional do reator. Conforme apresentado no Capítulo 6, o valor de K_L.ai para o oxigênio em reatores dotados de sistemas de aeração mecanizados pode ser calculado por intermédio da seguinte equação:

$$K_L.a_{O_2} = 2{,}9.10^{-5}.\left({}^{P_w}/_{V_r}\right)^{0{,}95} \qquad (22)$$

$K_L.a_{O2}$=coeficiente de transferência de massa para o oxigênio em s^{-1}
P_w/V_r=potência dissipada por unidade de volume em W/m^3

Uma vez calculado o valor de $K_L.a_i$ para o oxigênio dissolvido, pode-se estimar o coeficiente de transferência de massa do composto C por intermédio da seguinte equação (que já foi demonstrada no Capítulo 6 – Item 6.8):

$$(K_L.a_i)_a = (K_L.a_i)_{O_2}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0{,}5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \qquad (23)$$

$(K_L.ai)_a$=coeficiente de transferência de massa do composto a (T^{-1})
$(K_L.ai)_{O2}$=coeficiente de transferência de massa do oxigênio (T^{-1})
$D_{l,a}$ e $D_{l,O2}$=coeficientes de difusão molecular dos compostos a e do oxigênio dissolvido na fase líquida (L^2T^{-1})
$k_{l,a}$=coeficiente de transferência de massa do composto a na fase líquida (LT^{-1})
$k_{g,a}$=coeficiente de transferência de massa do composto a na fase gasosa (LT^{-1})
H_a=constante de Henry do composto a (L^3L^{-3})

Já vimos que a relação k_g/k_l normalmente situa-se entre 40 e 200 e seu valor varia conforme o sistema estudado. Para sistemas de aeração mecanizados, é comum adotar-se um valor de k_g/k_l igual a 40.

A outra opção é: em vez de se calcular o coeficiente de transferência de massa do oxigênio na fase líquida por meio de equações empíricas, pode-se estimar o seu valor com base em informações

fornecidas pelo fabricante, caso sejam conhecidas as características do sistema de aeração mecanizado implantado no reator. Nesse caso, o parâmetro mais comumente disponibilizado pelos fornecedores é a taxa de transferência de oxigênio em condições padrão ("standard oxygen transfer rate" – SOTR) (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2014). Vamos apresentar ambas as alternativas de cálculo por meio de dois exemplos.

Exemplo 9-2

Problema: O município de Salgueiro possui uma estação de tratamento de esgotos sanitários do tipo lagoa aerada (ETE Mangueira). Sua vazão afluente é igual a 100 L/s e a estação é dotada de um sistema de aeração mecanizado. O volume da lagoa aerada é de 43.200 m^3 e o seu sistema de aeração é composto por um conjunto de dez aeradores superficiais com potência individual equivalente a 20 kW cada. A equipe de operação da estação de tratamento de esgotos pretende avaliar o recebimento de um efluente industrial via rede coletora de esgotos sanitários e estima-se que as concentrações de benzeno e tolueno na vazão afluente à ETE sejam iguais a 300 μg/L e 200 μg/L, respectivamente. Tendo em vista garantir que o efluente tratado possa ser lançado no corpo receptor sem que sejam observados efeitos adversos à qualidade da água, estime as concentrações de ambos os poluentes após o processo de tratamento.

Dados adicionais: Admita que o reator biológico se comporte como um reator de mistura completa operando em regime permanente. Adicionalmente, considere que temperatura da fase líquida seja de 18 °C.

Solução

Uma vez que a lagoa aerada se comporta como um reator de mistura completa e opera em regime permanente, as concentrações de benzeno e tolueno no efluente tratado podem ser calculadas empregando-se a equação (21). Como conhecemos a vazão afluente e o volume da lagoa aerada, podemos calcular o seu tempo de detenção hidráulico.

$$\theta = \frac{Vol}{Q} \Longrightarrow \theta = \frac{43.200\ m^3}{0{,}1\ \frac{m^3}{s}.86400\ \frac{s}{dia}} \Longrightarrow \tag{24}$$

$$\theta = 5{,}0\ dias$$

Vamos estimar o coeficiente de transferência do oxigênio por meio da equação (22). Como a lagoa aerada possui um total de dez aeradores superficiais com potência individual de 20 kW, a

potência total do sistema é igual a 200 kW. Sabendo que o volume da lagoa aerada equivale a 43.200 m^3, temos que:

$$K_L.a_{O_2} = 2{,}9.10^{-5}.\left({}^{P_w}/_{V_r}\right)^{0{,}95} \Longrightarrow$$

$$K_L.a_{O_2} = 2{,}9.10^{-5}.\left({}^{200.000\ W}/_{43.200\ m^3}\right)^{0{,}95} \tag{25}$$

$$\Longrightarrow K_L.a_{O_2} = 1{,}24.10^{-4}\ s^{-1}$$

Uma vez calculado o coeficiente de transferência de massa do oxigênio, podemos empregar a equação (23) para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa dos compostos benzeno e tolueno. No entanto, precisamos estimar as constantes de Henry de ambos os compostos.

$$H = e^{\left(A-\frac{B}{T}\right)} \Longrightarrow H_{Ben,18°C} = e^{\left(5{,}534-\frac{3.194}{291{,}15}\right)} \Longrightarrow$$

$$H_{Ben,18°C} = 4{,}356.10^{-3}\ \frac{atm.m^3}{mol} = 4{,}356\ \frac{atm.L}{mol} \tag{26}$$

$$H\left(\frac{L_{água}}{L_{ar}}\right) = \frac{H\left(\frac{L.atm}{mol}\right)}{R.T} \Longrightarrow$$

$$H_{Ben,18°C} = \frac{4{,}356\ \frac{atm.L}{mol}}{0{,}08205\ \frac{L.atm}{mol.K}.291{,}15\ K} \cong 0{,}182\frac{L}{L} \tag{27}$$

$$H = e^{\left(A-\frac{B}{T}\right)} \Longrightarrow H_{Tol,18°C} = e^{\left(5{,}133-\frac{3.024}{291{,}15}\right)} \Longrightarrow$$

$$H_{Tol,18°C} = 5{,}230.10^{-3}\ \frac{atm.m^3}{mol} = 5{,}230\ \frac{atm.L}{mol} \tag{28}$$

$$H\left(\frac{L_{água}}{L_{ar}}\right) = \frac{H\left(\frac{L.atm}{mol}\right)}{R.T} \Rightarrow$$

$$H_{Tol,18°C} = \frac{5{,}230\ \frac{atm.L}{mol}}{0{,}08205\ \frac{L.atm}{mol.K}.291{,}15\ K} \cong 0{,}219\frac{L}{L} \quad (29)$$

Agora, precisamos calcular os coeficientes de difusão molecular do oxigênio, benzeno e tolueno para temperatura igual a 18°C. Para o oxigênio, podemos utilizar a equação (30):

$$D_{l,O_2} = \left[10^{(3{,}15+(-\frac{831{,}0}{T}))}\right].10^{-9} \Rightarrow$$

$$D_{l,O_2} = \left[10^{(3{,}15+(-\frac{831{,}0}{291{,}15}))}\right].10^{-9} \Rightarrow D_{l,O_2} = 1{,}97.10^{-9}\ \frac{m^2}{s} \quad (30)$$

$D_{l,O2}$=coeficiente de difusão molecular do oxigênio na fase líquida em m^2/s
T=temperatura em Kelvin

Os coeficientes de difusão molecular do benzeno e do tolueno podem ser calculados por meio da equação proposta por Wilke-Chang (vide Capítulo 6 – Item 6.4). Efetuando os cálculos, obtemos os seguintes valores:

- Coeficiente de difusão molecular do benzeno na fase líquida para temperatura igual a 18 °C: $9{,}05.10^{-10}$ m^2/s
- Coeficiente de difusão molecular do tolueno na fase líquida para temperatura igual a 18 °C: $7{,}99.10^{-10}$ m^2/s

De posse dos valores dos coeficientes de difusão molecular do benzeno, tolueno e do oxigênio dissolvido, podemos efetuar o cálculo dos coeficientes de transferência de massa de ambos os compostos empregando a equação (23).

$$(K_L.a_i)_a = (K_L.a_i)_{O_2}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \Rightarrow$$

$$\left(K_{L,a}.a_i\right)_{Ben} = 1{,}24.10^{-4}\ s^{-1}.\left(\frac{9{,}05.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{1{,}97.10^{-9}\ \frac{m^2}{s}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{(40).0{,}182}\right]^{-1} \Rightarrow \quad (31)$$

$$\left(K_{L,a}.a_i\right)_{Ben} = 7{,}39.10^{-5}\ s^{-1}$$

$$(K_L.a_i)_a = (K_L.a_i)_{O_2}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \Rightarrow$$

$$\left(K_{L,a}.a_i\right)_{Tol} = 1{,}24.10^{-4}\ s^{-1}.\left(\frac{7{,}99.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{1{,}97.10^{-9}\ \frac{m^2}{s}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{(40).0{,}219}\right]^{-1} \Rightarrow \quad (32)$$

$$\left(K_{L,a}.a_i\right)_{Tol} = 7{,}09.10^{-5}\ s^{-1}$$

Finalmente, de posse dos valores dos coeficientes de transferência de massa do benzeno e do tolueno, podemos calcular as suas concentrações na vazão efluente da lagoa aerada por meio da equação (21).

$$C = \frac{C_0}{(1 + K_L . a_i . \theta)} \Longrightarrow$$

$$C_{Ben} = \frac{300\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1 + 7{,}39 . 10^{-5}\ s^{-1} . 5{,}0\ dias . 86400 \frac{s}{dia}\right)} \tag{33}$$

$$\Longrightarrow\ C_{Ben} \cong 9{,}1 \frac{\mu g}{L}$$

$$C = \frac{C_0}{(1 + K_L . a_i . \theta)} \Longrightarrow$$

$$C_{Tol} = \frac{200\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1 + 7{,}09 . 10^{-5}\ s^{-1} . 5{,}0\ dias . 86400 \frac{s}{dia}\right)} \tag{34}$$

$$\Longrightarrow\ C_{Tol} \cong 6{,}3 \frac{\mu g}{L}$$

Desta forma, as concentrações de benzeno e tolueno no efluente deverão ser iguais a 9,1 µg/L e 6,3 µg/L, respectivamente. Como as suas concentrações afluentes são iguais a 300 µg/L e 200 µg/L, obtêm-se eficiências de remoção de benzeno e tolueno iguais a 97%.

Observação: As taxas de remoção dos compostos benzeno e tolueno na lagoa aerada foram bastante elevadas porque ambos apresentam elevados valores de constante de Henry e devido ao alto valor do tempo de detenção hidráulico no reator.

Exemplo 9-3

Problema: No Exemplo 9-2, o cálculo do coeficiente de transferência de massa do oxigênio foi calculado com base na potência dissipada por volume do reator (relação P/V). No entanto, o estagiário da empresa municipal de saneamento levantou junto ao fornecedor dos aeradores o valor da taxa de transferência de oxigênio para sua condição padrão (SOTR), tendo obtido um valor igual a 1,5 kg O_2/kW.h. Desta forma, determine o valor dos coeficientes de transferência de massa dos compostos benzeno e tolueno com base nas características de transferência de oxigênio dos equipamentos de aeração e calcule as concentrações de ambos os poluentes após o processo de tratamento.

Dados adicionais: Adote um valor de concentração de oxigênio dissolvido de saturação na fase líquida a 20 °C e ao nível do mar igual a 9,08 mg O_2/L e um fator de correção de transferência de oxigênio para água limpa igual a 0,9.

Solução

Agora, diferentemente do Exemplo 9-2, temos algumas informações sobre a capacidade de transferência de oxigênio dos sistemas de aeração implantados na lagoa aerada. Sabemos que a sua capacidade de transferência de oxigênio para condição padrão é igual a 1,5 kg O_2/kW.h. Como a lagoa aerada é dotada de 10 equipamentos de aeração com potência individual igual a 20 kW, tem-se que a capacidade total de transferência de oxigênio em condição padrão é igual a:

$$SOTR_{total} = 1{,}5\ \frac{kg\ O_2}{kW.h}.10\ un.20\ kW$$
$$\Longrightarrow\ SOTR_{total} = 300\ \frac{kg\ O_2}{h} \quad (35)$$

$SOTR_{std}$=taxa de transferência de oxigênio total para condição padrão em kg O_2/h

Com base na taxa de transferência de oxigênio para condição padrão, pode-se calcular o coeficiente de transferência de oxigênio também em condição padrão por intermédio da seguinte equação:

$$(K_L.a_i)_{O_2,std} = \frac{SOTR_{std}}{V.C_{ls}} \Longrightarrow$$

$$(K_L.a_i)_{O_2,std} = \frac{300\ \frac{kg\ O_2}{h}.10^3\ \frac{g}{kg}}{43.200\ m^3.9{,}08\ \frac{g\ O_2}{m^3}} \cong 0{,}765\ h^{-1} \quad (36)$$

$$(K_L.a_i)_{O_2,std} \cong 2{,}12.10^{-4}\ s^{-1}$$

$(K_L.ai)_{O2,std}$=coeficiente de transferência de massa do oxigênio para condição padrão (T^{-1})
V=volume do reator (L^3)
C_{ls}=concentração do oxigênio dissolvido de saturação para condição padrão (ML^{-3})

Agora que já conhecemos o valor do coeficiente de transferência de massa do oxigênio para condição padrão, precisamos fazer a correção para a sua condição de campo. Desta forma, temos que:

$$(K_L.a_i)_{O_2,f} = \alpha.(K_L.a_i)_{O_2,std}.\theta^{(T-20)} \Longrightarrow$$

$$(K_L.a_i)_{O_2,f} = 0{,}9.2{,}124.10^{-4}\ s^{-1}.1{,}024^{(18-20)} \Longrightarrow \quad (37)$$

$$(K_L.a_i)_{O_2,f} \cong 1{,}82.10^{-4}\ s^{-1}$$

$(K_L.ai)_{O2,f}$=coeficiente de transferência de massa do oxigênio para condição de campo (T^{-1})
α= fator de correção do coeficiente de transferência de massa do oxigênio para água limpa
θ=fator de correção do coeficiente de transferência de massa do oxigênio em função da temperatura (igual a 1,024)

Agora, podemos empregar a equação (23) para calcular os coeficientes de transferência de massa para os compostos benzeno e tolueno de forma semelhante ao efetuado no Exemplo 9-2. Assim sendo:

$$(K_L.a_i)_a = (K_L.a_i)_{O_2}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \Longrightarrow$$

$$(K_{L,a}.a_i)_{Ben} = 1{,}82.10^{-4}\ s^{-1}.\left(\frac{9{,}05.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{1{,}97.10^{-9}\ \frac{m^2}{s}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{(40).0{,}182}\right]^{-1} \Rightarrow \quad (38)$$

$$(K_{L,a}.a_i)_{Ben} = 1{,}09.10^{-4}\ s^{-1}$$

$$(K_L.a_i)_a = (K_L.a_i)_{O_2}.\left(\frac{D_{l,a}}{D_{l,O_2}}\right)^{0,5}.\left[1+\frac{1}{\left(\frac{k_{g,a}}{k_{l,a}}\right).H_a}\right]^{-1} \Rightarrow$$

$$\left(K_{L,a}.a_i\right)_{Tol} = 1{,}82.10^{-4}\ s^{-1}.\left(\frac{7{,}99.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{1{,}97.10^{-9}\ \frac{m^2}{s}}\right)^{0,5}.\left[1 + \frac{1}{(40).0{,}219}\right]^{-1} \Rightarrow \quad (39)$$

$$\left(K_{L,a}.a_i\right)_{Tol} = 1{,}04.10^{-4}\ s^{-1}$$

Finalmente, podemos proceder ao cálculo das concentrações de benzeno e tolueno no efluente da lagoa aerada por meio da equação (21). Assim sendo:

$$C = \frac{C_0}{(1+K_L.a_i.\theta)} \Rightarrow$$

$$C_{Ben} = \frac{300\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1+1{,}09.10^{-4}\ s^{-1}.5{,}0\ dias.86400\frac{s}{dia}\right)} \quad (40)$$

$$\Rightarrow\ C_{Ben} \cong 6{,}2\frac{\mu g}{L}$$

$$C = \frac{C_0}{(1 + K_L . a_i . \theta)} \Longrightarrow$$

$$C_{Tol} = \frac{200\ \frac{\mu g}{L}}{\left(1 + 1{,}09.10^{-4}\ s^{-1}.5{,}0\ dias.86400\frac{s}{dia}\right)} \tag{41}$$

$$\Longrightarrow\ C_{Tol} \cong 4{,}2\frac{\mu g}{L}$$

Portanto, as concentrações calculadas de benzeno e tolueno no efluente foram iguais a 6,2 µg/L e 4,2 µg/L, respectivamente, o faz com que a eficiência de remoção do sistema se situe em torno de 98%.

Observação: Comparando os resultados obtidos com os valores calculados no Exemplo 9-2, veja que as concentrações do benzeno e do tolueno na fase líquida são bastante próximas (Exemplo 9-2: 9,1 µg/L e 6,3 µg/L; Exemplo 9-3: 6,2 µg/L e 4,2 µg/L). Desta forma, as duas metodologias produziram resultados bastante semelhantes, indicando a coerência de cálculo de ambas.

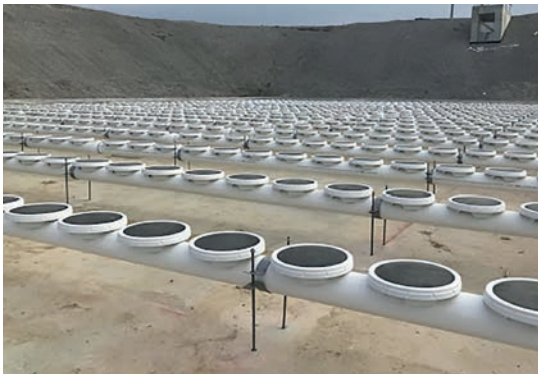
9.4 Sistemas de Arraste por Ar Difuso

Assim como os sistemas de aeração do tipo mecanizados, os sistemas de aeração por ar difuso são largamente empregados na engenharia ambiental, sendo uma alternativa muito comumente empregada em sistemas de aeração em processos biológicos aeróbios.

Os sistemas de aeração por ar difuso compreendem um conjunto de difusores instalados no fundo do reator que permitem a distribuição de ar na forma de microbolhas na fase líquida. O fornecimento de ar é geralmente efetuado por meio de sopradores, que são convenientemente dimensionados para garantir a vazão de ar requerida pelo processo de tratamento. O contato da fase gasosa com a fase líquida é garantido pelas microbolhas, que são distribuídas no fundo do reator e permitem a passagem do contaminante da fase líquida para a fase gasosa (arraste com ar) e da fase gasosa para a fase líquida (absorção).

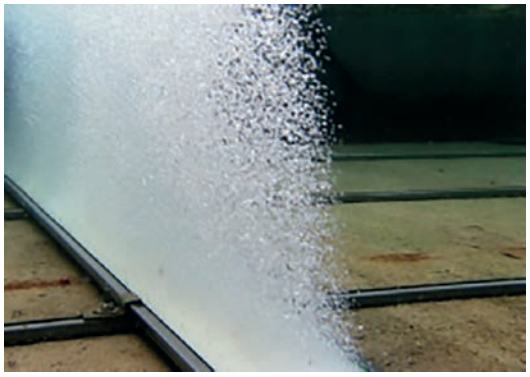
A Figura 8 apresenta alguns sistemas de aeração por ar difuso empregados na área de saneamento.

a) Distribuição de difusores de bolha fina no reator



b) Difusores de bolha fina

c) Distribuição de bolhas finas em difusores circulares



d) Distribuição de bolhas finas em difusores tubulares

Figura 8 – Diferentes tipos de sistemas de aeração por ar difuso empregados em sistemas de engenharia

Figura 8a - https://designsystemexamples.blogspot.com/2018/04/diffused-aeration-system-design.html

Figura 8b – http://jrwauford.com/henderson-kentucky-2019/

Figura 8c - https://hydriawater.se/products/fine-bubble-membrane-diffusers/

Figura 8d – https://www.crielzeef.be/

Desta forma, em sistemas de arraste com ar difuso temos duas vazões afluentes ao reator: a primeira compreende uma vazão de líquido (Q) contendo um composto com uma concentração igual a C_0; a segunda, uma vazão de ar afluente (Q_g) que contém um composto na fase gasosa de concentração igual a C_{g0} (Figura 9).

Se admitirmos condição de regime permanente para as fases líquida e gasosa, as vazões afluentes de líquido e ar deverão ser iguais às suas vazões efluentes. No entanto, como haverá transferência do composto da fase líquida para a fase gasosa, haverá uma diminuição da sua concentração na fase líquida efluente de C_0 para C e, por sua vez, um aumento da sua concentração na fase gasosa de C_{g0} para C_g. Devido à turbulência induzida no reator pela introdução do ar, vamos admitir que a fase líquida se comporte como um reator de mistura completa. Desta forma, a concentração do composto C no interior do reator será numericamente igual à sua concentração na vazão efluente.

Vamos efetuar um balanço de massa para um volume de controle conveniente ao longo do reator, conforme apresentado na Figura 9.

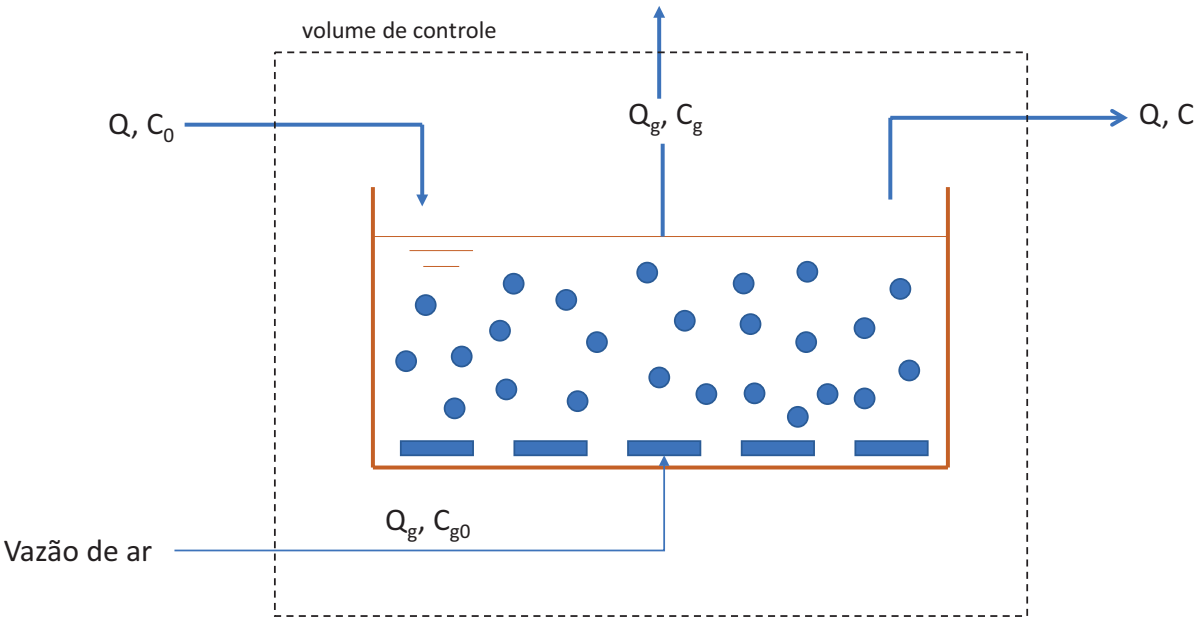


Figura 9 – Volume de controle adotado para um sistema de arraste com ar por ar difuso

Efetuando um balanço de massa do composto C para o volume de controle indicado na Figura 9, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \left(\frac{dm}{dt}\right)_e - \left(\frac{dm}{dt}\right)_s \qquad (42)$$

$(dm/dt)_{fl}$=taxa de variação da massa de C no reator (MT^{-1})
$(dm/dt)_{e,fl}$ e $(dm/dt)_{s,fl}$ =taxas de entrada e de saída de massa de C no reator (MT^{-1})

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = Q.C_0 + Q_g.C_{g0} - Q.C - Q_g.C_g \qquad (43)$$

Admitindo-se condição de regime permanente, o primeiro termo à esquerda na equação (43) é igual a zero. Também podemos assumir que a concentração do composto C na vazão de ar afluente ao reator (C_{g0}) é igual a zero. Portanto, rearranjando os termos na equação (43), é possível que a reescrevamos da seguinte forma:

$$Q_g = \frac{Q.(C_0 - C)}{C_g} \quad (44)$$

Mesmo admitindo-se que são conhecidas a vazão de líquido (Q) e a concentração do composto (C_0) afluente ao reator e for estabelecido uma concentração do composto (C) na vazão de líquido efluente, a equação (44) ainda não é suficiente para se resolver o problema, uma vez que teremos uma equação e duas incógnitas (Q_g e C_g).

No entanto, como haverá transferência do composto C da fase líquida para a fase gasosa, podemos admitir que a concentração de C na fase gasosa (Cg) esteja em equilíbrio com a concentração de C na fase líquida. Sendo assim:

$$H = \frac{C_g}{C} \quad (45)$$

H=constante de Henry (L^3L^{-3})

Substituindo a equação (45) na equação (44):

$$Q_{g,min} = \frac{Q.(C_0 - C)}{H.C} \quad (46)$$

$Q_{g,min}$=mínima vazão de ar requerida (L^3T^{-1})

Como assumiu-se que há equilíbrio entre as concentrações do composto C na fase líquida e na fase gasosa, tem-se que a vazão de ar calculada por intermédio da equação (46) é o mínimo valor que poderemos introduzir no reator para garantir a redução da concentração do composto na fase líquida de C_0 para C.

Podemos dar um passo adiante no nosso equacionamento, assumindo agora um volume de controle ao redor de uma bolha de ar isolada e calculando a variação da massa de C na fase gasosa (Figura 10). Portanto, o nosso objetivo agora é calcular a concentração de C na fase gasosa (C_g) em função do tempo.

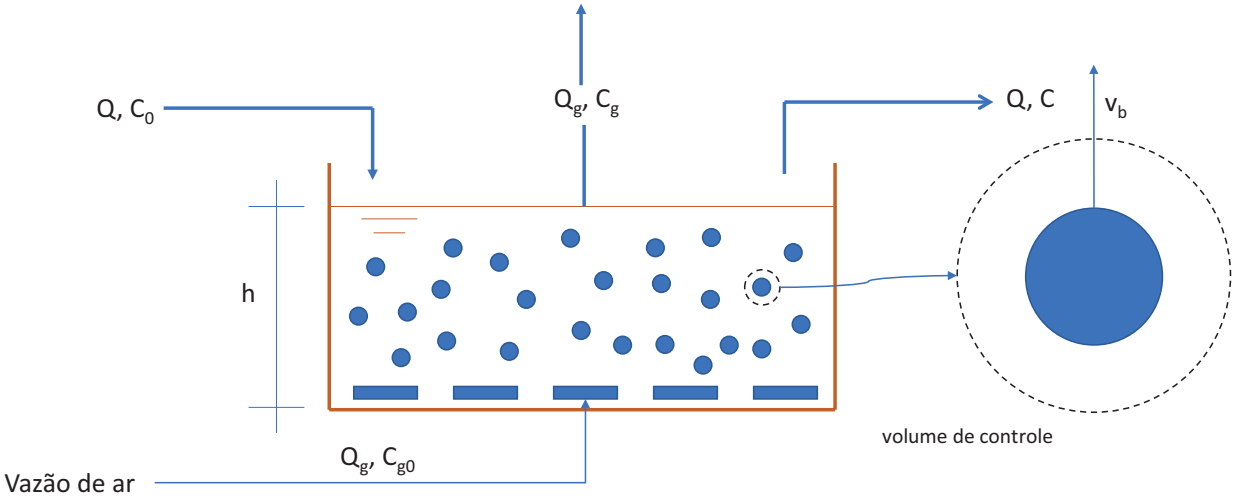


Figura 10 – Volume de controle ao redor de uma bolha de ar isolada em um sistema de arraste com ar por ar difuso

Para que possamos efetuar um balanço de massa no entorno de uma bolha de ar isolada, vamos relacionar algumas hipóteses (ROBERTS; MUNZ; DÄNDLIKER, 1984):

- O escoamento da fase gasosa – no nosso caso, uma bolha de ar isolada –, comporta-se hidraulicamente como um reator pistonado ideal.
- A bolha possui uma velocidade ascensional v_b constante ao longo da altura do reator.
- A bolha apresenta dimensões constantes ao longo da altura. Admitamos que se trata de uma esfera perfeita de dimensão igual a d_b.

Portanto, efetuando um balanço de massa para o composto C de uma bolha isolada conforme indicado na Figura 10, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \tag{47}$$

dm/dt=taxa de variação da massa de C na fase gasosa (MT^{-1})
$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase gasosa (MT^{-1})

A taxa de transferência de massa do composto C da fase líquida para a fase gasosa pode ser escrita da seguinte forma (vide equação (2)):

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = K_L . A_i . (C - C_{ls}) \tag{48}$$

Portanto, substituindo a equação (48) na equação (47):

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = K_L.A_i.(C - C_{ls}) \tag{49}$$

Lembre-se de que estamos fazendo um balanço de massa do composto C na fase gasosa, mais especificamente, para uma bolha isolada. Assim sendo, a área interfacial A_i é a área superficial de uma bolha isolada de diâmetro d_b. Portanto, para que seja possível transformarmos massa em concentração, vamos dividir ambos os membros da equação (49) pelo volume da bolha (V_b).

$$\frac{1}{V_b}.\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{K_L.A_b.(C - C_{ls})}{V_b} \tag{50}$$

$$\left(\frac{dC_g}{dt}\right) = -\frac{K_L.A_b.(C_{ls} - C)}{V_b} \tag{51}$$

A_b=área individual de uma bolha (L^2)
V_b=volume individual de uma bolha (L^3)

Igualmente, lembre-se de que C_{ls} é uma concentração do composto C na fase líquida em equilíbrio com uma determinada concentração do composto C na fase gasosa, que, no nosso caso, é igual a C_g. Desta forma, substituindo a equação (20) na equação (51), temos que:

$$\left(\frac{dC_g}{dt}\right) = -\frac{K_L.A_b.\left(\frac{C_g}{H} - C\right)}{V_b} \tag{52}$$

Veja que, levando-se em conta a hipótese de que a fase líquida se comporta como um reator de mistura completa, a concentração do composto C na fase líquida é constante. Assim sendo, podemos efetuar a integração da equação (52) entre os seus limites de integração. Rearranjando os termos da equação (51), chegamos a:

$$\frac{dC_g}{(C_g - C.H)} = -\frac{K_L.A_b.dt}{H.V_b} \Longrightarrow$$

$$\int_{C_{g0}}^{C_{gs}} \frac{dC_g}{(C_g - C.H)} = -\int_0^{t_s} \frac{K_L.A_b.dt}{H.V_b} \quad (53)$$

No tempo t igual a zero, a concentração do composto na fase gasosa é igual a C_{g0}. A bolha apresenta uma velocidade ascensional igual a v_b e, uma vez conhecida a altura da lâmina líquida do reator, é possível determinar o seu tempo de subida (t_s). Integrando a equação (53), obtemos a seguinte expressão:

$$C_{gs} = C.H + (C_{g0} - C.H).e^{-K_L.A_b.t_s/V_b.H} \quad (54)$$

Podemos assumir que a concentração de C na vazão de ar afluente ao reator (C_{g0}) é igual a zero. Sendo assim, a equação (54) pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{gs} = C.H.\left(1 - e^{-K_L.A_b.t_s/V_b.H}\right) \quad (55)$$

Agora, já temos uma expressão que nos possibilita calcular a concentração do composto C na fase gasosa, ou seja, na vazão de ar afluente ao reator. No entanto, precisamos inserir o parâmetro área interfacial específica na equação (55). Como o reator apresenta "n" bolhas, a área interfacial total da fase gasosa em contato com a fase líquida pode ser expressa da seguinte forma:

$$A_i = n_b.A_b \Longrightarrow \frac{A_i}{V} = \frac{n_b.A_b}{V} \Longrightarrow a_i = \frac{n_b.A_b}{V} \quad (56)$$

Substituindo a equação (56) na equação (55), temos que:

$$C_{gs} = C.H.\left(1 - e^{-K_L.a_i.t_s.V/n_bV_b.H}\right) \quad (57)$$

Sabemos que o número de bolhas presentes no reator pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$n_b = \frac{Q_g . t_s}{V_b} \tag{58}$$

Substituindo a equação (58) na equação (57), chegamos finalmente a:

$$C_{gs} = C . H . \left(1 - e^{-K_L . a_i . V / Q_g . H}\right) \tag{59}$$

A equação (59) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C_{gs} = C . H . \left(1 - e^{-\phi}\right)$$
$$\phi = \frac{K_L . a_i . V}{Q_g . H} \tag{60}$$

Φ = número de Stanton (adimensional)

Agora, já temos uma expressão que nos permite calcular a concentração do composto C na fase gasosa. Portanto, podemos substituir a equação (60) na equação (44) e, por conseguinte, calcular a concentração do composto C na fase líquida. Logo:

$$C = \frac{Q . C_0}{\left[Q + Q_g . H . (1 - e^{-\phi})\right]}$$
$$\phi = \frac{K_L . a_i . V}{Q_g . H} \tag{61}$$

Portanto, uma vez conhecidas a vazão afluente (Q), a vazão de ar (Q_{ar}) e a constante de Henry (H) do composto, assim como a sua concentração na vazão afluente (C_0) e o número de Stanton (Φ), é possível calcularmos a concentração do composto C na vazão efluente.

Quando se deseja efetuar o dimensionamento do reator, uma situação diferente se apresenta. Agora, conhece-se um valor de C_0 e define-se um valor para C. Assim, definidas uma vazão afluente (Q) e uma vazão de ar (Q_{ar}), pode-se rearranjar a equação (61) de modo a explicitar o volume do reator requerido. Assim sendo:

$$V = -\frac{H.Q_g}{K_L.a_i} ln\left\{1 - \left[\left(\frac{C_0}{C} - 1\right).\left(\frac{Q}{Q_g.H}\right)\right]\right\} \quad (62)$$

Podemos analisar o comportamento de sistemas de aeração por ar difuso escrevendo a equação (61) em termos de números adimensionais. Desta forma, vamos dividir o termo à direita da equação (61) pela vazão Q:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{Q_g}{Q}\right).H.(1 - e^{-\phi})\right]} \quad (63)$$

A relação Q_g/Q é conhecida como uma relação entre ar e água, e é um parâmetro operacional de grande importância na operação de sistemas de arraste por ar difuso. Assim sendo, temos que:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{[1 + q.H.(1 - e^{-\phi})]} \quad (64)$$

q=relação ar-água, definida como igual a Q_g/Q

Podemos efetuar um gráfico plotando o valor de C/C_0 em função do número de Stanton (Φ) para diferentes valores de relação ar-água (q). Para tanto, vamos fixar o valor da constante de Henry em 0,1 L/L. Os resultados calculados são apresentados na Figura 11.

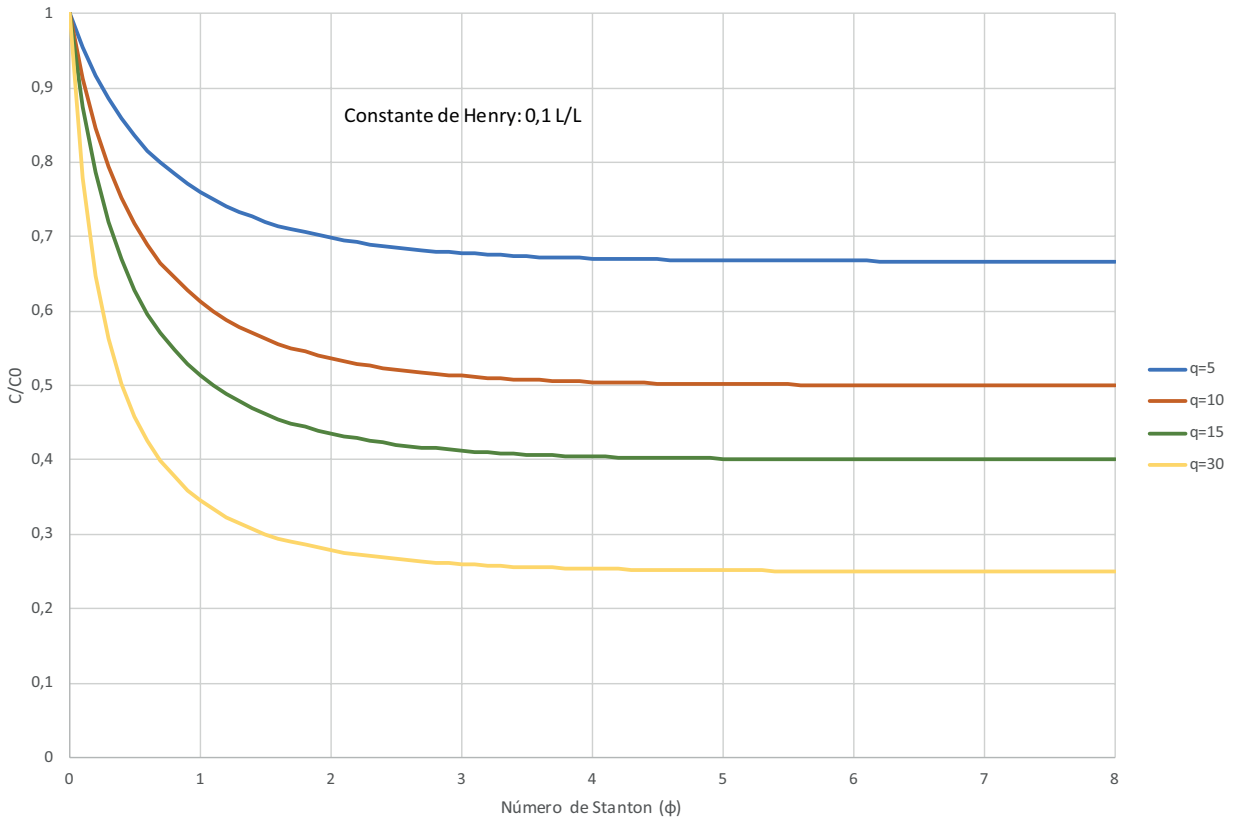


Figura 11 – Valores de C/C_0 em função do número de Stanton para diferentes valores de relação ar-água – Constante de Henry igual a 0,1 L/L

Diante dos resultados apresentados na Figura 11, note que, para um valor específico de relação ar-água, a concentração do composto C diminui na fase líquida de acordo com o aumento do número de Stanton. No entanto, para valores de Φ acima de 5, os valores de C/C_0 tendem a apresentar um valor praticamente constante. Isso significa que não há grande vantagem em operar um sistema de arraste com ar difuso com valores do número de Stanton superiores a 5,0.

Por sua vez, para um número de Stanton constante, o valor de C/C_0 é menor quanto maior for a relação ar-água. Portanto, aumentando-se a relação ar-água, é possível aumentar a eficiência de remoção do contaminante da fase líquida, o que faz com que o parâmetro q seja um parâmetro operacional de grande relevância na operação de sistemas de arraste por ar difuso.

Podemos agora estabelecer um outro gráfico, desta feita assumindo um valor fixo de relação ar-água igual a 40 e calculando a variação de C/C_0 em função do número de Stanton para diferentes valores de constante de Henry. Os resultados são apresentados na Figura 12.

Como era de se esperar, mantendo-se fixo o número de Stanton, os valores de C/C_0 são menores quanto maior for a constante de Henry do composto a ser removido. Essa constatação seria, de antemão, intuitivamente lógica, uma vez que, quanto maior a constante Henry, maior a afinidade do composto pela fase gasosa, o que faz com que a sua redução na fase líquida seja tanto maior.

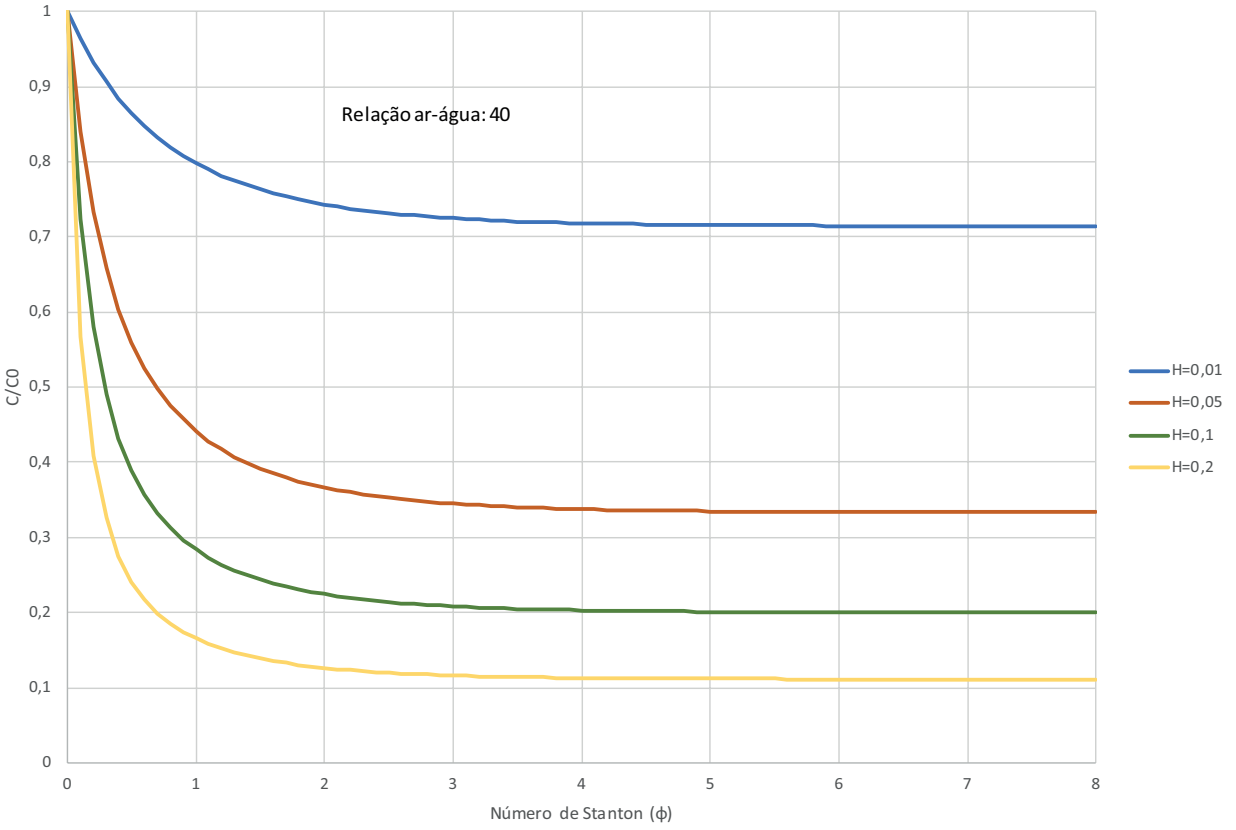


Figura 12 – Valores de C/C_0 em função do número de Stanton para diferentes valores de constante de Henry – Relação ar-água igual a 40

Portanto, temos duas equações que podemos utilizar no dimensionamento e operação de sistemas de arraste com ar difuso. Em condições de projeto, podemos empregar a equação (62) para determinar o volume que o reator deverá ter para possibilitar a redução da concentração do contaminante na fase líquida de C_0 para C. Por outro lado, podemos empregar a equação (61) para avaliar o comportamento dos sistemas de aeração por ar difuso existentes e funcionando em condições operacionais constantes (relação ar-água), o que torna possível estimarmos a concentração do composto C na fase líquida.

Entretanto, para que possamos utilizar essas equações, devemos antes estimar o coeficiente de transferência de massa para sistemas de arraste com ar difuso. Conforme apresentado no Capítulo 6, temos algumas opções para a determinação dos valores de K_L e a_i – ou $K_L.a_i$ conjuntamente. Podemos calcular o valor de $K_L.a_i$ mediante a equação que segue (HSIEH; RO; STENSTROM, 1993):

$$K_L.a_i = \left(\frac{Q_g}{V}\right).\psi_1.(H)^{\psi_2} \implies$$
$$K_L.a_i = \left(\frac{Q_g}{V}\right).2{,}9.(H)^{1{,}04} \quad (65)$$

$K_L a_i$=coeficiente de transferência de massa (T^{-1})
Q_g=vazão de gás (L^3T^{-1})
V=volume do reator (L^3)
H=constante de Henry do composto (L^3/L^3)

Observação: Equação válida para H menor do que 0,3 L/L

Outra alternativa consiste em calcularmos K_L e a_i de forma independente. Assim, podemos calcular K_L por intermédio da seguinte equação (MARIÑAS; LIANG; AIETA, 1993):

$$S_h = 2 + 0{,}0187.\left(R_{eg}{}^{0{,}484}.S_c^{0{,}339}.\left[\frac{d_b.g^{1/3}}{D_a{}^{2/3}}\right]^{0{,}072}\right)^{1{,}61} \quad (66)$$

$$S_h = \frac{K_L.d_b}{D_a} \qquad R_{eg} = \frac{v_b.d_b}{\nu} \qquad S_c = \frac{\nu}{D_a} \quad (67)$$

K_L=coeficiente de transferência de massa (LT^{-1})
v_b=velocidade ascensional da bolha (LT^{-1})
d_b=diâmetro da bolha (L)
D_a=coeficiente de difusão molecular do composto na fase líquida (L^2T^{-1})
υ=coeficiente de viscosidade cinemática do fluido (L^2T^{-1})
g=aceleração da gravidade (LT^{-2})

Por sua vez, a área interfacial específica pode ser calculada por meio da combinação das equações (56) e (58):

$$a_i = \frac{Q_g.t_s.A_b}{V.V_b} = \frac{6.Q_g.t_s}{V.d_b} \quad (68)$$

O tempo de subida da bolha pode ser calculado conhecendo-se a altura da lâmina líquida acima dos difusores de ar e a velocidade ascensional da bolha. Portanto, tem-se que:

$$t_s = \frac{h}{v_b} \tag{69}$$

A velocidade ascensional da bolha pode ser calculada por intermédio da equação de Newton, conforme segue:

$$v_s = \sqrt{\frac{4.g.(\rho - \rho_a).d_b}{3.C_d.\rho}} \tag{70}$$

$$C_d = \frac{24}{R_e}.\left(1 + 0{,}150.R_e^{0{,}681}\right) + \frac{0{,}407}{\left(1 + \frac{8.710}{R_e}\right)}$$

Vamos a alguns exemplos de cálculo de sistemas de arraste por ar difuso para que a utilização das equações apresentadas possa ficar bem clara.

Exemplo 9-4

Problema: Uma estação de tratamento de água com capacidade igual a 0,5 m^3/s apresenta, na água tratada que sai do processo de tratamento, concentrações de clorofórmio iguais a 80 µg/L. Com isso, concentrações superiores a 100 µg/L têm sido observadas no sistema de distribuição de água. Para reduzir as concentrações de clorofórmio observadas no sistema de distribuição, objetiva-se reduzir a sua concentração na saída do processo de tratamento de 80 µg/L para 20 µg/L, utilizando-se para tanto um sistema de arraste com ar difuso, a ser implantado a montante do tanque de contato. De posse dos dados acima, determine a mínima vazão de ar requerida para a operação do sistema de arraste com ar difuso e calcule o dimensionamento do reator que permita a redução da concentração do clorofórmio na fase líquida de 80 µg/L para 20 µg/L.

Dados adicionais: Admita um sistema de distribuição de ar dotado de difusores de bolha fina (diâmetro médio das bolhas igual a 3,0 mm). Altura da lâmina líquida acima dos difusores de ar: 4,5 metros. Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do clorofórmio igual a 0,138 m^3/m^3. Coeficiente de difusão molecular do clorofórmio na fase líquida: $9{,}81.10^{-10}$ m^2/s.

Solução

Temos de levar em conta algumas propriedades físicas da água e do ar em nossos cálculos. Como a temperatura da fase líquida é igual a 20 °C, podemos relacionar alguns valores correspondentes das principais propriedades físicas da água e do ar (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

Massa específica da água: 998,20 kg/m^3
Massa específica do ar: 1,204 kg/m^3
Coeficiente de viscosidade dinâmica da água: 1,002.10^{-3} N.s/m^2
Coeficiente de viscosidade cinemática da água: 1,004.10^{-6} m^2/s

a) Cálculo da vazão mínima de ar requerida

Podemos calcular a vazão mínima de ar requerida para o sistema de arraste com ar difuso por meio da equação (46).

$$Q_{g,min} = \frac{Q.(C_0 - C)}{H.C} \Longrightarrow$$

$$Q_{g,min} = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s}.(80-20)\frac{\mu g}{L}}{0{,}138.20\ \frac{\mu g}{L}} \cong 10{,}9\ \frac{m^3}{s} \quad (71)$$

Vamos adotar um coeficiente de segurança igual a 2. Desta forma, a vazão de ar a ser adotada deverá corresponder a:

$$Q_g = 2.Q_{g,min} = 21{,}8\ \frac{m^3}{s} \Longrightarrow$$

$$Q_g = 20{,}0\ \frac{m^3}{s}\ (adotado) \quad (72)$$

Uma vez adotada a vazão de ar igual a 20 m^3/s, tem-se que a relação ar-água deverá ser igual a:

$$q = \frac{Q_g}{Q} \implies q = \frac{20{,}0\ \frac{m^3}{s}}{0{,}5\ \frac{m^3}{s}} = 40 \tag{73}$$

b) Estimativa do volume do reator

Vamos proceder a uma estimativa inicial do volume do reator, pois necessitaremos do seu valor para o cálculo da área interfacial específica. Podemos adotar um tempo de detenção mínimo de 30 minutos. Assim sendo:

$$V = Q.\theta \implies V = 0{,}5\ \frac{m^3}{s}.30\ min.60\ \frac{s}{min} \implies$$
$$V = 900\ m^3 \tag{74}$$

c) Cálculo do coeficiente de transferência de massa (K_L)

Vamos efetuar o cálculo do coeficiente de transferência de massa (K_L) por meio da equação (66). Para que possamos calcular o número de Reynolds, precisamos determinar a velocidade ascensional da bolha, cujo diâmetro é igual a 3,0 mm. Efetuando os cálculos por meio da equação (70), chegamos à velocidade ascensional da bolha isolada: 28,5 cm/s. Desta forma, podemos calcular os números adimensionais Reynolds e Schmidt como se segue:

$$R_{eg} = \frac{v_b.d_b}{\nu} \implies$$
$$R_{eg} = \frac{0{,}285\frac{m}{s}.3.10^{-3}\ m}{1{,}004.10^{-6}\ \frac{m^2}{s}} \cong 851{,}6 \tag{75}$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_a} \implies S_c = \frac{1{,}004.10^{-6}\ \frac{m^2}{s}}{9{,}81.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}} \cong 1.023{,}5 \tag{76}$$

De posse dos números de Reynolds e Schmidt, podemos efetuar o cálculo do número de Sherwood por meio da equação (66) e, posteriormente, determinar o valor de K_L.

$$S_h = 2 + 0{,}0187.\left({R_{eg}}^{0{,}484}.S_c^{0{,}339}.\left[\frac{d_b.g^{1/3}}{{D_a}^{2/3}}\right]^{0{,}072}\right)^{1{,}61} \tag{77}$$

$$S_h \cong 438{,}6$$

$$S_h = \frac{K_L.d_b}{D_a} \implies K_L = \frac{S_h.D_a}{d_b} \tag{78}$$

$$K_L = \frac{438{,}6.9{,}81.10^{-10}\ \frac{m^2}{s}}{3{,}0.10^{-3}\ m} \cong 1{,}43.10^{-4}\ \frac{m}{s}$$

d) Cálculo da área interfacial específica

A área interfacial específica pode ser calculada por meio da equação (68). No entanto, precisamos determinar o tempo de subida da bolha ao longo da coluna d'água acima dos difusores de ar. Como conhecemos a altura da coluna d'água e a velocidade ascensional da bolha, temos que:

$$t_s = \frac{h}{v_b} \implies t_s = \frac{4{,}5\ m}{0{,}285\ \frac{m}{s}} \cong 15{,}8\ s \tag{79}$$

Desta forma:

$$a_i = \frac{6.Q_g.t_s}{V.d_b} \implies a_i = \frac{6.20{,}0\ \frac{m^3}{s}.15{,}8\ s}{900\ m^3.3{,}0.10^{-3}\ m} \tag{80}$$

$$a_i \cong 701{,}8\ \frac{m^2}{m^3}$$

Agora, de posse dos valores de K_L e a_i, podemos determinar o valor agregado do parâmetro $K_L.a_i$.

$$K_L.a_i = 1{,}43.10^{-4}\ \frac{m}{s}.701{,}8\ \frac{m^2}{m^3} \Longrightarrow$$
$$K_L.a_i = 1{,}00.10^{-1}\ s^{-1} \quad (81)$$

e) Cálculo do número de Stanton

Uma vez determinados os valores de K_L e a_i, podemos calcular o número de Stanton, o que tornará possível calcularmos posteriormente a concentração do clorofórmio no efluente do reator. Portanto, temos que:

$$\phi = \frac{K_L.a_i.V}{Q_g.H} \Longrightarrow$$
$$\phi = \frac{1{,}43.10^{-4}\ \frac{m}{s}.701{,}8\ \frac{m^2}{m^3}.900\ m^3}{20{,}0\ \frac{m^3}{s}.0{,}138} \cong 32{,}8 \quad (82)$$

f) Verificação da concentração do clorofórmio no efluente do reator

Devemos efetuar uma verificação da concentração do clorofórmio no efluente do reator. Para tanto, vamos empregar a equação (61).

$$C = \frac{Q.C_0}{\left[Q + Q_g.H.(1 - e^{-\phi})\right]} \Longrightarrow$$
$$C = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s}.80\ \frac{\mu g}{L}}{\left[0{,}5\ \frac{m^3}{s} + 20{,}0\ \frac{m^3}{s}.0{,}138.(1 - e^{-32{,}8})\right]} \quad (83)$$
$$C \cong 12{,}3\ \frac{\mu g}{L}$$

Observação: Como utilizamos uma vazão de ar acima da vazão mínima exigida, era de se esperar que a concentração do clorofórmio no efluente do reator fosse inferior a 20 μg/L. Sendo assim, o dimensionamento do reator pode ser considerado adequado.

Exemplo 9-5

Problema: No Exemplo 9-4, efetuou-se o dimensionamento do reator por meio da equação proposta por Marinas et al. (1993) para o cálculo do coeficiente de transferência de massa. Agora, para avaliar outra equação proposta para o cálculo do $K_L.a_i$, resolveremos as mesmas questões, mas empregando a equação (65). Manteremos inalterados os parâmetros e condições adotados no Exemplo 9-4.

Solução

As condições adotadas no Exemplo 9-4 são as mesmas para este Exemplo 9-5, portanto, temos que a vazão de ar e o volume do reator calculados anteriormente permanecem. Assim, a vazão de ar a ser adotada é igual a 20,0 m^3/s e o volume do reator, igual a 900 m^3. De posse desses valores, podemos calcular o valor de $K_L.a_i$ por meio da equação (65).

a) Cálculo do coeficiente de transferência de massa ($K_L.a_i$)

$$K_L.a_i = \left(\frac{Q_g}{V}\right).\psi_1.(H)^{\psi_2} \implies$$

$$K_L.a_i = \left(\frac{20{,}0\ \frac{m^3}{s}}{900\ m^3}\right).2{,}9.(0{,}138)^{1{,}04} \implies \quad (84)$$

$$K_L.a_i = 8{,}22.10^{-3}\ s^{-1}$$

b) Cálculo do número de Stanton

$$\phi = \frac{K_L . a_i . V}{Q_g . H} \Longrightarrow$$

$$\phi = \frac{8{,}22.10^{-3}\ s^{-1} . 900\ m^3}{20{,}0\ \frac{m^3}{s} . 0{,}138} \cong 2{,}68 \quad (85)$$

c) Verificação da concentração de clorofórmio no efluente do reator

$$C = \frac{Q . C_0}{\left[Q + Q_g . H . (1 - e^{-\phi})\right]} \Longrightarrow$$

$$C = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s} . 80\ \frac{\mu g}{L}}{\left[0{,}5\ \frac{m^3}{s} + 20{,}0\ \frac{m^3}{s} . 0{,}138 . (1 - e^{-2{,}68})\right]} \quad (86)$$

$$C \cong 13{,}0\ \frac{\mu g}{L}$$

Observação 1: Se compararmos os valores de $K_L.a_i$ calculados nos Exemplos 9-4 e 9-5, veremos que são bastante diferentes. No Exemplo 9-4, obteve-se um valor igual a $1{,}00.10^{-1}\ s^{-1}$; no Exemplo 9-5, chegou-se a $8{,}22.10^{-3}\ s^{-1}$. Essas diferenças ocorrem porque ambas as equações utilizadas são de natureza empírica, portanto, é natural que apresentem resultados distintos.

Observação 2: É importante notarmos que, ainda que os valores de $K_L.a_i$ tenham sido distintos nos Exemplos 9-4 e 9-5, as concentrações de clorofórmio calculadas foram muito próximas (Exemplo 1: 12,3 µg/L; Exemplo 2: 13,0 µg/L). Isso porque os números de Stanton calculados foram elevados, o que faz com que as concentrações do clorofórmio tendam a apresentar um valor constante.

Um aspecto importante que deve ser finalmente comentado sobre os Exemplos 9-4 e 9-5: o volume do reator não foi calculado por meio da equação (62), e sim estimado com base em um valor predeterminado de tempo de detenção hidráulico. Isso se justifica, uma vez que o parâmetro $K_L.a_i$ calculado por meio das equações (68) e (65) depende do volume do reator, portanto, a equação (62) não é mais uma equação independente.

Sendo assim, o volume do reator é normalmente definido com base no arranjo dos difusores de ar a serem instalados no fundo da unidade, o que define uma área superficial mínima requerida para a unidade. Uma vez fixada uma altura de lâmina d'água adequada, obtém-se o volume útil do reator.

Vamos sempre lembrar que, normalmente, quando se deseja dimensionar um sistema específico para a remoção de um contaminante por processos de arraste com ar, não é usual optar-se por sistemas de ar difuso, em razão do seu alto custo operacional (energia elétrica) e da necessidade de altas relações ar-água (ROBERTS; LEVY, 1985). No entanto, é muito comum que um sistema de tratamento específico tenha de ser avaliado com relação à remoção de um ou mais contaminantes específicos (vide Exemplo 9-6).

Exemplo 9-6

Problema: O município de Primavera do Sul possui uma estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados operando na modalidade de aeração prolongada e dotada de três tanques de aeração com volume unitário igual a 10.000 m^3. A vazão média afluente ao processo de tratamento é igual a 500 L/s. Sabendo que a concentração média de clorofórmio na vazão afluente à ETE situa-se em torno de 120 μg/L, estime a sua remoção nos tanques de aeração por arraste com ar. O sistema de aeração é composto por um conjunto de quatro sopradores com capacidade individual de fornecimento de ar igual a 7.200 m^3/h.

Dados adicionais: Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do clorofórmio igual a 0,138 m^3/m^3. Coeficiente de difusão molecular do clorofórmio na fase líquida: $9{,}81.10^{-10}$ m^2/s.

Solução

Agora, temos um processo de tratamento cujas principais características e variáveis operacionais são conhecidas. Desta forma, podemos proceder ao cálculo das principais variáveis de interesse.

a) Cálculo da vazão de ar

O sistema de aeração é dotado de quatro sopradores em operação com capacidade unitária de fornecimento de ar igual a 7.200 m3/h. Desta forma, a vazão de ar total fornecida pelo sistema de aeração é igual a:

$$Q_g = 7.200\ \frac{m^3}{h}.4\ equip.24\frac{h}{dia} \Longrightarrow$$

$$Q_g = 691.200\ \frac{m^3}{dia}\ (8{,}0\ \frac{m^3}{s}) \tag{87}$$

b) Cálculo da relação ar-água

Como são conhecidas as vazões de ar e água afluentes aos tanques de aeração, podemos estimar a relação ar-água. Desta forma, temos que:

$$q = \frac{Q_g}{Q} \Longrightarrow q = \frac{691.200\ \frac{m^3}{dia}}{0{,}5\ \frac{m^3}{s}.86400\frac{s}{dia}} = 16 \tag{88}$$

c) Cálculo do coeficiente de transferência de massa ($K_L.a_i$)

Vamos efetuar o cálculo do coeficiente de transferência de massa empregando a equação (65). Sendo assim:

$$K_L.a_i = \left(\frac{Q_g}{V}\right).\psi_1.(H)^{\psi_2} \Longrightarrow$$

$$K_L.a_i = \left(\frac{8{,}0\ \frac{m^3}{s}}{30.000\ m^3}\right).2{,}9.(0{,}138)^{1{,}04} \Longrightarrow \tag{89}$$

$$K_L.a_i = 9{,}86.10^{-5}\ s^{-1}$$

d) Cálculo do número de Stanton

Uma vez determinado o valor de $K_L.a_i$, vamos efetuar o cálculo do número de Stanton. Assim sendo:

$$\phi = \frac{K_L . a_i . V}{Q_g . H} \Longrightarrow$$

$$\phi = \frac{9{,}86 . 10^{-5}\ s^{-1} . 30.000\ m^3}{8{,}0\ \frac{m^3}{s} . 0{,}138} \cong 2{,}68 \quad (90)$$

e) Cálculo da concentração de clorofórmio no efluente do reator biológico

$$C = \frac{Q . C_0}{\left[Q + Q_g . H . (1 - e^{-\phi})\right]} \Longrightarrow$$

$$C = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s} . 120\ \frac{\mu g}{L}}{\left[0{,}5\ \frac{m^3}{s} + 8{,}0\ \frac{m^3}{s} . 0{,}138 . (1 - e^{-2{,}68})\right]} \quad (91)$$

$$C \cong 39{,}3\ \frac{\mu g}{L}$$

Como o clorofórmio é um composto com alto valor de constante de Henry (0,138 L/L), apresenta a tendência de ser transferido da fase líquida para a fase gasosa. Desta forma, a sua concentração na fase líquida foi reduzida de 120 µg/L para 39,3 µg/L, ou seja, uma eficiência de remoção em torno de 67,3%.

Observação: Os esgotos sanitários, a depender de suas características específicas, podem conter uma grande quantidade de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis originados do lançamento de efluentes não domésticos no sistema de coleta e afastamento. Nesse sentido, a sua eventual transferência da fase líquida para a fase gasosa na estação de tratamento de esgotos sanitários deve ser avaliada com cuidado, de modo que se garantam todas as condições de salubridade dos operadores e redução dos problemas de qualidade do ar no entorno das unidades de processo.

9.5 Sistemas de Arraste por Ar com Torres de *Stripping*

Quando se deseja implantar um sistema específico para remoção de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis com níveis de eficiência superiores a 90%, a opção mais adequada recai sobre os sistemas de arraste com torres de *stripping* (ou colunas recheadas) (CRITTENDEN et al., 2012; HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011). Esses sistemas de tratamento são largamente empregados no tratamento de águas subterrâneas contaminadas com compostos voláteis e semivoláteis e na remediação de áreas contaminadas (LAGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994). É importante frisar que os sistemas de torres de *stripping* também são largamente empregados na indústria química, tanto em processos de arraste com ar como em processos de absorção. A Figura 13 apresenta o princípio de funcionamento dos sistemas de arraste por ar com coluna recheada.

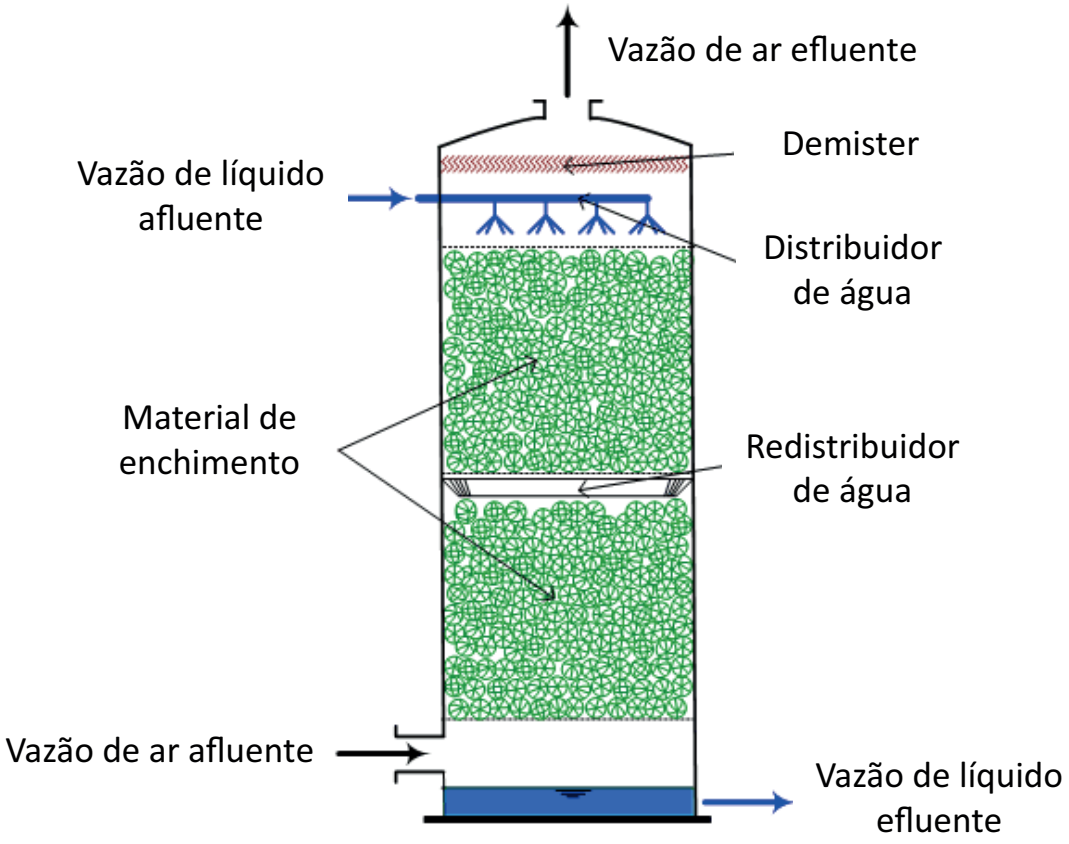


Figura 13 – Princípio de funcionamento de sistemas de arraste por ar com torres de *stripping*

Os sistemas de arraste por ar com torres de *stripping* são operados de forma que a vazão de líquido afluente é bombeada para a sua parte superior, sendo o líquido distribuído ao longo da área superficial da coluna por meio de distribuidores. A coluna pode apresentar secção circular ou retangular.

Uma vez distribuída superiormente ao longo de sua área superficial, a vazão de líquido percola por um material de enchimento que permite um aumento significativo da área interfacial específica, proporcionando-se, desta forma, uma maior transferência dos contaminantes da fase líquida para a fase gasosa. Uma vez percolada ao longo da altura útil do material de enchimento, a vazão efluente é coletada na base inferior da coluna. Portanto, tem-se que o escoamento do líquido na coluna apresenta fluxo descendente. A Figura 14 apresenta os tipos de material de enchimento mais comumente empregados em colunas recheadas.

Figura 14 – Diferentes tipos de materiais de enchimento empregados em sistemas de arraste por ar com torres de stripping

Figura 14 - https://www.walcoom.com/products/filtering/mass-transfer/random-packing.html

Para otimizar a transferência dos contaminantes da fase líquida para a fase gasosa, introduz-se uma vazão de ar em sentido ascendente ao longo da coluna, ou seja, uma vazão de ar é introduzida em sua base inferior, sendo posteriormente encaminhada para a atmosfera a partir do topo da coluna. Como o líquido apresenta escoamento descendente e a vazão de ar possui escoamento ascendente, a coluna de arraste com ar é operada no modo contracorrente.

Conforme já dito anteriormente, a função do material de enchimento é possibilitar um aumento da área interfacial específica, de forma que os contaminantes possam ser transferidos da fase líquida para a fase gasosa. A Figura 15 apresenta o efeito do material de enchimento no espalhamento da fase líquida e aumento de sua área interfacial específica.

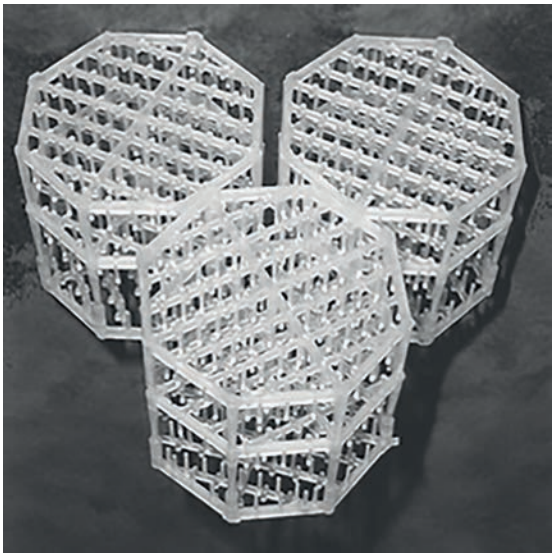
Figura 15 – Efeito do material de enchimento no aumento da área superficial específica em sistemas de arraste por ar com coluna recheada

Figura 15 - http://www.lantecp.com/products/lanpac-xl/

O material de enchimento mais empregado em colunas recheadas são peças com geometria definida dispostas aleatoriamente ao longo da altura da coluna. Existem no mercado inúmeros fabricantes de materiais de enchimento e, normalmente, as peças podem apresentar diferentes geometrias e diâmetros (Figura 16).

a) Anéis tipo Pall

b) Anéis tipo Tellerette



c) Anéis Q-PAC®

d) Anéis LANPAC®

e) Anéis LANPAC-XL®

f) Anéis Globe-Pac®

Figura 16 – Materiais de enchimento de sistemas de arraste por ar com torres de stripping mais empregados na engenharia ambiental

Figura 16a - https://www.industrialairsolutions.com/products/accessories/home/pall-rings

Figura 16b - https://www.gustawater.com/tower-packing/tellerette-packing.html

Figura 16 c - http://www.lantecp.com/x/products/q-pac/

Figura 16d - http://www.lantecp.com/products/lanpac/

Figura 16e - http://www.lantecp.com/products/

Figura 16f - http://www.lantecp.com/products/

Os materiais de enchimento são fabricados com diferentes tipos de matéria-prima: aço inoxidável, metais em geral, plástico e materiais cerâmicos. Normalmente, os materiais de enchimento metálicos e cerâmicos são os mais empregados quando os fluidos apresentam natureza mais agressiva ou temperaturas mais elevadas. Em aplicações ambientais, a utilização de material de enchimento plástico fabricado em polipropileno é mais comum, pois apresenta alta durabilidade e seu custo é mais baixo. Cada material de enchimento possui propriedades físicas e hidráulicas específicas, portanto, os seus respectivos fabricantes devem sempre ser consultados quando houver necessidade de se saber mais sobre elas.

Equacionamento de sistemas de arraste por ar com torres de stripping

O dimensionamento de sistemas de arraste por ar com torres de *stripping* envolve a determinação da área de sua secção transversal e respectiva altura. Para iniciarmos o equacionamento do processo de transferência de massa em coluna recheada, vamos admitir um sistema cujas características principais encontram-se relacionadas na Figura 17.

Assim, temos uma vazão de líquido afluente (Q) que contém um contaminante com concentração igual a C_0. Admitindo condição de regime permanente, vamos estabelecer que a vazão efluente seja também igual a Q. Como se espera que o contaminante seja removido da fase líquida, a sua concentração efluente (C_e) deverá ser menor do que C_0. Por sua vez, há a introdução de uma vazão de ar afluente igual a Q_g, e vamos admitir que a concentração do contaminante na vazão de ar afluente seja igual a C_{g0}. Do mesmo modo que na fase líquida, podemos assumir que a vazão de ar afluente é igual à sua vazão efluente. Como haverá a transferência do contaminante da fase líquida para a fase gasosa, a concentração na vazão efluente deverá ser igual a C_g e maior do que C_{g0}.

Isto posto, vamos inicialmente efetuar um balanço de massa para o volume de controle indicado na Figura 17, de forma que possamos calcular a concentração do contaminante C_e na vazão efluente.

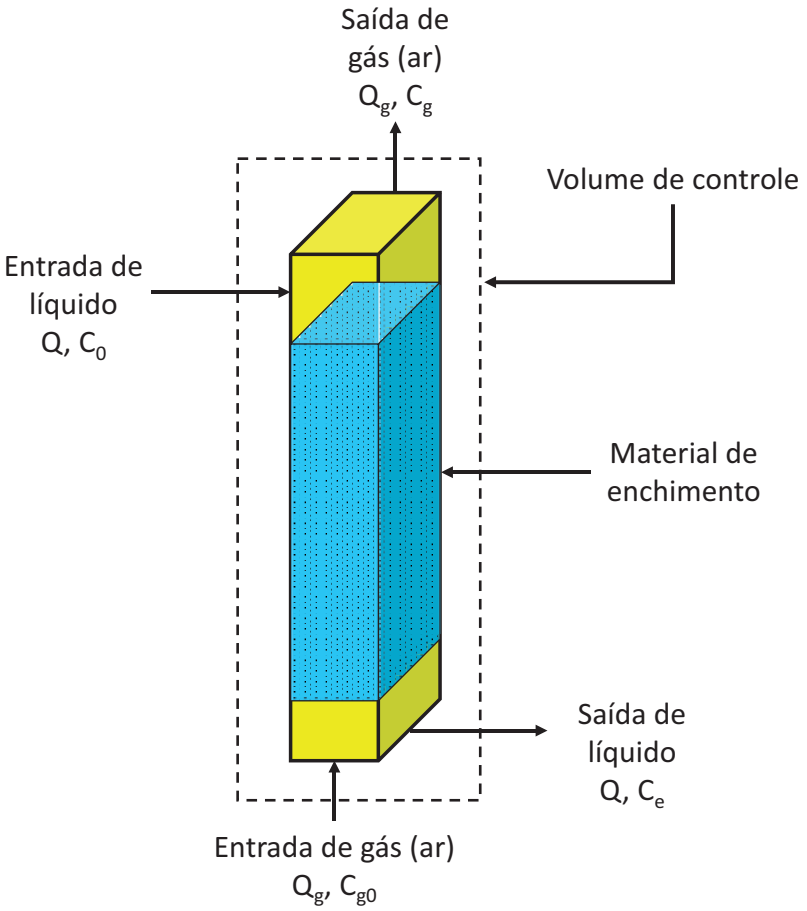


Figura 17 – Esquema de vazões afluentes e efluentes ao sistema de arraste por ar com coluna recheada

Portanto, efetuando um balanço de massa para o composto C na fase líquida do volume de controle indicado na Figura 17, podemos escrever que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl,e} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl,s} \quad (92)$$

$(dm/dt)_{fl}$=taxa de variação da massa de C na fase líquida (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fl,e}$=taxa de entrada de massa de C no volume de controle na vazão líquida (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fl,s}$=taxa de saída de massa de C no volume de controle na vazão líquida (MT^{-1})

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = Q.C_0 - Q.C_e \quad (93)$$

Podemos efetuar o mesmo balanço de massa para o volume de controle envolvendo a fase gasosa. Portanto:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fg} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fg,s} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fg,e} \tag{94}$$

$(dm/dt)_{fg}$=taxa de variação da massa de C na fase gasosa (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fg,e}$=taxa de entrada de massa de C no volume de controle na vazão de ar (MT^{-1})
$(dm/dt)_{fg,s}$=taxa de saída de massa de C no volume de controle na vazão de ar (MT^{-1})

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fg} = Q_g.C_g - Q_g.C_{g0} \tag{95}$$

Como o sistema está operando em regime permanente, tem-se que a massa de C transferida da fase líquida deve ser igual à massa transferida para a fase gasosa. Assim sendo, podemos igualar as equações (93) e (95).

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fg}$$

$$Q.C_0 - Q.C_e = Q_g.C_g - Q_g.C_{g0} \implies \tag{96}$$

$$Q.(C_0 - C_e) = Q_g.(C_g - C_{g0})$$

Normalmente, a concentração do contaminante na vazão de ar afluente (C_{g0}) é igual a zero. Então, podemos isolar C_e na equação, chegando a:

$$Q.(C_0 - C) = Q_g.C_g$$

$$C_e = \frac{Q.C_0 - Q_g.C_g}{Q} \tag{97}$$

Vamos admitir que sejam conhecidas as vazões de líquido e ar afluentes à coluna. Mediante análise da equação (97), concluímos que ainda não temos elementos suficientes para calcular a concentração do contaminante na fase líquida, pois ela depende da sua concentração na fase gasosa. Logo, precisaremos usar abordagens adicionais para que possamos explicitar o valor de C_e.

No entanto, a equação (97) também possibilita que façamos uma análise interessante. Vamos admitir que a concentração do contaminante na fase gasosa (C_g) esteja em equilíbrio com a concentração do contaminante na fase líquida – que, nesse caso, é igual a C_0. Por que C_0? Porque a vazão de ar efluente sai da coluna em sua face superior, portanto, a concentração na fase gasosa é igual a C_g. Entretanto, a vazão de líquido em contato com a vazão de ar efluente é a vazão de líquido afluente, em que a concentração do contaminante na fase líquida equivale a C_0. Assim, com ambas as concentrações em equilíbrio, temos que:

$$H = \frac{C_g}{C_0} \tag{98}$$

H=constante de Henry (L^3L^{-3})

Podemos substituir a equação (98) na equação (97):

$$C_e = \frac{Q.C_0 - Q_g.H.C_0}{Q} \Longrightarrow$$

$$\left(\frac{Q_g}{Q}\right)_{min} = \frac{(C_0 - C_e)}{H.C_0} \tag{99}$$

Desta forma, assumindo-se que haja equilíbrio entre as concentrações do contaminante nas fases líquida e gasosa no topo da coluna, a equação (99) nos possibilita calcular a mínima relação entre as vazões de ar e água que devem ser aplicadas na coluna de arraste com ar para que seja possível reduzir a concentração do contaminante na fase líquida de C_0 para C_e.

Essa relação é importante, pois, como veremos mais adiante, a introdução de um conjunto adicional de equações que possibilite o dimensionamento da coluna de arraste com ar será necessária. Seguindo adiante no equacionamento da coluna de arraste com ar, vamos agora selecionar um elemento de volume para que possamos efetuar o cálculo das concentrações do contaminante nas fases líquida e gasosa, conforme Figura 18.

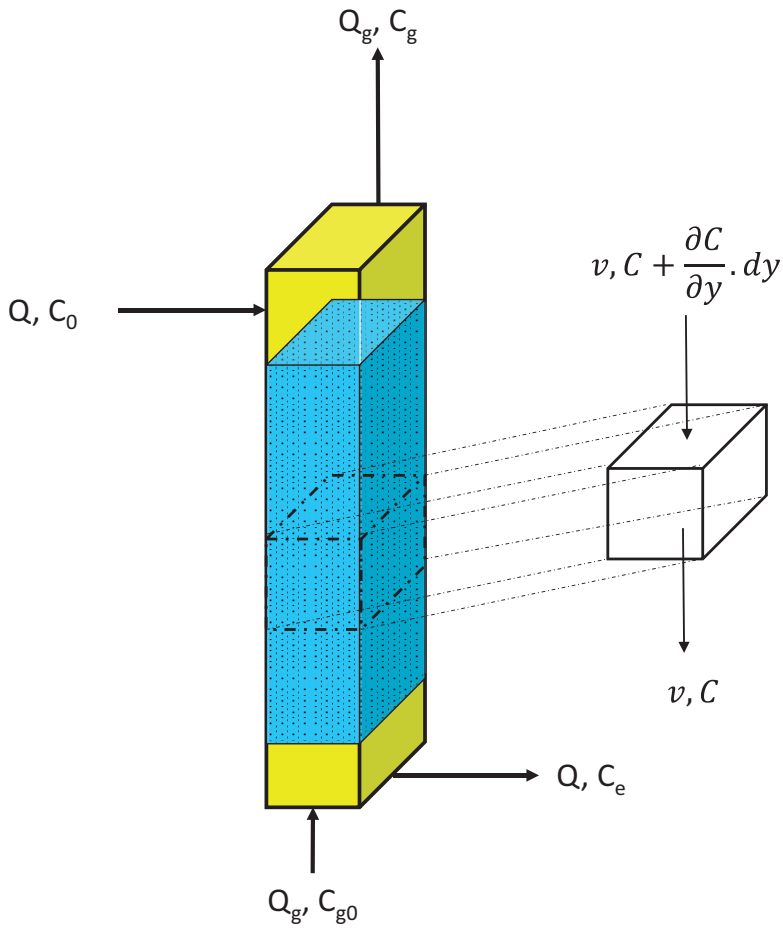


Figura 18 – Elemento de volume selecionado na torres de stripping e balanço de massa de C na fase líquida

Efetuando-se um balanço da massa de C na fase líquida para o elemento de volume apresentado na Figura 18, tem-se que:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl,e} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{fl,s} - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \qquad (100)$$

$(dm/dt)_{tm}$=taxa de transferência de massa de C da fase líquida para a fase gasosa (MT^{-1})

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{fl} = -v.\left(C + \frac{\partial C}{\partial y}.dy\right).dx.dz + v.C.dx.dz - \left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} \quad (101)$$

v=velocidade do líquido, igual à vazão de líquido dividido pela área da secção transversal da torre de *stripping* (LT^{-1})

Como haverá uma transferência de massa do contaminante C da fase líquida para a fase gasosa, o último termo à direita pode ser escrito da seguinte forma:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{tm} = K_L.A_i.(C - C_{ls}) \quad (102)$$

Desta forma, substituindo a equação (102) na equação (101) e fazendo as simplificações pertinentes, chegamos a:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{fl} = -v.\frac{\partial C}{\partial y}.dy.dx.dz - K_L.A_i.(C - C_{ls}) \quad (103)$$

Como estamos interessados em calcular a variação da concentração de C na fase líquida, vamos dividir todos os membros da equação (103) pelo elemento de volume dV:

$$\frac{1}{dV}\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{fl} = -\frac{v.\frac{\partial C}{\partial y}.dy.dx.dz}{dV} - \frac{K_L.A_i.(C - C_{ls})}{dV} \quad (104)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -v.\frac{\partial C}{\partial y} - K_L.a_i.(C - C_{ls}) \quad (105)$$

Como admitimos que o sistema de arraste com ar opera em regime permanente, tem-se que o primeiro termo à esquerda na equação (105) é igual a zero. Desta forma, a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$v.\frac{dC}{dy} = -K_L.a_i.(C - C_{ls}) \implies$$
$$\frac{Q}{A}.\frac{dC}{dy} = -K_L.a_i.(C - C_{ls}) \quad (106)$$

A=área da secção transversal da torre de *stripping* (L^2)

Podemos integrar a equação (106) entre os seus limites de integração:

$$\int_0^h dy = -\int_{C_0}^{C_e} \frac{Q}{A.K_L.a_i}.\left(\frac{dC}{(C - C_{ls})}\right) \quad (107)$$

Aparentemente, poderíamos fazer a integração da equação (107) sem maiores problemas. No entanto, devemos ter em conta que a concentração de saturação de C na fase líquida (C_{ls}) não é uma grandeza constante. Vale lembrar que C_{ls} está relacionado à concentração de C na fase gasosa (vide equação (108)).

$$H = \frac{C_g}{C_{ls}} \quad (108)$$

Acontece que a concentração do contaminante na fase gasosa (C_g) é variável ao longo da altura. Então, precisamos relacionar C e C_g de alguma forma. Inicialmente, vamos substituir a equação (108) na equação (107):

$$\int_0^h dy = -\int_{C_0}^{C_e} \frac{Q}{A.K_L.a_i}.\left(\frac{dC}{(C - \frac{C_g}{H})}\right) \quad (109)$$

Podemos relacionar as grandezas C_g e C fazendo um balanço de massa na base da torre de *stripping* (Figura 19).

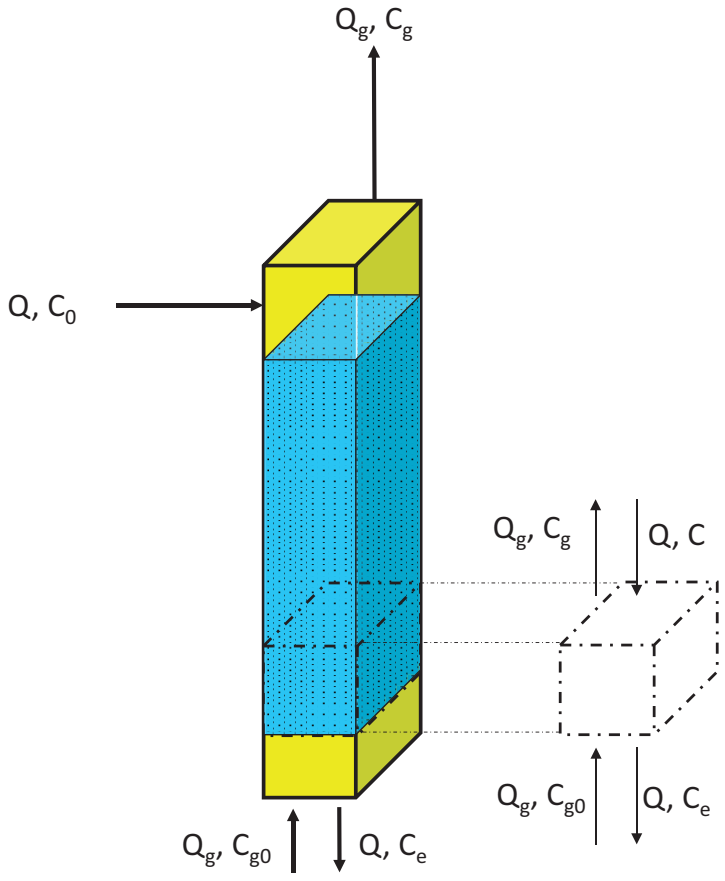


Figura 19 – Balanço de massa para a fase líquida na base inferior da torres de *stripping*

Observando a Figura 19, podemos escrever que:

$$Q.(C - C_e) = Q_g.(C_g - C_{g0})$$

$$C_g = \frac{Q.(C - C_e) + Q_g.C_{g0}}{Q_g} \quad (110)$$

Vamos assumir que a concentração do contaminante na vazão de ar afluente (C_{g0}) ao sistema de arraste com ar é igual a zero. Desta forma, a equação (110) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$Q.(C - C_e) = Q_g.(C_g - C_{g0})$$

$$C_g = \frac{Q.(C - C_e)}{Q_g} \quad (111)$$

Agora, já temos uma expressão que relaciona C_g e C. Vamos trabalhar um pouco mais a equação (111), dividindo ambos os membros pela constante de Henry (H) do contaminante C.

$$\frac{C_g}{H} = \frac{Q.(C - C_e)}{Q_g.H} \Longrightarrow \frac{C_g}{H} = \frac{Q.C}{Q_g.H} - \frac{Q.C_e}{Q_g.H} \quad (112)$$

Vamos apresentar uma grandeza bastante importante em sistemas de arraste por ar com torres de *stripping*: o fator de *stripping* (S). Trata-se de um número adimensional definido da seguinte forma:

$$S = \frac{Q_g.H}{Q} \quad (113)$$

S=fator de *stripping* (adimensional)

Assim sendo, uma vez definido o fator de *stripping*, a equação (112) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{C_g}{H} = \frac{C}{S} - \frac{C_e}{S} \Longrightarrow \frac{C_g}{H} = \frac{C - C_e}{S} \quad (114)$$

Assim sendo, podemos substituir a equação (114) na equação (109), obtendo por fim a seguinte expressão:

$$\int_0^h dy = -\int_{C_0}^{C_e} \frac{Q}{A.K_L.a_i}.\left(\frac{dC}{\left(C-\frac{C}{S}+\frac{C_e}{S}\right)}\right) \Rightarrow$$

$$\int_0^h dy = -\int_{C_0}^{C_e} \frac{Q}{A.K_L.a_i}.\left(\frac{dC}{\left(C.\left(1-\frac{1}{S}\right)+\frac{C_e}{S}\right)}\right) \quad (115)$$

Agora, finalmente é possível a integração da equação (115), o que nos permite obter uma expressão que possibilita o cálculo da altura da coluna recheada. Efetuando a integração da equação (115), temos que:

$$h = \frac{Q}{A.K_L.a_i}.\left(\frac{S}{S-1}\right).ln\left\{\frac{1}{S}+\left(1-\frac{1}{S}\right).\left[\frac{C_0}{C_e}\right]\right\} \quad (116)$$

Via de regra, quando o objetivo é o dimensionamento de uma coluna recheada, a vazão de líquido afluente (Q) e a concentração do contaminante na vazão afluente (C_0) são parâmetros conhecidos. Da mesma forma, a concentração na vazão efluente (C_e) é previamente definida. Ocorre que a vazão de ar e a área da torre de *stripping* são, por ora, parâmetros não conhecidos, o que faz com que o dimensionamento da torre de *stripping* seja um problema indeterminado, pois temos uma única equação disponível e muitas variáveis.

Desta forma, temos que analisar o dimensionamento da torre de *stripping* mediante inserção de equações adicionais que possibilitem a redução do número de variáveis.

Determinação da relação ar-água

A primeira análise bastante interessante que deve ser observada é que existem inúmeras soluções para o problema em questão. Vamos analisar com cuidado a equação (116), admitindo que Q, $K_L.a_i$, S, C_0 e C_e sejam conhecidos. Então, temos duas variáveis (h e A) e uma única equação. Logo, para um valor de área superficial (A), deverá haver uma altura (h) que possibilite a solução da equação (116). Portanto, podemos ter inúmeros pares de valores (A e h) que possibilitem a solução do problema.

Uma forma de solucionar a questão é introduzir uma condição de mínimo custo, isto é, um par de valores de A e h que permitam minimizar os custos de implantação e operação de sistemas de arraste com ar por coluna recheada. Conforme estudos efetuados por diversos pesquisadores, observa-se que a adoção de uma relação ar-água em torno de 3 a 4 do seu valor mínimo requerido é uma condição que se aproxima de uma região de mínimo custo, por reduzir o volume da torre

e os respectivos custos operacionais (DZOMBAK; ROY; FANG, 1993; HAND et al., 1986). Desta forma, tem-se que:

$$\left(\frac{Q_g}{Q}\right) = 3\ a\ 4\ .\left(\frac{Q_g}{Q}\right)_{min} = 3\ a\ 4.\frac{(C_0 - C_e)}{H.C_0} \qquad (117)$$

Portanto, a equação (117) nos permite calcular a vazão de ar requerida para o processo de arraste com ar em torres de *stripping* – e, assim sendo, uma variável do problema já está determinada.

Exemplo 9-7

Problema: No Exemplo 9-4, estudamos o caso de uma estação de tratamento de água com capacidade igual a 0,5 m^3/s que apresentava, na água tratada à saída do processo de tratamento, concentrações de clorofórmio iguais a 80 μg/L. Desejava-se reduzir esse valor para 20 μg/L. Dadas as mesmas condições, avaliaremos agora a viabilidade de utilização de um sistema de arraste com ar por torre de *stripping*. Para tanto, temos de determinar a mínima vazão de ar e a vazão de ar operacional necessária para a operação do processo de tratamento que tornem possível a redução da concentração do clorofórmio na fase líquida de 80 μg/L para 20 μg/L.

Dados adicionais: Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do clorofórmio igual a 0,138 m^3/m^3.

Solução

a) Cálculo da vazão mínima de ar requerida

A vazão mínima de ar requerida para o sistema de arraste com ar por torre de *stripping* pode ser calculada por meio da equação (99).

$$Q_{g,min} = \frac{Q.(C_0 - C)}{H.C_0} \Longrightarrow$$

$$Q_{g,min} = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s}.(80-20)\frac{\mu g}{L}}{0{,}138.80\ \frac{\mu g}{L}} \cong 2{,}7\ \frac{m^3}{s} \qquad (118)$$

Podemos comparar a vazão mínima de ar requerida para a operação do sistema de arraste com ar por torre de *stripping* com o valor calculado anteriormente para sistemas de arraste com ar difuso. Veja que, no sistema de torre de *stripping*, a mínima vazão de ar (2,7 m^3/s) é muito menor do que no sistema por ar difuso (10,9 m^3/s), e essa é uma das razões para que as torres de *stripping* sejam sempre a primeira opção considerada quando se busca a implantação de sistemas de arraste com ar.

b) Cálculo da vazão de ar operacional requerida

De modo que a operação do sistema de arraste com ar esteja em sua condição de mínimo custo, vamos adotar uma proporcionalidade entre a relação ar-água operacional e a relação ar-água mínima igual a 3,5. Inicialmente, calcularemos a mínima relação ar-água requerida.

$$\left(\frac{Q_g}{Q}\right)_{min} = \frac{2{,}7\ \frac{m^3}{s}}{0{,}5\ \frac{m^3}{s}} \cong 5{,}4 \tag{119}$$

De posse da mínima relação ar-água, podemos calcular a relação ar-água operacional, adotando-se uma relação igual a 3,5. Assim sendo:

$$\left(\frac{Q_g}{Q}\right) = 3{,}5\ .\left(\frac{Q_g}{Q}\right)_{min} \Longrightarrow$$

$$\left(\frac{Q_g}{Q}\right) = 3{,}5\ .5{,}4\ \frac{m^3}{s} \Longrightarrow \left(\frac{Q_g}{Q}\right) \cong 19{,}0 \tag{120}$$

$$\left(\frac{Q_g}{Q}\right) = 20\ (adotado)$$

Sendo assim, vamos adotar uma relação ar-água operacional igual a 20. Portanto, a vazão de ar operacional deverá ser igual a:

$$q = \frac{Q_g}{Q} \Longrightarrow Q_g = q.Q \Longrightarrow Q_g = 20.0{,}5\ \frac{m^3}{s}$$

$$Q_g = 10{,}0\ \frac{m^3}{s} \quad (121)$$

Observação: Comparando os resultados calculados com os valores de vazão de ar requerido para sistemas de arraste por ar difuso (Exemplo 9-4), a vazão de ar para torre de *stripping* foi igual a 10 m^3/s, portanto, metade do valor necessário para sistemas por ar difuso (20 m^3/s).

Determinação da área da coluna de *stripping*

Outra condição operacional de grande relevância na operação de sistemas de arraste com ar em torres de *stripping* é a perda de carga observada no escoamento da fase gasosa ao longo de sua altura. Como o ar terá que ser bombeado para a coluna, uma perda de carga deverá ser observada, em decorrência tanto do escoamento do fluido no meio de enchimento como do líquido em escoamento descendente.

Tendo em vista reduzir os custos de operação, tem-se observado que valores de perda de carga entre 50 $N/m^2.m$ e 100 $N/m^2.m$ são considerados como uma condição bastante satisfatória para a redução dos custos operacionais em sistemas de aeração com torres de *stripping*. Os valores de perda de carga para os diferentes tipos de materiais de enchimento de torres de *stripping* são normalmente fornecidos pelos fabricantes e variam conforme o material de enchimento e seu diâmetro nominal. A Figura 20 apresenta um conjunto de curvas de perda de carga fornecidas para um material de enchimento específico (Jaeger Tri-Packs – diâmetro igual a 2").

A perda de carga no meio de enchimento é função da velocidade do gás, e os seus valores normalmente são apresentados em função do parâmetro denominado fator C (Figura 20). Como a perda de carga do material de enchimento é também função da vazão de líquido que escoa descendentemente, as curvas de perda de carga são apresentadas para diferentes valores de velocidade de líquido.

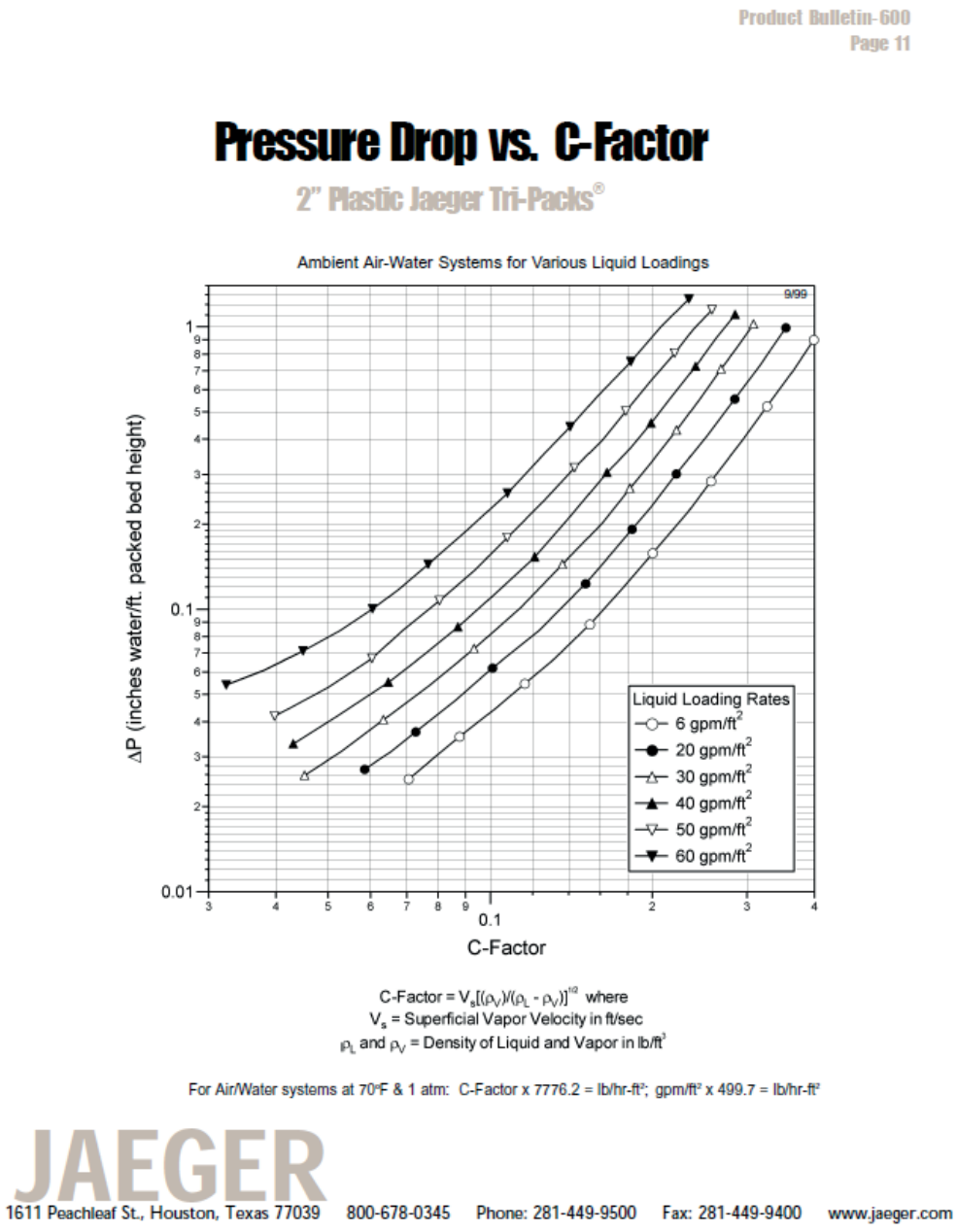


Figura 20 – Curvas de perda de carga para material de enchimento Jaeger Tri-Pack com diâmetro nominal igual a 2" (https://raschig-usa.com/)

Outra forma bastante comum de se calcular a perda de carga em materiais de enchimento em torres de *stripping* envolve o emprego das correlações propostas por Eckert, desenvolvidas para diferentes tipos de materiais de enchimento e respectivos diâmetros (Figura 21).

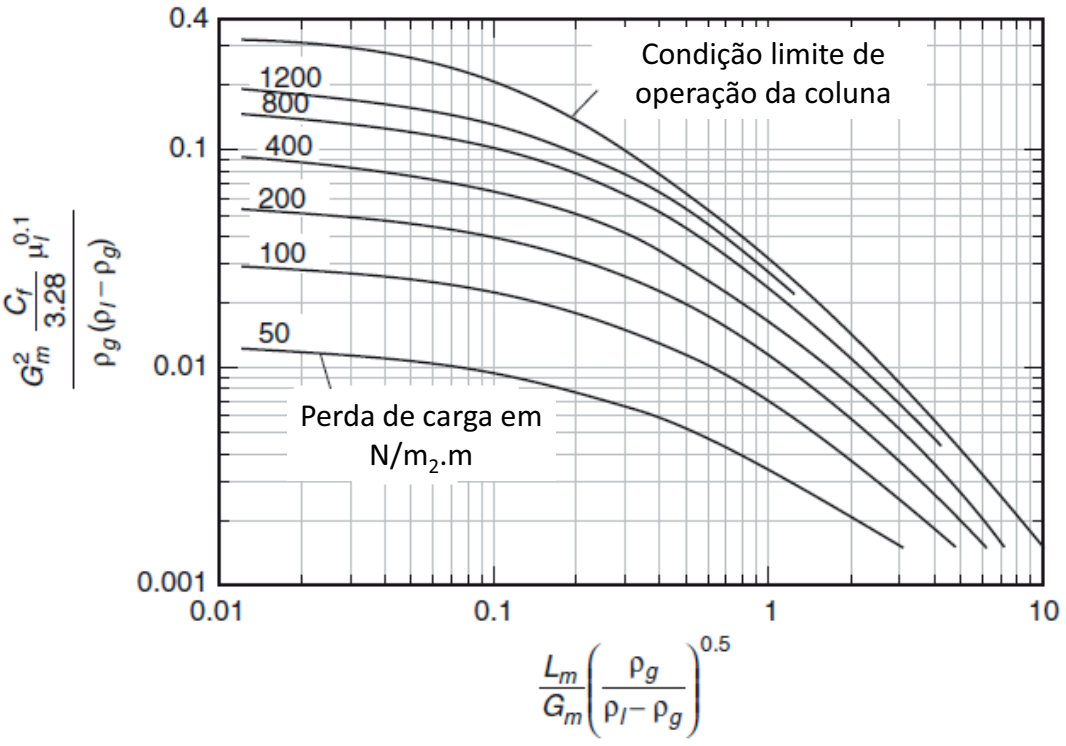


Figura 21 – Curvas de correlação propostas por Eckert para determinação da perda de carga em diferentes materiais de enchimento em função da vazão de gás e vazão de líquido (CRITTENDEN et al., 2012)

O parâmetro apresentado no eixo das abcissas relaciona as vazões de ar e água, sendo que cada grandeza pode ser definida da seguinte forma:

$$Eixo\ x\ \longrightarrow x = \frac{L_m}{G_m}.\left(\frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g}\right)^{0,5} \quad (122)$$

$$L_m = \frac{Q.\rho_l}{A} \quad (123)$$

$$G_m = \frac{Q_g.\rho_g}{A} \quad (124)$$

L_m=carga de líquido aplicada em kg/m².s
G_m=carga de ar aplicada em kg/m².s
Q=vazão de líquido em m³/s
Q_g=vazão de ar em m³/s
ρ_l=massa específica do líquido em kg/m³
ρ_g=massa específica do ar em kg/m³
A=área da coluna em m²

Veja que o parâmetro adimensional no eixo das abcissas independe da área da coluna e pode ser calculado uma vez conhecidas as vazões de líquido e ar aplicadas na coluna de *stripping*. Desta forma, tem-se que:

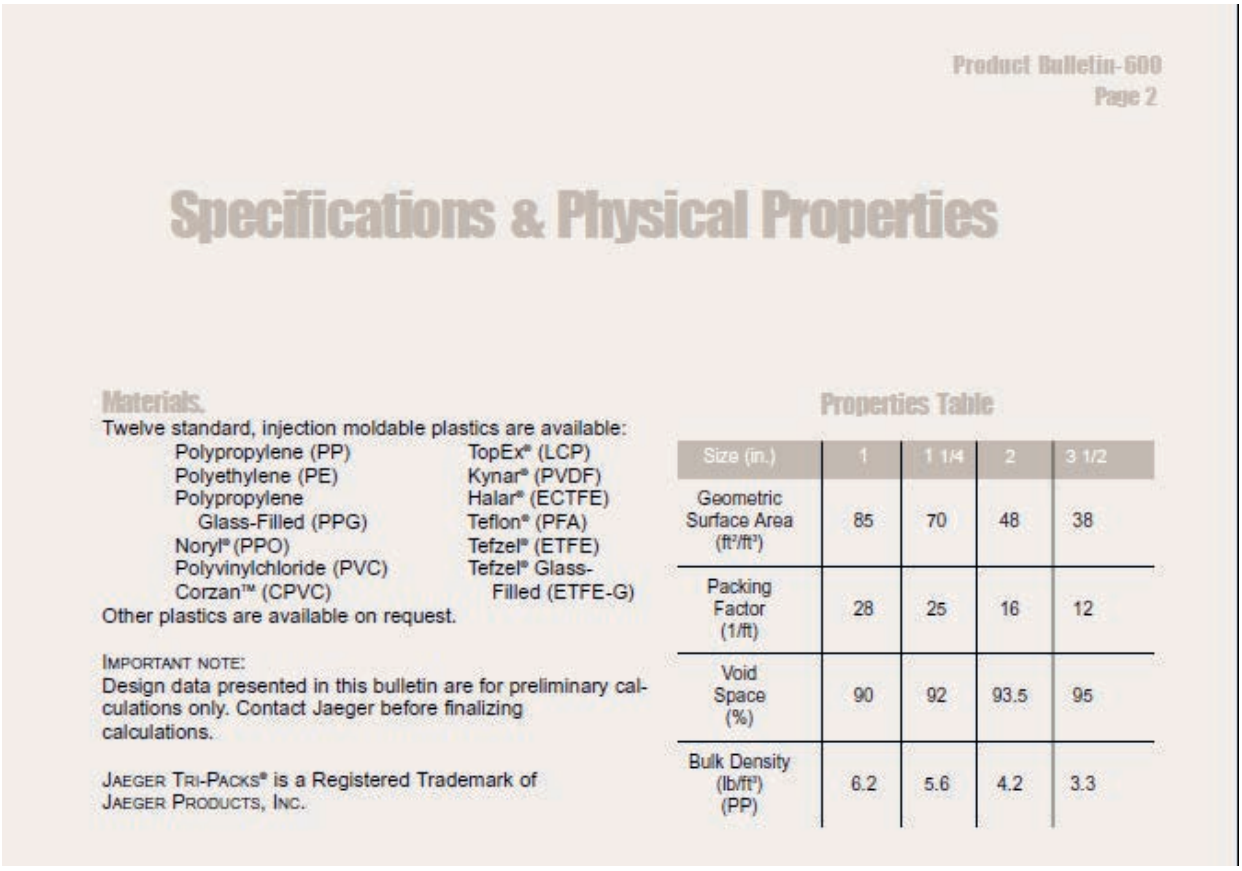
$$\frac{L_m}{G_m}.\left(\frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g}\right)^{0,5} = \frac{Q.\rho_l}{Q_g.\rho_g}.\left(\frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g}\right)^{0,5} \quad (125)$$

Uma vez calculada a grandeza no eixo das abcissas e fixado um valor de perda de carga – por exemplo, 100 N/m².m –, determina-se a grandeza correspondente no eixo das ordenadas.

$$Eixo\ y\ \longrightarrow y = \frac{(G_m)^2.\frac{C_f}{3,28}.\mu_l^{0,1}}{\rho_g.(\rho_l - \rho_g)} \quad (126)$$

C_f=fator de empacotamento em m^{-1}
μ_l=coeficiente de viscosidade dinâmica da água em N.s/m²

O parâmetro C_f é normalmente disponibilizado pelos fabricantes de materiais de enchimento, sendo que o seu valor varia conforme o tipo de material e o seu diâmetro nominal. A Figura 22 apresenta um exemplo, novamente para o Jaeger Tri-Pack.



Product Bulletin-600
Page 2

Specifications & Physical Properties

Materials.
Twelve standard, injection moldable plastics are available:

- Polypropylene (PP)
- Polyethylene (PE)
- Polypropylene Glass-Filled (PPG)
- Noryl® (PPO)
- Polyvinylchloride (PVC)
- Corzan™ (CPVC)
- TopEx® (LCP)
- Kynar® (PVDF)
- Halar® (ECTFE)
- Teflon® (PFA)
- Tefzel® (ETFE)
- Tefzel® Glass-Filled (ETFE-G)

Other plastics are available on request.

IMPORTANT NOTE:
Design data presented in this bulletin are for preliminary calculations only. Contact Jaeger before finalizing calculations.

JAEGER TRI-PACKS® is a Registered Trademark of JAEGER PRODUCTS, INC.

Properties Table

Size (in.)	1	1 1/4	2	3 1/2
Geometric Surface Area (ft^2/ft^3)	85	70	48	38
Packing Factor (1/ft)	28	25	16	12
Void Space (%)	90	92	93.5	95
Bulk Density (lb/ft^3) (PP)	6.2	5.6	4.2	3.3

Figura 22 – Informações técnicas disponibilizadas para o material de enchimento Jaeger Tri-Pack (https://raschig-usa.com/)

Desta forma, uma vez determinado o valor no eixo das abcissas (y) e conhecido o valor de C_f, pode-se calcular o valor de G_m de acordo com a equação (126), conforme segue:

$$y = \frac{(G_m)^2 \cdot \frac{C_f}{3{,}28} \cdot \mu_l^{0,1}}{\rho_g \cdot (\rho_l - \rho_g)} \implies G_m = \sqrt{\frac{y \cdot \rho_g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{\frac{C_f}{3{,}28} \cdot \mu_l^{0,1}}} \qquad (127)$$

De posse do valor de G_m, podemos agora determinar o diâmetro da coluna de *stripping* por meio da equação (124).

$$G_m = \frac{Q_g \cdot \rho_g}{A} \Longrightarrow A = \frac{Q_g \cdot \rho_g}{G_m} \tag{128}$$

A utilização de métodos gráficos para a determinação das cargas de líquido e ar (L_m e G_m) nem sempre é conveniente, em razão da dificuldade de interpolação dos valores de perda de carga. Desta forma, alternativamente ao método gráfico, podemos usar algumas equações derivadas das curvas apresentadas por Eckert, a saber (HAND; HOKANSON; CRITTENDEN, 2011):

$$G_m = \sqrt{\frac{M \cdot \rho_g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{C_f \cdot \mu_l^{0,1}}} \tag{129}$$

$$log(M) = a_0 + a_1 . E + a_2 . E^2 \tag{130}$$

$$E = -log\left[\left(\frac{Q_g}{Q}\right) . \sqrt{\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right) - \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^2}\right] \tag{131}$$

$$a_0 = -6{,}6599 + 4{,}3077 . F - 1{,}3503F^2 + 0{,}15931 . F^3 \tag{132}$$

$$a_1 = 3{,}0945 - 4{,}3512 . F + 1{,}6240F^2 - 0{,}20855 . F^3 \tag{133}$$

$$a_2 = 1{,}7611 - 2{,}3394 . F + 0{,}89914F^2 - 0{,}11597 . F^3 \tag{134}$$

$$F = log\left(\frac{\Delta P}{L}\right) \tag{135}$$

$\Delta P/L$=perda de carga na torre de *stripping* em $N/m^2.m$

Portanto, pode-se adotar o seguinte procedimento de cálculo para a determinação da área da torre de *stripping*:

- Inicialmente, seleciona-se um determinado meio de enchimento e obtém-se o seu valor de C_f.
- Fixa-se um valor de perda de carga admissível na torre de *stripping*.
- Calcula-se F por meio da equação (135).
- Determinam-se os valores de a_0, a_1 e a_2 (equações (132), (133) e (134)).
- Calcula-se E empregando-se a equação (131).
- Determina-se M (equação (130)).
- Calcula-se G_m por meio da equação (129).
- Finalmente, determina-se a área mínima da torre de *stripping* usando-se a equação (128).

Exemplo 9-8

Problema: Dando continuidade ao Exemplo 9-7, determinaremos a área da torre de *stripping*. Para tanto, vamos adotar como material de enchimento o Jaeger Tri-Pack com diâmetro igual a 2" (vide informações apresentadas nas Figuras 20 e 22). Adotaremos um valor de perda de carga na torre de *stripping* igual a 50 $N/m^2.m$.

Dados adicionais: Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do clorofórmio igual a 0,138 m^3/m^3.

Solução

Como a temperatura é igual a 20°C, tem-se que as principais propriedades físicas da água e do ar são iguais a (ÇENGEL; GHAJAR, 2012):

Massa específica da água: 998,20 kg/m^3
Coeficiente de viscosidade dinâmica da água: $1{,}002.10^{-3}$ $N.s/m^2$
Massa específica do ar: 1,204 kg/m^3

a) Cálculo de F

Como definimos um valor de perda de carga na torre de *stripping* igual a 50 $N/m^2.m$, assim calculamos a grandeza F:

$$F = log\left(\frac{\Delta P}{L}\right) \Longrightarrow F = log\left(50\ \frac{N}{m^2.m}\right) = 1{,}70 \qquad (136)$$

b) Cálculo de a_0, a_1 e a_2

Com o valor de F, vamos calcular as grandezas a_0, a_1 e a_2:

$$a_0 = -6{,}6599 + 4{,}3077.F - 1{,}3503F^2 + 0{,}15931.F^3 \implies a_0 = -2{,}458 \quad (137)$$

$$a_1 = 3{,}0945 - 4{,}3512.F + 1{,}6240F^2 - 0{,}20855.F^3 \implies a_1 = -0{,}633 \quad (138)$$

$$a_2 = 1{,}7611 - 2{,}3394.F + 0{,}89914F^2 - 0{,}11597.F^3 \implies a_2 = -0{,}187 \quad (139)$$

c) Cálculo de E

Uma vez conhecida as vazões de líquido e ar, bem como os seus valores de massas específicas, podemos calcular o valor de E:

$$E = -log\left[\left(\frac{Q_g}{Q}\right).\sqrt{\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right) - \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^2}\right] \implies$$

$$E = -log\left[(20).\sqrt{\left(\frac{1{,}204\ \frac{kg}{m^3}}{998{,}2\ \frac{kg}{m^3}}\right) - \left(\frac{1{,}204\ \frac{kg}{m^3}}{998{,}2\ \frac{kg}{m^3}}\right)^2}\right] \quad (140)$$

$$\implies E = 0{,}158$$

d) Cálculo de M

De posse dos valores de a_0, a_1, a_2 e E, podemos calcular o valor de M:

$$log(M) = a_0 + a_1.E + a_2.E^2 \implies$$

$$log(M) = -2{,}458 - 0{,}633.0{,}158 - 0{,}187.0{,}158^2 \implies M = 2{,}737.10^{-3} \quad (141)$$

e) Cálculo da carga de ar aplicada na torre de *stripping*

O material de enchimento a ser empregado na torre de *stripping* é o Jaeger Tri-Pack com diâmetro igual a 2". Para esse diâmetro nominal, o valor de C_f é igual a 16 ft^{-1}, que corresponde a 52 m^{-1}. A carga de ar aplicada na torre de *stripping* pode agora ser calculada por meio da equação (129).

$$G_m = \sqrt{\frac{M.\rho_g.(\rho_l - \rho_g)}{C_f.\mu_l^{0,1}}} \implies$$

$$G_m = \sqrt{\frac{2{,}737.10^{-3}.1{,}204\ \frac{kg}{m^3}.\left(998{,}2\ \frac{kg}{m^3} - 1{,}204\ \frac{kg}{m^3}\right)}{52.\left(1{,}002.10^{-3}\ \frac{N.s}{m^2}\right)^{0,1}}} \quad (142)$$

$$\implies G_m = 0{,}355\ \frac{kg}{m^2.s}$$

f) Cálculo da área mínima da torre de *stripping*

A área da torre de *stripping* pode ser calculada empregando-se a equação (128).

$$A = \frac{Q_g . \rho_g}{G_m} \Longrightarrow A = \frac{10{,}0\ \frac{m^3}{s} . 1{,}204\ \frac{kg}{m^3}}{0{,}355\ \frac{kg}{m^2 . s}} \Longrightarrow \tag{143}$$

$$A = 33{,}9\ m^2$$

g) Determinação do diâmetro comercial da torre de *stripping*

Uma vez que já conhecemos a área mínima requerida para a torre de *stripping*, vamos determinar o seu diâmetro.

$$A = \frac{\pi . d^2}{4} \Longrightarrow d_{min} = \sqrt{\frac{4 . A}{\pi}} \Longrightarrow$$

$$d_{min} = \sqrt{\frac{4.33{,}9\ m^2}{\pi}} \Longrightarrow d_{min} \cong 6{,}6\ m \tag{144}$$

$$d = 7{,}0\ m\ (adotado)$$

Desta forma, vamos adotar um diâmetro comercial para a torre de *stripping* igual a 7,0 metros.

$$A = \frac{\pi . d^2}{4} \Longrightarrow A = \frac{\pi . (7{,}0\ m)^2}{4} = 38{,}48\ m^2 \tag{145}$$

h) Cálculo dos novos valores de carga aplicada de ar e água na torre de *stripping*

Como já temos a área da torre de *stripping*, podemos determinar os novos valores de carga aplicada de ar e água. Assim sendo:

$$L_m = \frac{Q.\rho_l}{A} \Longrightarrow L_m = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s}.998{,}2\ \frac{kg}{m^3}}{38{,}48\ m^2}$$

$$L_m \cong 12{,}97\ \frac{kg}{m^2.s} \tag{146}$$

$$G_m = \frac{Q_g.\rho_g}{A} \Longrightarrow G_m = \frac{10{,}0\ \frac{m^3}{s}.1{,}204\ \frac{kg}{m^3}}{38{,}48\ m^2}$$

$$G_m \cong 0{,}313\ \frac{kg}{m^2.s} \tag{147}$$

Observação: Neste exemplo, a vazão total afluente é igual a 0,5 m³/s e admitiu-se a implantação de uma única torre de *stripping*. Em condições reais de projeto, normalmente mais de uma torre de *stripping* são implementadas, o que faz com que a vazão de projeto de cada unidade seja menor e igual à vazão total afluente dividida pelo número de unidades.

Determinação da altura da coluna de *stripping*

Conforme já demonstrado anteriormente, a altura da torre de *stripping* pode ser calculada por intermédio da equação (116).

$$h = \frac{Q}{A.K_L.a_i}.\left(\frac{S}{S-1}\right).ln\left\{\frac{1}{S} + \left(1 - \frac{1}{S}\right).\left[\frac{C_0}{C_e}\right]\right\} \tag{148}$$

Todos os parâmetros necessários para o cálculo da altura útil do material de enchimento da torre de *stripping* são conhecidos, com exceção do coeficiente de transferência de massa ($K_L.a_i$). As expressões empíricas mais empregadas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa em torres de *stripping* foram desenvolvidas por ONDA, e elas têm sido largamente empregadas no dimensionamento de sistemas de arraste com ar (DZOMBAK; ROY; FANG, 1993).

Os parâmetros K_L e a_i são calculados de forma independente. O fabricante do meio de enchimento normalmente fornece o valor de sua área interfacial específica, no entanto, a distribuição da fase líquida no meio de enchimento ocorre de forma irregular, não sendo exatamente igual à área interfacial específica fornecida pelo fabricante. Deste modo, é necessário efetuar uma correção em seu valor (vide equação (149)).

$$a_i = a_t.\left\{1 - exp\left[\begin{matrix}-1{,}45.\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0,75}.\left(\frac{L_m}{a_t.\mu_l}\right)^{0,1}. \\ \left(\frac{L_m^2.a_t}{\rho_l^2.g}\right)^{-0,05}.\left(\frac{L_m^2}{\rho_l.a_t.\sigma}\right)^{0,2}\end{matrix}\right]\right\} \quad (149)$$

a_i=área interfacial específica "molhada" em m^2/m^3

a_t=área interfacial específica do material de enchimento em m^2/m^3

σ=tensão superficial da água em N/m

σ_c=tensão superficial do material de enchimento em N/m (0,033 N/m para materiais de enchimento plásticos)

As demais variáveis já foram apresentadas anteriormente e suas unidades devem sempre ser em SI.

O valor de K_L pode ser calculado com base nos coeficientes de transferência de massa do contaminante nas fases líquida e gasosa. Desta forma, tem-se que:

$$K_L = \left(\frac{k_l.k_g.H}{k_g.H + k_l}\right) \quad (150)$$

De acordo com as expressões propostas por ONDA e avalizadas por inúmeros pesquisadores mediante avaliações de campo, k_l e k_g podem ser estimados por meio das seguintes equações:

$$k_l = 0{,}0051.\ \left(\frac{L_m}{a_i.\mu_l}\right)^{2/3}.\left(\frac{\mu_l}{\rho_l.D_l}\right)^{-0{,}5}.\ \left(a_t.d_p\right)^{0{,}4}.\left(\frac{\rho_l}{\mu_l.g}\right)^{-1/3} \quad (151)$$

$$k_g = 5{,}23.\ \left(a_t.D_g\right)\left(\frac{G_m}{a_t.\mu_g}\right)^{0{,}7}.\ \left(\frac{\mu_g}{\rho_g.D_g}\right)^{1/3}.\left(a_t.d_p\right)^{-2} \quad (152)$$

k_l e k_g=coeficientes de transferência de massa do contaminante C nas fases líquida e gasosa em m/s

D_l e D_g= coeficientes de difusão do contaminante C nas fases líquida e gasosa em m^2/s

d_p=diâmetro nominal do material de enchimento em m

De posse de k_l e k_g, pode-se calcular K_L; multiplicando-se o seu valor por a_i, tem-se finalmente o valor de $K_L.a_i$. É importante observar que o valor de $K_L.a_i$ calculado apresenta desvios em relação aos valores observados, portanto, recomenda-se utilizar um coeficiente de segurança igual a 0,7 que possibilite uma redução do valor do $K_L.a_i$ a ser empregado no dimensionamento da torre de *stripping*. Assim sendo:

$$(K_L.a_i)_d = 0{,}7.(K_L.a_i)_c \quad (153)$$

$(K_L.a_i)_c$=coeficiente de transferência de massa calculado em m/s

$(K_L.a_i)_d$=coeficiente de transferência de massa a ser empregado no dimensionamento da torre de *stripping* em m/s

Exemplo 9-9

Problema: Determine o coeficiente de transferência de massa do clorofórmio para a torre de *stripping* calculada no Exemplo 9-8. Adote os mesmos parâmetros e condições operacionais considerados nos Exemplos 9-7 e 9-8.

Dados adicionais: Temperatura da fase líquida igual a 20 ^{0}C. Constante de Henry do clorofórmio igual a 0,138 m^3/m^3. Coeficiente de difusão molecular do clorofórmio na fase líquida ($9{,}81.10^{-6}$ cm^2/s) e na fase gasosa ($8{,}68.10^{-2}$ cm^2/s).

Solução

Como a temperatura é igual a 20 °C, tem-se que as principais propriedades físicas da água e do ar são iguais a (Cengel et al. (2012):

Massa específica da água: 998,20 kg/m^3
Coeficiente de viscosidade dinâmica da água: $1{,}002.10^{-3}$ $N.s/m^2$
Massa específica do ar: 1,204 kg/m^3
Coeficiente de viscosidade dinâmica do ar: $1{,}807.10^{-5}$ $N.s/m^2$
Tensão superficial da água: $7{,}275.10^{-2}$ N/m

a) Cálculo da área superficial específica "molhada"

Sabemos que o material de enchimento a ser empregado na torre de *stripping* é o Jaeger Tri-Pack com diâmetro igual a 2". Para esse diâmetro nominal, a área superficial específica do material é igual a 48 ft^2/ft^3 (157 m^2/m^3) – vide Figura 22. Portanto, podemos proceder ao cálculo de a_i por meio da equação (149).

$$a_i = a_t.\left\{1 - exp\left[\begin{matrix}-1{,}45.\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0,75}.\left(\frac{L_m}{a_t.\mu_l}\right)^{0,1}.\\ \left(\frac{L_m^2.a_t}{\rho_l^2.g}\right)^{-0,05}.\left(\frac{L_m^2}{\rho_l.a_t.\sigma}\right)^{0,2}\end{matrix}\right]\right\} \Longrightarrow$$

$$a_i = 157.\left\{1 - exp\left[\begin{matrix}-1{,}45.\left(\frac{0{,}033}{7{,}275.10^{-2}}\right)^{0,75}.\left(\frac{12{,}97}{157.1{,}002.10^{-3}}\right)^{0,1}.\\ \left(\frac{(12{,}97)^2.157}{(998{,}2)^2.9{,}81}\right)^{-0,05}.\left(\frac{(12{,}97)^2}{998{,}2.157.7{,}275.10^{-2}}\right)^{0,2}\end{matrix}\right]\right\} \quad (154)$$

$$\Longrightarrow a_i = 80{,}6\ \frac{m^2}{m^3}$$

b) Cálculo do coeficiente de transferência de massa do clorofórmio na fase líquida

O coeficiente de transferência de massa do clorofórmio na fase líquida poderá ser calculado por intermédio da equação (151). Desta forma, tem-se que:

$$k_l = 0{,}0051.\ \left(\frac{L_m}{a_i.\mu_l}\right)^{2/3}.\left(\frac{\mu_l}{\rho_l.D_l}\right)^{-0{,}5}.$$

$$\left(a_t.d_p\right)^{0{,}4}.\left(\frac{\rho_l}{\mu_l.g}\right)^{-1/3} \Longrightarrow$$

$$k_l = 0{,}0051.\ \left(\frac{12{,}97}{80{,}6.1{,}002.10^{-3}}\right)^{2/3}.\left(\frac{1{,}002.10^{-3}}{998{,}2.9{,}81.10^{-10}}\right)^{-0{,}5}. \quad (155)$$

$$(157.0{,}051)^{0{,}4}.\left(\frac{998{,}2}{1{,}002.10^{-3}.9{,}81}\right)^{-1/3} \Longrightarrow$$

$$k_l = 2{,}316.10^{-4}\ \frac{m}{s}$$

c) Cálculo do coeficiente de transferência de massa do clorofórmio na fase gasosa

O coeficiente de transferência de massa do clorofórmio na fase gasosa poderá ser calculado por intermédio da equação (152). Portanto, tem-se que:

$$k_g = 5{,}23.\ \left(a_t.D_g\right)\left(\frac{G_m}{a_t.\mu_g}\right)^{0{,}7}.\left(\frac{\mu_g}{\rho_g.D_g}\right)^{1/3}.\left(a_t.d_p\right)^{-2} \Longrightarrow$$

$$k_g = 5{,}23.\ (80{,}6.9{,}81.8{,}68.10^{-6})\left(\frac{0{,}313}{157.1{,}807.10^{-5}}\right)^{0{,}7}.$$

$$\left(\frac{1{,}807.10^{-5}}{1{,}204.8{,}68.10^{-6}}\right)^{1/3}.(157.0{,}051)^{-2} \Longrightarrow \quad (156)$$

$$k_g = 3{,}618.10^{-3}\ \frac{m}{s}$$

d) Cálculo do coeficiente de transferência de massa do clorofórmio

Uma vez conhecidos k_l e k_g, podemos agora calcular o valor de K_L. Para tanto, vamos empregar a equação (150). Sendo assim:

$$K_L = \left(\frac{k_l . k_g . H}{k_g . H + k_l}\right) \Longrightarrow$$

$$K_L = \left(\frac{2{,}316.10^{-4}\ \frac{m}{s} . 3{,}618.10^{-3}\ \frac{m}{s} . 0{,}138}{3{,}618.10^{-3}\ \frac{m}{s} . 0{,}138 + 2{,}316.10^{-4}\ \frac{m}{s}}\right) \tag{157}$$

$$\Longrightarrow K_L = 1{,}582.10^{-4}\ \frac{m}{s}$$

Multiplicando o valor de K_L pela área interfacial específica (a_i), podemos calcular $K_L.a_i$. Portanto:

$$K_L . a_i = 1{,}582.10^{-4}\ \frac{m}{s}\ .80{,}6\ \frac{m^2}{m^3} \Longrightarrow \tag{158}$$

$$K_L . a_i = 1{,}275.10^{-2}\ s^{-1}$$

Vamos adotar um coeficiente de segurança igual a 0,7 para o cálculo do coeficiente de transferência de massa de projeto. Desta forma, temos que:

$$(K_L . a_i)_d = 0{,}7 . (K_L . a_i)_c \Longrightarrow$$

$$(K_L . a_i)_d = 0{,}7.1{,}275.10^{-2}\ s^{-1} \Longrightarrow \tag{159}$$

$$(K_L . a_i)_d = 8{,}926.10^{-3}\ s^{-1}$$

Observação: As unidades das grandezas empregadas nos cálculos dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e gasosa (equações (155) e (156)) foram omitidas para que se diminuísse o tamanho das equações. É importante ter em mente que todas as variáveis devem apresentar unidades em SI.

Exemplo 9-10

Problema: Uma vez determinado o coeficiente de transferência de massa (Exemplo 9-9), calcule a altura útil do meio de enchimento da torre de *stripping*, adotando os mesmos parâmetros e condições operacionais estabelecidos nos Exemplos 9-7 e 9-8.

Solução

A altura da torre de *stripping* pode ser calculada por intermédio da equação (116). O único parâmetro que ainda não foi determinado é o fator de *stripping* (S), que pode ser facilmente obtido por meio da equação (113).

$$S = \frac{Q_g . H}{Q} \Longrightarrow S = \frac{10{,}0\ \frac{m^3}{s} . 0{,}138}{0{,}5\ \frac{m^3}{s}} \Longrightarrow S = 2{,}76 \qquad (160)$$

Substituindo-se os valores na equação (161), tem-se que:

$$h = \frac{Q}{A . K_L . a_i} . \left(\frac{S}{S-1}\right) . ln\left\{\frac{1}{S} + \left(1 - \frac{1}{S}\right) . \left[\frac{C_0}{C_e}\right]\right\} \Longrightarrow$$

$$h = \frac{0{,}5\ \frac{m^3}{s}}{38{,}48\ m^2 . 8{,}926 . 10^{-3}\ s^{-1}} . \left(\frac{2{,}76}{2{,}76-1}\right) . ln\left\{\frac{1}{2{,}76}\right. \qquad (161)$$

$$\left. + \left(1 - \frac{1}{2{,}76}\right) . \left[\frac{80\ \frac{\mu g}{L}}{20\ \frac{\mu g}{L}}\right]\right\} \Longrightarrow h = 2{,}44\ m$$

$$h = 3{,}0\ m\ (adotado)$$

Vamos adotar uma altura útil para a torre de *stripping* igual a 3,0 metros. Devemos agora estimar a concentração de clorofórmio na vazão efluente e, para tanto, empregaremos novamente a equação (116), mas reescrevendo-a de modo a isolar C_e. Assim sendo, temos que:

$$C_e = \frac{C_0.(S-1)}{\left\{\left(S.e^{\frac{\frac{h.K_L.a_i.(S-1)}{Q.S}}{A}}\right)-1\right\}} \Longrightarrow$$

$$C_e = \frac{80\ \frac{\mu g}{L}.(2{,}76-1)}{\left\{\left(2{,}76.e^{\frac{\frac{3{,}0\ m.8{,}926.10^{-3}\ s^{-1}.(2{,}76-1)}{0{,}5\ \frac{m^3}{s}}}{38{,}48\ m^2}}\right)-1\right\}} \Longrightarrow \quad (162)$$

$$C_e = 15{,}2\ \frac{\mu g}{L}$$

A concentração de clorofórmio estimada na vazão efluente deverá ser igual a 15,2 µg/L – portanto, inferior a 20 µg/L. Desta forma, conclui-se que o dimensionamento da torre de *stripping* está adequado.

Observação: No Exemplo 9-10, calculou-se a altura útil do meio de enchimento da torre de *stripping* tendo-se adotado um valor igual a 3,0 metros. A altura total da torre de *stripping* é geralmente maior, em razão da necessidade de se acomodarem as estruturas de entrada e saída de ar e água, as estruturas de suporte do material de enchimento e o *demister*.

Como os projetos de dimensionamento de torres de *stripping* envolvem a escolha de um material de enchimento que deverá proporcionar contato entre as fases líquida e gasosa, seguem algumas recomendações importantes:

- As informações técnicas sobre os diferentes materiais de enchimento que podem ser empregados em torres de *stripping* devem sempre ser levantadas junto a fornecedores confiáveis e de reputação comprovada, recomendando-se que a sua seleção seja efetuada juntamente com o fabricante.

- Em uma avaliação preliminar, pode-se adotar uma relação ar-água em torno de 3 a 4 vezes maior que a mínima relação ar-água requerida pelo sistema de tratamento. No entanto, recomenda-se, em projetos mais elaborados, que se faça uma avaliação econômica para diferentes condições de dimensionamento, de forma que seja possível identificar aquela que apresenta mínimo custo.
- Tendo em vista reduzir os custos com os sistemas de fornecimento de ar, sugere-se que os valores de perda de carga no material de enchimento estejam na faixa de 50 $N/m^2.m$ a 100 $N/m^2.m$. No entanto, é importante ressaltar que baixos valores de perda de carga (abaixo de 30 $N/m^2.m$) não são recomendados, uma vez que resultam em má distribuição de água na torre de *stripping*, o que ocasionará uma redução no coeficiente de transferência de massa e má performance do processo de tratamento.
- Uma vez que torres de *stripping* proporcionam um contato vigoroso entre as fases líquida e gasosa, pode haver uma tendência de precipitação de ferro, manganês e demais compostos inorgânicos no material de enchimento, o que fará com que a eficiência do processo de tratamento venha a ser comprometida com o tempo. Assim, deve-se ter um especial cuidado com a caracterização da qualidade da água afluente ao sistema de tratamento, especialmente se for oriunda de mananciais subterrâneos.

O processo de dimensionamento de torres de *stripping* é exaustivo, uma vez que demanda uma série de cálculos em série, o que torna o seu dimensionamento muito cansativo. Por conta disso, é natural que a sua execução seja conduzida por meio de planilhas eletrônicas. O autor recomenda que os leitores elaborem a sua própria planilha de cálculo ou, se quiserem, podem efetuar o download de uma planilha disponibilizada no site da Editora John Wiley & Sons:

http://bcs.wiley.com/he-bcs/Books?action=index&itemId=0470405392&bcsId=7467

Referências Bibliográficas

BENJAMIN, M. M.; LAWLER, D. F. **Water quality engineering: physical chemical treatment processes**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

ÇENGEL, Y.; GHAJAR, A. **Transferência de calor e massa: uma abordagem prática**. 4. ed. Porto Alegre: AMGH Editora LTDA, 2012.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

DZOMBAK, D. A.; ROY, S. B.; FANG, H.-J. Air-Stripper Design and Costing Computer Program. **Journal AWWA**, v. 85, n. 10, pp. 63-72, 1 out. 1993.

HAND, D. W. et al. Design and Evaluation of an Air-Stripping Tower for Removing VOCs From Groundwater. **Journal AWWA**, v. 78, n. 9, pp. 87-97, 1 set. 1986.

HAND, D. W.; HOKANSON, D. R.; CRITTENDEN, J. C. Gas-liquid processes: principles and applications. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking Water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

HSIEH, C.; RO, K. S.; STENSTROM, M. K. Estimating Emissions of 20 VOCs. II: Diffused Aeration. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, n. 6, pp. 1099-1118, 1 nov. 1993.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous waste management**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1994.

MARIÑAS, B. J.; LIANG, S.; AIETA, E. M. Modeling Hydrodynamics and Ozone Residual Distribution in a Pilot-Scale Ozone Bubble-Diffuser Contactor. **Journal AWWA**, v. 85, n. 3, pp. 90-99, 1 mar. 1993.

ROBERTS, P. V; LEVY, J. A. Energy Requirements for Air Stripping Trihalomethanes. **Journal AWWA**, v. 77, n. 4, pp. 138-146, 1 abr. 1985.

ROBERTS, P. V; MUNZ, C.; DÄNDLIKER, P. Modeling Volatile Organic Solute Removal by Surface and Bubble Aeration. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 56, n. 2, pp. 157-163, 6 mar. 1984.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2014.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Estimation program interface suite.** Washington, D. C., 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/download-epi-suitetm-estimation-program-interface-v411> Acesso em: 30 abr. 2021.

CAPÍTULO 10

Precipitação Química

10.1 Considerações Iniciais

A engenharia ambiental é extremamente rica em exemplos que ilustram a importância da precipitação química em uma série de processos e operações unitárias empregados no tratamento de águas de abastecimento, de águas residuárias e de efluentes industriais. Talvez um dos exemplos mais significativos seja o processo de coagulação, em que se adicionam sais de alumínio ou ferro na fase líquida, forçando a sua precipitação na forma de hidróxido metálico, que, por sua vez, deverá ser responsável pela desestabilização das partículas coloidais na fase líquida. Nesse caso em particular, adiciona-se um sal à fase líquida e controla-se a sua precipitação com vistas ao atendimento de um objetivo específico (Figura 1a).

Em outras situações, deseja-se a remoção de contaminantes inorgânicos que estejam na forma solúvel na fase líquida. Para tanto, criam-se condições para a sua precipitação e posterior remoção por processos de separação sólido-líquido. Há uma grande variedade de efluentes industriais que podem conter metais em concentrações bastante elevadas (efluentes de processos de tratamento de superfícies, efluentes de atividades metalúrgicas e de mineração, efluentes de indústrias químicas etc.), os quais são removidos de forma eficiente por processos de precipitação química (Figura 1b) (BENEFIELD; JUDKINS; WEAND, 1982).

Existem casos em que se deseja controlar a precipitação de determinados cátions, de modo que não sejam observados efeitos indesejáveis durante o transporte da fase líquida. Como é comum que as águas naturais apresentem concentrações de íons cálcio (dureza), é importante evitar a sua precipitação na forma de carbonato de cálcio, de modo que não haja a formação de incrustações no sistema de distribuição de água e em peças e utensílios domésticos (Figura 1c) (RANDTKE, 2011). Um dos melhores exemplos da importância do controle da ocorrência da precipitação química em processos de tratamento ocorre durante a operação de processos de membrana (nanofiltração e osmose reversa), uma vez que a precipitação de sais nas membranas é altamente indesejável, exigindo-se a sua limpeza química de forma mais frequente para que não se reduza a sua vida útil (Figura 1d) (CRITTENDEN et al., 2012).

a) Formaçao de hidróxidos metálicos durante o processos de coagulação

b) Precipitação química no tratamento de efluentes industriais

c) Precipitação de carbonato de cálcio em instalações de recalque

d) Precipitação de sais em membranas de osmose reversa

Figura 1 – Exemplos de processos envolvendo precipitação química e sua relevância na engenharia ambiental

Figura 1b – https://jenfitch.com/services/

Figura 1d – https://www.iqdinvesquia.com/wp-content/uploads/Mantenimiento_de_plantas_de_Osmosis_Inversa.pdf

Não obstante, em alguns casos, estamos interessados em forçar a precipitação química, ou seja, temos um determinado elemento solubilizado na fase líquida e desejamos removê-lo por precipitação química. Assim sendo, procuramos criar condições ambientais adequadas para diminuir a sua solubilidade na fase líquida, possibilitando a sua precipitação e posterior remoção na fase sólida por processos de separação sólido-líquido.

Em outras situações, desejamos controlar a ocorrência da precipitação química, evitando a formação de compostos insolúveis que, de alguma forma, possam comprometer componentes hidráulicos, tubulações e demais partes constitutivas de um sistema de transporte de fluido. Portanto, a precipitação química deve ser vista como um equilíbrio envolvendo os processos de precipitação e dissolução (Figura 2).

dissolução

$$A_aB_{b\,(s)} \rightleftarrows a.A^{+b} + b.B^{+a}$$

precipitação

Figura 2 – Equilíbrio envolvendo ambos os processos de precipitação química e dissolução

É importante considerarmos que o processo de precipitação química envolve apenas uma mudança de fase, ou seja, o contaminante, sob certas condições, estará ora na forma solúvel ora na forma insolúvel. Desta forma, a precipitação química não possibilita a destruição do contaminante, efetuando-se tão somente uma mudança de fase. Essa mudança de fase é importante, pois a separação do contaminante da fase líquida é mais facilmente efetuada se ele estiver na forma insolúvel. Logo, quando se deseja a remoção de um determinado contaminante por precipitação química, é importante que o processo de tratamento seja dotado de uma unidade de separação sólido-líquido, de modo que a forma insolúvel possa ser separada de forma conveniente da fase líquida (Figura 3).

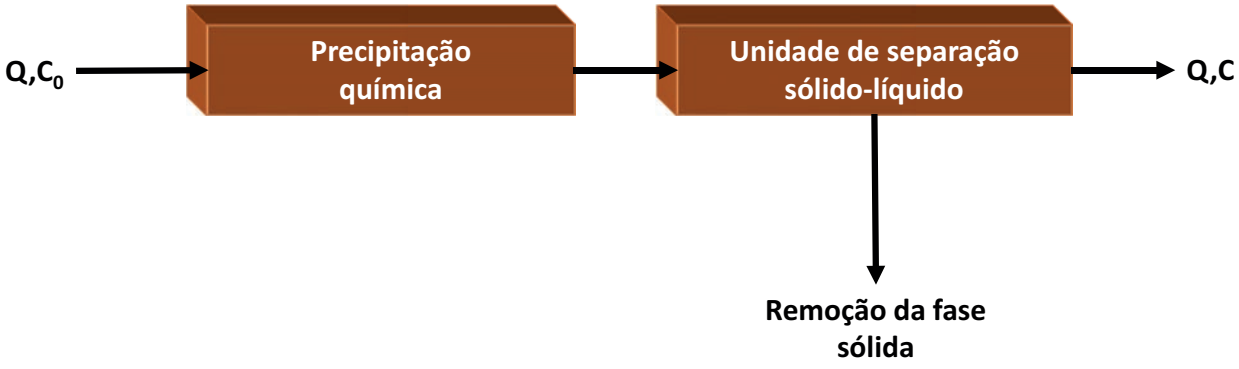


Figura 3 – Visão conceitual de sistemas de tratamento envolvendo a adoção de processos de precipitação química

Quando se adicionam sais de alumínio ou ferro como coagulantes no tratamento de águas de abastecimento, a sua precipitação ocorre nas unidades de coagulação e floculação. Já a separação das suas formas insolúveis como hidróxidos é efetuada em unidades de separação sólido-líquido dispostas a jusante (decantadores convencionais ou de alta taxa e sistemas de filtração). Da mesma

forma, em processos de tratamento de efluentes industriais que envolvam a remoção de metais por precipitação química, é necessário que se proceda à implantação de um reator que possibilite a passagem do contaminante da sua forma solúvel para insolúvel e, a jusante deste, deve-se dispor de uma unidade de separação sólido-líquido que permita a remoção do contaminante precipitado.

Para que possamos operar um sistema que envolva algum processo de precipitação química, devemos entender as condições ambientais que favoreçam a formação de uma fase insolúvel – isso caso estejamos interessados na remoção de algum composto inorgânico da fase líquida. Por outro lado, podemos estar interessados em evitar a ocorrência da precipitação química, de modo que o intuito é forçar os compostos a permanecerem solúveis na fase líquida. Essas condições ambientais são bastante diversas e devem ser estudadas com base no comportamento do contaminante na fase líquida. Para fins didáticos, vamos efetuar uma classificação dos tipos mais comuns de precipitação química observados na engenharia ambiental, o que deverá facilitar o seu entendimento e o equacionamento posterior:

- Precipitação Tipo I: precipitação de cátions e ânions cuja especiação química independa do pH da fase líquida
- Precipitação Tipo II: precipitação de cátions na forma de hidróxidos metálicos em ausência de fenômenos de complexação química
- Precipitação Tipo III: precipitação de cátions na forma de hidróxidos metálicos em presença de reações de complexação química
- Precipitação Tipo IV: precipitação de cátions na forma de carbonatos
- Precipitação Tipo V: precipitação de cátions e ânions cuja especiação química dependa do pH da fase líquida

Vamos iniciar as nossas discussões relembrando o conceito de produto de solubilidade e como é possível efetuar a sua determinação com base em informações termodinâmicas.

10.2 Conceituação do Produto de Solubilidade

No Capítulo 2, apresentamos o conceito de energia livre de Gibbs. Para uma reação química genérica, pode-se escrever que:

$$a.A + b.B \Leftrightarrow c.C + d.D \quad (1)$$

$$\Delta G_{rq} = \Delta G_{0,rq} + R.T.ln(Q) \quad (2)$$

ΔG_{rq}=energia livre de Gibbs da reação química em kJ
$\Delta G_{0,rq}$=energia livre de Gibbs padrão da reação química em kJ

$$Q = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b} \quad (3)$$

A grandeza Q foi definida como uma relação entre a concentração molar dos produtos dividida pela concentração molar dos reagentes, devendo ser vista como uma grandeza variável com o tempo. Caso o valor de ΔG_{rq} seja negativo, tem-se que a reação química é espontânea e ocorre na forma como foi escrita, ou seja, com A e B como reagentes (concentrações diminuindo com o tempo) e C e D como produtos (concentrações aumentando com o tempo). Ao contrário, se ΔG_{rq} for positivo, a reação química ocorre no sentido inverso, isto é, as concentrações de A e B estão aumentando e as concentrações de C e D, diminuindo. Finalmente, se a reação química estiver em equilíbrio, o valor de ΔG_{rq} é igual a zero. Desta forma, a equação (2) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_{0,rq} = -R.T.ln(K) \quad (4)$$

A grande utilidade da equação (4) é possibilitar o cálculo da constante de equilíbrio de uma determinada reação química. Conjuntamente à equação (2), ela nos possibilita avaliar o sentido da reação: reagentes para produtos ou vice-versa. Vamos agora analisar uma reação química que envolva a formação de uma fase sólida. Por exemplo, o íon sulfato é relativamente insolúvel na forma de sulfato de bário, e podemos escrever a sua reação de precipitação da seguinte forma:

$$BaSO_{4(s)} \Leftrightarrow Ba^{+2} + SO_4^{-2} \quad (5)$$

A constante de equilíbrio da reação química acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$K = \frac{[Ba^{+2}].[SO_4^{-2}]}{[BaSO_{4(s)}]} \quad (6)$$

Lembre-se de que a concentração molar de qualquer espécie na forma sólida é sempre igual a 1, portanto, a equação (6) pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_{sp} = [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}] \quad (7)$$

Por envolver uma espécie sólida, a constante de equilíbrio K recebe um nome especial, sendo comumente denominada produto de solubilidade (SNOEYINK; JENKINS, 1980). Em alguns problemas específicos, podemos calcular os valores das constantes de equilíbrio (ou produto de solubilidade) empregando o conceito de energia livre de Gibbs ou mediante consulta a livros e manuais

específicos, sendo possível identificar as espécies com as quais um determinado cátion ou ânion possa ser removido por precipitação. A Tabela 1 apresenta os valores de produtos de solubilidade para alguns cátions e ânions de interesse na engenharia ambiental.

Tabela 1 – Valores de produtos de solubilidade para alguns cátions e ânions de interesse na engenharia ambiental (RANDTKE, 2011)

Espécie	Fórmula	Produto de solubilidade (K_{sp})
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	2.10^{-32}
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$2{,}58.10^{-9}$
Fluoreto de bário	BaF_2	$1{,}7.10^{-6}$
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1{,}08.10^{-10}$
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$3{,}31.10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3{,}45.10^{-11}$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$5{,}02.10^{-6}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$4{,}93.10^{-5}$
Arsenato de magnésio	$Mg_3(AsO_4)_2$	$2{,}1.10^{-20}$
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$6{,}82.10^{-6}$
Fluoreto de magnésio	MgF_2	$5{,}16.10^{-11}$
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$3{,}91.10^{-11}$
Arsenato de prata	Ag_3AsO_4	$1{,}0.10^{-22}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8{,}46.10^{-12}$
Cloreto de prata	$AgCl$	$1{,}77.10^{-10}$
Cromato de prata	Ag_2CrO_4	$2{,}45.10^{-12}$

* Os valores de K_{sp} apresentados na Tabela 1 são válidos para temperatura igual a 25 °C e pressão igual a 1 atm

Como se sabe, o produto de solubilidade, por ser uma constante de equilíbrio, normalmente é válido para temperatura igual a 25 °C. Caso seja necessário efetuar o seu cálculo para um outro valor de temperatura, pode-se empregar a equação (8):

$$ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_{0,rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \quad (8)$$

T_1 e T_2=temperatura em Kelvin
K_1=constante de equilíbrio associada à temperatura T_1
K_2=constante de equilíbrio associada à temperatura T_2
$\Delta H_{0,rq}$=entalpia padrão da reação química em kJ

No Capítulo 2, apresentamos um exemplo de cálculo envolvendo a determinação do produto de solubilidade e sua variação com a temperatura para o carbonato de cálcio (Exemplo 2-4). Em caso de dúvidas com respeito à utilização das equações (4) e (8), sugerimos ao leitor que faça uma revisão do exemplo supracitado.

A equação (2) pode ser combinada com a equação (4) e ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_{rq} = R.T.ln\left(\frac{Q}{K_{sp}}\right) \qquad (9)$$

Se porventura Q for igual a K_{sp}, tem-se que ΔG_{rq} é igual a zero, portanto, a equação química estará em equilíbrio. No entanto, se Q for maior do que K_{sp}, o valor de ΔG_{rq} será positivo, indicando que a reação química está sendo encaminhada dos produtos para os reagentes. Nesse caso, a solução estará supersaturada e haverá formação de uma fase insolúvel. Por outro lado, se Q for menor do que K_{sp}, o valor de ΔG_{rq} será negativo, portanto, a reação química será direcionada dos reagentes para os produtos. Nessa condição, ocorrerá dissolução da fase sólida e consequente aumento das concentrações das espécies solúveis na fase líquida (Figura 4).

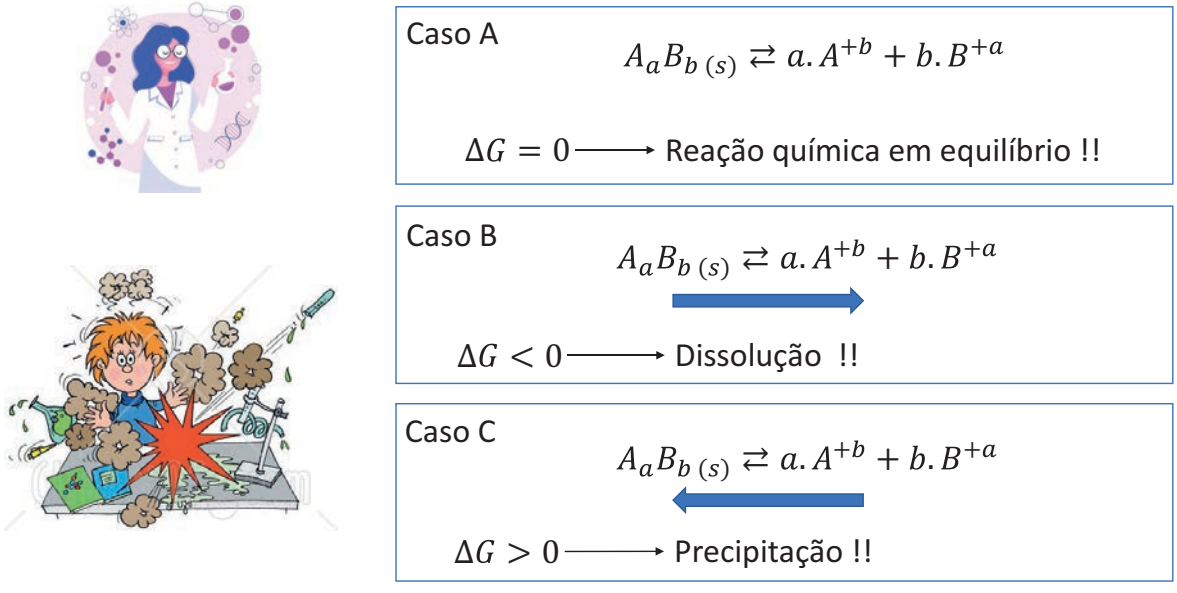


Figura 4 – Conceituação do valor do ΔG em reações químicas envolvendo uma fase sólida

Desta forma, podemos analisar as implicações do valor da grandeza Q/K_{sp} para uma determinada solução, que pode ou não apresentar uma fase sólida (vide Tabela 2).

Tabela 2 – Implicações da relação Q/K_{sp} para diferentes condições da fase líquida (PANKOW, 1991)

Condição	Estado	Implicações
$Q/K_{sp} < 0$	Subsaturada	Se houver a presença de uma fase sólida, ela tenderá a se dissolver. Caso contrário, não ocorrerá a sua formação
$Q/K_{sp} = 0$	Saturada	Se houver a presença de uma fase sólida, nada mais irá dissolver. Se não houver fase sólida, não ocorrerá a sua formação
$Q/K_{sp} > 0$	Supersaturada	Se houver a presença de uma fase sólida, mais sólidos deverão serem formados. Se não houver fase sólida, ocorrerá a sua formação

Vamos a um exemplo de cálculo para entender como podemos empregar a equação (9) na solução de problemas que envolvam reações de precipitação química.

Exemplo 10-1

Problema: Um efluente industrial apresenta concentrações de bário (Ba^{+2}) e sulfato (SO_4^{-2}) iguais a 30 mg Ba^{+2}/L e 80 mg SO_4^{-2}/L, respectivamente, e a temperatura da fase líquida situa-se em torno de 40 °C. Como o efluente é bombeado em uma tubulação com 1.800 metros de comprimento, existe uma preocupação com a eventual precipitação dos íons Ba^{+2} na forma de sulfato de bário ($BaSO_4$). Desta forma, avalie se a solução está subsaturada ou supersaturada com respeito ao sulfato de bário.

$$BaSO_{4(s)} \Leftrightarrow Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$

Dados adicionais: Utilize os seguintes valores de energia livre de Gibbs e entalpia padrão a 25 °C: $BaSO_{4(s)}$ (ΔG_0=-1.362,3 kJ/mol; ΔH_0=-1.473,2 kJ/mol); Ba^{+2} (ΔG_0=-560,74 kJ/mol; ΔH_0=-537,64 kJ/mol) e SO_4^{-2} (ΔG_0=-744,63 kJ/mol; ΔH_0=-909,27 kJ/mol). Mol do Ba^{+2}= 137,33 g; mol do SO_4^{-2} = 96,06 g.

Solução

As únicas informações disponíveis para a solução do problema são os valores de energia livre de Gibbs e de entalpia padrão para Ba^{+2}, SO_4^{-2} e $BaSO_4$. Utilizando o conceito de energia livre de Gibbs, podemos efetuar o cálculo do produto de solubilidade por meio da equação (4). É importante lembrar que, como os valores de energia livre de Gibbs foram fornecidos para temperatura igual a 25 °C, a constante de equilíbrio calculada é válida para esse valor de temperatura. Com base nos valores de ΔG_0 fornecidos, vamos proceder ao cálculo de $\Delta G_{0,rq}$.

$$\Delta G_{0,rq} = 1.\Delta G_{0,Ba^{+2}} + 1.\Delta G_{0,SO_4^{-2}} - 1.\Delta G_{0,BaSO_{4(s)}} \quad (10)$$

$$\Delta G_{0,rq} = -560{,}74\frac{kJ}{mol} - 744{,}63\ \frac{kJ}{mol} - (-1.362{,}3\ \frac{kJ}{mol}) = +56{,}93\ kJ \quad (11)$$

Com o valor de $\Delta G_{0,rq}$ pode-se efetuar o cálculo da constante de equilíbrio da reação química proposta.

$$ln(K_{sp}) = -\frac{\Delta G_{0,rq}}{R.T} = -\frac{56{,}93\ kJ.1000\frac{J}{kJ}}{8{,}314\frac{J}{mol.K}.298{,}15\ K} = -22{,}967 \quad (12)$$

$$K_{sp} = 1{,}061.10^{-10} = 10^{-9{,}97}\ (para\ 25\ °C) \quad (13)$$

Já conhecemos o valor do produto de solubilidade para temperatura igual a 25 °C, no entanto, precisamos do seu valor para 40 °C. Desta forma, é necessário efetuar o cálculo da entalpia padrão para a reação química proposta. Com base nos valores de ΔH_0 fornecidos, tem-se que:

$$\Delta H_{0,rq} = 1.\Delta H_{0,Ba^{+2}} + 1.\Delta H_{0,SO_4^{-2}} - 1.\Delta H_{0,BaSO_{4(s)}} \quad (14)$$

$$\Delta H_{0,rq} = -537{,}64\frac{kJ}{mol} - 909{,}27\ \frac{kJ}{mol} - \left(-1.473{,}2\ \frac{kJ}{mol}\right) = +26{,}29\ kJ \quad (15)$$

Agora, podemos calcular o valor do produto de solubilidade para temperatura igual a 40 °C por meio da equação (8):

$$ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H_{0,rq}}{R}.\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \Rightarrow ln\left(\frac{K_2}{1{,}061.10^{-10}}\right) = -\frac{26{,}29.10^3\ J}{8{,}314\frac{J}{mol.K}}.\left[\frac{1}{313{,}15\ K} - \frac{1}{298{,}15\ K}\right] \quad (16)$$

$$K_{sp} = 1{,}764.10^{-10} = 10^{-9{,}75}\ (para\ 40\ °C)$$

Agora que já conhecemos o valor da constante de equilíbrio da reação química para temperatura igual a 40 °C, precisamos determinar o valor de Q. Lembre-se de que Q se define como a relação entre a concentração dos produtos dividida pela concentração dos reagentes na fase líquida. Como a concentração de espécies solúveis deve ser expressa como concentração molar, é necessário transformar as unidades de mg/L para mol por litro. Assim sendo, temos que:

$$[Ba^{+2}] = \frac{C_{Ba,mg/L}}{mol\ Ba.10^3} = \frac{30{,}0\ \frac{mg\ Ba}{L}}{137{,}33.10^3} \cong 2{,}185.10^{-4}\ M \quad (17)$$

$$[SO_4^{-2}] = \frac{C_{SO4,mg/L}}{mol\ SO_4.10^3} = \frac{80{,}0\ \frac{mg\ SO_4}{L}}{96{,}06.10^3} \cong 8{,}328.10^{-4}\ M \quad (18)$$

De posse das concentrações de bário e sulfato expressas como concentração molar, podemos proceder ao cálculo de Q:

$$Q = [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}] \Longrightarrow$$

$$Q = 2{,}185.10^{-4}\ M.8{,}328.10^{-4}\ M \Longrightarrow \quad (19)$$

$$Q = 1{,}819.10^{-7}$$

Uma vez calculados os valores de Q e Ksp, podemos determinar o valor da energia livre de Gibbs da reação química por intermédio da equação (9):

$$\Delta G_{rq} = R.T.ln\left(\frac{Q}{K_{sp}}\right) \Longrightarrow$$

$$\Delta G_{rq} = 8{,}314\,\frac{J}{mol.K}.313{,}15\ K.ln\left(\frac{1{,}819.10^{-7}}{1{,}764.10^{-10}}\right) \tag{20}$$

$$\Longrightarrow\ \Delta G_{rq} = 18.064{,}5\ J$$

Como o valor do $\Delta G_{0,rq}$ da reação química é positivo, conclui-se que a sua direção se dá dos produtos para os reagentes, o que indica que a solução está supersaturada. Portanto, haverá uma tendência de precipitação do bário na forma de sulfato de bário na tubulação.

Também poderíamos concluir que a solução se encontra supersaturada ao comparar os valores de Q e K_{sp}. Veja que Q é muito maior do que K_{sp}, logo a solução está supersaturada.

Observação: O valor de $\Delta G_{0,rq}$ nada nos informa acerca da velocidade da reação. Como $\Delta G_{0,rq}$ é uma grandeza positiva diferente de zero, a reação química não se encontra em equilíbrio e o seu sentido é dos produtos para os reagentes, indicando que deverá ocorrer uma redução nas concentrações de bário e sulfato da fase líquida. No entanto, não temos elementos para afirmar se o equilíbrio será atingido em horas ou anos.

10.3 Precipitação de Cátions e Ânions Independente do pH da Fase Líquida

Existem muitas reações de precipitação que independem do pH da fase líquida, isto é, as concentrações dos cátions e ânions envolvidos na reação de precipitação não dependem do pH do meio aquoso. Esse tipo de precipitação química é relativamente simples de ser estudado, sendo tema comumente abordado no ensino médio. No Exemplo 10-1, avaliamos a possibilidade de haver precipitação do sulfato de bário em meio aquoso e, no caso, as concentrações de bário e sulfato independiam do pH da fase líquida. Desta forma, temos um caso clássico de precipitação Tipo I.

Podemos citar outros exemplos de precipitação Tipo I de grande relevância ambiental. Por exemplo, na análise de cloretos em água naturais, a sua determinação envolve a sua precipitação com íons prata por meio da seguinte equação:

$$AgCl_{(s)} \Leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-} \quad (21)$$

Determinados efluentes industriais podem conter elevadas concentrações de íons fluoreto. Uma tecnologia que pode ser empregada na sua remoção envolve sua precipitação com íons cálcio.

$$CaF_{2(s)} \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2.F^{-} \quad (22)$$

Em ambas as reações de precipitação química relacionadas acima, tem-se que os cátions e ânions envolvidos não sofrem especiação com o pH da fase líquida, ou seja, para qualquer pH as concentrações de Ag^{+}, Cl^{-}, Ca^{+2} e F^{-} permanecem inalteradas.

Mais adiante, veremos que os cátions e ânions presentes na fase líquida podem participar de reações de complexação, formando pares iônicos que tendem a reduzir as suas concentrações chamadas "livres", que é o que os habilita a participar da reação de precipitação química. Desta forma, a hipótese de que as concentrações dos cátions e ânions permanecem inalteradas em função do pH da fase líquida é uma simplificação, e devemos avaliar se podemos ou não admiti-la na solução de problemas específicos.

De qualquer forma, os problemas de precipitação química do Tipo I, por serem mais simples, nos permitem analisar alguns aspectos conceituais bastante interessantes envolvendo soluções subsaturadas e supersaturadas. Por exemplo, no Exemplo 10-1, observamos que a solução se encontra supersaturada com respeito ao sulfato de bário, e essa informação pôde ser obtida mediante comparação dos valores de Q e K_{sp}. Podemos avançar o nosso raciocínio perguntando o seguinte: se a solução se encontra supersaturada, quais devem ser as concentrações finais de bário e sulfato quando o equilíbrio for atingido?

Já sabemos que a solução não está em equilíbrio. Então, para que o equilíbrio seja atingido, uma redução nas concentrações dos íons bário e sulfato deverá ocorrer, de modo que, ao final, o produto de solubilidade seja respeitado, isto é, que Q seja igual a K_{sp}.

Portanto, a lógica que temos é de que, no tempo igual a zero, ambos os íons se encontram solúveis na fase líquida, não havendo presença da fase sólida (Figura 5a). Como a solução está supersaturada, ocorrerá precipitação de íons bário e sulfato na forma de sulfato de bário. Como consequência, a concentração de Ba^{+2} e SO_4^{-2} na fase líquida sofrerá uma redução e o valor de Q será reduzido (Figura 5b).

Quando o equilíbrio químico for atingido, haverá uma fase sólida (sulfato de bário) e as concentrações de Ba^{+2} e SO_4^{-2} deverão respeitar o seu produto de solubilidade (Figura 5c). Naturalmente, as concentrações de íons bário e sulfato na fase líquida para a condição de equilíbrio deverão ser menores do que as suas concentrações iniciais.

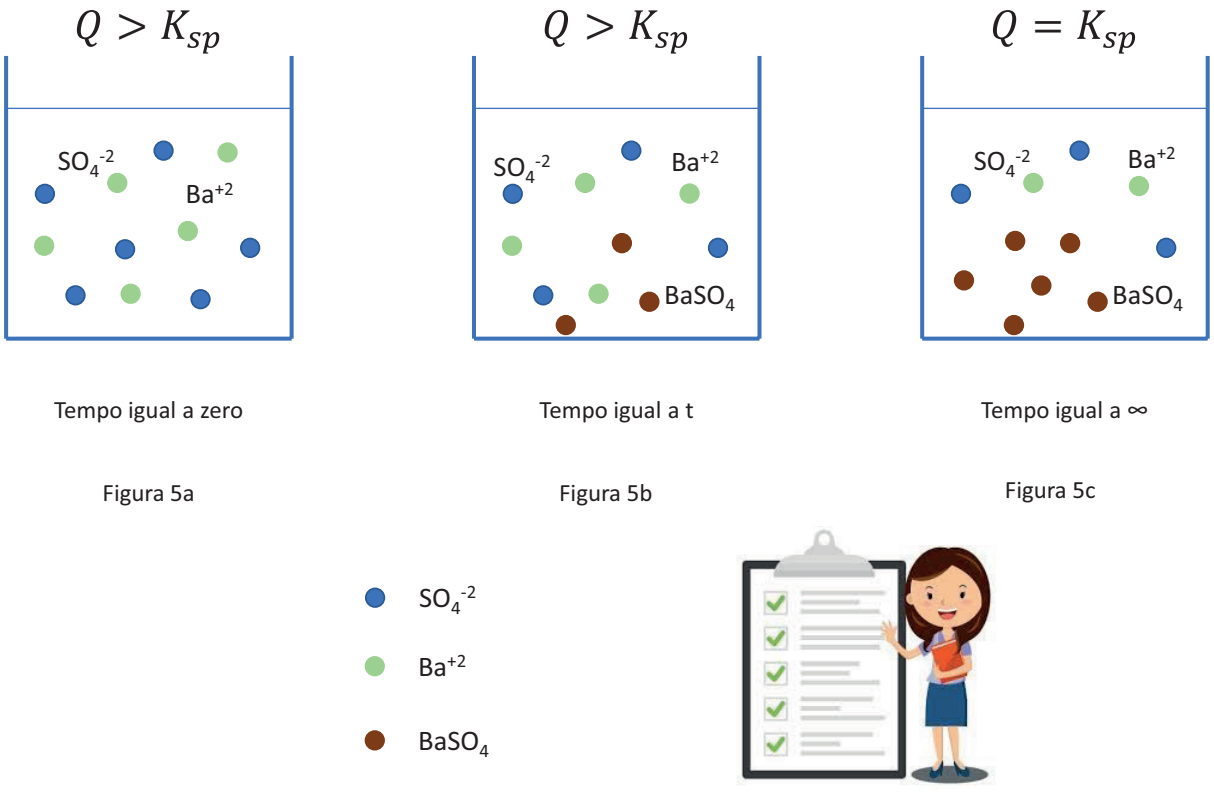


Figura 5 – Comportamento de soluções supersaturadas em função do tempo e sua condição de equilíbrio

Utilizando as mesmas condições iniciais do Exemplo 10-1, vamos ao cálculo das concentrações finais de equilíbrio dos íons bário e sulfato na fase líquida.

Exemplo 10-2

Problema: Com base nos cálculos efetuados no Exemplo 10-1, já sabemos que a solução se encontra supersaturada com respeito ao sulfato de bário. Uma vez conhecidas as suas concentrações na fase líquida (30 mg Ba^{+2}/L e 80 mg SO_4^{-2}/L) e sabendo que a temperatura da fase líquida é igual a 40 °C, determine quais devem ser as concentrações de ambos os íons quando a solução tiver atingido a condição de equilíbrio.

Solução

No Exemplo 10-1, efetuou-se o cálculo do valor do produto de solubilidade do sulfato de bário para temperatura igual a 40 °C, tendo-se obtido um valor igual a:

$$K_{sp} = 1{,}764.10^{-10} = 10^{-9{,}75}\ (para\ 40\ °C) \tag{23}$$

Como o nosso sistema de análise é um sistema fechado, as concentrações totais de bário e sulfato se manterão constantes ao longo do processo. Quando o equilíbrio tiver sido atingido, o bário estará presente na fase líquida em parte solúvel e em parte insolúvel. Desta forma, tem-se que:

$$Ba_T = [Ba^{+2}] + BaSO_{4(s)} = 2{,}185.10^{-4}\ M \tag{24}$$

O mesmo raciocínio pode ser efetuado para os íons sulfato. No final, parte estará na forma solúvel e parte na forma insolúvel. Portanto, de forma análoga, pode-se escrever que:

$$SO_{4T} = [SO_4^{-2}] + BaSO_{4(s)} = 8{,}328.10^{-4}\ M \tag{25}$$

Quando o equilíbrio for atingido, o produto de solubilidade terá que ser respeitado, isto é, Q deverá ser igual a K_{sp}. Portanto, podemos escrever que:

$$K_{sp} = [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}] = 1{,}764.10^{-10}\ \ (para\ 40\ °C) \tag{26}$$

Então, vejamos: temos um total de três incógnitas (Ba^{+2}, SO_4^{-2} e $BaSO_{4(s)}$) e três equações (equações (24), (25) e (26)). Portanto, o problema está solucionado. Vamos considerar que a concentração de $BaSO_{4(s)}$ é igual a x. Desta forma, podemos substituir as equações (24) e (25) na equação (26):

$$\begin{aligned} [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}] &= 1{,}764.10^{-10} \\ \Longrightarrow\ & (Ba_T - x).(SO_{4T} - x) \\ &= 1{,}764.10^{-10} \end{aligned} \tag{27}$$

As concentrações totais de bário e sulfato são conhecidas, portanto:

$$(Ba_T - x).(SO_{4T} - x) = 1{,}764.10^{-10} \Longrightarrow$$
$$(2{,}185.10^{-4}\ M - x).(8{,}328.10^{-4}\ M - x) = 1{,}764.10^{-10} \quad (28)$$

Resolvendo a equação (28), temos que o valor de x é igual a:

$$x = BaSO_{4(s)} = 2{,}182.10^{-4}\ M \quad (29)$$

Uma vez que a concentração da espécie sólida já é conhecida, podemos calcular as concentrações de bário e sulfato solúveis na fase líquida por meio das equações (24) e (25).

$$[Ba^{+2}] + BaSO_{4(s)} = 2{,}185.10^{-4}\ M \Longrightarrow$$
$$[Ba^{+2}] = 2{,}185.10^{-4}\ M - 2{,}182.10^{-4}\ M \Longrightarrow \quad (30)$$
$$[Ba^{+2}] = 2{,}871.10^{-7}\ M\ (0{,}039\ \frac{mg\ Ba}{L})$$

$$[SO_4^{-2}] + BaSO_{4(s)} = 8{,}328.10^{-4}\ M \Longrightarrow$$
$$[SO_4^{-2}] = 8{,}328.10^{-4}\ M - 2{,}182.10^{-4}\ M \Longrightarrow \quad (31)$$
$$[SO_4^{-2}] = 6{,}146.10^{-4}\ M\ (59{,}04\ \frac{mg\ SO4}{L})$$

Para avaliarmos se a solução está correta, basta calcularmos o valor de Q e verificarmos se o seu valor é igual ao K_{sp}. Em caso positivo, a solução está correta. Então, vejamos:

$$K_{sp} = [Ba^{+2}].[SO_4^{-2}] = 1{,}764.10^{-10} \Longrightarrow$$
$$2{,}871.10^{-7}\ M\ .6{,}146.10^{-4}\ M = 1{,}764.10^{-10}\ (Ok\ !!!) \quad (32)$$

Como o valor de Q é igual a K_{sp}, a solução está em equilíbrio e as concentrações de bário e sulfato solúveis na fase líquida estão corretas. Veja que a concentração de bário foi reduzida de 30 mg Ba^{+2}/L para 0,039 mg Ba^{+2}/L e a concentração de sulfato, de 80 mg SO_4^{-2}/L para 59,04 mg SO_4^{-2}/L.

Observação: A equação (28) é um polinômio de segundo grau que admite duas soluções reais. Desta forma, é importante analisarmos os valores calculados de x que possibilitam a solução da equação (28) de modo que as concentrações de bário e sulfato solúveis na fase líquida tenham sempre valores positivos.

No Exemplo 10-2, tínhamos uma solução supersaturada, e o nosso objetivo foi calcular as concentrações finais solúveis de bário e sulfato na fase líquida. Vamos a mais um exemplo que ilustra as técnicas de solução de problemas envolvendo precipitação química do Tipo I.

Exemplo 10-3

Problema: O operador de uma estação de tratamento de efluentes industriais inadvertidamente fez a transferência de um resíduo sólido contendo altas concentrações de fluoreto de cálcio ($CaF_{2(s)}$) para uma lagoa vazia de volume igual a 1.000 m^3. A lagoa foi posteriormente preenchida totalmente com água de chuva, atingindo o seu volume total de 1.000 m^3. A gerência da indústria perguntou à equipe de engenharia se haveria possibilidade de utilização da água acumulada na lagoa para fins não potáveis (lavagem de pisos). Adicionalmente, sabendo que ocorrera deposição de um resíduo no fundo da lagoa contendo fluoreto de cálcio, também perguntou quais seriam as concentrações de íons fluoreto (F^-) e cálcio (Ca^{+2}) na fase líquida. Desta forma, assumindo que as fases sólida e líquida tenham atingido o equilíbrio, estime as concentrações de ambos os íons em mg F^-/L e mg $CaCO_3$/L.

Dados adicionais: Produto de solubilidade do $CaF_{2(s)}$ igual a $3{,}45.10^{-11}$. Admita que as concentrações de íons Ca^{+2} e F^- na água da chuva afluente à lagoa sejam desprezíveis. Mol do Ca= 40,0 g; mol do F= 19,0 g.

Solução

Vamos, antes de mais nada, tentar entender a natureza do problema. Inicialmente, temos uma lagoa cujo volume útil é igual a 1.000 m^3 e se encontra vazia. Por algum motivo, nela depositou-se um resíduo sólido contendo altas concentrações de fluoreto de cálcio na forma sólida. Posteriormente, a lagoa foi preenchida com água de chuva, atingindo o seu nível d'água máximo igual a 1.000 m^3 (Figura 6).

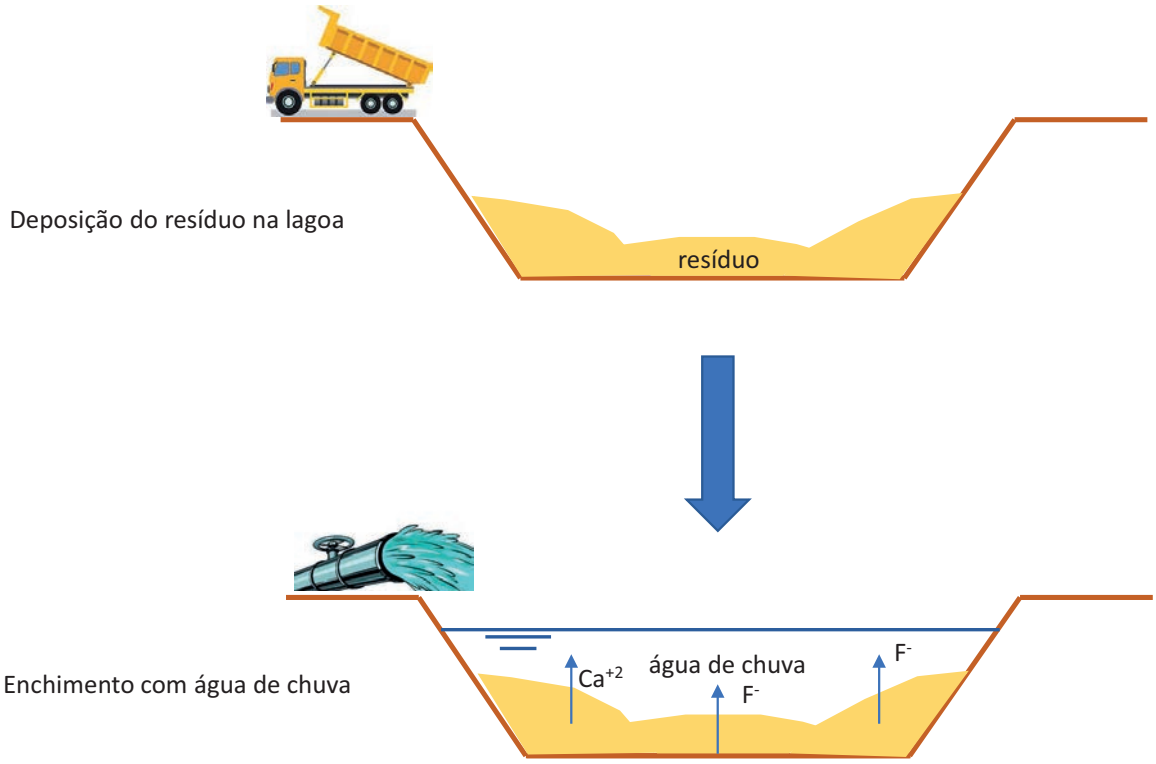


Figura 6 – Condição inicial e final da lagoa contendo o resíduo e a fase líquida

A reação de precipitação e dissolução do fluoreto de cálcio pode ser escrita da seguinte forma:

$$CaF_{2(s)} \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2.F^{-} \quad (33)$$

Imediatamente após o enchimento da lagoa com água de chuva, tem-se que as concentrações de íons cálcio e fluoretos na fase líquida são desprezíveis. Portanto, pode-se afirmar que o valor de Q é muito reduzido, sendo menor do que K_{sp}. O sistema, que compreende a fase sólida (contendo o fluoreto de cálcio precipitado) e a fase líquida, tenderá a atingir o equilíbrio. Assim sendo, haverá dissolução de parte do fluoreto de cálcio na forma sólida para a forma solúvel, de modo que o produto de solubilidade seja respeitado. Portanto:

$$K_{sp} = [Ca^{+2}].[F^{-}]^2 = 3{,}45.10^{-11} \quad (34)$$

Vamos agora efetuar um balanço de massa na fase líquida para os íons Ca^{+2} e F^{-}. A concentração final de ambos na fase líquida pode ser escrita da seguinte forma:

$$[Ca^{+2}] = [Ca^{+2}]_d + [Ca^{+2}]_0 \quad (35)$$

$$[F^-] = [F^-]_d + [F^-]_0 \quad (36)$$

A concentração final de íons cálcio e fluoretos na fase líquida é a sua concentração inicial na fase líquida ($[Ca^{+2}]_0$ e $[F^-]_0$) mais a concentração resultante da dissolução do fluoreto de cálcio na forma sólida depositada no fundo da lagoa ($[Ca^{+2}]_d$ e $[F^-]_d$). Como estamos admitindo que as concentrações de ambos os íons na água de chuva afluente à lagoa são desprezíveis, tem-se que $[Ca^{+2}]_0$ e $[F^-]_0$ são iguais a zero.

Observando a reação química de precipitação e dissolução do fluoreto de cálcio (equação (33)), veja que, para cada mol de Ca^{+2} que é transferido da fase sólida para a fase líquida, dois moles de F^- são também liberados para o meio aquoso. Portanto, se definirmos por x a concentração do Ca^{+2} que é transferido por dissolução da fase sólida para o meio aquoso, temos que:

$$[Ca^{+2}] = [Ca^{+2}]_d \implies [Ca^{+2}] = x \quad (37)$$

$$[F^-] = [F^-]_d \implies [F^-] = 2x \quad (38)$$

Assim sendo, substituindo as equações (37) e (38) na equação (34):

$$[Ca^{+2}].[F^-]^2 = 3{,}45.10^{-11} \implies$$
$$x.(2x)^2 = 3{,}45.10^{-11} \implies x = 2{,}05.10^{-4}\ M \quad (39)$$

Como conhecemos o valor de x, já temos as concentrações de Ca^{+2} e F^- solúveis na fase líquida.

$$[Ca^{+2}] = 2{,}05.10^{-4}\ M \quad (40)$$

$$[F^-] = 4{,}10.10^{-4}\ M \quad (41)$$

Transformando ambas as concentrações de concentração molar para mg $CaCO_3$/L e mg F^-/L, temos que:

$$[Ca^{+2}] = 2{,}05.10^{-4}\ M \Longrightarrow 2{,}05.10^{-4}\ M\ .40.10^{3}$$

$$\Longrightarrow$$

$$C_{Ca} = 8{,}2\ \frac{mg\ Ca}{L} \Longrightarrow C_{Ca} = 8{,}2\ \frac{mg\ Ca}{L}.\frac{50}{20} \Longrightarrow \quad (42)$$

$$C_{Ca} = 20{,}5\ mg\ \frac{CaCO_3}{L}$$

$$[F^{-}] = 4{,}10.10^{-4}\ M \Longrightarrow 4{,}10.10^{-4}\ M.19.10^{3} \Longrightarrow$$

$$C_F = 7{,}79\ \frac{mg\ F}{L} \quad (43)$$

Uma vez calculadas as concentrações de cálcio e fluoreto solúveis na fase líquida, tem-se que seus valores são iguais a 20,5 mg $CaCO_3$/L e 7,79 mg F^-/L.

Observação 1: Veja que o contato da fase sólida e a fase líquida, uma vez atingido o equilíbrio químico, possibilitou o aumento na concentração de ambos os íons na fase líquida. Especialmente para os íons fluoreto, o seu acréscimo é elevado e, do ponto de vista ambiental, bastante significativo, bastando lembrar que o seu padrão de potabilidade é igual a 1,5 mg F/L

Observação 2: É importante ressaltar que, como a fase líquida foi colocada em contato com uma fase sólida e permitiu-se que ambas atingissem o equilíbrio, a solução encontra-se saturada com relação ao fluoreto de cálcio.

Nos Exemplos 10-2 e 10-3, procuramos ilustrar o conceito de produto de solubilidade e entender o que vem a ser uma solução saturada. Podemos avançar um pouco mais e apresentar o conceito de curva de solubilidade, também conhecido como diagrama de solubilidade.

No Exemplo 10-3, tínhamos uma solução saturada de fluoreto de cálcio em contato com a sua fase sólida. Vamos agora imaginar que desejemos calcular qual poderia ser a máxima concentração da solução de fluoreto em meio aquoso em função da concentração de íons cálcio. Nesse caso, suponhamos que tenhamos uma solução com uma determinada concentração de cálcio na forma de Ca^{+2} e desejamos saber qual a máxima concentração de fluoreto que poderá estar solúvel na fase líquida.

Como estamos interessados em calcular a máxima concentração solúvel de íons fluoreto, temos que partir do pressuposto de que a solução deverá estar saturada em relação ao CaF_2. Desta forma, para uma concentração fixa de Ca^{+2} solúvel em meio aquoso, podemos calcular a concentração de F^- por meio da equação (34). Podemos reescrevê-la da seguinte forma:

$$K_{sp} = [Ca^{+2}].[F^{-}]^2 \implies$$

$$\log(K_{sp}) = \log([Ca^{+2}]) + 2.\log([F^{-}]) \implies \quad (44)$$

$$\log([F^{-}]) = \frac{1}{2}.\log(K_{sp}) - \frac{1}{2}.\log([Ca^{+2}])$$

É conveniente expressarmos as concentrações de Ca^{+2} e F^{-} em base logarítmica, pois assim podemos transformar equação (34) em uma reta. Assim sendo, vamos agora calcular o log(F^{-}) em função de log(Ca^{+2}). Como conhecemos o valor de K_{sp}, a equação (44) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log([F^{-}]) = \frac{1}{2}.\log(K_{sp}) - \frac{1}{2}.\log([Ca^{+2}]) \implies$$

$$\log([F^{-}]) = -5{,}231 - \frac{1}{2}.\log([Ca^{+2}]) \quad (45)$$

Agora, podemos colocar em um gráfico o log(F^{-}) em função do log(Ca^{+2}). Os resultados calculados são apresentados na Figura 7.

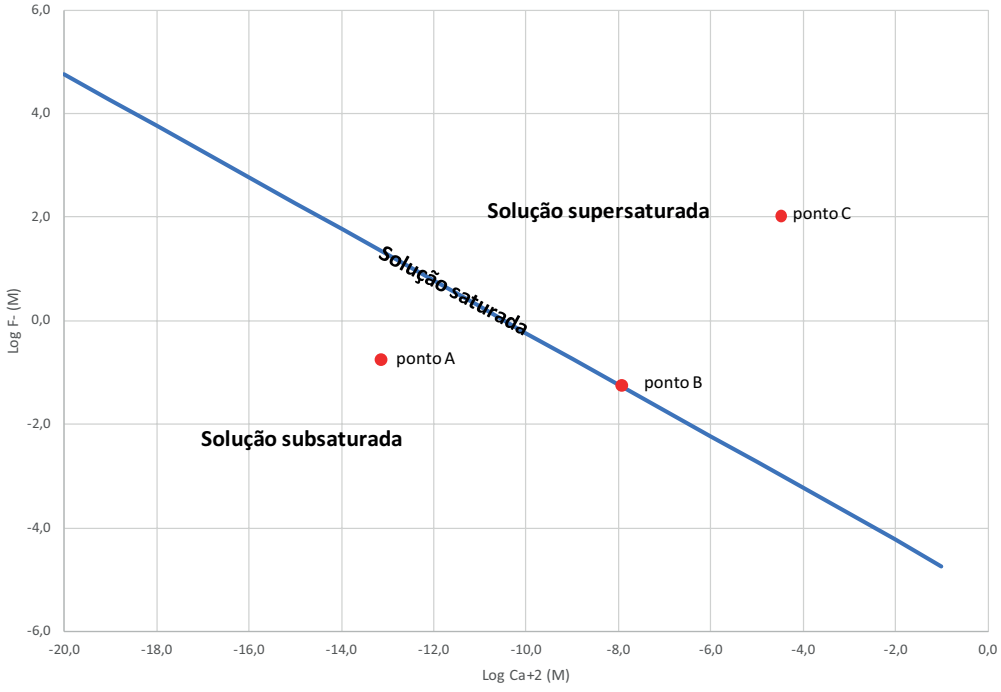


Figura 7 – Diagrama de solubilidade do íon fluoreto em função da concentração de cálcio na fase líquida

Desta forma, para uma concentração específica de Ca^{+2} solúvel em meio aquoso, haverá uma máxima concentração de F^- solúvel, e o seu valor estará situado em algum lugar na linha azul (ponto B). Portanto, para essa condição, a solução estará saturada.

Vamos imaginar que temos um par de valores de concentração de Ca^{+2} e F^-. Sendo assim, podemos proceder ao cálculo de Q. Caso Q seja inferior a K_{sp}, a solução estará subsaturada e, logicamente, o ponto correspondente deverá estar abaixo da linha azul indicada na Figura 7 (ponto A). Mas também pode ocorrer de Q ser maior do que K_{sp} e, portanto, a solução estará supersaturada (ponto C).

Desta forma, a reta que relaciona a máxima concentração solúvel de F^- em função da concentração de Ca^{+2} na fase líquida permite dividir o diagrama de solubilidade em duas áreas distintas. Acima da linha azul, a solução estará supersaturada; abaixo da linha azul, a solução estará subsaturada; exatamente na linha azul, a solução está saturada.

O conceito e a aplicabilidade do diagrama de solubilidade serão mais bem explorados quando estudarmos diferentes tipos de precipitação química, em especial aqueles que envolvem reações de complexação química.

10.4 Precipitação de Cátions na Forma de Hidróxidos

Alguns cátions de interesse na engenharia ambiental podem se precipitar na forma de hidróxidos, a exemplo do magnésio e do cálcio. Desta forma, a reação de precipitação química pode ser escrita da seguinte forma:

$$Mg(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Mg^{+2} + 2.OH^- \quad (46)$$

$$Ca(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Ca^{+2} + 2.OH^- \quad (47)$$

Veja que, agora, a reação de precipitação química passa a depender do pH, pois o cátion se precipita na forma de hidróxido. Ademais, quanto maior for o pH da fase aquosa, maiores serão as concentrações de íons OH^-, o que faz com que a solubilidade do cátion seja função do pH. A esse tipo de precipitação química, conforme já mencionado, dá-se o nome de precipitação Tipo II.

Portanto, uma vez conhecido o pH da fase líquida ou efetuando-se a sua alteração de forma conveniente, é possível proceder à remoção de um determinado cátion de interesse. O diagrama de solubilidade de um determinado cátion sujeito a precipitação Tipo II pode ser facilmente calculado variando-se o pH da fase líquida. Por exemplo, para o magnésio, tem-se que:

$$K_{sp} = [Mg^{+2}].[OH^{-}]^2 = 3{,}91.10^{-11} = 10^{-10{,}41}$$
$$\Longrightarrow$$
$$\log(K_{sp}) = \log([Mg^{+2}]) + 2.\log([OH^{-}]) \Longrightarrow \quad (48)$$
$$\log([Mg^{+2}]) = \log(K_{sp}) - 2.\log([OH^{-}])$$

Vamos lembrar que existe uma relação entre as concentrações de íons H^+ e íons OH^-, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_w = [H^+].[OH^-] \Longrightarrow$$
$$\log(K_w) = \log([H^+]) + \log([OH^-]) \Longrightarrow \quad (49)$$
$$\log([OH^-]) = \log(K_w) + pH$$

Substituindo a equação (49) na equação (48), temos que:

$$\log([Mg^{+2}]) = \log(K_{sp}) - 2.\log([OH^{-}]) \Longrightarrow$$
$$\log([Mg^{+2}]) = \log(K_{sp}) - 2.\log(K_w) - 2.pH \quad (50)$$

Substituindo os valores das constantes de equilíbrio da água a 25 °C e do produto de solubilidade do hidróxido de magnésio na equação (50), temos que:

$$\log([Mg^{+2}]) = \log(K_{sp}) - 2.\log(K_w) - 2.pH \Longrightarrow$$
$$\log([Mg^{+2}]) = -10{,}41 - 2.(-14) - 2.pH \Longrightarrow \quad (51)$$
$$\log([Mg^{+2}]) = 17{,}59 - 2.pH$$

Desta forma, podemos calcular a máxima concentração solúvel de magnésio na fase líquida em função do pH. Os seus valores são apresentados na Figura 8.

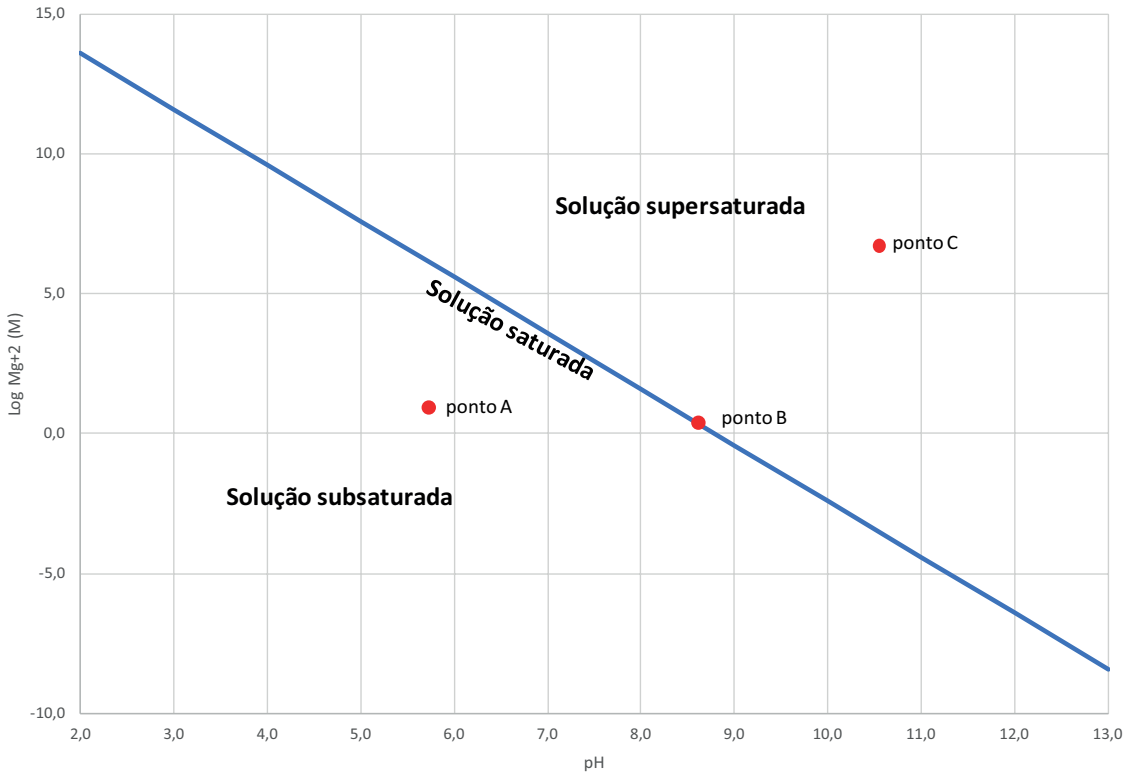


Figura 8 – Diagrama de solubilidade do magnésio em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $Mg(OH)_{2(s)}$

No diagrama de solubilidade do magnésio na fase líquida apresentado na Figura 8, pode-se observar que a sua máxima concentração solúvel é função do pH da fase líquida, ou seja, com o aumento do pH do meio aquoso espera-se uma redução na concentração de íons Mg^{+2} na fase líquida. Portanto, do ponto de vista prático, a remoção de íons Mg^{+2} da fase líquida pode ser operacionalizada mediante alteração do seu pH. Inclusive, essa é uma das técnicas de tratamento empregadas para remoção da dureza associada ao magnésio, que envolve a elevação do pH da fase líquida para valores próximos de 11, favorecendo-se a sua precipitação na forma de hidróxido de magnésio (RANDTKE, 2011).

Os conceitos associados ao diagrama de solubilidade apresentados anteriormente (Figura 7) continuam válidos. Desta forma, caso o valor de Q calculado resulte inferior ao de K_{sp}, tem-se que seu ponto se situa abaixo da linha de saturação (ponto A), indicando que a solução se encontra subsaturada. Por outro lado, se Q for superior a K_{sp}, tem-se que o seu ponto localiza-se acima da linha de saturação (ponto C), portanto, a fase líquida encontra-se supersaturada. Finalmente, se Q for igual a K_{sp} (ponto B), a solução encontra-se saturada.

A precipitação Tipo II pode ser observada para inúmeros cátions, sendo o cálcio e o magnésio os que apresentam maior relevância na engenharia ambiental. Por exemplo, é muito comum as estações de tratamento de água empregarem cal virgem ou cal hidratada como agentes alcalinizantes, e a sua aplicação é efetuada na forma de uma solução supersaturada cuja concentração mássica situa-se em torno de 5% a 10%. Como a solução é supersaturada, é normal observar-se a precipitação de cálcio na forma de $Ca(OH)_2$ nas tubulações de condução de suspensão de leite

de cal e demais estruturas, o que ocasiona um alto grau de incrustação, que deve ser removida periodicamente.

Por sua vez, a solubilidade do magnésio é menor na forma de hidróxido do que na forma de carbonato, o que faz com que a sua remoção da fase líquida ocorra preferencialmente na forma de $Mg(OH)_2$. Desta forma, águas que apresentem elevados valores de dureza associados ao magnésio devem ter o seu pH elevado para valores em torno de 11, de modo que seja possível garantir a sua remoção de forma satisfatória.

a) Aplicação de $Ca(OH)_2$ em ETAs

b) Precipitação de $Ca(OH)_2$ em estruturas hidráulicas

Figura 9 – Precipitação de cálcio na forma de hidróxido de cálcio em soluções supersaturadas em estações de tratamento de água

A precipitação química Tipo II é relativamente fácil de ser manipulada matematicamente, uma vez que, necessariamente, uma variável deve ser conhecida ou fixada (normalmente, o pH da fase líquida).

Exemplo 10-4

Problema: Uma água subterrânea apresenta concentração de magnésio igual a 150 mg $CaCO_3$/L e deseja-se efetuar a sua remoção, de modo que a concentração na água tratada seja igual a 20 mg $CaCO_3$/L. O pH inicial da fase líquida é igual a 6,2. Com base nas informações fornecidas, determine (a) se a água está subsaturada ou supersaturada em sua condição inicial, (b) o seu pH de saturação e (c) qual o valor do pH requerido para se atingir uma redução na concentração de magnésio de 150 mg $CaCO_3$/L para 20 mg $CaCO_3$/L.

Dados adicionais: Mol do Mg^{+2} = 24 g; mol do $Mg(OH)_2$ = 58 g. Temperatura da fase líquida igual a 25 °C. Produto de solubilidade do $Mg(OH)_{2(s)}$ igual a $3{,}91.10^{-11}$.

Solução

Para que possamos solucionar o problema, devemos primeiro transformar a concentração de magnésio de mg $CaCO_3$/L para concentração molar. Desta forma:

$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_{Mg-CaCO_3}.\frac{12}{50} \Longrightarrow C\left(\frac{mg}{L}\right) = 150\ mg\frac{CaCO_3}{L}.\frac{12}{50} = 36{,}0\ mg\frac{Mg}{L} \quad (52)$$

$$[Mg^{+2}] = \frac{C_{Mg,mg/L}}{mol\ Mg.10^3} = \frac{36{,}0\ \frac{mg\ Mg}{L}}{24.10^3} = 1{,}5.10^{-3}\ M \quad (53)$$

a) Determinação da condição inicial da água subterrânea

Para avaliar se a água subterrânea encontra-se subsaturada ou saturada em relação ao $Mg(OH)_{2(s)}$, vamos calcular a relação Q/K_{sp}. Desta forma, tem-se que:

$$Q = [Mg^{+2}].[OH^-]^2 \Longrightarrow$$
$$Q = 1{,}5.10^{-3}\ M.(10^{-7{,}8}\ M)^2 \Longrightarrow Q = 3{,}77.10^{-19} \quad (54)$$

Seguindo adiante:

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{3{,}77.10^{-19}}{3{,}91.10^{-11}} \Longrightarrow \frac{Q}{K_{sp}} = 9{,}64.10^{-9} \quad (55)$$

Desta forma, como o valor de Q/K_{sp} é menor do que 1, tem-se que em sua condição inicial (pH igual a 6,2) a solução encontra-se subsaturada.

b) Cálculo do pH de saturação

O pH de saturação da solução com respeito ao $Mg(OH)_{2(s)}$ pode ser facilmente calculado por intermédio do conceito do produto de solubilidade. Uma vez que a concentração de Mg^{+2} permanece inalterada, deverá existir um pH que possibilite que a solução atinja a sua condição de saturação. Assim sendo, temos que:

$$\begin{gathered} K_{sp} = [Mg^{+2}].[OH^-]^2 = 3{,}91.10^{-11} \implies \\ 1{,}5.10^{-3}\, M.[OH^-]^2 = 3{,}91.10^{-11} \implies \\ [OH^-] = 1{,}614.10^{-4} \implies pOH = 3{,}79 \implies \\ pH \cong 10{,}21 \end{gathered} \tag{56}$$

Portanto, para que a solução atinja a sua condição de saturação, é necessário que o pH da fase líquida seja elevado para 10,21. Abaixo desse valor, a solução estará subsaturada; acima de 10,21, a solução estará supersaturada.

c) Cálculo do pH requerido para a redução da concentração de magnésio de 150 mg $CaCO_3$/L para 20 mg $CaCO_3$/L

Para reduzir a concentração de magnésio de 150 mg $CaCO_3$/L para 20 mg $CaCO_3$/L, é necessário elevarmos o pH da fase líquida para um valor acima de 10,21. Assim sendo, a concentração de magnésio na fase líquida quando a condição de equilíbrio for atingida deverá ser igual a 20 mg $CaCO_3$/L. Transformando os valores em concentração molar, temos que:

$$\begin{gathered} C\left(\frac{mg}{L}\right) C_{Mg-CaCO_3} = C_{Mg-CaCO_3}.\frac{12}{50} \implies \\ = 20\ mg\,\frac{CaCO_3}{L}.\frac{12}{50} = 4{,}8\ mg\,\frac{Mg}{L} \end{gathered} \tag{57}$$

$$\begin{gathered} [Mg^{+2}] = \frac{C_{Mg,mg/L}}{mol\ Mg.10^3} = \frac{4{,}8\ \frac{mg\ Mg}{L}}{24.10^3} \\ = 2{,}0.10^{-4}\ M \end{gathered} \tag{58}$$

Como a solução deverá estar saturada, ou seja, em equilíbrio, o pH da fase líquida poderá ser calculado facilmente por meio da seguinte equação:

$$\begin{gathered} K_{sp} = [Mg^{+2}].[OH^-]^2 = 3{,}91.10^{-11} \implies \\ 2{,}0.10^{-4}\, M.[OH^-]^2 = 3{,}91.10^{-11} \implies \\ [OH^-] = 4{,}421.10^{-4} \implies pOH = 3{,}35 \implies \\ pH \cong 10{,}64 \end{gathered} \tag{59}$$

Assim sendo, elevando-se o pH da fase líquida para um valor acima de 10,64 é possível reduzir a concentração de magnésio para um valor inferior a 20 mg $CaCO_3$/L.

Observação: A determinação do pH necessário para reduzir-se a concentração de magnésio de 150 mg $CaCO_3$/L para 20 mg $CaCO_3$/L foi feita partindo-se do pressuposto de que a solução esteja em equilíbrio com uma fase sólida. Na prática, não é sempre possível admitir uma condição de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. Em razão disso, as concentrações de magnésio são ligeiramente mais elevadas do que o seu valor calculado.

Aparentemente, uma grande variedade de metais apresenta reduzida solubilidade na forma de hidróxidos, podendo-se citar o ferro na forma de Fe^{+2} e Fe^{+3}, o cromo na forma de Cr^{+3} e Cr^{+6}, o zinco na forma de Zn^{+2} e muitos outros, o que pode induzir o leitor a acreditar que a sua precipitação possa ser admitida como sendo do Tipo II.

Infelizmente, a precipitação na fase líquida de uma grande variedade de elementos na forma de hidróxidos é afetada por reações de complexação química, que tendem a alterar a sua especiação química e a sua solubilidade em meio aquoso.

Desta forma, antes de avançarmos aos demais processos de precipitação química, vamos explorar um pouco mais os conceitos que envolvem os mecanismos de complexação e sua influência sobre a solubilidade de metais na fase líquida.

10.5 Reações de Complexação Química

As reações que envolvem complexação química são de enorme relevância na engenharia ambiental. Há muitas situações que ilustram a sua aplicação no dia a dia. Por exemplo, na análise de demanda química de oxigênio (DQO), recomenda-se a adição de sulfato de mercúrio em amostras que contenham altas concentrações de íons cloreto. Isso porque a principal finalidade do mercúrio é complexar os íons cloreto, evitando a sua interferência na análise (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003).

Outra aplicação analítica bastante interessante se dá na análise de dureza. Inicialmente, adiciona-se na água um primeiro ligante (preto de eriocromo). Ocorre, então, uma reação de complexação com os íons cálcio e magnésio, que forma um composto cuja função é a de indicador. Esse composto possibilita que se identifique o final da titulação. Em seguida, adiciona-se o EDTA (um segundo ligante), cuja função é a quantificação da concentração de ambos os íons (Ca^{+2} e Mg^{+2}) na fase líquida (APHA, 2017).

As reações de complexação não são apenas relevantes do ponto de vista analítico, havendo inúmeras situações e casos práticos de grande interesse prático. Por exemplo, tradicionalmente, os sais de alumínio e ferro são utilizados como coagulantes no tratamento de águas de abastecimento, e os operadores mais experientes sabem da importância do controle do pH de coagulação, para que o coagulante possa trabalhar em uma região de menor solubilidade. Um profissional menos informado talvez imaginasse que bastaria elevar o pH do meio aquoso para forçar a precipitação na forma de hidróxido, por se tratar de íons trivalentes que apresentam reduzida solubilidade na forma de hidróxidos. No entanto, o comportamento de ambos os metais é diferente, pois sua curva de solubilidade em função do pH apresenta um ponto de mínimo, apresentando maior solubilidade para valores de pH mais ácidos e mais básicos (LETTERMAN; YACOUMI, 2011).

Outro exemplo bastante interessante da importância das reações de complexação em sistemas ambientais está associado à sua influência na toxicidade de uma grande variedade de compostos que podem estar presentes em água naturais. A ocorrência de reações de complexação tende a alterar a especiação química dos metais na fase líquida. Assim sendo, tende a ocorrer uma redução na concentração de espécies denominadas "livres" que podem apresentar maior toxicidade à vida aquática (STUMM; MORGAN, 1996). No entanto, o que vêm a ser essas reações de complexação?

A reação de complexação envolve a associação de duas espécies químicas para se formar uma terceira espécie. Nesse sentido, podemos entender as reações de complexação como uma parceria envolvendo um composto de carga positiva, denominado metal (ou íon central), e um composto com carga negativa, denominada ligante. O terceiro composto, aquele que é originado da interação entre metal e ligante, é chamado de complexo coordenado ou simplesmente complexo (JENSEN, 2003). Desta forma, podemos escrever que:

$$Metal + Ligante \Leftrightarrow Complexo\ coordenado \qquad (60)$$

Mas qual a origem das reações de complexação? A definição clássica de ácidos e bases proposta por Brønsted-Lowry, que todos conhecemos, preconiza que ácido é toda substância capaz de liberar íons H^+ para a fase líquida e base é toda substância capaz de receber íons H^+. No entanto, se observarmos a estrutura molecular da água, veremos que se trata de uma molécula neutra, mas que apresenta grande polaridade, uma vez que a distribuição dos elétrons ocorre de forma irregular: estão mais concentrados próximos do átomo de oxigênio e mais afastados dos átomos de hidrogênio. Além de ser uma molécula polar, o oxigênio possui pares de elétrons dispostos em sua última camada de valência que podem ser compartilhados com outros compostos. Desta forma, as reações

de complexação envolvem esse compartilhamento de pares de elétrons entre diferentes compostos, sendo que o composto que cede o par de elétrons é definido como sendo o ligante e o composto que recebe o par de elétrons é denominado de metal.

Portanto, é importante relembrarmos a definição de ácido e base mais abrangente proposta por Gilbert Newton Lewis, que considera um ácido toda substância capaz de aceitar um par de elétrons e uma base toda a substância capaz de doar par de elétrons. Desta forma, como o ligante cede um par de elétrons, ele é tido como uma base de Lewis, ao passo que o metal, por receber um par de elétrons, é tido como um ácido de Lewis.

As reações de complexação são de grande importância para a engenharia ambiental, pois há uma grande variedade de compostos em águas naturais cuja estrutura molecular possibilita a cessão de par de elétrons, o que faz com que se comportem como ligantes naturais. A molécula da água, íon hidroxila, íons carbonato e bicarbonato, íons sulfato e cloretos são alguns exemplos de ligantes presentes em água naturais que podem combinar-se com determinados metais (Figura 10).

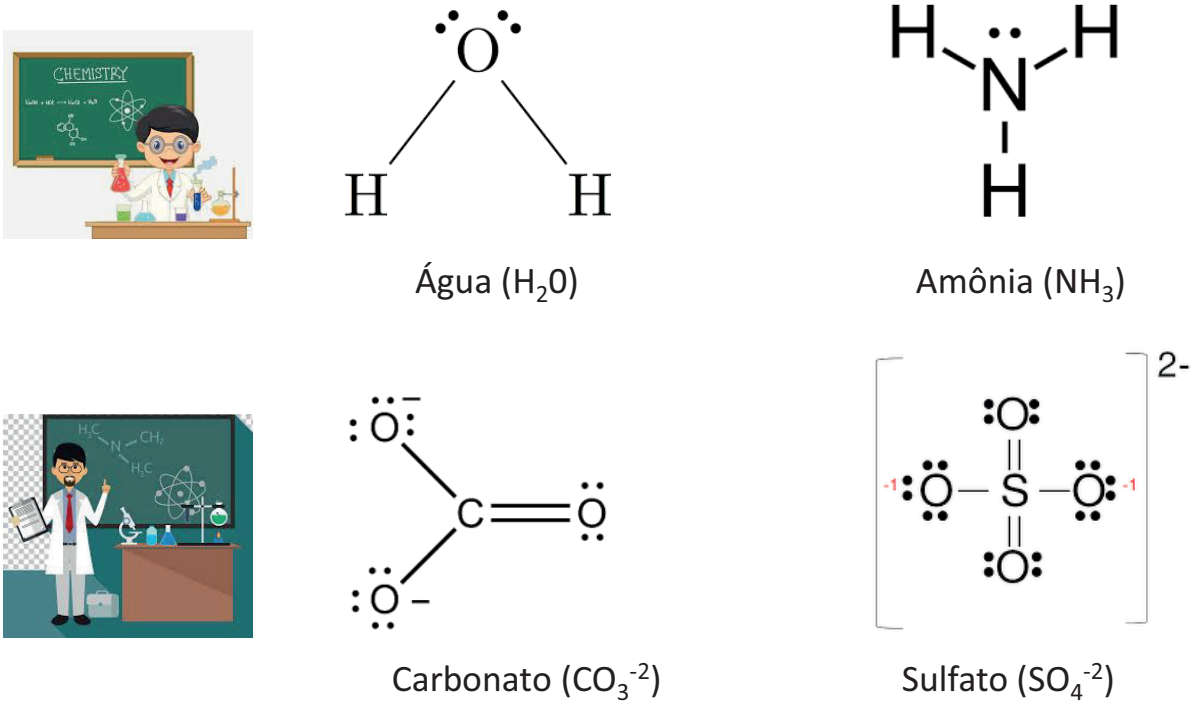


Figura 10 – Estrutura molecular de Lewis para alguns ligantes comumente presentes em águas naturais

Um metal pode se ligar a mais de um ligante, ou seja, a reação entre o metal e o ligante não necessariamente ocorre de uma única forma, como indicado na equação (60). Sendo assim, podemos escrever a reação de complexação como se fora composta por múltiplas etapas:

$$M + L \Leftrightarrow M.L \quad (61)$$

$$M.L \Leftrightarrow M.L_2 \quad (62)$$

$$M.L_2 + L \Leftrightarrow M.L_3 \quad (63)$$

Conforme apresentado nas equações (61) a (63), veja que o metal M pode combinar-se com até três ligantes por íon central, dando origem às espécies M, ML, ML_2 e ML_3. O número de ligantes que podem se combinar com um determinado metal ou íon central é denominado número de coordenação do metal. Para a grande maioria dos metais presentes em meio aquoso, esse número equivale a 2, 4 ou 6.

Número de coordenação: número de ligantes que estão ligados ao íon central

Muitas vezes, um determinado complexo pode conter mais de um íon central. Nesse caso, ele é chamado de complexo polinuclear. Caso o complexo apresente somente um íon central, ele é denominado complexo mononuclear.

Classificação do composto coordenado: caso o composto coordenado possua mais de um íon central, é chamado de polinuclear; do contrário, é classificado como mononuclear

Do mesmo modo que podemos classificar o complexo de acordo com o número de metais ou íons centrais (complexos mono ou polinucleares), também podemos classificar os ligantes de acordo com a sua ligação com o íon central. Se o ligante apresentar uma única ligação com o íon central, ele é denominado ligante monodentado. Caso o ligante efetue mais de uma ligação com o íon central, ele é chamado de ligante polidentado. Em termos de nomenclatura, o complexo formado por ligantes polidentados é chamado de quelante ou agente quelante.

Classificação do ligante: caso o ligante efetue uma única ligação com o íon central, é chamado monodentado; do contrário, é classificado como polidentado

Portanto, uma vez que a água contém uma abundância de moléculas de H_2O e íons OH^-, é de se esperar que as reações de complexação ocorram naturalmente para uma grande gama de metais. Devemos sempre lembrar que outros ligantes podem estar presentes em águas naturais, conforme apresentado de forma simplificada na Tabela 3 (BENJAMIN, 2002).

Tabela 3 – Ligantes inorgânicos mais comuns e metais passível de serem complexados (BENJAMIN, 2002)

Ligante	Metais	Ambiente
H_2O	Todos	Qualquer sistema aquático
OH^-	Praticamente todos	Qualquer sistema aquático
F^-	Fe^{+3}, Al^{+3}	Alguns sistemas naturais e determinados efluentes industriais
Cl^-	Cu^{+2}, Cu^+, Pb^{+2}, Cd^{+2}	Estuários e água salobras e salinas
CN^-	Fe^{+3}, Fe^{+2}, Cu^{+2}, Cu^+, Ni^{+2}, Ag^+	Tratamento de superfícies
NH_3	Cu^{+2}, Cu^+, Ni^{+2}, Cd^{+2}	Tratamento de superfícies
$S_2O_3^{-2}$	Ag^+	Indústria fotográfica
$P_2O_7^{-4}$, $P_3O_{10}^{-5}$	Ca^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+3}	Detergentes e inibidores de corrosão

Como as reações de complexação são reações que envolvem um equilíbrio químico, elas possuem uma constante de equilíbrio. As reações de complexação podem ser expressas de diferentes formas. Por exemplo, para um íon central que apresente um número de coordenação igual a 4 (o cádmio, por exemplo) e tenha o íon OH^- como ligante, tem-se que:

$$Cd^{+2} + OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)^+ \quad \rightarrow K_1 \tag{64}$$

$$Cd(OH)^+ + OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)_2^o \quad \rightarrow K_2 \tag{65}$$

$$Cd(OH)_2^o + OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)_3^- \quad \rightarrow K_3 \tag{66}$$

$$Cd(OH)_3^- + OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)_4^{-2} \quad \rightarrow K_4 \tag{67}$$

Portanto, cada reação entre um íon central e seu respectivo ligante possui uma constante de equilíbrio – que, nesse caso, é indicada por K_i. As mesmas equações (64) a (67) podem também ser escritas da seguinte forma:

$$Cd^{+2} + OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)^+ \quad \rightarrow \beta_1 \tag{68}$$

$$Cd^{+2} + 2.OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)_2^o \quad \rightarrow \beta_2 \tag{69}$$

$$Cd^{+2} + 3.OH^- \Leftrightarrow Cd(OH)_3^- \quad \rightarrow \beta_3 \tag{70}$$

$$Cd^{+2} + 4.OH^{-} \Leftrightarrow Cd(OH)_4^{-2} \qquad \rightarrow \beta_4 \tag{71}$$

Portanto, a depender de como as equações de complexação são escritas, elas apresentam diferentes valores de constantes de equilíbrio, portanto, devemos prestar bastante atenção ao modo como elas são apresentadas na literatura. As constantes de equilíbrio para a grande maioria das reações de complexação envolvendo metais e ligantes inorgânicos podem ser facilmente obtidas em livros de química aquática e manuais de físico-química (BENJAMIN, 2002; JENSEN, 2003; MOREL; HERING, 1993; STUMM; MORGAN, 1996).

Note que as constantes de equilíbrio K_i e β_i estão relacionadas entre si. Manipulando as equações (64) e (65), podemos escrever a equação (69) da seguinte forma:

$$K_1.K_2 = \frac{[Cd(OH)^+]}{[Cd^{+2}].[OH^-]} . \frac{[Cd(OH)_2^o]}{[Cd(OH)^+].[OH^-]} \Rightarrow$$

$$\beta_2 = K_1.K_2 = \frac{[Cd(OH)_2^o]}{[Cd^{+2}].[OH^-]^2} \tag{72}$$

Portanto, podemos generalizar a relação entre K_i e β_i da seguinte forma:

$$\beta_n = K_1.K_2.K_3 \ldots K_n = \prod_{i=1}^{n} K_i \tag{73}$$

Partindo do pressuposto de que conhecemos as constantes de equilíbrio de uma determinada reação entre um metal e seus respectivos ligantes, como podemos determinar a sua especiação na fase líquida? Vamos estudar um exemplo para ilustrar as técnicas que podemos empregar no cálculo de sistemas que envolvam reações de complexação química.

Exemplo 10-5

Problema: A análise de um corpo d'água demonstrou uma concentração de zinco total no meio aquoso igual a 5.10^{-5} M e pH igual a 7,5. Sabendo que o zinco participa de reações de complexação com o íon hidroxila (vide equações abaixo), determine (a) a especiação do zinco em meio aquoso em função do pH e (b) a concentração das diferentes espécies para pH igual a 7,5. Admita que todo o zinco esteja na forma solúvel da fase líquida.

$$Zn^{+2} + OH^- \Leftrightarrow Zn(OH)^+ \quad \rightarrow \beta_1 = 10^5 \tag{74}$$

$$Zn^{+2} + 2.OH^- \Leftrightarrow Zn(OH)_2^o \quad \rightarrow \beta_2 = 10^{10,2} \tag{75}$$

$$Zn^{+2} + 3.OH^- \Leftrightarrow Zn(OH)_3^- \quad \rightarrow \beta_3 = 10^{13,9} \tag{76}$$

$$Zn^{+2} + 4.OH^- \Leftrightarrow Zn(OH)_4^{-2} \quad \rightarrow \beta_4 = 10^{15,5} \tag{77}$$

Solução

a) Cálculo da especiação do zinco na fase líquida

Para determinar a especiação do zinco em meio aquoso, precisamos identificar todas as variáveis de interesse. De acordo com as reações de complexação envolvendo o zinco e os íons OH^-, há um total de cinco espécies que podem estar presentes na fase líquida: Zn^{+2}, $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2^0$, $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{-2}$. Assim sendo, temos que obter cinco equações para que o problema seja solucionado.

A primeira equação diz respeito à concentração total de zinco em meio aquoso, que é igual a 5.10^{-5} M. Essa concentração tem de ser mantida, uma vez que estamos trabalhando com um sistema fechado. Portanto, podemos escrever que:

$$Zn_T = 5{,}0.10^{-5}\ M \tag{78}$$

Como o zinco estabelece uma série de reações de complexação com os íons hidroxila, ele se distribui em diferentes espécies, conforme apresentado nas equações (74) a (77). Desta forma, podemos escrever que:

$$\begin{aligned} Zn_T = {} & [Zn^{+2}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2^o] \\ & + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{-2}] \\ & = 5{,}0.10^{-5}\ M \end{aligned} \tag{79}$$

As espécies $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2^0$, $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{-2}$ podem ser escritas em função de Zn^{+2} e do pH da fase líquida. Uma vez que as equações (74) a (77) são equações de equilíbrio, tem-se que:

$$\beta_1 = \frac{[Zn(OH)^+]}{[Zn^{+2}].[OH^-]} \Rightarrow$$
$$[Zn(OH)^+] = \beta_1.[Zn^{+2}].[OH^-] \quad (80)$$

$$\beta_2 = \frac{[Zn(OH)_2^o]}{[Zn^{+2}].[OH^-]^2} \Rightarrow$$
$$[Zn(OH)_2^o] = \beta_2.[Zn^{+2}].[OH^-]^2 \quad (81)$$

$$\beta_3 = \frac{[Zn(OH)_3^-]}{[Zn^{+2}].[OH^-]^3} \Rightarrow$$
$$[Zn(OH)_3^-] = \beta_3.[Zn^{+2}].[OH^-]^3 \quad (82)$$

$$\beta_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{-2}]}{[Zn^{+2}].[OH^-]^4} \Rightarrow$$
$$[Zn(OH)_4^{-2}] = \beta_4.[Zn^{+2}].[OH^-]^4 \quad (83)$$

Agora, podemos substituir as equações (80) a (83) na equação (79). Assim sendo, teremos uma única equação e uma única incógnita:

$$[Zn^{+2}] + \beta_1.[Zn^{+2}].[OH^-] + \beta_2.[Zn^{+2}].[OH^-]^2 + \beta_3.[Zn^{+2}].[OH^-]^3 + \beta_4.[Zn^{+2}].[OH^-]^4 = 5{,}0.10^{-5}\ M \quad (84)$$

$$[Zn^{+2}].(1 + \beta_1.[OH^-] + \beta_2.[OH^-]^2 + \beta_3.[OH^-]^3 + \beta_4.[OH^-]^4) = 5{,}0.10^{-5}\ M \quad (85)$$

$$[Zn^{+2}] = \frac{5{,}0.\,10^{-5}\ M}{\Omega}$$

$$\Omega = (1 + \beta_1.[OH^-] + \beta_2.[OH^-]^2 + \beta_3.[OH^-]^3 + \beta_4.[OH^-]^4) \quad (86)$$

Veja que o parâmetro Ω depende somente das constantes de equilíbrio (β_1, β_2, β_3 e β_4) e do pH da fase líquida. Desta forma, uma vez fixado o pH da fase líquida, é possível procedermos ao cálculo de Ω e, por sua vez, da concentração de Zn^{+2}. Uma vez conhecida a concentração de Zn^{+2}, podemos calcular a concentração das demais espécies por intermédio das equações (80) a (83). A distribuição percentual das diferentes espécies de zinco em função do pH é apresentada na Figura 11.

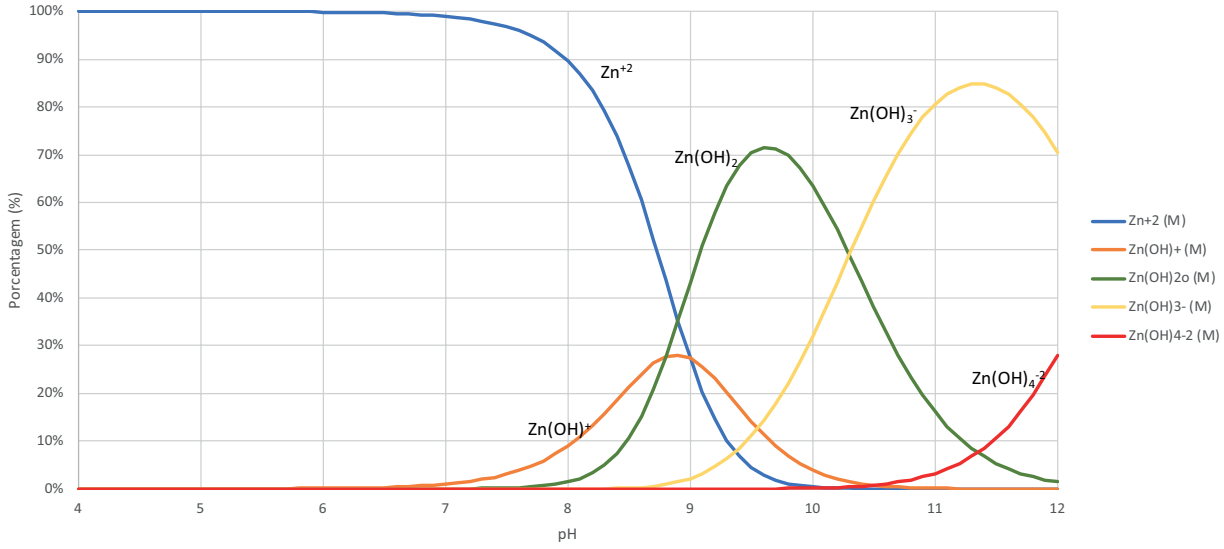


Figura 11 – Distribuição percentual das diferentes espécies de zinco em meio aquoso em função do pH

Se analisarmos os resultados dispostos na Figura 11, veremos que, para valores de pH mais baixos, o zinco apresenta-se totalmente na forma de Zn^{+2}. À medida que o pH sobe, a concentração de Zn^{+2} vai se reduzindo, dando origem a espécies que contêm íons OH^-: inicialmente, $Zn(OH)^+$; depois, $Zn(OH)_2^0$; em seguida, $Zn(OH)_3^-$; e, finalmente, $Zn(OH)_4^{-2}$.

Desta forma, fica claro que o elemento zinco pode se apresentar de diferentes formas na fase líquida e sua distribuição é função do pH do meio aquoso. Para valores mais reduzidos de pH, sobressaem-se as espécies com carga mais positiva; com o aumento do pH do meio aquoso, as espécies com carga neutra e carga negativa tendem a aumentar paulatinamente. Para valores de pH mais elevados, as espécies mais abundantes são as espécies com carga negativa.

b) Cálculo das concentrações das diferentes espécies de zinco para pH igual a 7,5

A concentração molar das diferentes espécies de zinco pode ser facilmente calculada por intermédio das equações (80) a (83) e (86). Como sabemos que o pH da fase líquida é igual a 7,5, tem-se que o pOH é igual a 6,5. Portanto, vamos inicialmente calcular o valor do parâmetro Ω.

$$\Omega = (1 + \beta_1.[OH^-] + \beta_2.[OH^-]^2 + \beta_3.[OH^-]^3 + \beta_4.[OH^-]^4) \implies$$

$$\Omega = (1 + 10^5.10^{-6,5} + 10^{10,2}.(10^{-6,5})^2 + 10^{13,9}.(10^{-6,5})^3 + 10^{15,5}.(10^{-6,5})^4) \implies \Omega \cong 1,0332 \quad (87)$$

Agora, podemos calcular a concentração de Zn^{+2} por meio da equação (86).

$$[Zn^{+2}] = \frac{5,0.10^{-5}\ M}{\Omega} \implies [Zn^{+2}] = \frac{5,0.10^{-5}\ M}{1,0332} \implies [Zn^{+2}] = 4,839.10^{-5}\ M \quad (88)$$

Uma vez determinada a concentração de Zn^{+2}, podemos calcular as concentrações molares das demais espécies utilizando as equações (80) a (83).

$$[Zn(OH)^+] = \beta_1.[Zn^{+2}].[OH^-] \implies$$

$$[Zn(OH)^+] = 10^5.10^{-6,5}.4,839.10^{-5} \quad (89)$$

$$[Zn(OH)^+] \cong 1,530.10^{-6}\ M$$

$$[Zn(OH)_2^o] = \beta_2.[Zn^{+2}].[OH^-]^2 \implies$$

$$[Zn(OH)_2^o] = 10^{10,2}.(10^{-6,5})^2.4,839.10^{-5} \quad (90)$$

$$[Zn(OH)_2^o] \cong 7,670.10^{-8}\ M$$

$$[Zn(OH)_3^-] = \beta_3 . [Zn^{+2}] . [OH^-]^3 \implies$$

$$[Zn(OH)_3^-] = 10^{13,9} . (10^{-6,5})^3 . 4,839 . 10^{-5} \quad (91)$$

$$[Zn(OH)_3^-] \cong 1,216 . 10^{-10}\ M$$

$$[Zn(OH)_4^{-2}] = \beta_4 . [Zn^{+2}] . [OH^-]^4 \implies$$

$$[Zn(OH)_4^{-2}] = 10^{15,5} . (10^{-6,5})^4 . 4,839 . 10^{-5} \quad (92)$$

$$[Zn(OH)_4^{-2}] \cong 1,530 . 10^{-15}\ M$$

Assim, para pH da fase líquida igual a 7,5, tem-se que a maior parte do zinco em meio aquoso encontra-se na forma de Zn^{+2} (96,8%) e como $Zn(OH)^+$ (3,1%). A quantidade das demais espécies pode ser considerada desprezível.

Portanto, observa-se que, diferentemente do que se imagina, o metal zinco pode se apresentar de diferentes formas (isto é, como espécies diversas) na fase líquida em razão da sua capacidade de reagir com a água como ligante. Como as reações de complexação com a água envolvem liberação e consumo de íons H^+, a distribuição dessas espécies é função do pH.

Observação: O Exemplo 10-5 ilustra a influência do pH na distribuição das espécies formadas quando da reação de complexação do zinco com a água. Como regra geral, as espécies de carga mais positiva apresentam predominância em valores de pH mais reduzidos, enquanto as espécies de carga mais negativa são preponderantes em valores de pH mais elevados. No entanto, deve-se registrar que a distribuição das diferentes espécies formadas em reações de complexação dependem do pH do meio aquoso e dos valores de suas constantes de equilíbrio.

Para se efetuar o equacionamento de sistemas envolvendo reações de complexação química, sugerimos um roteiro de cálculo:

- Passo 1: Identificação de todas as espécies presentes na fase líquida
  Nessa etapa, devemos estabelecer e identificar todas as espécies que deverão ser formadas durante as reações de complexação. Esse passo é de grande importância, pois deverá definir o número necessário de equações para a solução.

- Passo 2: Balanço de massa de todas as espécies envolvidas
  Na quase totalidade dos casos, trabalharemos com sistemas fechados, isto é, sem entrada e saída de massa. Sendo assim, temos de ter em conta que, embora a especiação do metal possa variar em função de determinadas variáveis ambientais (pH da fase líquida, qualidade da água etc.), a sua massa total deverá permanecer constante.

- Passo 3: Listagem de todas as equações de equilíbrio pertinentes
  Ao postularmos que um determinado metal participa de reações de complexação, devemos estabelecer, para todas elas, as suas respectivas equações de equilíbrio, que podem ser obtidas em livros clássicos de química aquática e manuais de físico-química.

- Passo 4: Verificação do número de variáveis e número de equações disponíveis
  Se o problema foi corretamente formulado, a sua solução deve ser determinada, isto é, o número de equações deverá ser igual ao número de variáveis.

Vamos a mais um exemplo de cálculo que ilustra as técnicas de solução de problemas de química aquática que envolvam reações de precipitação química.

Exemplo 10-6

Problema: No Exemplo 10-5, estudamos a especiação do zinco em meio aquoso e determinamos a concentração de suas diferentes espécies para pH igual a 7,5. No entanto, ao fazer uma pesquisa na literatura, um aluno de pós-graduação observou que o zinco também pode participar de reações de complexação com os íons cloreto e sulfato, conforme as reações a seguir. Desta forma, assumindo que a concentração total de zinco seja igual a $5{,}0.10^{-5}$ M e que as concentrações totais de cloreto e sulfato sejam iguais a $5{,}0.10^{-3}$ M e $1{,}0.10^{-5}$ M, respectivamente, avalie o efeito de ambos os ânions na especiação do zinco em meio aquoso. Admita que a totalidade do zinco esteja na forma solúvel da fase líquida.

$$Zn^{+2} + Cl^{-} \Leftrightarrow Zn(Cl)^{+} \quad \rightarrow K_1 = 10^{0,4} \tag{93}$$

$$Zn^{+2} + 2.Cl^{-} \Leftrightarrow Zn(Cl)_2 \quad \rightarrow K_2 = 10^{0,6} \tag{94}$$

$$Zn^{+2} + SO_4^{-2} \Leftrightarrow ZnSO_4 \quad \rightarrow K_3 = 10^{2,34} \tag{95}$$

Solução

O Exemplo 10-6 apresenta algumas informações adicionais e preconiza que, além da água, o zinco participa de reações de complexação com os íons cloreto e sulfato. Sendo assim, além das espécies consideradas no Exemplo 10-5 – Zn^{+2}, $Zn(OH)^{+}$, $Zn(OH)_2^{0}$, $Zn(OH)_3^{-}$ e $Zn(OH)_4^{-2}$ –, as reações de complexação com os íons cloreto e sulfato possibilitam a formação espécies adicionais: $ZnCl^{+}$, $ZnCl_2$ e $ZnSO_4$. Ademais, há ainda as concentrações de Cl^{-} e SO_4^{-2}. Assim sendo, temos um total de dez espécies e precisamos de um total de dez equações.

Inicialmente, vamos escrever as equações do balanço de massa dos elementos envolvidos (Zn, Cl e SO_4):

$$\begin{aligned} Zn_T = {} & [Zn^{+2}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2^o] \\ & + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{-2}] \\ & + [Zn(Cl)^+] + [Zn(Cl)_2] + [ZnS0_4] \\ & = 5{,}0.10^{-5}\ M \end{aligned} \tag{96}$$

$$\begin{aligned} Cl_T = {} & [Cl^-] + [Zn(Cl)^+] + 2.[Zn(Cl)_2] \\ & = 5{,}0.10^{-3}\ M \end{aligned} \tag{97}$$

$$SO_{4T} = [SO_4^{-2}] + [ZnS0_4] = 1{,}0.10^{-3}\ M \tag{98}$$

Os balanços de massa para o Zn, Cl e SO_4 nos possibilitaram obter um total de três equações. As reações de complexação do zinco com a água nos permitem obter mais quatro equações (vide equações (80) a (83)).

$$[Zn(OH)^+] = \beta_1.[Zn^{+2}].[OH^-] \tag{99}$$

$$[Zn(OH)_2^o] = \beta_2.[Zn^{+2}].[OH^-]^2 \tag{100}$$

$$[Zn(OH)_3^-] = \beta_3.[Zn^{+2}].[OH^-]^3 \tag{101}$$

$$[Zn(OH)_4^{-2}] = \beta_4.[Zn^{+2}].[OH^-]^4 \tag{102}$$

Precisamos agora adicionar as reações de complexação do zinco com os íons cloreto e sulfato. Assim sendo:

$$\begin{aligned} K_1 = \frac{[Zn(Cl)^+]}{[Zn^{+2}].[Cl^-]} \ \Rightarrow \\ [Zn(Cl)^+] = K_1.[Zn^{+2}].[Cl^-] \end{aligned} \tag{103}$$

$$K_2 = \frac{[Zn(Cl)_2]}{[Zn^{+2}].[Cl^-]^2} \Rightarrow$$
$$[Zn(Cl)_2] = K_2.[Zn^{+2}].[Cl^-]^2 \quad (104)$$

$$K_3 = \frac{[ZnSO_4]}{[Zn^{+2}].[SO_4^{-2}]} \Rightarrow$$
$$[ZnSO_4] = K_3.[Zn^{+2}].[SO_4^{-2}] \quad (105)$$

Veja que, agora, temos um total de 10 incógnitas e 10 equações, portanto, o nosso problema está determinado. O maior obstáculo que enfrentaremos é a solução desse conjunto de equações. Podemos restringir o número de variáveis e incógnitas substituindo as equações (99) a (105) nas equações (96) a (98).

$$Zn_T = [Zn^{+2}].\Omega + K_1.[Zn^{+2}].[Cl^-] + K_2.[Zn^{+2}].[Cl^-]^2 + K_3.[Zn^{+2}].[SO_4^{-2}] = 5{,}0.10^{-5}\ M \quad (106)$$

$$Cl_T = [Cl^-] + K_1.[Zn^{+2}].[Cl^-] + 2.K_2.[Zn^{+2}].[Cl^-]^2 = 5{,}0.10^{-3}\ M \quad (107)$$

$$SO_{4T} = [SO_4^{-2}] + K_3.[Zn^{+2}].[SO_4^{-2}] = 1{,}0.10^{-3}\ M \quad (108)$$

Veja que, agora, temos três equações e somente três variáveis (Zn^{+2}, Cl^- e SO_4^{-2}). Podemos resolver esse sistema de equações por meio de técnicas de otimização (Excel Solver®). Uma vez calculadas as concentrações de Zn^{+2}, Cl^- e SO_4^{-2}, podemos proceder ao cálculo de todas as demais variáveis. As concentrações calculadas referentes às espécies associadas ao zinco são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentrações calculadas para as espécies que contêm zinco sujeitas a reações de complexação com a água, íons cloreto e sulfatos

Espécie	Concentração (M)	Espécie	Concentração (M)
Zn^{+2}	$3{,}960.10^{-5}$ (79,2%)	$Zn(OH)_4^{-2}$	$1{,}252.10^{-15}$ (0,00%)
$Zn(OH)^{+}$	$1{,}252.10^{-6}$ (2,5%)	$ZnCl^{+}$	$4{,}972.10^{-7}$ (0,99%)
$Zn(OH)_2^{0}$	$6{,}275.10^{-8}$ (0,13%)	$ZnCl_2$	$3{,}940.10^{-9}$ (0,01%)
$Zn(OH)_3^{-}$	$9{,}946.10^{-11}$ (0,00%)	$ZnSO_4$	$8{,}588.10^{-6}$ (17,2%)

Comparando os resultados de concentração dispostos na Tabela 4 com os valores calculados no Exemplo 10-5, verificamos que a presença dos íons cloreto e sulfato causou uma redução das concentrações de Zn^{+2} (de 96,8% para 79,2%) e $Zn(OH)^{+}$ (de 3,1% para 2,5%) e permitiu o aparecimento de duas novas espécies adicionais mais significativas: $ZnCl^{+}$ (0,99%) e $ZnSO_4$ (17,2%).

Por sinal, o íon sulfato exerceu maior influência na especiação do zinco do que os íons cloreto, e isso se deve à sua maior concentração na fase líquida e ao fato de a constante de equilíbrio K_3 (associada ao íon sulfato) ser maior do que as constantes de equilíbrio K_1 e K_2 (associadas aos íons cloreto).

Observação: Como os íons zinco são passíveis de ser complexados com ambos os íons cloreto e sulfato, a sua presença na fase líquida ocasiona uma mudança na sua especiação química na fase líquida. Ainda que não seja uma alteração significativa, é importante notar a influência da qualidade da água e a presença de diferentes ligantes na especiação química dos metais em meio aquoso.

Em alguns problemas de complexação química, se porventura o número de variáveis for relativamente pequeno, é possível efetuar os cálculos por meio de planilhas eletrônicas, como efetuado no Exemplo 10-6. No entanto, quando o número de variáveis é relativamente elevado, a solução das equações envolvendo os balanços de massa e equilíbrios químicos torna-se difícil. Para esses casos, recomendamos a utilização de modelos geoquímicos disponíveis na web. Particularmente, o autor recomenda aos leitores o *download* e estudo do programa Visual MINTEQ (versão 3.1), que pode ser acessado gratuitamente no site (GUSTAFSSON, 2013):

https://vminteq.lwr.kth.se/download/

O fato de uma grande variedade de metais participar de reações de complexação com a água tem uma profunda implicação em como eles precipitam na fase líquida. Veja que a possibilidade de formação de complexos com carga positiva e negativa deve alterar a solubilidade de muitos metais na fase líquida, uma vez que baixos valores de pH favorecem espécies com carga positiva e altos valores de pH favorecem espécies com carga negativa.

Agora que já temos um bom entendimento de como essas reações de complexação se processam na fase líquida, podemos efetuar uma análise mais detalhada das reações de precipitação química associadas à ocorrência de reações de complexação.

10.6 Precipitação de Cátions na Forma de Hidróxidos Associados à Reações de Complexação Química

Quando iniciamos os estudos sobre a precipitação de metais na forma de hidróxidos (precipitação Tipo II), admitimos como pressuposto a inexistência de reações de complexação. Agora, já sabemos que muitos metais presentes na fase líquida podem ligar-se a determinados ligantes, com consequente alteração na sua especiação química e respectiva solubilidade. Por exemplo, podemos estar interessados em estudar a solubilidade do ferro na forma de Fe^{+3} em meio aquoso. Após uma pesquisa na literatura, verificamos que o Fe^{+3} é altamente insolúvel na forma de hidróxidos. Assim sendo, podemos escrever a sua reação de precipitação e dissolução na forma de hidróxidos. A equação e o respectivo produto de solubilidade seguem abaixo:

$$Fe(OH)_{3(s)} \Leftrightarrow Fe^{+3} + 3.OH^{-}$$
$$K_{sp} = 2{,}79.10^{-38} \tag{109}$$

Assim, utilizando o conceito de produto de solubilidade, podemos calcular a máxima concentração do íon Fe^{+3} presente na fase líquida em função do pH, obtendo a seguinte expressão:

$$K_{sp} = [Fe^{+3}].[OH^{-}]^3 \implies$$
$$\log(K_{sp}) = \log([Fe^{+3}]) + 3.\log([OH^{-}]) \implies \tag{110}$$
$$\log([Fe^{+3}]) = \log(K_{sp}) + 42 - 3.pH$$

Podemos plotar a expressão em um gráfico para visualizar a máxima concentração solúvel de Fe^{+3} em função do pH da fase líquida (Figura 12).

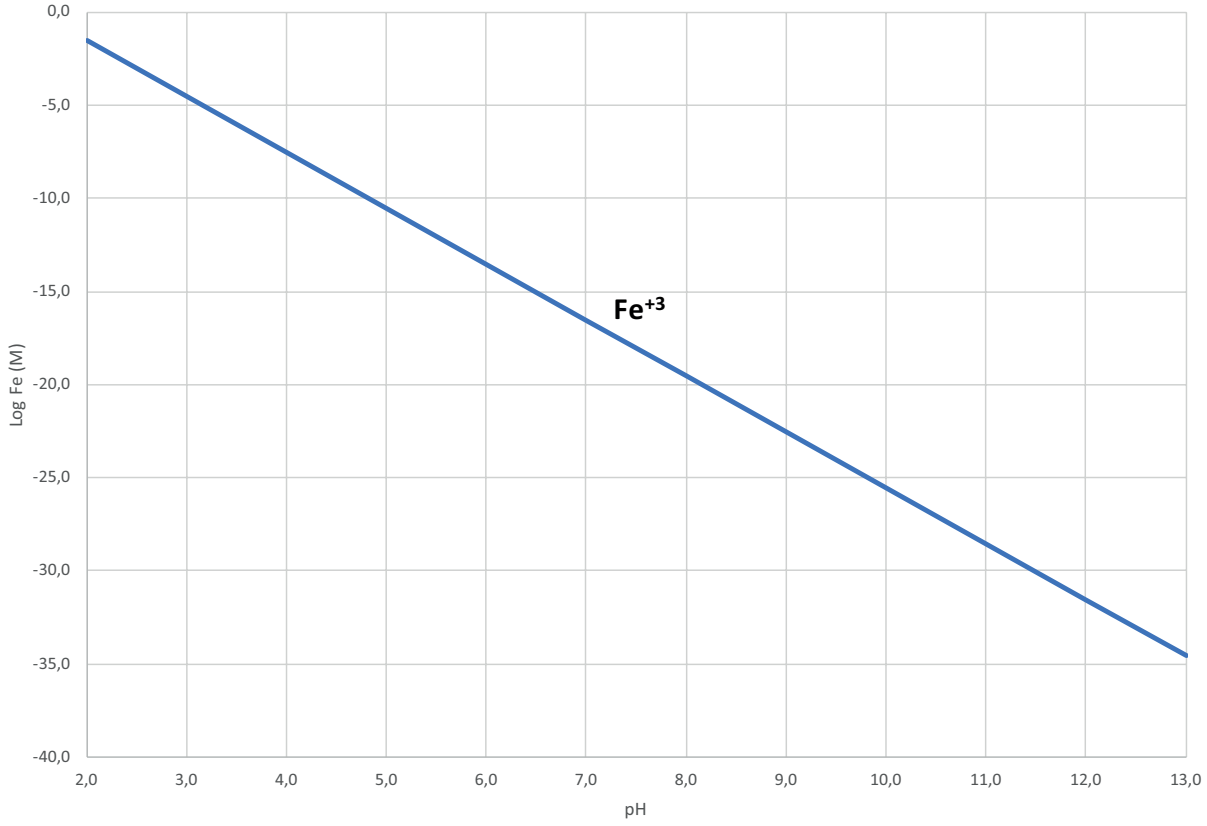


Figura 12 – Diagrama de solubilidade do Fe^{+3} em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $Fe(OH)_{3(s)}$

Da forma como o diagrama foi apresentado, deduz-se que a solubilidade do Fe^{+3} em meio aquoso é do Tipo II, ou seja, estamos assumindo que o ferro não participa de reações de complexação química. Assim sendo, o ferro com valência +3 deverá estar presente somente na forma de Fe^{+3}, e sua solubilidade é mais alta para baixos valores de pH e mais baixa para valores mais elevados. Ocorre que, como o Fe^{+3} possui número de coordenação igual a 6, não podemos desprezar as suas reações de complexação. Nesse sentido, admitindo a água como ligante principal, as reações de complexação mais significativas que o envolvem, com as respectivas constantes de equilíbrio, são apresentadas a seguir:

$$Fe^{+3} + OH^{-} \Leftrightarrow Fe(OH)^{+2} \quad \rightarrow \beta_1 = 10^{11,81} \qquad (111)$$

$$Fe^{+3} + 2.OH^{-} \Leftrightarrow Fe(OH)_2^{+} \quad \rightarrow \beta_2 = 10^{23,4} \qquad (112)$$

$$Fe^{+3} + 3.OH^{-} \Leftrightarrow Fe(OH)_3^0 \quad \rightarrow \beta_3 = 10^{28,4} \tag{113}$$

$$Fe^{+3} + 4.OH^{-} \Leftrightarrow Fe(OH)_4^- \quad \rightarrow \beta_4 = 10^{34,4} \tag{114}$$

Como o ferro participa de reações de complexação, a sua presença em meio aquoso, com base nas equações (111) a (114), poderá ocorrer nas formas de Fe^{+3}, $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe(OH)_3^0$ e $Fe(OH)_4^-$. Se admitirmos que existe equilíbrio do metal nas fases líquida e sólida – isto é, se a solução estiver saturada –, já vimos que é possível calcular a concentração de Fe^{+3} em função do pH. Pois bem, se a concentração de Fe^{+3} é conhecida, agora podemos determinar as demais concentrações das espécies solúveis por meio de suas respectivas constantes de equilíbrio.

Por exemplo, manipulando a equação (111), podemos escrever que:

$$\begin{gathered}\beta_1 = \frac{[Fe(OH)^{+2}]}{[Fe^{+3}].[OH^-]} \Rightarrow \\ \log(\beta_1) = \log([Fe(OH)^{+2}]) - \log([Fe^{+3}]) \\ - \log([OH^-]) \Longrightarrow \\ \log([Fe(OH)^{+2}]) = \log(\beta_1) + \log([Fe^{+3}]) \\ + \log([OH^-])\end{gathered} \tag{115}$$

Substituindo-se a equação (110) na equação (115), a concentração de $Fe(OH)^{+2}$ pode ser finalmente escrita da seguinte forma:

$$\begin{gathered}\log([Fe(OH)^{+2}]) = \log(\beta_1) + \log\left(K_{sp}\right) + 28 \\ - 2.pH\end{gathered} \tag{116}$$

Podemos adotar o mesmo procedimento para as demais equações – (112), (113) e (114) – e explicitar a concentração das espécies $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe(OH)_3^0$ e $Fe(OH)_4^-$ em função do pH. Assim sendo:

$$\beta_2 = \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{+3}].[OH^-]^2} \implies$$

$$\log(\beta_2) = \log([Fe(OH)_2^+]) - \log([Fe^{+3}]) - 2.\log([OH^-]) \implies \quad (117)$$

$$\log([Fe(OH)_2^+]) = \log(\beta_2) + \log(K_{sp}) + 14 - pH$$

$$\beta_3 = \frac{[Fe(OH)_3^0]}{[Fe^{+3}].[OH^-]^3} \implies$$

$$\log(\beta_3) = \log(Fe(OH)_3^0) - \log([Fe^{+3}]) - 3.\log([OH^-]) \implies \quad (118)$$

$$\log(Fe(OH)_3^0) = \log(\beta_3) + \log(K_{sp})$$

$$\beta_4 = \frac{[Fe(OH)_4^-]}{[Fe^{+3}].[OH^-]^4} \implies$$

$$\log(\beta_3) = \log(Fe(OH)_4^-) - \log([Fe^{+3}]) - 4.\log([OH^-]) \implies \quad (119)$$

$$\log(Fe(OH)_4^-) = \log(\beta_3) + \log(K_{sp}) - 14 + pH$$

As concentrações das diferentes espécies consideradas – Fe^{+3}, $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3^0$ e $Fe(OH)_4^-$ – em função do pH estão dispostas na Figura 13.

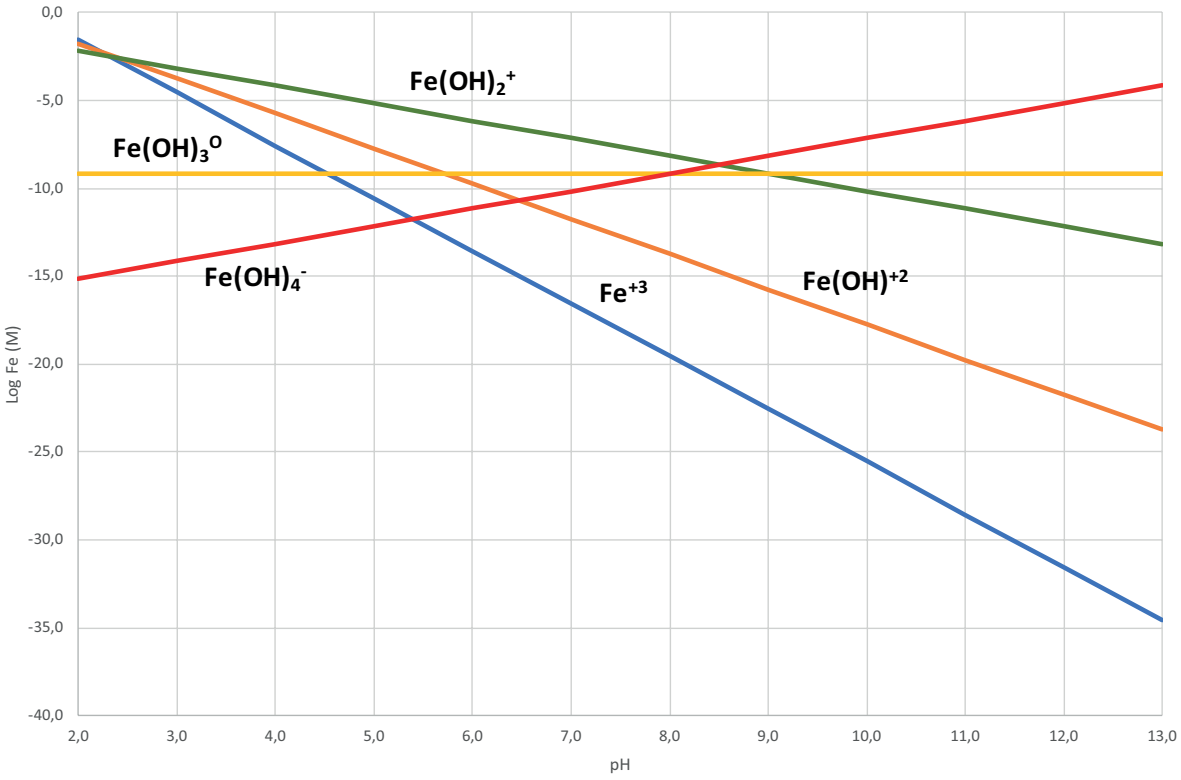


Figura 13 – Diagrama de solubilidade do Fe em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $Fe(OH)_{3(s)}$

Portanto, tendo em vista a ocorrência das reações de complexação do ferro com a água, a distribuição das espécies varia conforme o pH do meio aquoso. Para valores de pH mais reduzidos, sobressaem-se as espécies com carga positiva. Por outro lado, com o aumento do pH, a concentração das espécies com carga positiva vai decaindo e a concentração da espécie com carga negativa ($Fe(OH)_4^-$) aumenta linearmente. Sendo assim, em valores de pH mais altos, a concentração das espécies com carga negativa se sobrepõe à das espécies com carga positiva.

Como a obtenção do diagrama de solubilidade parte do pressuposto de que existe uma fase sólida em equilíbrio com a fase líquida, a soma das concentrações molares de todas as espécies solúveis nos possibilita calcular a máxima concentração solúvel do ferro em meio aquoso. Portanto, matematicamente, podemos escrever que:

$$Fe_{solúvel} = [Fe^{+3}] + [Fe(OH)^{+2}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-] \quad (120)$$

A variação da concentração máxima de ferro na forma solúvel na fase líquida em função do pH encontra-se apresentada na Figura 14.

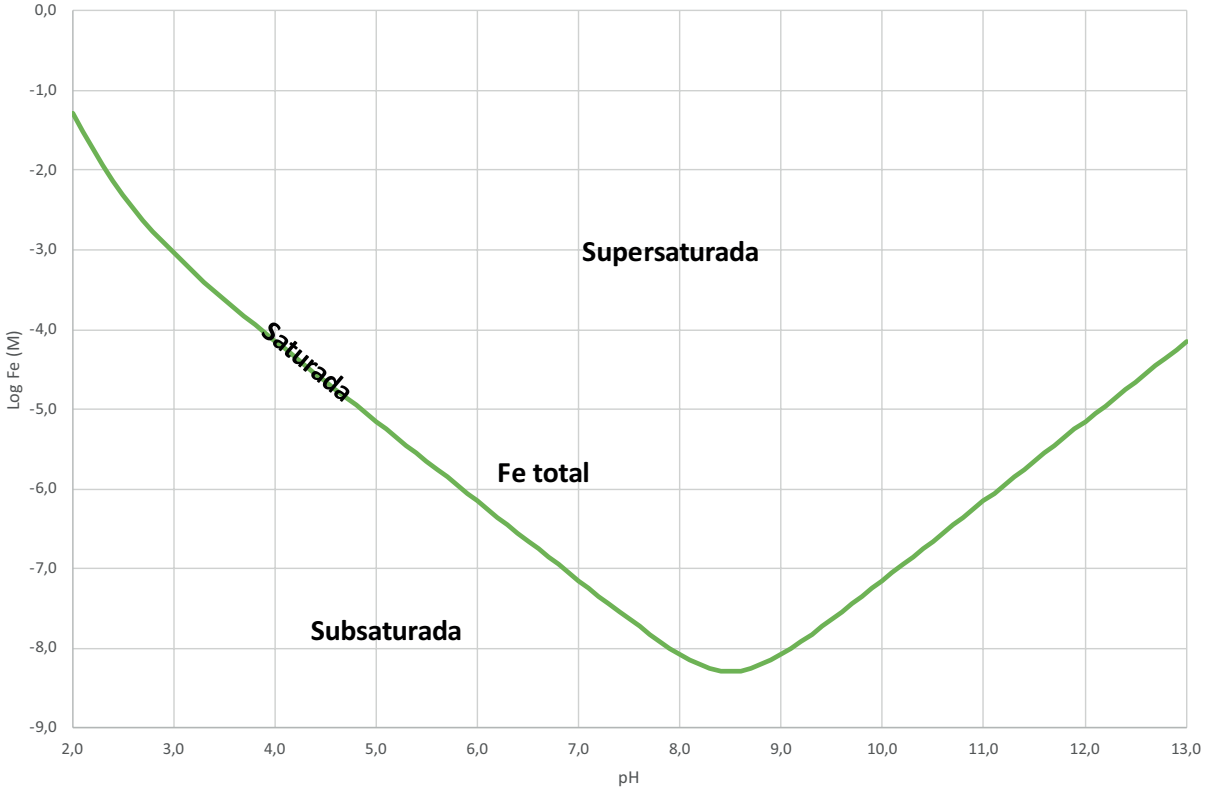


Figura 14 – Concentração máxima solúvel de ferro total em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $Fe(OH)_{3(s)}$

A interpretação do diagrama de solubilidade apresentado na Figura 14 é semelhante à efetuada para os diagramas de solubilidade apresentados nas Figuras 7 e 8. Assim, para um valor específico de pH, se porventura a concentração total de ferro estiver acima da curva de saturação, a solução estará supersaturada. Por outro lado, se a concentração de ferro estiver abaixo da curva de saturação, a solução estará subsaturada. Por fim, se estiver exatamente na curva, a solução estará saturada.

Um ponto bastante importante sobre os diagramas de solubilidade de metais sujeitos às reações de complexação é que o seu formato possui dois trechos distintos: o primeiro, descendente, e um segundo, ascendente (observados na direção do aumento do pH). Entre ambos há um ponto de mínimo, que indica que, para um valor específico de pH, a solubilidade do metal em questão é mínima.

Esse fato é bastante relevante, pois, quando estamos interessados na remoção de metais por precipitação química, é sempre conveniente que o pH da fase líquida seja ajustado de forma que o seu processo de tratamento ocorra na região de mínima solubilidade, o que, teoricamente, deverá garantir maior eficiência na sua remoção da fase líquida.

Como cada metal apresenta reações específicas de complexação com a molécula da água (ou outros ligantes de interesse) – embora o formato dos seus diagramas de solubilidade seja semelhante ao apresentado na Figura 14 –, a ocorrência do seu ponto de mínima solubilidade depende da magnitude das suas constantes de equilíbrio. A Figura 15 apresenta os diagramas de solubilidade de uma série de metais considerando-se a sua precipitação na forma de hidróxido.

Veja que cada metal apresenta o seu próprio diagrama de solubilidade e seus pontos de mínima solubilidade são distintos entre si. Desta forma, para o cobre, tem-se que o valor de pH

correspondente à região de mínima solubilidade situa-se em torno de 9, enquanto, para o cádmio, está próximo de 11 a 12.

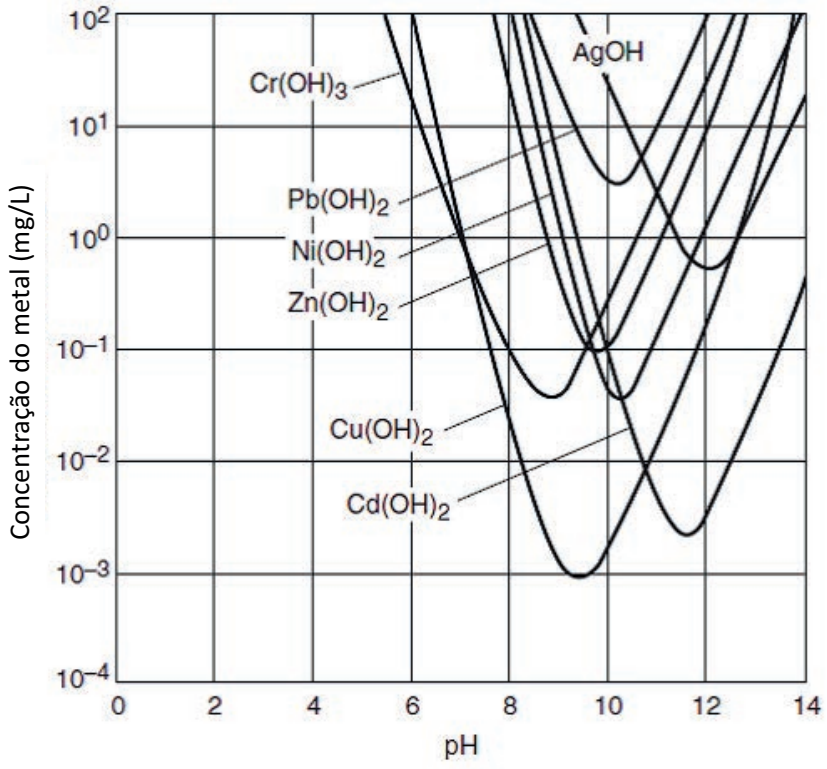


Figura 15 – Diagramas de solubilidade para diferentes elementos em função do pH da fase líquida em equilíbrio com hidróxido metálico

Além do fato de o ponto de mínima solubilidade ser distinto para cada metal, é igualmente importante notar que a sua mínima concentração solúvel em meio aquoso também depende das constantes de equilíbrio (aí incluso o seu produto de solubilidade). Por exemplo, observando a Figura 15, pode-se notar que o cobre é o metal que apresenta menor solubilidade em meio aquoso, enquanto o chumbo é aquele que apresenta maior solubilidade.

Agora que já sabemos construir o diagrama de solubilidade para um determinado metal, é importante que façamos algumas considerações importantes. O diagrama de solubilidade do ferro construído e apresentado na Figura 14 foi concebido partindo-se do pressuposto de que as suas reações de complexação mais significativas ocorrem com a água como ligante. Além disso, partimos de constantes de equilíbrio normalmente fornecidas na literatura.

No entanto, quando partimos para a observação de reações de complexação e especiação química de metais em água naturais, temos de considerar a possibilidade de haver inúmeros outros ligantes além da água e íons OH^- – por exemplo, ligantes orgânicos (substâncias húmicas) – que poderão distorcer o seu diagrama de solubilidade teórico. Além disso, mesmo que pudéssemos identificar todos os ligantes com potencial de complexar um determinado metal, depararíamo-nos com a dificuldade de obtenção de suas respectivas constantes de equilíbrio.

Desta forma, é importante entendermos que os diagramas de solubilidade teóricos calculados e aqueles comumente apresentados na literatura devem ser vistos como referências e guias, não podendo ser encarados como definitivos. Assim, é possível que tenhamos uma ordem de grandeza do comportamento do metal em meio aquoso, mas devemos considerar que ela pode apresentar grandes variações, que são mais significativas quanto mais complexa for a matriz estudada.

Exemplo 10-7

Problema: Um reservatório utilizado como manancial para abastecimento público apresenta elevado estado de eutrofização e a ele se aplica regularmente sulfato de cobre, de modo a se minimizar o crescimento de algas. A aplicação do sulfato de cobre como algicida é operacionalizada de forma a se garantir uma concentração de sulfato de cobre na fase líquida igual a 1,0 mg $CuSO_4$/L. Um estagiário curioso da empresa de saneamento efetuou uma análise dos dados de qualidade da água bruta e verificou que o pH da fase líquida tem variado de 6,5 a 8,0, em razão da ocorrência de maiores períodos de floração de algas e de atividade fotossintética mais intensa. Sabendo que o cobre possui maior poder algicida na forma de Cu^{+2}, o estagiário pesquisou as reações de complexação do cobre em meio aquoso mais relevantes e observou que os principais ligantes são a água e o íon carbonato – vide reações a seguir. Desta forma, estude a especiação e o comportamento do cobre na fase líquida, determinando:

a) o diagrama de solubilidade do cobre em meio aquoso, admitindo-se precipitação na forma de $Cu(OH)_{2(s)}$;
b) a especiação do cobre para pH igual a 6,5;
c) a especiação do cobre para pH igual a 8,0.

$$Cu^{+2} + OH^- \Leftrightarrow Cu(OH)^+ \quad \rightarrow \beta_1 = 10^{6,5} \tag{121}$$

$$Cu^{+2} + 2.OH^- \Leftrightarrow Cu(OH)_2^0 \quad \rightarrow \beta_2 = 10^{11,8} \tag{122}$$

$$Cu^{+2} + 3.OH^- \Leftrightarrow Cu(OH)_3^- \quad \rightarrow \beta_3 = 10^{15,1} \tag{123}$$

$$Cu^{+2} + 4.OH^- \Leftrightarrow Cu(OH)_4^{-2} \quad \rightarrow \beta_4 = 10^{16,0} \tag{124}$$

$$Cu^{+2} + CO_3^{-2} \Leftrightarrow CuCO_3^0 \quad \rightarrow K_1 = 10^{6,77} \tag{125}$$

Dados adicionais: Mol do Cu^{+2} =63,5 g; mol do $CuSO_4$=159,6 g. Produto de solubilidade do $Cu(OH)_{2(s)}$ igual a $10^{-19,36}$. Admita que o corpo d'água possa ser tratado como um sistema termodinâmico

aberto e em equilíbrio com a atmosfera. Pressão parcial do CO_2 na atmosfera igual a $10^{-3,5}$ atm. Adote valores de pK_H, pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 1,47 M/atm, 6,3 e 10,3 respectivamente.

Solução

a) Determinação do diagrama de solubilidade do cobre em meio aquoso

Inicialmente, vamos determinar o diagrama de solubilidade do cobre em meio aquoso, admitindo o seu equilíbrio com o $Cu(OH)_{2(s)}$. Como primeiro passo, identificaremos todas as espécies solúveis de cobre que podem estar presentes na fase líquida. Com base nas reações de complexação apresentadas, sabemos que a concentração total de cobre na forma solúvel é dada por:

$$Cu_T = [Cu^{+2}] + [Cu(OH)^+] + [Cu(OH)_2^o] + [Cu(OH)_3^-] + [Cu(OH)_4^{-2}] + [CuCO_3] \quad (126)$$

Como estamos admitindo o equilíbrio da solução com uma fase sólida ($Cu(OH)_{2(s)}$), a concentração de Cu^{+2} pode ser calculada com base no seu produto de solubilidade. Desta forma, temos que:

$$K_{sp} = [Cu^{+2}].[OH^-]^2 \implies [Cu^{+2}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} \quad (127)$$

Uma vez conhecida a concentração de Cu^{+2} em função do pH, as demais concentrações podem ser calculadas com base nas reações de complexação e suas respectivas constantes de equilíbrio apresentadas nas equações (121) a (125). Desta forma, podemos escrever que:

$$\beta_1 = \frac{[Cu(OH)^+]}{[Cu^{+2}].[OH^-]} = 10^{6,5} \implies [Cu(OH)^+] = \beta_1.[Cu^{+2}].[OH^-] \implies [Cu(OH)^+] = \frac{\beta_1.K_{sp}}{[OH^-]} \quad (128)$$

$$\beta_2 = \frac{[Cu(OH)_2^0]}{[Cu^{+2}].[OH^-]^2} = 10^{11,8} \implies$$

$$[Cu(OH)_2^0] = \beta_2.[Cu^{+2}].[OH^-]^2 \implies \quad (129)$$

$$[Cu(OH)_2^0] = \beta_2.K_{sp}$$

$$\beta_3 = \frac{[Cu(OH)_3^-]}{[Cu^{+2}].[OH^-]^3} = 10^{15,1} \implies$$

$$[Cu(OH)_3^-] = \beta_3.[Cu^{+2}].[OH^-]^3 \implies \quad (130)$$

$$[Cu(OH)_3^-] = \beta_3.K_{sp}.[OH^-]$$

$$\beta_4 = \frac{[Cu(OH)_4^{-2}]}{[Cu^{+2}].[OH^-]^4} = 10^{16,0} \implies$$

$$[Cu(OH)_4^{-2}] = \beta_4.[Cu^{+2}].[OH^-]^4 \implies \quad (131)$$

$$[Cu(OH)_4^{-2}] = \beta_4.K_{sp}.[OH^-]^2$$

$$K_1 = \frac{[CuCO_3]}{[Cu^{+2}].[CO_3^{-2}]} = 10^{6,77} \implies$$

$$[CuCO_3] = K_1.[Cu^{+2}].[CO_3^{-2}] \quad (132)$$

Temos uma espécie adicional, o $CuCO_3$, e sua concentração na fase líquida depende da concentração do íon carbonato. Como estamos admitindo que a fase líquida se comporta como um sistema termodinâmico aberto e em equilíbrio com a atmosfera, a concentração de CO_3^{-2} pode ser calculada de acordo com a seguinte expressão (vide Capítulo 5):

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \implies$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{10^{-6,3}.10^{-10,3}.10^{-1,47}.10^{-3,5}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-21,57}}{[H^+]^2} \quad (133)$$

Portanto, substituindo a equação (133) na equação (132), temos que:

$$[CuCO_3] = K_1.[Cu^{+2}].[CO_3^{-2}]$$

$$[CuCO_3] = K_1.[Cu^{+2}].\frac{10^{-21,57}}{[H^+]^2} \quad (134)$$

Podemos substituir as equações (127) a (131), além da equação (134), na equação (126), chegando a:

$$Cu_T = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} + \frac{\beta_1.K_{sp}}{[OH^-]} + \beta_2.K_{sp} + \beta_3.K_{sp}.[OH^-] + \beta_4.K_{sp}.[OH^-]^2 + \frac{K_1.K_{sp}.10^{-21,57}}{{K_w}^2} \quad (135)$$

Assim, uma vez conhecendo os valores das constantes de equilíbrio e variando o pH da fase líquida, podemos calcular a máxima concentração solúvel de Cu. Os valores são apresentados na Figura 16.

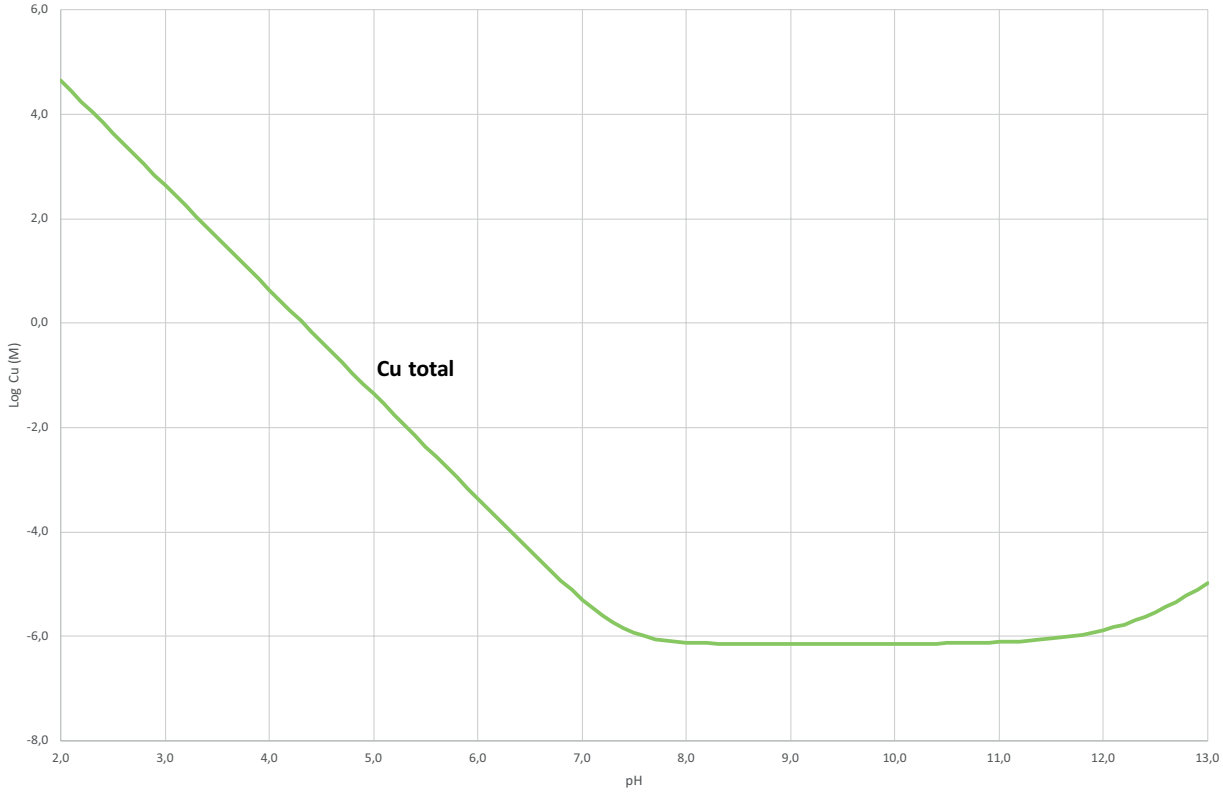


Figura 16 – Concentração máxima solúvel de cobre total em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $Cu(OH)_{2(s)}$

b) Especiação do cobre na fase líquida para pH igual a 6,5

Como a concentração de sulfato de cobre em meio aquoso é igual a 1,0 mg $CuSO_4$/L, vamos determinar a concentração total de cobre. Como um mol de $CuSO_4$ possui um mol de Cu, tem-se que a concentração molar total de cobre é igual a:

$$C_{Cu} = \frac{1{,}0.10^{-3}\ \frac{g\ CuSO_4}{L}}{159{,}6} \Longrightarrow C_{Cu} = 6{,}27.10^{-6}\ M \qquad (136)$$

De posse do diagrama de solubilidade do cobre em meio aquoso, vamos analisar o seu comportamento inicialmente para pH igual a 6,5. Com base nos valores de concentração máxima de cobre solúvel em meio aquoso (Figura 17), tem-se que, para pH igual a 6,5, o seu valor é igual a $4{,}44.10^{-5}$ M. A linha tracejada inferior apresentada na Figura 17 indica a concentração total de Cu na fase líquida: sabemos que ela é igual a $6{,}27.10^{-6}$ M. Como a concentração total de cobre é igual a $6{,}27.10^{-6}$ M – portanto, menor do que $4{,}44.10^{-5}$ M –, a solução está subsaturada.

Como a solução está subsaturada, não há equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida. Assim sendo, não podemos mais empregar a equação (127) para o cálculo da concentração de Cu^{+2}. Portanto, o cálculo da concentração das diferentes espécies na fase líquida deverá ser efetuado respeitando-se o balanço de massa do cobre na fase líquida. Assim sendo:

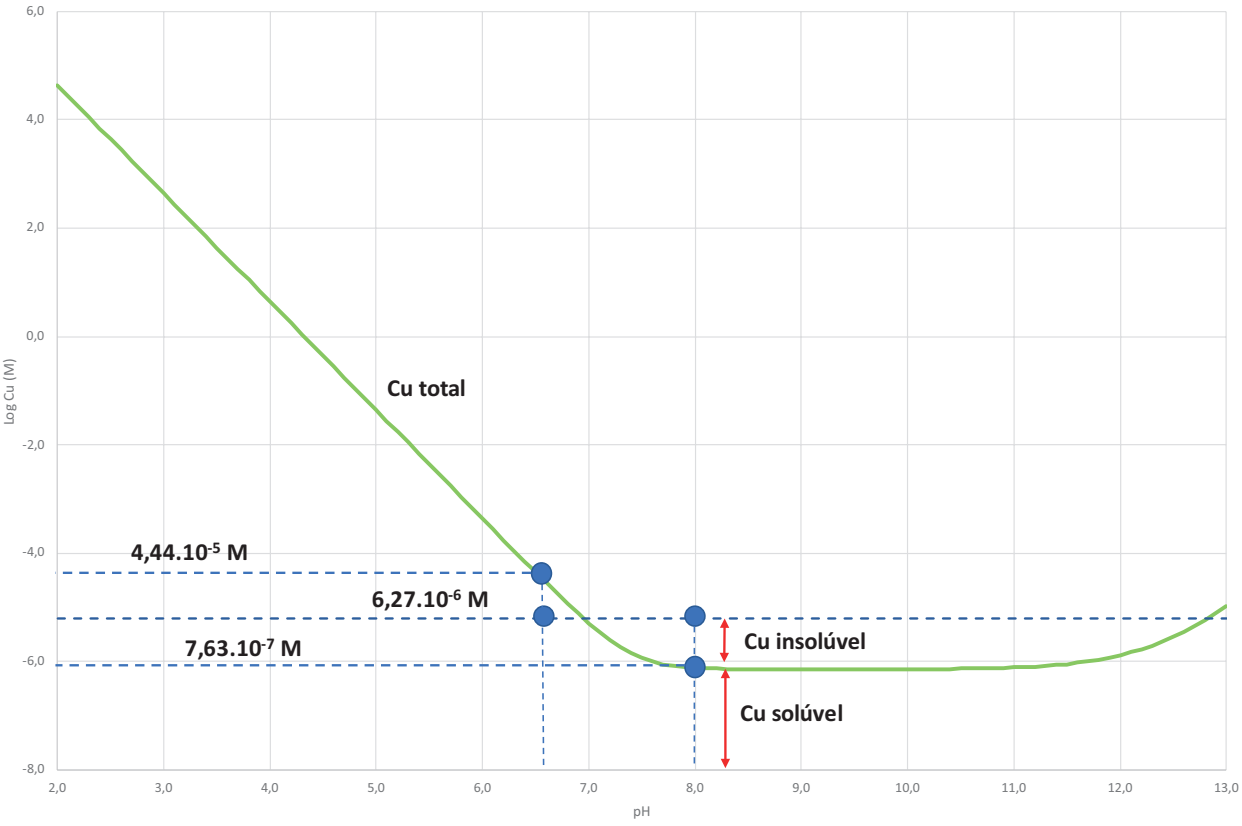


Figura 17 – Concentração máxima solúvel de cobre total em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $Cu(OH)_{2(s)}$

$$[Cu^{+2}] + [Cu(OH)^{+}] + [Cu(OH)_2^{o}] + [Cu(OH)_3^{-}] + [Cu(OH)_4^{-2}] + [CuCO_3] = 6{,}27.10^{-6}\ M \quad (137)$$

Relacionando-se a concentração de todas as espécies em função de Cu^{+2}, a equação (126) pode ser escrita da seguinte forma:

$$[Cu^{+2}] + \beta_1.[Cu^{+2}].[OH^-] + \beta_2.[Cu^{+2}].[OH^-]^2 + \beta_3.[Cu^{+2}].[OH^-]^3 + \beta_4.[Cu^{+2}].[OH^-]^4 + K_1.[Cu^{+2}].\frac{10^{-21,57}}{[H^+]^2} = 6,27.10^{-6}\ M \quad (138)$$

Portanto, temos agora uma única equação e uma única incógnita. Resolvendo-a empregando técnicas de otimização (Excel Solver®), obtemos um valor de concentração de Cu^{+2} igual a $6,16.10^{-6}$ M. Uma vez determinada a concentração de Cu^{+2}, podem-se determinar as concentrações das demais espécies por meio das equações (128) a (131) e (134). Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações calculadas para as espécies que contêm cobre sujeitas a reações de complexação com a água e íons carbonato para pH igual a 6,5

Espécie	Concentração (M)	Espécie	Concentração (M)
Cu^{+2}	$6,164.10^{-6}$ (98,4%)	$Cu(OH)_3^-$	$2,454.10^{-13}$ (0,00%)
$Cu(OH)^+$	$1,949.10^{-14}$ (0,00%)	$Cu(OH)_4^{-2}$	$6,164.10^{-20}$ (0,00%)
$Cu(OH)_2^0$	$3,889.10^{-9}$ (0,06%)	$CuCO_3$	$9,769.10^{-8}$ (1,56%)

Note que, para pH igual a 6,5, todo o cobre adicionado se apresenta na forma solúvel e a maior parte (98,4%), na forma de Cu^{+2}.

c) Especiação do cobre na fase líquida para pH igual a 8,0

Independentemente do pH da fase líquida, a concentração total de cobre no meio aquoso deverá ser igual a $6,27.10^{-6}$ M. Ao observarmos o diagrama de solubilidade (Figura 17), verificamos que, para pH igual a 8,0, a máxima concentração solúvel de cobre é igual a $7,63.10^{-7}$ M. Desta forma, uma parte do cobre deverá se apresentar na forma precipitada ($Cu(OH)_{2(s)}$) e outra parte como solúvel. Como a concentração total de cobre é superior à sua máxima concentração solúvel na fase líquida, conclui-se que a solução está supersaturada.

A concentração de cobre na forma precipitada pode ser facilmente calculada subtraindo-se a máxima concentração solúvel para pH igual a 8,0 da sua concentração total. Desta forma:

$$Cu_{precip} = C_{Cu,total} - C_{Cu,solúvel} \Longrightarrow$$
$$Cu_{precip} = (6{,}27.10^{-6} - 7{,}63.10^{-7})\ M \quad (139)$$
$$\cong 5{,}50.10^{-6}\ M$$

Veja que, agora, 87,8% do cobre adicionado na fase líquida encontra-se na forma precipitada ($Cu(OH)_{2(s)}$) e somente 12,2% está na forma solúvel. Como existe em solução uma fase sólida ($Cu(OH)_{2(s)}$), as concentrações das espécies solúveis podem ser facilmente calculadas por meio das equações (127) a (131) e (134). Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações calculadas para as espécies que contêm cobre sujeitas a reações de complexação com a água e íons carbonato para pH igual a 8,0

Espécie	Concentração (M)	Espécie	Concentração (M)
Cu^{+2}	$4{,}365.10^{-8}$ (0,70%)	$Cu(OH)_3^-$	$5{,}495.10^{-11}$ (0,00%)
$Cu(OH)^+$	$1{,}380.10^{-13}$ (0,00%)	$Cu(OH)_4^{-2}$	$4{,}365.10^{-16}$ (0,00%)
$Cu(OH)_2^0$	$2{,}754.10^{-8}$ (0,44%)	$CuCO_3$	$6{,}918.10^{-7}$ (11,04%)

O impacto do pH na especiação do cobre em meio aquoso é bastante significativo. Em pH igual a 6,5, todo o cobre adicionado está na forma solúvel; para pH igual a 8,0, apenas 12,2% permanece na forma solúvel e o restante (87,8%) se precipita na forma de ($Cu(OH)_{2(s)}$).

Observe também que a eficácia do sulfato de cobre como algicida é significativamente afetada pelo pH, haja vista que, em pH igual a 6,5, a concentração de cobre total na forma de Cu^{+2} é de aproximadamente $6{,}164.10^{-6}$ M (98,4%), enquanto para pH igual a 8,0 ela é reduzida para $4{,}365.10^{-8}$ M (0,70%).

Observação: É interessante notar que, com a variação do pH da fase líquida, ocorre um aumento na concentração dos íons carbonato em razão do deslocamento do equilíbrio químico do sistema ácido carbônico em sistemas abertos. Em razão disso, veja que há uma alteração considerável na concentração da espécie $CuCO_3$ de $9{,}769.10^{-8}$ M (1,56%), em pH igual a 6,5, para $6{,}918.10^{-7}$ M (11,04%), em pH igual a 8,0.

10.7 Precipitação de Cátions na Forma de Carbonatos

Muitos dos cátions presentes em água naturais, além de poderem precipitar na forma de hidróxidos, também podem se precipitar na forma de carbonatos, e um dos elementos mais importantes a se considerar é o cálcio. Inclusive, o processo de tratamento mais comumente empregado para

a redução da dureza em águas empregadas para abastecimento público envolve a precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio e do magnésio na forma de hidróxido. A ocorrência de precipitação do carbonato de cálcio em sistemas de distribuição de água e em instalações domiciliares e industriais deve ser evitada, do contrário, podem ser observados severos problemas de incrustações, que acabam por exigir troca de peças, equipamentos e tubulações, elevando-se os custos de operação e manutenção (Figura 18).

a) Precipitação de $CaCO_3$ em tubulações

b) Precipitação de $CaCO_3$ em instalações sanitárias

Figura 18 – Precipitação de cálcio na forma de carbonato de cálcio em tubulações e instalações sanitárias

Figura 18a – https://imgur.com/zzsuQVf
Figura 18 b – https://www.cistavoda.si/pogosta-vprasanja

Portanto, quando algum elemento se precipita na forma de carbonato, a fase sólida que controla a sua solubilidade em meio aquoso deverá conter o cátion associado ao íon carbonato. Assim sendo, se postularmos que o chumbo se precipita na forma de carbonato, temos que:

$$PbCO_{3(s)} \Leftrightarrow Pb^{+2} + CO_3^{-2} \qquad (140)$$

Muitos cátions apresentam baixa solubilidade na forma de carbonato, solubilidade esta que, em alguns casos, é menor do que na forma de hidróxido. Um dos exemplos mais marcantes é o cálcio. A Tabela 7 apresenta os valores de produtos de solubilidade de alguns cátions na forma de carbonatos.

Tabela 7 – Valores de produtos de solubilidade para determinados cátions precipitando na forma de carbonatos (RANDTKE, 2011)

Espécie	Fórmula	Produto de solubilidade (K_{sp})
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$2{,}58.10^{-9}$
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$3{,}31.10^{-9}$
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$6{,}82.10^{-6}$
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8{,}46.10^{-12}$
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1{,}0.10^{-12}$
Carbonato de cobre	$CuCO_3$	$6{,}0.10^{-12}$
Carbonato de chumbo	$PbCO_3$	$7{,}4.10^{-14}$
Carbonato de manganês	$MnCO_3$	$2{,}24.10^{-11}$
Carbonato de mercúrio	Hg_2CO_3	$3{,}6.10^{-17}$
Carbonato de níquel	$NiCO_3$	$1{,}42.10^{-7}$
Carbonato de zinco	$ZnCO_3$	$1{,}46.10^{-10}$

* Os valores de K_{sp} apresentados na Tabela 7 são válidos para temperatura igual a 25 °C e pressão igual a 1 atm

Tendo em vista a grande importância da precipitação do cálcio na forma de carbonatos, há inúmeras expressões empíricas propostas na literatura que possibilitam o cálculo de sua constante de equilíbrio em função da temperatura. Uma vez que a forma sólida mais estável do cálcio como carbonato de cálcio é a calcita, a American Public Health Association recomenda a seguinte expressão para o cálculo de sua constante de equilíbrio (APHA, 2017):

$$CaCO_{3(s)} \Leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2} \rightarrow K_{sc}$$
$$K_{sc} = [Ca^{+2}].[CO_3^{-2}] \quad (141)$$

$$pK_{sc} = 171{,}9065 + 0{,}077993.T - \frac{2.839{,}319}{T} - 71{,}595.\log(T) \quad (142)$$

T=temperatura da fase líquida em K
pK_{sc}=-log(K_{sc})

A precipitação de qualquer elemento na forma de carbonatos é controlada por sua fase sólida correspondente. Por exemplo, caso um metal M de valência +2 se precipite com o íon carbonato, a fase sólida que controlará a solubilidade de M deverá ser $MCO_3(s)$. Assim sendo, para determinarmos a concentração de M^{+2} em equilíbrio com a sua fase sólida, precisamos calcular a concentração do íon carbonato na fase líquida. Relembrando o comportamento do ácido carbônico em meio aquoso, temos de considerar duas diferentes situações, que esmiuçamos a seguir.

Sistema Termodinâmico Fechado

Em um sistema termodinâmico fechado, não há troca de massa entre o sistema e sua vizinhança. Desta forma, a concentração de carbono inorgânico total permanece constante e sempre igual a C_T.

Como o ácido carbônico é um ácido diprótico, a concentração do íon carbonato pode ser calculada conhecendo-se as suas constantes de equilíbrio K_{a1} e K_{a2} e o pH da fase líquida. Sendo assim, tem-se que:

$$[CO_3^{-2}] = \alpha_2 . C_T$$

$$[CO_3^{-2}] = \left(\frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right).C_T \quad (143)$$

Vale lembrar que, por ser a espécie menos protonada, a concentração dos íons carbonato na fase líquida é mais preponderante para valores de pH mais elevados (Figura 19).

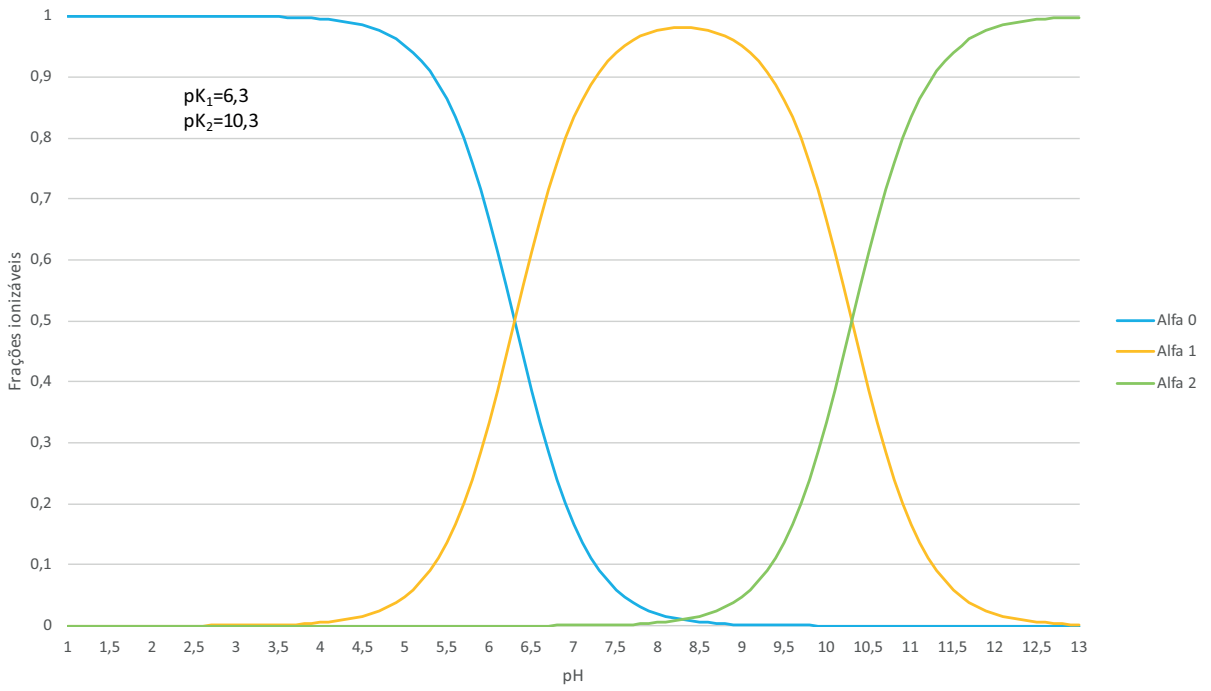


Figura 19 – Frações ionizáveis para o ácido carbônico (H_2CO_3) em função do pH da fase líquida

Assim sendo, uma vez conhecido o valor de C_T na fase líquida, a concentração de íons carbonato pode ser facilmente calculada por meio da equação (143).

Sistema Termodinâmico Aberto

Em um sistema termodinâmico aberto, a concentração de carbono inorgânico total é função da pressão parcial do CO_2 na atmosfera. Conforme discutido no Capítulo 5, pode-se calcular o valor de C_T por intermédio da seguinte equação:

$$C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \Longrightarrow$$

$$C_T = K_H.P_{pCO_2} + \frac{K_{a1}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \quad (144)$$

P_{pCO2}=pressão parcial do CO_2 na atmosfera

É importante considerarmos que as constantes de equilíbrio K_H, K_{a1} e K_{a2} variam com a temperatura. Podemos calculá-las por meio das equações (145) a (147):

$$pK_H = -\frac{2.622,38}{T} - 0,0178471.T + 15,5873 \quad (145)$$

$$pK_{a1} = +\frac{3.404,71}{T} + 0,032786.T - 14,8435 \quad (146)$$

$$pK_{a2} = +\frac{2.902,39}{T} + 0,02379.T - 6,4980 \quad (147)$$

T=temperatura em Kelvin

Por estarmos tratando de um sistema termodinâmico aberto, as concentrações molares de C_T, ácido carbônico (H_2CO_3*), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{-2}) variam com o pH do meio aquoso. As suas respectivas concentrações molares encontram-se relacionadas na Figura 20.

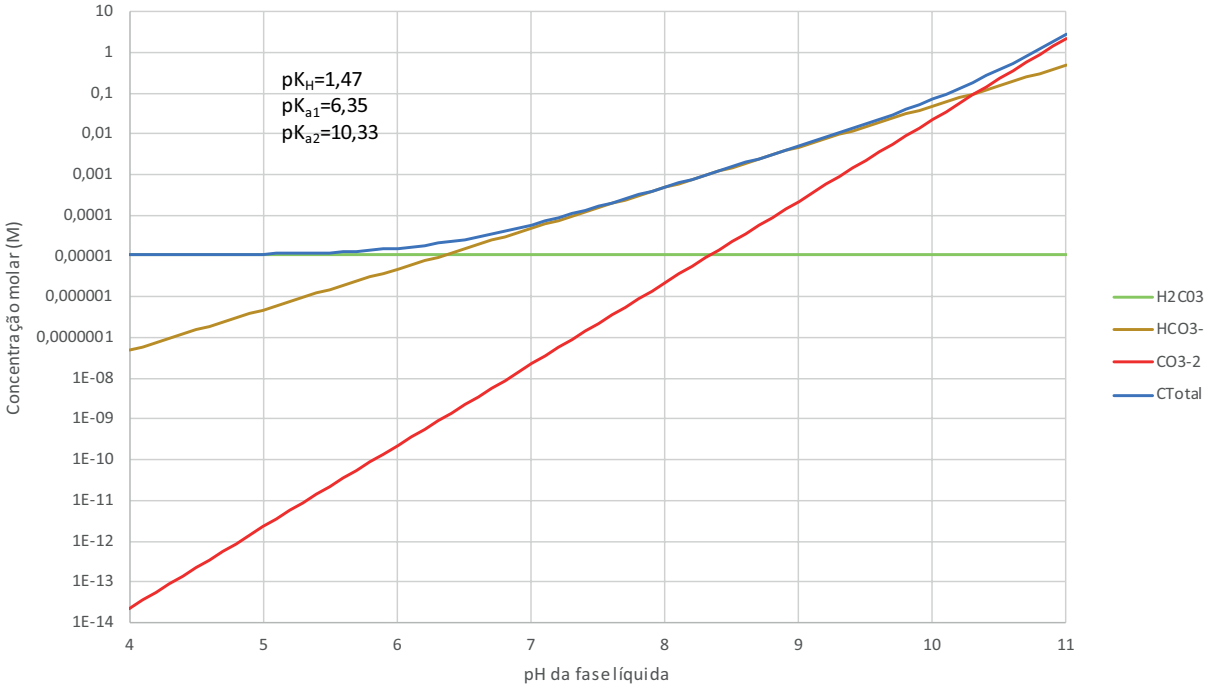


Figura 20 – Especiação química do carbono inorgânico total na fase líquida para um sistema termodinâmico aberto em contato com a atmosfera

Em sistemas abertos, devemos calcular a concentração de íons carbonato para que seja possível utilizarmos a equação (141). A sua determinação pode ser efetuada da seguinte forma:

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}{[H^+]^2} \quad (148)$$

Portanto, já sabemos como calcular as concentrações de íons carbonato em sistemas termodinâmicos abertos e fechados. Agora, podemos determinar as concentrações de cátions em meio aquoso em equilíbrio com a sua correspondente fase sólida na forma de carbonatos. Veja que, independentemente de o metal se precipitar na forma de hidróxido ou na forma de carbonato, as suas reações de complexação com a água e demais ligantes continuam a ocorrer. Nesse sentido, a maior diferença entre a precipitação de um metal na forma de hidróxido e na forma de carbonato é somente qual dessas duas fases sólidas controla a sua solubilidade na fase líquida. Vamos elaborar mediante um exemplo.

Exemplo 10-8

Problema: No Exemplo 10-7, determinou-se o diagrama de solubilidade do cobre em meio aquoso assumindo-se que a sua solubilidade era controlada pelo $Cu(OH)_{2(s)}$. Sabendo que o cobre também pode se precipitar na forma de $CuCO_{3(s)}$, determine o diagrama de solubilidade para essa condição e compare-o com o diagrama obtido no Exemplo 10-7. Admita que as reações de complexação do cobre na fase líquida sejam as mesmas apresentadas no Exemplo 10-7.

Dados adicionais: Produto de solubilidade do $CuCO_{3(s)}$ igual a $6{,}0.10^{-12}$. Admita que o corpo d'água possa ser tratado como um sistema termodinâmico aberto e em equilíbrio com a atmosfera. Pressão parcial do CO_2 na atmosfera igual a $10^{-3{,}5}$ atm. Adote valores de pK_H, pK_{a1} e pK_{a2} (ácido carbônico) iguais a 1,47 M/atm, 6,3 e 10,3, respectivamente.

Solução

Para determinar o diagrama de solubilidade do cobre em meio aquoso, temos que assumir uma fase sólida que controle a sua solubilidade. Nesse caso, estamos admitindo que o equilíbrio seja controlado pelo $CuCO_{3(s)}$. Com base nas reações de complexação apresentadas no Exemplo 10-7, já sabemos quais das espécies que contêm Cu deverão estar solúveis na fase líquida. Portanto, a sua concentração total na forma solúvel é dada por:

$$Cu_T = [Cu^{+2}] + [Cu(OH)^{+}] + [Cu(OH)_2^0] + [Cu(OH)_3^{-}] + [Cu(OH)_4^{-2}] + [CuCO_3] \quad (149)$$

Mais uma vez, estamos admitindo que o equilíbrio da solução seja controlado pelo $CuCO_{3(s)}$, portanto, a concentração de Cu^{+2} pode ser calculada com base no seu produto de solubilidade. Desta forma, tem-se que:

$$K_{sp} = [Cu^{+2}].[CO_3^{-2}] \implies [Cu^{+2}] = \frac{K_{sp}}{[CO_3^{-2}]} \quad (150)$$

Os procedimentos de cálculo são semelhantes aos efetuados no Exemplo 10-7. Como temos um sistema termodinâmico aberto, a concentração de íons carbonato pode ser calculada empregando-se a equação (148). Assim sendo, substituindo a equação (148) na equação (150):

$$[Cu^{+2}] = \frac{K_{sp}}{[CO_3^{-2}]} \implies [Cu^{+2}] = \frac{K_{sp}.[H^+]^2}{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}} \quad (151)$$

Conhecida a concentração de Cu^{+2}, que agora varia em função do pH e da pressão parcial do CO_2 na atmosfera, as demais espécies podem ser calculadas empregando-se as equações (121) a (125). Sendo assim, pode-se escrever que:

$$[Cu(OH)^{+}] = \beta_1.[Cu^{+2}].[OH^{-}] \quad (152)$$

$$[Cu(OH)_2^0] = \beta_2.[Cu^{+2}].[OH^{-}]^2 \quad (153)$$

$$[Cu(OH)_3^{-}] = \beta_3.[Cu^{+2}].[OH^{-}]^3 \quad (154)$$

$$[Cu(OH)_4^{-2}] = \beta_4.[Cu^{+2}].[OH^{-}]^4 \quad (155)$$

$$[CuCO_3] = K_1.[Cu^{+2}].[CO_3^{-2}] \tag{156}$$

Substituindo-se a equação (150) na equação (156), a concentração da espécie $CuCO_3$ pode ser facilmente calculada da seguinte forma:

$$[CuCO_3] = K_1.K_{sp} \tag{157}$$

Portanto, a concentração total de Cu solúvel na fase líquida pode ser calculada substituindo-se as equações (152) a (155), assim como a equação (157), na equação (149):

$$\begin{aligned} Cu_T = \frac{K_{sp}.[H^+]^2}{K_{a1}.K_{a2}.K_H.P_{pCO_2}}.(1 + \beta_1.[OH^-] \\ + \beta_2.[OH^-]^2 + \beta_3.[OH^-]^3 + \beta_4.[OH^-]^4) \\ + K_1.K_{sp} \end{aligned} \tag{158}$$

De posse dos valores das constantes de equilíbrio e variando-se o pH da fase líquida, podemos calcular a concentração total de cobre solúvel em equilíbrio com o $CuCO_{3(s)}$. Os resultados estão dispostos na Figura 21. Adicionalmente, encontra-se na mesma figura o diagrama de solubilidade do cobre quando controlado pelo $Cu(OH)_{2(s)}$.

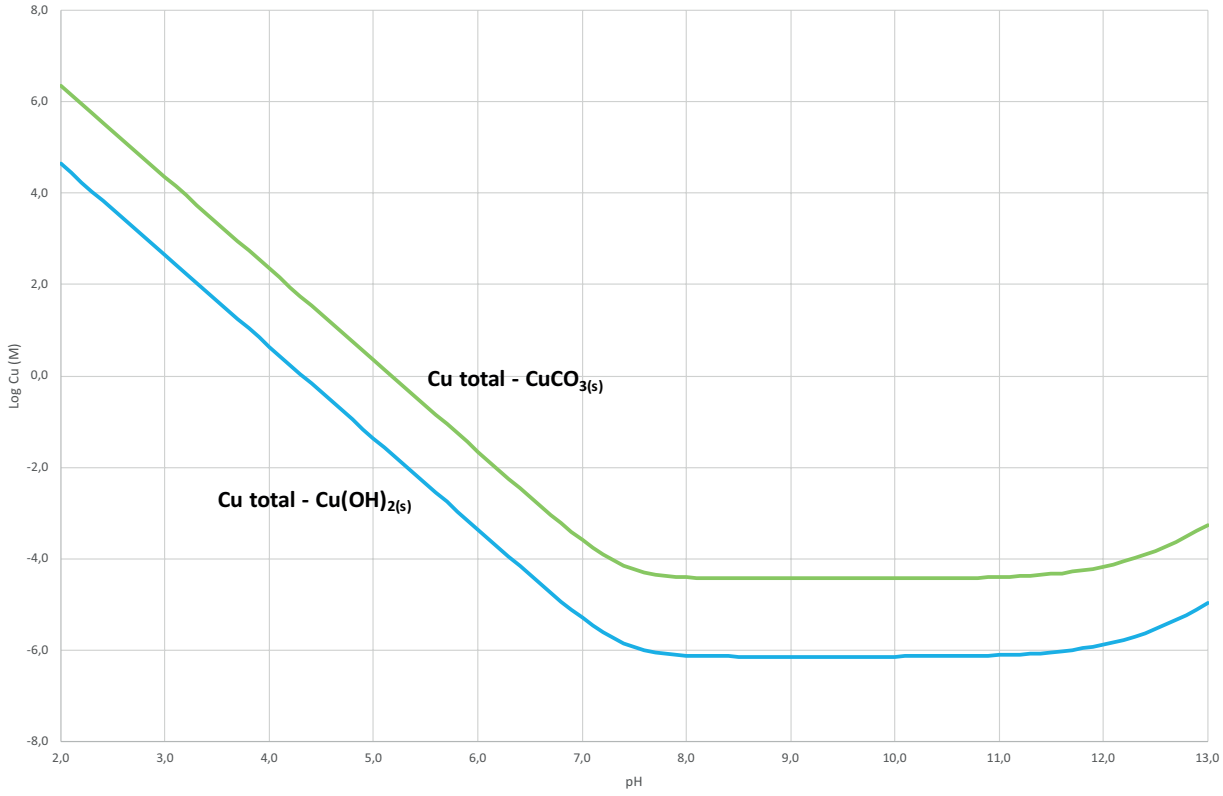


Figura 21 – Concentração máxima solúvel de cobre total em função do pH da fase líquida em equilíbrio com $CuCO_{3(s)}$ e $Cu(OH)_{2(s)}$.

Comparando-se ambos os diagramas de solubilidade, nota-se que a solubilidade do cobre na fase líquida é controlada pelo $Cu(OH)_{2(s)}$, uma vez que a sua mínima concentração solúvel para todo o intervalo de pH entre 2 e 13 é ditada pelo $Cu(OH)_{2(s)}$.

Observação: É importante ressaltar que o diagrama de solubilidade do cobre determinado para o $CuCO_{3(s)}$ foi obtido partindo-se do pressuposto de que a fase líquida se encontra em equilíbrio com a atmosfera (sistema termodinâmico aberto). Caso a fase líquida seja tratada como um sistema fechado, a solubilidade do cobre na forma de $CuCO_{3(s)}$ deverá variar de acordo com a concentração de carbono inorgânico total (C_T) presente em meio aquoso.

A precipitação de cátions na forma de carbonatos é especialmente importante na engenharia ambiental para se analisar o comportamento do cálcio na fase líquida. Como sabemos, as águas naturais apresentam concentrações de cálcio e magnésio, que, coletivamente, são reportados como parâmetro dureza e expressos como mg $CaCO_3$/L. Além disso, muitas vezes é necessário que o pH da fase líquida tenha de ser ajustado durante o processo de tratamento e, devido a razões econômicas, acaba-se optando pela utilização da cal hidratada ou cal virgem como agente alcalinizante. Desta forma, é natural que as concentrações de íons cálcio sofram variações ao longo do processo

de tratamento. Essas variações devem ser estudadas com bastante cuidado para que a água não seja incrustante ou corrosiva.

A determinação das condições de saturação da fase líquida com respeito ao carbonato de cálcio ($CaCO_3$) pode ser facilmente efetuada por meio da equação (159).

$$Q = [Ca^{+2}].[CO_3^{-2}] \quad \Longrightarrow \quad Q = [Ca^{+2}].\alpha_2.C_T \tag{159}$$

Sendo assim, de posse das concentrações de íons Ca^{+2} e de carbono orgânico total (C_T), bem como do pH da fase líquida, podemos calcular Q e compará-lo com o valor do produto de solubilidade do carbonato de cálcio. Se a relação Q/K_{sc} for maior do que 1, a solução estará supersaturada, do contrário, estará subsaturada.

É interessante observarmos que o estudo da precipitação do cálcio na forma de carbonatos exige que relembremos alguns conceitos de química aquática, como a definição de alcalinidade e o cálculo da concentração de carbono inorgânico total na fase líquida. Vamos a alguns exemplos para ilustrar como podemos trabalhar com o equilíbrio de águas naturais submetidas a situações de saturação com o $CaCO_{3(s)}$.

Exemplo 10-9

Problema: Uma água bruta apresenta valores de pH, alcalinidade total e dureza iguais a 6,2, 40 mg $CaCO_3$/L e 20 mg $CaCO_3$/L, respectivamente. A água bruta deverá ser submetida a um processo de tratamento convencional de ciclo completo. Desta forma, com base em seus dados de qualidade da água, determine se a fase líquida se encontra subsaturada ou supersaturada com respeito ao $CaCO_{3(s)}$ e calcule o valor do seu pH de saturação.

Dados adicionais: Admita que a fase líquida possa ser tratada como um sistema termodinâmico fechado. Adote um valor de temperatura da fase líquida igual a 18 ^{0}C. Despreze a concentração de Mg^{+2}.

Solução

Para resolver o problema, devemos inicialmente calcular o valor das constantes de equilíbrio pertinentes para temperatura igual a 18 ^{0}C. Vamos calcular o valor do produto de solubilidade do carbonato de cálcio, pK_{a1}, pK_{a2} e pK_w.

$$pK_{sc} = 171{,}9065 + 0{,}077993.T - \frac{2.839{,}319}{T} - 71{,}595.\log(T) \implies$$

$$pK_{sc} = 171{,}9065 + 0{,}077993.(291{,}15) - \frac{2.839{,}319}{291{,}15} - 71{,}595.\log(291{,}15) \implies pK_{sc} = 8{,}443 \quad (160)$$

$$pK_{a1} = +\frac{3.404{,}71}{T} + 0{,}032786.T - 14{,}8435 \implies$$

$$pK_{a1} = +\frac{3.404{,}71}{291{,}15} + 0{,}032786.(291{,}15) - 14{,}8435 \implies pK_{a1} = 6{,}397 \quad (161)$$

$$pK_{a2} = +\frac{2.902{,}39}{T} + 0{,}02379.T - 6{,}4980 \implies$$

$$pK_{a2} = +\frac{2.902{,}39}{291{,}15} + 0{,}02379.(291{,}15) - 6{,}4980 \implies pK_{a2} = 10{,}423 \quad (162)$$

$$\log K_w = \left(-\frac{4.470{,}99}{T}\right) - 17{,}06.10^{-3}.T + 6{,}0875$$

$$\log K_w = \left(-\frac{4.470{,}99}{291{,}15}\right) - 17{,}06.10^{-3}.(291{,}15) + 6{,}0875 \implies \log K_w = -14{,}236 \quad (163)$$

T=temperatura da fase líquida em K

Para avaliarmos se a solução se encontra subsaturada ou supersaturada com respeito ao carbonato de cálcio, precisamos calcular a concentração de cálcio e do carbono inorgânico total na fase líquida. Uma vez que a dureza é conhecida, vamos determinar a concentração molar de cálcio na fase líquida:

$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_{Ca-CaCO_3}.\frac{20}{50} \Longrightarrow$$
$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = 20\ mg\frac{CaCO_3}{L}.\frac{20}{50} = 8{,}0\ mg\frac{Ca}{L} \quad (164)$$

$$[Ca^{+2}] = \frac{C_{Ca,mg/L}}{mol\ Ca.10^3} = \frac{8{,}0\ \frac{mg\ Ca}{L}}{40.10^3} = 2{,}0.10^{-4}\ M \quad (165)$$

A concentração de carbono inorgânico total (C_T) pode ser calculada empregando-se a definição de alcalinidade em águas naturais. Sabemos que a alcalinidade do meio aquoso é igual a 40 mg $CaCO_3$/L. Desta forma, vamos determinar a sua concentração em eq/L.

$$Alk_{CaCO_3} = 40\ \frac{mg\ CaCO_3}{L} \Longrightarrow Alkeq_{/L} = \frac{Alk_{CaCO_3}}{50.10^3}$$
$$Alkeq_{/L} = \frac{40\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 8{,}00.10^{-4}\ \frac{eq}{L} \quad (166)$$

Uma vez que o pH da fase líquida é igual a 6,2, tem-se que os valores das frações ionizáveis α_1 e α_2 são iguais a:

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6{,}397}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}397}.[H^+] + 10^{-6{,}397}.10^{-10{,}423}} \cong 0{,}388 \quad (167)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,397}.10^{-10,423}}{[H^+]^2 + 10^{-6,397}.[H^+] + 10^{-6,397}.10^{-10,423}} \cong 2,325.10^{-5} \quad (168)$$

De posse dos valores de alcalinidade em eq/L, α_1 e α_2 e do pH da fase líquida, podemos efetuar o cálculo do C_T empregando a definição de alcalinidade:

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14,236}}{[H^+]} - [H^+] \Longrightarrow$$

$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14,236}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \Longrightarrow C_T \quad (169)$$

$$= \frac{8,00.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + 10^{-6,2} - 10^{-8,036}}{(0,388 + 2.0,00)} \Longrightarrow$$

$$C_T \cong 2,061.10^{-3}\ M$$

Agora, podemos proceder ao cálculo da grandeza Q e, posteriormente, da relação Q/K_{sc}. Desta forma, temos que:

$$Q = [Ca^{+2}].\alpha_2.C_T \Longrightarrow$$

$$Q = 2,0.10^{-4}\ M.2,325.10^{-5}.2,061.10^{-3}\ M \Longrightarrow \quad (170)$$

$$Q = 9,585.10^{-12}$$

$$\frac{Q}{K_{sc}} = \frac{9,585.10^{-12}}{10^{-8,443}} \cong 0,027 \quad (171)$$

Como a relação Q/K_{sc} resultou menor do que 1, a solução se encontra subsaturada. Veja que, como a solução está subsaturada e não há presença de nenhuma fase sólida ($CaCO_{3(s)}$), não se observarão modificações na composição química da solução.

Vamos agora proceder ao cálculo do pH de saturação da fase líquida com respeito ao carbonato de cálcio. Se porventura a solução estiver saturada, o produto de solubilidade deverá ser respeitado. Desta forma, temos que:

$$K_{sc} = [Ca^{+2}].[CO_3^{-2}] \implies$$
$$[Ca^{+2}].\alpha_2.C_T = 10^{-8,443} \quad (172)$$

As concentrações de Ca^{+2} e C_T permanecem constantes e a única variável a ser determinada na equação (172) é o valor de α_2. De posse do valor de α_2, podemos proceder ao cálculo do pH da fase líquida, que corresponde ao pH de saturação com relação ao $CaCO_{3(s)}$. Portanto:

$$[Ca^{+2}].\alpha_2.C_T = 10^{-8,443} \implies$$
$$\alpha_2.2{,}0.10^{-4}\,M.2{,}061.10^{-3}\,M = 10^{-8,443} \implies \quad (173)$$
$$\alpha_2 \cong 0{,}0087$$

De posse do valor de α_2, podemos facilmente calcular o pH de saturação:

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,397}.10^{-10,423}}{[H^+]^2 + 10^{-6,397}.[H^+] + 10^{-6,397}.10^{-10,423}}$$
$$\implies \frac{10^{-6,397}.10^{-10,423}}{[H^+]^2 + 10^{-6,397}.[H^+] + 10^{-6,397}.10^{-10,423}} \quad (174)$$
$$= 0{,}0087 \implies pH \cong 8{,}37$$

Assim sendo, a solução estará na condição de saturação quando o pH da fase líquida for igual a 8,37.

Observação: O cálculo do pH de saturação foi efetuado partindo-se do pressuposto de que as concentrações de Ca^{+2} e C_T permanecem inalteradas em meio aquoso. Caso o pH seja elevado mediante adição de um agente alcalinizante que contenha cálcio ou carbono inorgânico total, a sua determinação terá de levar em conta a alteração de ambas as grandezas.

Exemplo 10-10

Problema: Uma água tratada apresenta valores de pH, alcalinidade total e dureza iguais a 8,8, 80 mg $CaCO_3$/L e 60 mg $CaCO_3$/L, respectivamente. Assim sendo, determine se a fase líquida se encontra subsaturada ou supersaturada com respeito ao $CaCO_{3(s)}$ e calcule o valor do seu pH de saturação.

Dados adicionais: Admita que a fase líquida possa ser tratada como um sistema termodinâmico fechado. Adote um valor de temperatura da fase líquida igual a 18 ^{0}C. Despreze a concentração de Mg^{+2}.

Solução

Como a temperatura da fase líquida é igual a 18 ^{0}C, vamos utilizar os valores do produto de solubilidade do carbonato de cálcio, pK_{a1}, pK_{a2} e pK_w já calculados anteriormente no Exemplo 10-9. Para verificar a condição de saturação da fase líquida com relação ao $CaCO_{3(s)}$, vamos calcular as concentrações de Ca^{+2} e C_T com base nos seus valores de dureza e alcalinidade total.

$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_{Ca-CaCO_3}.\frac{20}{50} \Longrightarrow$$
$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = 60\ mg\ \frac{CaCO_3}{L}.\frac{20}{50} = 24{,}0\ mg\ \frac{Ca}{L} \quad (175)$$

$$[Ca^{+2}] = \frac{C_{Ca,mg/L}}{mol\ Ca.10^3} = \frac{24{,}0\ \frac{mg\ Ca}{L}}{40.10^3} = 6{,}0.10^{-4}\ M \quad (176)$$

Como o pH da fase líquida é igual a 8,8, os valores das frações ionizáveis α_1 e α_2 são iguais a:

$$\alpha_1 = \frac{10^{-6{,}397}.[H^+]}{[H^+]^2 + 10^{-6{,}397}.[H^+] + 10^{-6{,}397}.10^{-10{,}423}} \cong 0{,}973 \quad (177)$$

$$\alpha_2 = \frac{10^{-6,397}.10^{-10,423}}{[H^+]^2 + 10^{-6,397}.[H^+] + 10^{-6,397}.10^{-10,423}} \cong 2,319.10^{-2} \quad (178)$$

A alcalinidade do meio aquoso é igual a 80 mg $CaCO_3$/L. Desta forma, vamos determinar a sua concentração em eq/L.

$$Alk_{CaCO_3} = 80\ \frac{mg\ CaCO_3}{L} \implies Alkeq_{/L} = \frac{Alk_{CaCO_3}}{50.10^3}$$
$$Alkeq_{/L} = \frac{80\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 1,60.10^{-3}\ \frac{eq}{L} \quad (179)$$

Agora, podemos proceder ao cálculo de C_T empregando a definição de alcalinidade:

$$Alk = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_T + \frac{10^{-14,236}}{[H^+]} - [H^+] \implies$$
$$C_T = \frac{Alk + [H^+] - \frac{10^{-14,236}}{[H^+]}}{(\alpha_1 + 2.\alpha_2)} \implies C_T \quad (180)$$
$$= \frac{1,6.10^{-3}\ \frac{eq}{L} + 10^{-5,436} - 10^{-8,8}}{\left(0,973 + 2.(2,319.10^{-2})\right)} \implies$$
$$C_T \cong 1,566.10^{-3}\ M$$

De modo análogo ao Exemplo 10-9, podemos efetuar o cálculo da grandeza Q e da relação Q/K_{sc}. Nesse sentido:

$$Q = [Ca^{+2}].\alpha_2.C_T \implies$$

$$Q = 6{,}0.10^{-4}\,M.2{,}319.10^{-2}.1{,}566.10^{-3}\,M \implies \quad (181)$$

$$Q = 2{,}719.10^{-8}$$

$$\frac{Q}{K_{sc}} = \frac{2{,}719.10^{-8}}{10^{-8{,}443}} \cong 6{,}043 \quad (182)$$

Agora, veja que a relação Q/K_{sc} resultou maior do que 1, portanto, a solução se encontra supersaturada. Ou seja, tende a ocorrer precipitação de cálcio na forma de carbonato de cálcio.

Se a solução está supersaturada, com tendência à precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio, haverá uma redução nas concentrações de Ca^{+2} e do carbono inorgânico total na fase líquida. Como a concentração de Ca^{+2} deverá ser reduzida na fase líquida, teremos também uma alteração no seu valor de alcalinidade total.

Sabemos que a água tem de ser eletricamente neutra. Sendo assim, partindo do conceito de alcalinidade, temos que, para a sua condição inicial:

$$Alk_i = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T,i} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (183)$$

Alk_i=alcalinidade inicial em eq/L

$C_{T,i}$=concentração inicial de carbono inorgânico total em M

Os valores de alcalinidade inicial e de carbono inorgânico total inicial são conhecidos e já foram calculados anteriormente. Como o valor de Alk_i compreende todos os cátions e ânions associados a bases e ácidos fortes, o cálcio é parte da alcalinidade. Desta forma, podemos escrever que:

$$Alk_i = Alk_0 + 2.[Ca^{+2}]_i \quad (184)$$

$[Ca^{+2}]_i$=concentração de cálcio em sua condição inicial em M

Uma vez que os valores iniciais de alcalinidade e concentração de cálcio sejam conhecidos, pode-se determinar o valor de Alk_0, sendo que o seu valor não deverá ser alterado com o decorrer da precipitação química do cálcio na forma de carbonato de cálcio. Como a solução está supersaturada, o sistema deverá buscar uma condição de equilíbrio, portanto, haverá precipitação de íons cálcio na forma de $CaCO_{3(s)}$. Sendo assim, na nova condição de equilíbrio, a equação da eletroneutralidade da água deverá ser escrita da seguinte forma:

$$Alk_f = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T,f} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (185)$$

Alk_f=alcalinidade final em eq/L
$C_{T,f}$=concentração final de carbono inorgânico total em M

O valor da alcalinidade final pode ser calculado da seguinte forma:

$$Alk_f = Alk_0 + 2.[Ca^{+2}]_f \quad (186)$$

$[Ca^{+2}]_f$=concentração de cálcio em sua condição final em M

Substituindo-se a equação (186) na equação (185), a equação da eletroneutralidade da água para a sua condição final pode ser escrita da seguinte forma:

$$Alk_0 + 2.[Ca^{+2}]_f = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T,f} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (187)$$

Veja que, em sua condição final, a solução estará saturada, portanto, as concentrações de cálcio e carbono inorgânico total relacionam-se por meio do seu produto de solubilidade. Assim sendo:

$$K_{sc} = [Ca^{+2}]_f.\alpha_2.C_{T,f} \quad (188)$$

Podemos substituir a equação (188) na equação (187):

$$Alk_0 + \frac{2.K_{sc}}{\alpha_2.C_{T,f}} = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T,f} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (189)$$

Ao observarmos a equação (189), notamos que duas variáveis são desconhecidas: o pH da fase líquida e $C_{T,f}$. Desta forma, temos uma equação e duas variáveis, portanto, temos de estabelecer mais uma equação para que o sistema seja determinado. A nossa segunda equação pode ser obtida por meio de um balanço de massa para o cálcio e o carbono inorgânico total na fase líquida. Desta forma:

$$[Ca^{+2}]_i = [Ca^{+2}]_f + [Ca^{+2}]_p \quad (190)$$

$$C_{T,i} = C_{T,f} + C_{T,p} \quad (191)$$

$[Ca^{+2}]_p$=concentração de cálcio precipitado em M
$C_{T,p}$=concentração final de carbono inorgânico total precipitado em M

De acordo com a estequiometria de precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio, um mol de cálcio precipitado possibilita a remoção de um mol de carbono inorgânico total. Portanto, temos uma relação entre ambas as grandezas, sendo possível escrever que:

$$[Ca^{+2}]_p = C_{T,p} \quad (192)$$

Combinando-se as equações (190), (191) e (192), pode-se escrever que:

$$[Ca^{+2}]_f - [Ca^{+2}]_i = C_{T,f} - C_{T,i} \quad (193)$$

Agora, podemos substituir a equação (188) na equação (193):

$$\frac{K_{sc}}{\alpha_2.C_{T,f}} - [Ca^{+2}]_i = C_{T,f} - C_{T,i} \quad (194)$$

Finalmente, temos duas equações ((189) e (194)) e duas incógnitas (pH e $C_{T,f}$) – e o sistema é determinado. Vamos montar ambas as equações com seus valores definitivos e proceder à sua solução. Inicialmente, temos de calcular o valor de Alk_0. Podemos fazê-lo por intermédio da equação (184):

$$Alk_0 = Alk_i - 2.[Ca^{+2}]_i \implies$$

$$Alk_0 = 1{,}60.10^{-3}\ \frac{eq}{L} - 2.(6{,}0.10^{-4}\ M) \implies \tag{195}$$

$$Alk_0 = 4{,}0.10^{-4}\ \frac{eq}{L}$$

Assim sendo, as equações (189) e (194) podem ser escritas da seguinte forma:

$$4{,}0.10^{-4}\ \frac{eq}{L} + \frac{2.10^{-8{,}443}}{\alpha_2.C_{T,f}} = (\alpha_1 + 2.\alpha_2).C_{T,f} + \frac{10^{-14{,}236}}{[H^+]} - [H^+] \tag{196}$$

$$\frac{10^{-8{,}443}}{\alpha_2.C_{T,f}} - 6{,}0.10^{-4}\ M = C_{T,f} - 1{,}566.10^{-3}\ M \tag{197}$$

Infelizmente, as equações (196) e (197) não são lineares, por isso, devemos fazer uso de técnicas de otimização numérica para a sua solução. Utilizando o Excel Solver®, chegamos aos seguintes valores calculados de pH e $C_{T,f}$:

$$pH \cong 8{,}08$$

$$C_{T,f} \cong 1{,}508.10^{-3}\ M \tag{198}$$

De posse do novo valor de carbono inorgânico total na fase líquida, podemos calcular a concentração de cálcio solúvel por meio da equação (188). Sabendo que o pH da fase líquida é igual a 8,08, tem-se que α_2 é igual a $4{,}408.10^{-3}$. Assim:

$$[Ca^{+2}]_f = \frac{K_{sc}}{\alpha_2 . C_{T,f}} \implies$$

$$[Ca^{+2}]_f = \frac{10^{-8{,}443}}{4{,}408.10^{-3}.1{,}508.10^{-3}} \cong 5{,}424.10^{-4}\ M \quad (199)$$

Portanto, a concentração de íons Ca^{+2} foi reduzida de $6{,}00.10^{-4}$ M para $5{,}424.10^{-4}$ M (60 mg $CaCO_3$/L para 54,2 mg $CaCO_3$/L), o que ocasionou a diminuição do pH da fase líquida de 8,8 para 8,08.

Observação: A solução do Exemplo 10-10 é um pouco mais complexa do que a do Exemplo 10-9, pois, como a solução está supersaturada, a sua nova condição de equilíbrio envolve a remoção de íons cálcio e C_T, devendo ser estabelecida uma nova condição para a eletroneutralidade da água. É importante saber que, como há tendência de precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio, a condição final de equilíbrio deverá considerar que a solução estará saturada com o $CaCO_{3(s)}$.

Conceituação e Cálculo do Índice de Saturação de Langelier

Como a precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio em instalações hidráulico-sanitárias e em sistemas de abastecimento de água é muito comum, é importante tomarmos precauções para evitar a sua ocorrência – e seus efeitos indesejáveis (Figura 18). Um dos modos de se avaliar o potencial de precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio envolve a utilização do Índice de Saturação de Langelier, também conhecido por índice de Langelier (IL). Ele é definido como a diferença entre o pH da fase líquida e o pH de saturação do $CaCO_{3(s)}$ (BENEFIELD; JUDKINS; WEAND, 1982; CRITTENDEN et al., 2012).

$$ISL = pH - pH_s \quad (200)$$

ISL=índice de saturação de Langelier
pH=pH da fase líquida
pH_s=pH de saturação do $CaCO_{3(s)}$ na fase líquida

Se o valor do ISL for maior do que zero, a solução estará supersaturada, havendo tendência de precipitação do carbonato de cálcio na fase líquida. Caso o valor de ISL seja igual a zero, a solução estará saturada. Por fim, para valores negativos de ISL, a solução estará subsaturada.

O Índice de Saturação de Langelier foi proposto no início do século XX. Ele era usado em avaliações das condições físico-químicas da água tratada, de modo a se buscar uma redução dos seus processos de corrosão. Supunha-se que uma precipitação parcial de cálcio na forma de carbonato de cálcio nas tubulações que compõem o sistema de distribuição de água poderia reduzir a corrosão de tubulações de ferro fundido. Sendo assim, sugeriu-se no passado que a água tratada a ser veiculada no sistema de distribuição devesse apresentar valores de ISL ligeiramente positivos (entre 0 e +0,2).

Atualmente, após estudos desenvolvidos ao longo do tempo e com base em inúmeras observações e inspeções de campo, não se tem observado essa relação entre o valor do ISL e a ocorrência de corrosão em sistemas de abastecimento de água, no entanto, a verificação do ISL em águas de abastecimento é bastante válida para que seja avaliada a potencial capacidade de precipitação de cálcio na forma de $CaCO_{3(s)}$. O pH de saturação da água pode ser calculado com base na concentração de íons cálcio na fase líquida e no seu valor de alcalinidade total. Utilizando-se do conceito de alcalinidade total em água naturais, tem-se que:

$$Alk = [HCO_3^-] + 2.[CO_3^{-2}] + [OH^-] - [H^+] \qquad (201)$$

Admitindo-se que a fase líquida se comporte como um sistema termodinâmico fechado, as concentrações de bicarbonato e carbonato podem ser escritas da seguinte forma:

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} \Longrightarrow [HCO_3^-] = \frac{[H^+].[CO_3^{-2}]}{K_{a2}} \qquad (202)$$

Como a solução está saturada, o produto de solubilidade do carbonato de cálcio deve ser respeitado. Desta forma, tem-se que:

$$K_{sc} = [Ca^{+2}].[CO_3^{-2}] \Longrightarrow [CO_3^{-2}] = \frac{K_{sc}}{[Ca^{+2}]} \qquad (203)$$

Substituindo a equação (203) na equação (202):

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+].[CO_3^{-2}]}{K_{a2}} \implies$$
$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+].K_{sc}}{K_{a2}.[Ca^{+2}]} \quad (204)$$

Substituindo as equações (203) e (204) na equação (201):

$$Alk = \frac{[H^+].K_{sc}}{K_{a2}.[Ca^{+2}]} + 2.\frac{K_{sc}}{[Ca^{+2}]} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (205)$$

A equação (205) pode ser rearranjada e escrita da seguinte forma:

$$[H^+]^2.(K_{sc} - K_{a2}.[Ca^{+2}]) + [H^+].(2.K_{sc}.K_{a2} - Alk.K_{a2}.[Ca^{+2}]) + K_w.K_{a2}.[Ca^{+2}] = 0 \quad (206)$$

A equação (206) é uma equação de segundo grau, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$a.[H^+]^2 + b.[H^+] + c = 0$$
$$a = (K_{sc} - K_{a2}.[Ca^{+2}])$$
$$b = (2.K_{sc}.K_{a2} - Alk.K_{a2}.[Ca^{+2}]) \quad (207)$$
$$c = K_w.K_{a2}.[Ca^{+2}]$$

Por ser uma equação de segundo grau, as suas raízes reais podem ser calculadas da seguinte forma:

$$[H^+] = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (208)$$

Para algumas condições, a equação (201) pode ser simplificada, facilitando o cálculo do pH de saturação. Observe que, para valores de pH entre 6,0 e 8,5, as concentrações dos íons carbonato, OH^- e H^+ podem ser desprezadas. Assim sendo:

$$Alk \cong [HCO_3^-] \quad (209)$$

Substituindo a equação (204) na equação (209):

$$Alk \cong \frac{[H^+].K_{sc}}{K_{a2}.[Ca^{+2}]} \quad (210)$$

Tomando-se o logaritmo de ambos os membros da equação (210), tem-se que:

$$\log(Alk) = \log([H^+]) + \log(K_{sc}) - \log(K_{a2}) - \log([Ca^{+2}]) \quad (211)$$

$$pH_s = pK_{a2} - pK_{sc} - \log(Alk) - \log([Ca^{+2}]) \quad (212)$$

Sendo assim, a equação (212) permite o cálculo o pH de saturação de forma mais simples, não sendo necessário trabalhar com uma equação de segundo grau. No entanto, é importante lembrarmos que a equação (212) é uma simplificação da equação (206), devendo ser empregada para águas cujos valores de pH situem-se entre 6,0 e 8,5.

Exemplo 10-11

Problema: Determine do valor do ISL para uma água tratada cujos valores de pH, alcalinidade total e dureza sejam iguais a 7,8, 40 mg $CaCO_3$/L e 80 mg $CaCO_3$/L, respectivamente. Adote um valor de temperatura da fase líquida igual a 22 ^{0}C. Despreze a concentração de Mg^{+2}.

Solução

A temperatura da fase líquida é igual a 22 ^{0}C. Assim sendo, vamos calcular o valor do produto de solubilidade do carbonato de cálcio, pK_{a2} e pK_{w}.

$$pK_{sc} = 171{,}9065 + 0{,}077993.T - \frac{2.839{,}319}{T} - 71{,}595.\log(T) \implies$$

$$pK_{sc} = 171{,}9065 + 0{,}077993.(295{,}15) - \frac{2.839{,}319}{295{,}15} - 71{,}595.\log(295{,}15) \implies pK_{sc} = 8{,}463 \quad (213)$$

$$pK_{a2} = +\frac{2.902{,}39}{T} + 0{,}02379.T - 6{,}4980 \implies$$

$$pK_{a2} = +\frac{2.902{,}39}{295{,}15} + 0{,}02379.(295{,}15) - 6{,}4980 \implies pK_{a2} = 10{,}382 \quad (214)$$

$$\log K_w = \left(-\frac{4.470{,}99}{T}\right) - 17{,}06.10^{-3}.T + 6{,}0875$$

$$\log K_w = \left(-\frac{4.470{,}99}{295{,}15}\right) - 17{,}06.10^{-3}.(295{,}15) + 6{,}0875 \implies \log K_w = -14{,}096 \quad (215)$$

T=temperatura da fase líquida em K

Uma vez que a dureza é conhecida e assumindo que sua totalidade se deve à presença dos íons cálcio em meio aquoso, vamos determinar a concentração molar de cálcio:

$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = C_{Ca-CaCO_3}.\frac{20}{50} \Longrightarrow$$
$$C\left(\frac{mg}{L}\right) = 80\ mg\frac{CaCO_3}{L}.\frac{20}{50} = 32{,}0\ mg\frac{Ca}{L} \quad (216)$$

$$[Ca^{+2}] = \frac{C_{Ca,mg/L}}{mol\ Ca.10^3} = \frac{32{,}0\ \frac{mg\ Ca}{L}}{40.10^3} = 8{,}0.10^{-4}\ M \quad (217)$$

A alcalinidade do meio aquoso é igual a 40 mg $CaCO_3$/L. Agora vamos determinar a sua concentração em eq/L.

$$Alk_{CaCO_3} = 40\ \frac{mg\ CaCO_3}{L} \Longrightarrow Alk_{eq/L} = \frac{Alk_{CaCO_3}}{50.10^3}$$
$$Alk_{eq/L} = \frac{40\ \frac{mg\ CaCO_3}{L}}{50.10^3} = 8{,}00.10^{-4}\ \frac{eq}{L} \quad (218)$$

Inicialmente, calculamos o valor de pH_s por meio da equação (207):

$$a.[H^+]^2 + b.[H^+] + c = 0 \quad (219)$$

$$a = (K_{sc} - K_{a2}.[Ca^{+2}]) \Longrightarrow$$
$$a = (10^{-8{,}463} - 10^{-10{,}382}.8{,}0.10^{-4}\ M) = 3{,}446.10^{-9} \quad (220)$$

$$b = (2.K_{sc}.K_{a2} - Alk.K_{a2}.[Ca^{+2}]) \implies$$

$$b = \left(2.10^{-8,463}.10^{-10,382} - 8,00.10^{-4}\ \frac{eq}{L}.10^{-10,382}.8,0.10^{-4}\ M\right) = -2,625.10^{-17} \quad (221)$$

$$c = K_w.K_{a2}.[Ca^{+2}] \implies$$

$$c = 10^{-14,096}.10^{-10,382}.8,0.10^{-4}\ M = 2,408.10^{-28} \quad (222)$$

Uma vez determinados os valores de a, b e c, temos uma equação de segundo grau que deverá ser solucionada, assim possibilitando a determinação do pH_s. Desta forma:

$$3,446.10^{-9}.[H^+]^2 \pm 2,625.10^{-17}.[H^+] + 2,408.10^{-28} = 0 \quad (223)$$

Resolvendo a equação (223), tem-se que ela possui duas raízes reais iguais a:

$$[H^+]_1 = 7,608.10^{-9} \implies pH_{s,1} \cong 8,12$$
$$[H^+]_2 = 9,184.10^{-12} \implies pH_{s,2} \cong 11,04 \quad (224)$$

Como o pH da água tratada é igual 7,8, o pH de saturação corresponde à primeira raiz – e, desta forma, é igual a 8,12.

Também podemos estimar o pH_s por meio da equação (212):

$$pH_s = pK_{a2} - pK_{sc} - \log(Alk) - \log([Ca^{+2}])$$

$$pH_s = 10{,}382 - 8{,}436 - \log\left(8{,}00.10^{-4}\ \frac{eq}{L}\right) \qquad (225)$$

$$-\log(8{,}0.10^{-4}\ M) \implies pH_s \cong 8{,}14$$

Note que os valores de pH_s calculados por meio das equações (207) e (212) são muito próximos, o que sugere que o emprego da equação (212) é bastante razoável.

Uma vez calculado o pH de saturação, o valor do ISL pode ser facilmente calculado por meio da equação (220):

$$ISL = pH - pH_s \implies ISL = 7{,}8 - 8{,}12 \implies$$

$$ISL = -0{,}32 \qquad (226)$$

Desta forma, a solução encontra-se subsaturada, não havendo tendência de precipitação do cálcio na forma de carbonato de cálcio.

Observação: Buscando-se efetuar um controle de processos de corrosão no sistema de distribuição, e uma vez que o valor do ISL resultou ligeiramente negativo (-0,32), pode-se sugerir que o pH da água tratada seja ajustado para que o ISL seja igual a +0,2. Sendo assim, o pH da água tratada deverá ser ajustado para um valor próximo de 8,32.

10.8 Precipitação de Cátions e Ânions que Apresentem Especiação Química Dependente do pH da Fase Líquida

Existem inúmeros casos em que a especiação tanto do cátion como do ânion depende do pH da fase líquida. Vimos que alguns metais participam de reações de complexação química, sendo assim, a sua especiação química é função do pH do meio aquoso. No entanto, além do cátion, também a concentração de alguns ânions pode variar de acordo com o pH. Por exemplo, quando se considera a precipitação de um metal na forma de carbonato, sabemos que a concentração do CO_3^{-2} varia de acordo com o pH, uma vez que o ácido carbônico é um ácido diprótico fraco. Muitos metais são insolúveis na forma de sulfetos, e, como o H_2S também é um ácido diprótico fraco, tem-se que a concentração de S^{-2} tenderá a variar com o pH do meio aquoso. Assim, quando a concentração de cátions e ânions sofre especiação com o pH da fase líquida, podemos classificar a precipitação como Tipo V. Vamos a alguns exemplos de precipitações Tipo V de grande relevância na engenharia sanitária e ambiental:

$$CdCO_{3(s)} \Leftrightarrow Cd^{+2} + CO_3^{-2} \quad (227)$$

$$FeS_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{+2} + S^{-2} \quad (228)$$

$$AlPO_{4(s)} \Leftrightarrow Al^{+3} + PO_4^{-3} \quad (229)$$

Normalmente, quando se avalia se uma solução se encontra subsaturada, saturada ou supersaturada com relação a uma determinada fase sólida, é comum compararmos as grandezas Q e K_{sp}, lembrando, que se a relação Q/K_{sp} for maior do que 1, a solução estará supersaturada; igual 1, a solução estará em equilíbrio; finalmente, menor do que 1, a solução estará subsaturada. Por exemplo, para a precipitação do fósforo na forma de $AlPO_{4(s)}$, tem-se que:

$$AlPO_{4(s)} \Leftrightarrow Al^{+3} + PO_4^{-3}$$

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{[Al^{+3}].[PO_4^{-3}]}{K_{sp}} \quad (230)$$

No entanto, para determinar o valor de Q, precisamos calcular as concentrações do cátion e do ânion na fase líquida e ambas variam conforme o pH do meio aquoso. A concentração do ânion ($PO4^{-3}$) pode ser facilmente calculada por intermédio do conceito de fração ionizável para um ácido triprótico. Por sua vez, sabemos que a concentração do Al^{+3} em meio aquoso é uma fração da concentração do alumínio total. Assim sendo, podemos escrever que:

$$\alpha_{3,P} = \frac{[PO_4^{-3}]}{P_T} \Rightarrow [PO_4^{-3}] = \alpha_{3,P}.P_T \quad (231)$$

$$\alpha_{Al} = \frac{[Al^{+3}]}{Al_T} \Rightarrow [Al^{+3}] = \alpha_{Al}.Al_T \quad (232)$$

P_T=concentração de fósforo total
Al_T=concentração de alumínio total

Substituindo as equações (231) e (232) na equação (230):

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{[Al^{+3}].[PO_4^{-3}]}{K_{sp}} \implies \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{\alpha_{Al}.Al_T.\alpha_{3,P}.P_T}{K_{sp}} \qquad (233)$$

Podemos reagrupar alguns termos na equação (233), reescrevendo-a da seguinte forma:

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{\alpha_{Al}.Al_T.\alpha_{3,P}.P_T}{K_{sp}} \implies \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{Al_T.P_T}{K_{sp,cond}}$$
$$K_{sp,cond} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Al}.\alpha_{3,P}} \qquad (234)$$

$K_{sp,cond}$=produto de solubilidade condicional

Observando a equação (234), vemos que, agora, a relação Q/K_{sp} pode ser calculada conhecendo-se as concentrações de alumínio e fósforo total na fase líquida e dividindo-as por um novo valor de produto de solubilidade denominado produto de solubilidade condicional. O produto de solubilidade (K_{sp}) é uma grandeza constante, enquanto o produto de solubilidade condicional ($K_{sp,cond}$) varia conforme o pH da fase líquida. A vantagem do emprego do produto de solubilidade condicional é que, na grande maioria dos casos, são conhecidas as concentrações totais dos cátions e ânions envolvidos nas reações de precipitação em vez das concentrações dos íons livres.

Exemplo 10-12

Problema: O ferro na forma de Fe^{+2} pode se precipitar com íon sulfeto (S^{-2}) formando uma espécie insolúvel (FeS), conforme equação apresentada a seguir:

$$FeS_{(s)} \iff Fe^{+2} + S^{-2}$$
$$K_{sp} = [Fe^{+2}].[S^{-2}] = 10^{-16,84} \qquad (235)$$

Desta forma, calcule o valor do seu produto de solubilidade condicional em função do pH, admitindo que o ferro participe das seguintes reações de complexação:

$$Fe^{+2} + OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)^+ \quad \rightarrow \beta_1 = 10^{4,5} \tag{236}$$

$$Fe^{+2} + 2.OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_2^o \quad \rightarrow \beta_2 = 10^{7,43} \tag{237}$$

$$Fe^{+2} + 3.OH^- \Leftrightarrow Fe(OH)_3^- \quad \rightarrow \beta_3 = 10^{11} \tag{238}$$

Dados adicionais: Adote valores de pK_{a1} e pK_{a2} (ácido sulfídrico) iguais a 6,99 e 12,92, respectivamente.

Solução

O nosso objetivo é calcular o produto de solubilidade condicional. Para a equação de equilíbrio do $FeS_{(s)}$, temos que:

$$FeS_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{+2} + S^{-2}$$

$$K_{sp} = [Fe^{+2}].[S^{-2}] \Longrightarrow K_{sp} = \alpha_{Fe}.Fe_T.\alpha_{2,S}.S_T \tag{239}$$

$$K_{sp,cond} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Fe}.\alpha_{2,S}} = Fe_T.S_T$$

Como o ácido sulfídrico é diprótico, o valor do $\alpha_{2,S}$ pode ser calculado da seguinte forma:

$$[S^{-2}] = \alpha_{2,S}.S_T$$

$$\alpha_{2,S} = \left(\frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right) \tag{240}$$

Precisamos agora calcular o valor de α_{Fe}, que, por definição, é a relação entre a concentração de Fe^{+2} e a concentração de Fe total. Como foi postulado que o ferro está presente na fase líquida na forma de quatro espécies distintas, tem-se que:

$$Fe_T = [Fe^{+2}] + [Fe(OH)^{+}] + [Fe(OH)_2^o] + [Fe(OH)_3^-] \quad (241)$$

Com base nas equações de equilíbrio do Fe em meio aquoso (equações (236) a (238)), todas as espécies podem ser escritas em função do Fe^{+2}. Sendo assim:

$$\beta_1 = \frac{[Fe(OH)^{+}]}{[Fe^{+2}].[OH^-]} \Longrightarrow [Fe(OH)^{+}] = \beta_1.[Fe^{+2}].[OH^-] \quad (242)$$

$$\beta_2 = \frac{[Fe(OH)_2^o]}{[Fe^{+2}].[OH^-]^2} \Longrightarrow [Fe(OH)_2^o] = \beta_2.[Fe^{+2}].[OH^-]^2 \quad (243)$$

$$\beta_3 = \frac{[Fe(OH)_3^-]}{[Fe^{+2}].[OH^-]^3} \Longrightarrow [Fe(OH)_3^-] = \beta_3.[Fe^{+2}].[OH^-]^3 \quad (244)$$

Substituindo as equações (242) a (244) na equação (241), temos que:

$$Fe_T = [Fe^{+2}] + \beta_1.[Fe^{+2}].[OH^-] + \beta_2.[Fe^{+2}].[OH^-]^2 + \beta_3.[Fe^{+2}].[OH^-]^3 \quad (245)$$

$$Fe_T = [Fe^{+2}].(1 + \beta_1.[OH^-] + \beta_2.[OH^-]^2 + \beta_3.[OH^-]^3) \quad (246)$$

Portanto, a relação entre a concentração de Fe^{+2} e de Fe total pode ser escrita da seguinte forma:

$$\alpha_{Fe} = \frac{[Fe^{+2}]}{Fe_T} = \frac{1}{(1 + \beta_1.[OH^-] + \beta_2.[OH^-]^2 + \beta_3.[OH^-]^3)} \quad (247)$$

Desenvolvendo a equação (247) em função da concentração de H^+, chegamos a:

$$\alpha_{Fe} = \frac{1}{(1 + \beta_1.\frac{K_w}{[H^+]} + \beta_2.\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^2 + \beta_3.\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^3)} \quad (248)$$

De posse dos valores de $\alpha_{2,S}$ e α_{Fe}, podemos obter uma expressão que permita calcular o valor de $K_{sp,cond}$ em função do pH. Assim sendo, substituindo as equações (240) e (248) na equação (239):

$$K_{sp,cond} = \frac{K_{sp}}{\alpha_{Fe}.\alpha_{2,S}} \Longrightarrow$$

$$K_{sp,cond} = \frac{K_{sp}}{\frac{\left(\frac{K_{a1}.K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}.[H^+] + K_{a1}.K_{a2}}\right)}{(1 + \beta_1.\frac{K_w}{[H^+]} + \beta_2.\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^2 + \beta_3.\left(\frac{K_w}{[H^+]}\right)^3)}} \quad (249)$$

Substituindo os valores das constantes de equilíbrio e produto de solubilidade, a equação (249) pode finalmente ser reescrita da seguinte forma:

$$K_{sp,cond} = \frac{10^{-16,84}}{\left(\frac{10^{-19,91}}{[H^+]^2 + 10^{-6,99}.[H^+] + 10^{-19,91}}\right)} \Big/ \left(1 + 10^{4,5}.\frac{10^{-14}}{[H^+]} + 10^{7,43}.\left(\frac{10^{-14}}{[H^+]}\right)^2 + 10^{11}.\left(\frac{10^{-14}}{[H^+]}\right)^3\right) \quad (250)$$

Portanto, como era de se esperar, o valor do produto de solubilidade condicional é função do pH da fase líquida. Podemos calcular o valor de $K_{sp,cond}$ em função do pH, estando os resultados apresentados na Figura 22. Como os valores de $K_{sp,cond}$ são muito reduzidos, é conveniente que sejam apresentados na forma de log($K_{sp,cond}$) em função do pH.

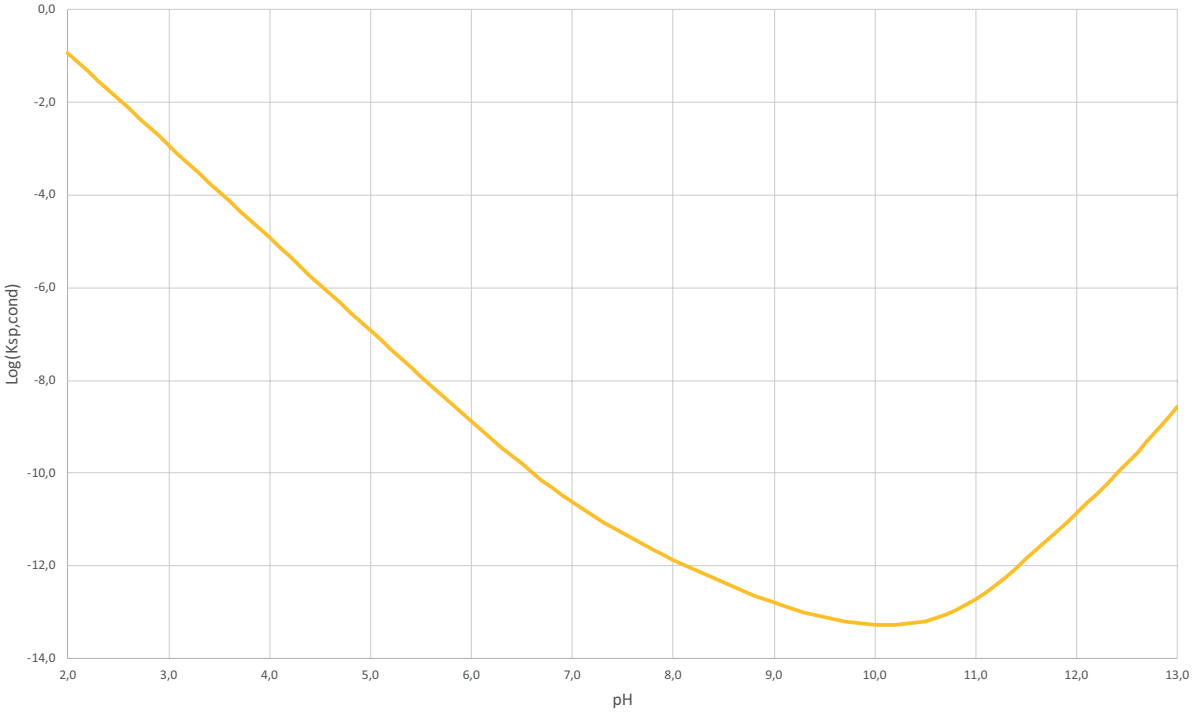


Figura 22 – Variação do produto de solubilidade condicional do $FeS_{(s)}$ em função do pH da fase líquida.

Observação: O valor do $K_{sp,cond}$ varia em função do pH. Conforme se pode observar na Figura 22, há um ponto que indica a região de mínima solubilidade do FeS(s), que se situa em torno de pH entre 10,0 e 10,5.

Exemplo 10-13

Problema: Em sistemas de coleta de esgotos sanitários muito longos, é comum observarmos a redução de sulfatos a sulfetos. Como o H_2S é uma espécie volátil, verifica-se tendência de formação de maus odores e ocorrência de corrosão. Uma das alternativas consideradas para o controle de formação de H_2S consiste na adição de ferro na fase líquida na forma de Fe^{+2}, de modo a se garantir a precipitação parcial de sulfetos na forma de $FeS_{(s)}$. Com base no histórico de concentração de sulfetos na rede coletora de esgotos sanitários, a equipe de engenharia de uma empresa de saneamento estipulou uma concentração total média igual a 4,0 mg S/L. Sabendo disso, decidiu pela adição de sulfato ferroso ($FeSO_4$) em uma estação elevatória de esgotos sanitários com uma dosagem igual a 20 mg $FeSO_4$/L. Com base nos valores de $K_{sp,cond}$ calculados no Exemplo 10-12, avalie se a solução estará supersaturada ou subsaturada com respeito ao $FeS_{(s)}$.

Dados adicionais: pH da fase líquida igual a 6,8. Mol do S igual a 32,06; mol do Fe igual a 55,8; mol do $FeSO_4$ igual a 151,91.

Solução

Para avaliar se a solução está supersaturada ou subsaturada, temos de determinar a relação entre Q e K_{sp}. Desta forma:

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{[Fe^{+2}].[S^{-2}]}{K_{sp}} \implies \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{\alpha_{Fe}.Fe_T.\alpha_{2,S}.S_T}{K_{sp}}$$

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{Fe_T.S_T}{K_{sp,cond}} \quad (251)$$

Para pH igual a 6,8 e empregando a equação (250), temos que o valor de $K_{sp,cond}$ é igual a:

$$K_{sp,cond} = \frac{10^{-16,84}}{\left(\frac{10^{-19,91}}{10^{-13,6}+10^{-13,79}+10^{-19,91}}\right)} \quad (252)$$

$$(1+10^{4,5}.\frac{10^{-14}}{10^{-6,8}}+10^{7,43}.\left(\frac{10^{-14}}{10^{-6,8}}\right)^2+10^{11}.\left(\frac{10^{-14}}{10^{-6,8}}\right)^3)$$

$$\implies K_{sp,cond} = 4{,}866.10^{-11}$$

Agora, precisamos calcular as concentrações totais de Fe e S na fase líquida. Uma vez que a concentração total de sulfetos é igual a 4,0 mg S/L, a sua concentração molar deverá ser igual a:

$$S_T = \frac{C_{S,mg/L}}{mol\ S.10^3} = \frac{4{,}0\ \frac{mg\ S}{L}}{32{,}06.10^3} \cong 1{,}248.10^{-4}\ M \qquad (253)$$

Por sua vez, a dosagem de Fe^{+2} será efetuada na forma de $FeSO_4$, tendo sido estipulada uma dosagem igual a 20 mg $FeSO_4$/L. Como um mol de $FeSO_4$ possui um mol de Fe^{+2}, a sua concentração molar pode ser calculada da seguinte forma:

$$Fe_T = \frac{C_{FeSO_4,mg/L}}{mol\ FeSO_4.10^3} = \frac{20{,}0\ \frac{mg\ FeSO_4}{L}}{151{,}91.10^3} \cong 1{,}317.10^{-4}\ M \qquad (254)$$

Portanto, de posse das concentrações totais de Fe e S, podemos proceder ao cálculo da relação Q/K_{sp} por meio da equação (251):

$$\frac{Q}{K_{sp}} = \frac{Fe_T.S_T}{K_{sp,cond}} \Longrightarrow \frac{Q}{K_{sp}} = \frac{1{,}317.10^{-4}\ M.1{,}248.10^{-4}\ M}{4{,}866.10^{-11}} \Longrightarrow \frac{Q}{K_{sp}} \cong 33{,}8 \qquad (255)$$

Uma vez que o valor de Q/K_{sp} resultou maior do que 1, tem-se que, para pH igual a 6,8, a solução encontra-se supersaturada. Portanto, se porventura o produto $Fe_T.S_T$ resultar maior do que $K_{sp,cond}$, a solução estará supersaturada; do contrário ($Q/K_{sp}<1$), a solução estará subsaturada. Na Figura 22 apresentamos a variação do $\log(K_{sp,cond})$ em função do pH do meio aquoso. Podemos plotar no mesmo gráfico o valor de $\log(Fe_T.S_T)$, o que nos permitirá avaliar em que regiões de pH a solução estará subsaturada e supersaturada (Figura 23).

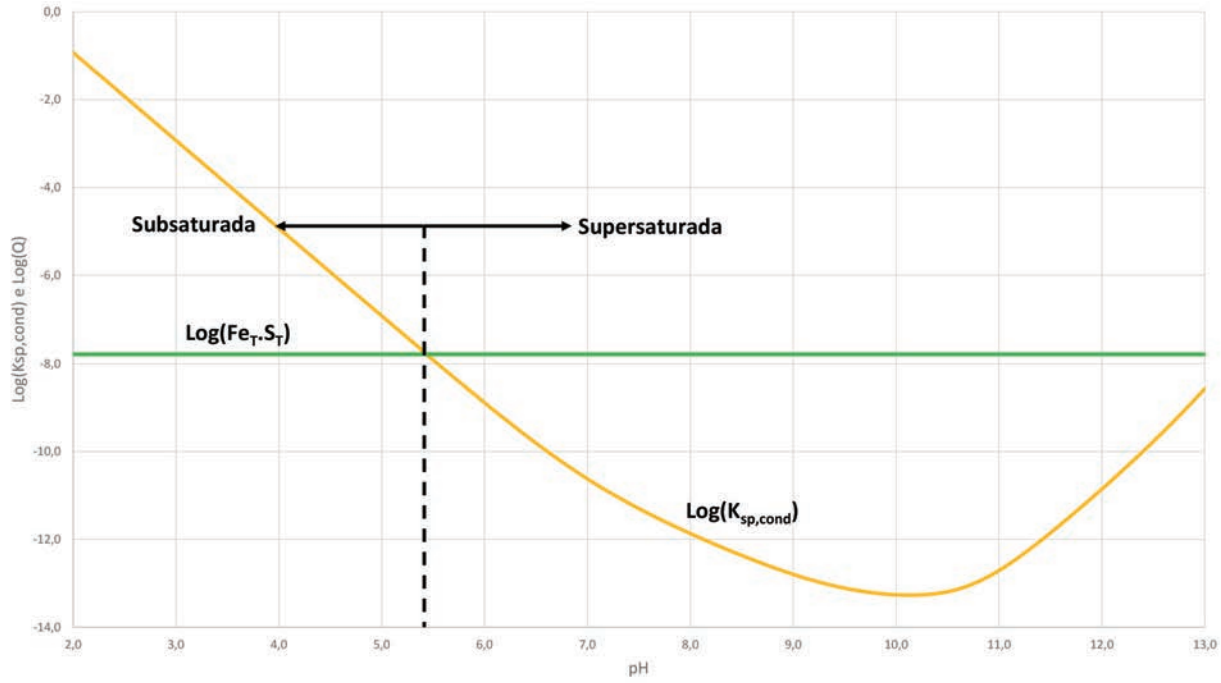


Figura 23 – Variação do produto de solubilidade condicional do $FeS_{(s)}$ e Q em função do pH da fase líquida.

Conforme se pode observar nos resultados apresentados na Figura 23, para valores de pH inferiores a 5,5, a solução estará subsaturada, uma vez que o valor de $Fe_T.S_T$ é inferior a $K_{sp,cond}$, o que faz com que a relação Q/K_{sp} seja inferior a 1,0. Para valores de pH superiores a 5,5, a solução estará supersaturada, pois o produto $Fe_T.S_T$ é superior a $K_{sp,cond}$ e, consequentemente, isso faz com que valor de Q/K_{sp} seja superior a 1.

Observação: A utilização do conceito de produto de solubilidade condicional é bastante útil quando trabalhamos com reações de precipitação em que a especiação química dos cátions e ânions envolvidos apresenta variação com o pH da fase líquida.

Referências Bibliográficas

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

BENEFIELD, L. D.; JUDKINS, J. F.; WEAND, B. L. **Process chemistry for water and wastewater treatment**. 1. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1982.

BENJAMIN, M. **Water chemistry**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

GUSTAFSSON, J. P. **Visual MINTEQ 3.1**. Estocolmo, 2013. Disponível em: <https://vminteq.lwr.kth.se/>. Acesso em: 30 abr. 2021.

JENSEN, J. **A problem-solving approach to aquatic chemistry**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

LETTERMAN, R. D.; YACOUMI, S. Coagulation and flocculation. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. **Principles and applications of aquatic chemistry**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

PANKOW, J. F. **Aquatic chemistry concepts**. 1. ed. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers, 1991.

RANDTKE, S. J. Precipitation, coprecipitation, and precipitative softening. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering and science**. 5. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water chemistry**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

CAPÍTULO 11

Oxidação Química e Desinfecção

11.1 Considerações Iniciais

A utilização de agentes oxidantes no tratamento de águas de abastecimento e residuárias é de grande relevância para a solução de determinados problemas de engenharia. Trata-se de uma técnica que apresenta grande versatilidade, além de ser de fácil implementação em estações de tratamento. Muitos agentes oxidantes também apresentam poder desinfetante, portanto, o seu emprego possibilita que se combinem os processos de oxidação química e de desinfecção. Por exemplo, em estações de tratamento de água, a aplicação de agentes oxidantes e desinfetantes pode ser efetuada no início do processo de tratamento (pré-oxidação), entre as unidades de sedimentação e filtração (interoxidação) e após a etapa de filtração (pós-desinfecção) – vide Figura 1.

Muitas águas naturais apresentam concentrações de ferro e manganês em um estado de oxidação mais reduzido (ferro na forma de Fe^{+2} e manganês na forma de Mn^{+2}), por isso, esses metais devem ser oxidados para favorecer a sua remoção por precipitação química. Assim sendo, o ferro na forma de Fe^{+2} e o manganês na forma de Mn^{+2} precisam ser oxidados a Fe^{+3} e Mn^{+4} para que, assim, possam se precipitar como $Fe(OH)_3$ e MnO_2. Sendo assim, o uso de agentes oxidantes em processos de pré-oxidação em estações de tratamento de água é muito comum. O cloro, o dióxido de cloro e o permanganato de potássio são os mais comuns desses agentes.

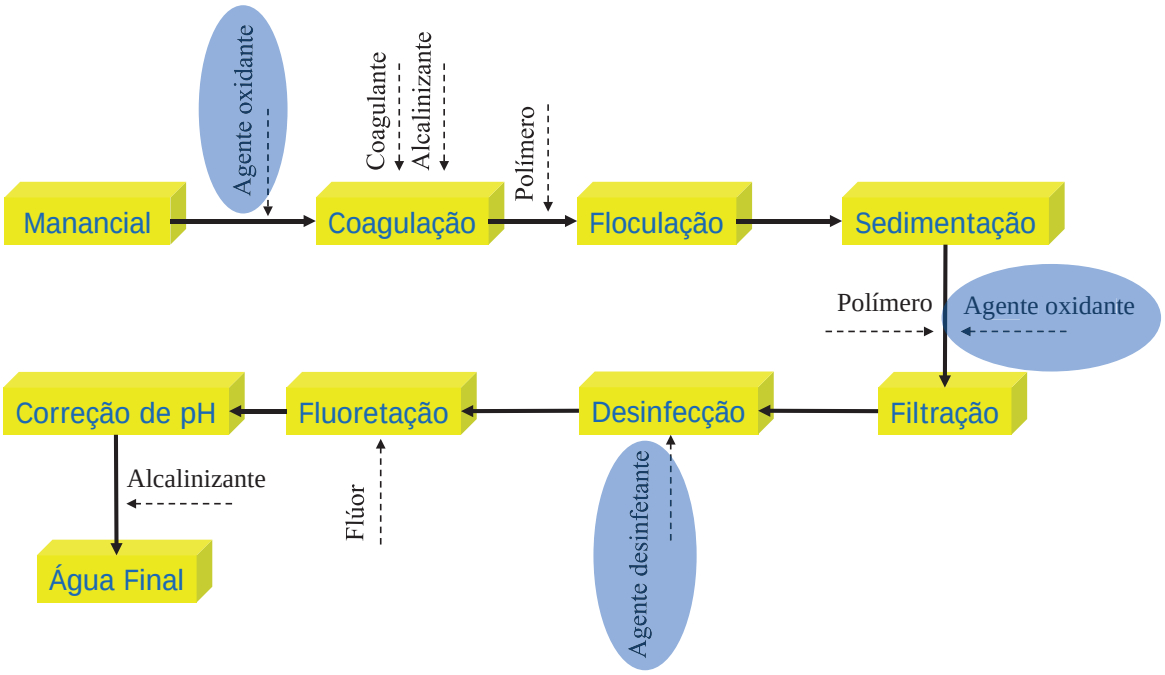


Figura 1 – Pontos de aplicação de agentes oxidantes e desinfetantes no tratamento de águas de abastecimento.

Como a maioria dos agentes oxidantes empregados no tratamento de águas de abastecimento possuem a capacidade de oxidar certas classes de compostos orgânicos, a pré-oxidação é comumente utilizada em conjunto com o processo de coagulação para a remoção de cor real em águas de abastecimento (Figura 2).

a) Presença de cor real em águas nauturais

b) Presença de cor real em águas nauturais

Figura 2 – Presença de cor real em águas naturais.

A aplicação de agentes oxidantes na forma de interoxidação também é muito comum em estações de tratamento de água, pois, dada a presença de uma concentração mínima do agente oxidante na água decantada, evitam-se o crescimento de microrganismos e a formação de biofilme no meio filtrante, o que torna a operação do sistema de filtração mais segura.

Por sua vez, como uma das funções do tratamento de águas de abastecimento é produzir uma água tratada segura do ponto de vista microbiológico, é necessário que se aplique um agente

desinfetante no final do processo de tratamento. Esse agente desinfetante muitas vezes é também um agente oxidante. Tradicionalmente, o agente desinfetante mais empregado no mundo é o cloro, que, além de apresentar propriedades desinfetantes, também é um excelente agente oxidante.

Embora a utilização de agentes oxidantes e desinfetantes seja bastante comum na engenharia sanitária e ambiental, a sua aplicação não se restringe somente ao tratamento de águas de abastecimento. Atualmente, a legislação ambiental em muitos estados do Brasil exige a desinfecção de efluentes tratados antes de sua disposição em corpos receptores, o que faz com que as estações de tratamento de esgotos sanitários tenham de ser dotadas de tanques de contato (Figura 3).

a) Tanque de contato em ETE do tipo lodos ativados convencional

b) Tanque de contato em ETE do tipo lodos ativados em batelada

Figura 3 – Tanques de contato implantados em estações de tratamento de esgotos sanitários.

A utilização de agentes oxidantes no tratamento de águas residuárias não se restringe somente aos processos de desinfecção. Há inúmeras outras operações de grande relevância nas quais eles podem ser empregados, como minimização de odores, controle de microrganismos filamentosos em sistemas de lodos ativados e remoção de cianetos. Em suma, dada a versatilidade dos diferentes agentes oxidantes e desinfetantes no âmbito da engenharia sanitária e ambiental, múltiplos objetivos podem ser atingidos com o seu uso (SINGER; RECKHOW, 2011):

- desinfecção de águas de abastecimento e residuárias;
- oxidação de compostos inorgânicos;
- controle de gosto e odor em águas de abastecimento;
- controle de odores em partes constitutivas de redes de coleta e afastamento de esgotos sanitários;
- oxidação de determinadas classes de compostos orgânicos;
- remoção de cor real em águas de abastecimento;
- minimização da formação de subprodutos da desinfecção;
- Auxiliar do processo de coagulação e floculação;
- controle biológico das unidades componentes de estações de tratamento de água.

Assim, em relação à engenharia sanitária e ambiental, são muitos os usos e objetivos dos agentes oxidantes e desinfetantes. Por isso, há disponíveis no mercado diversos deles, como o cloro, as

cloraminas, o permanganato de potássio, o dióxido de cloro, o ozônio e o peróxido de hidrogênio (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Infelizmente, não existe um único agente oxidante que seja capaz de cumprir toda a gama de objetivos anteriormente descrita, o que faz com que, em algumas aplicações, determinados agentes sejam mais indicados do que outros. Desta forma, a seleção dos agentes oxidantes mais adequados à solução de problemas específicos depende de uma série de fatores que devem ser objeto de uma análise particular, levando-se em conta todos os aspectos técnicos, ambientais e econômicos relevantes (Figura 4).

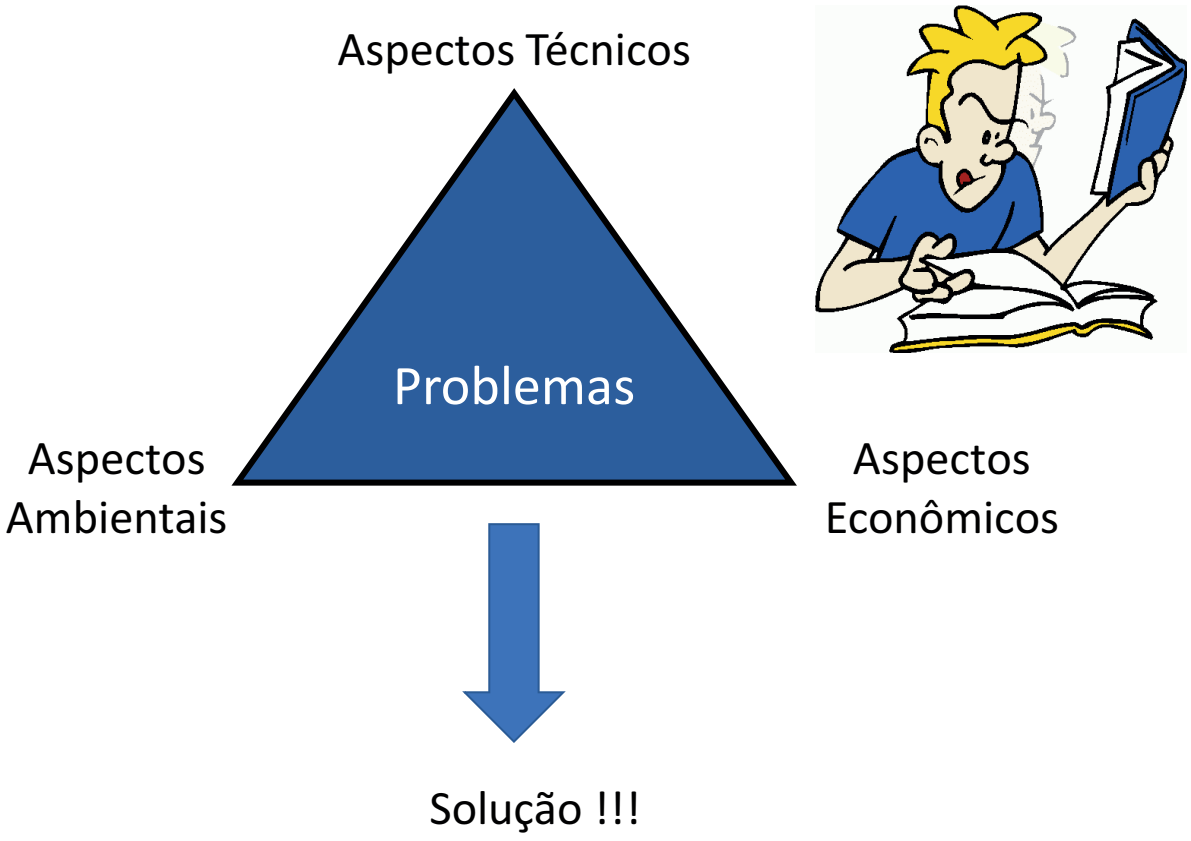


Figura 4 – Estabelecimento do problema e balizamento dos fatores técnicos, ambientais e econômicos para a definição dos agentes oxidantes mais adequados.

Portanto, como a seleção dos agentes oxidantes mais adequados para a solução de um conjunto de problemas específicos depende inicialmente de um correto balizamento técnico, é necessário que saibamos muito bem como cada um deles se comporta em meio aquoso.

11.2 Balanceamento de Reações de Oxidação e Redução

Quando uma reação de oxidação ocorre, ela necessariamente envolve uma reação de redução. Em muitos casos, é importante que ambas as reações sejam corretamente definidas, de modo que os seus coeficientes estequiométricos possam ser determinados. Por exemplo, sabe-se que o ferro e o manganês nas formas de Fe^{+2} e Mn^{+2} são passíveis de ser oxidados pelo cloro a $Fe(OH)_3$ e MnO_2, respectivamente. Para calcular as dosagens mínimas de cloro que devem ser adicionadas ao processo de tratamento, de modo que ocorra a oxidação de ambos os elementos, devemos conhecer as suas reações globais de oxidação e redução. Uma vez definidas as reações de oxidação e redução, podemos proceder ao seu balanceamento químico e determinar todos os coeficientes estequiométricos. A Figura 5 apresenta um roteiro de fácil aplicação que nos permite efetuar o balanceamento químico de reações de oxidação e redução.

Vamos a um exemplo de balanceamento químico de reações de oxidação e redução para clarificarmos o assunto.

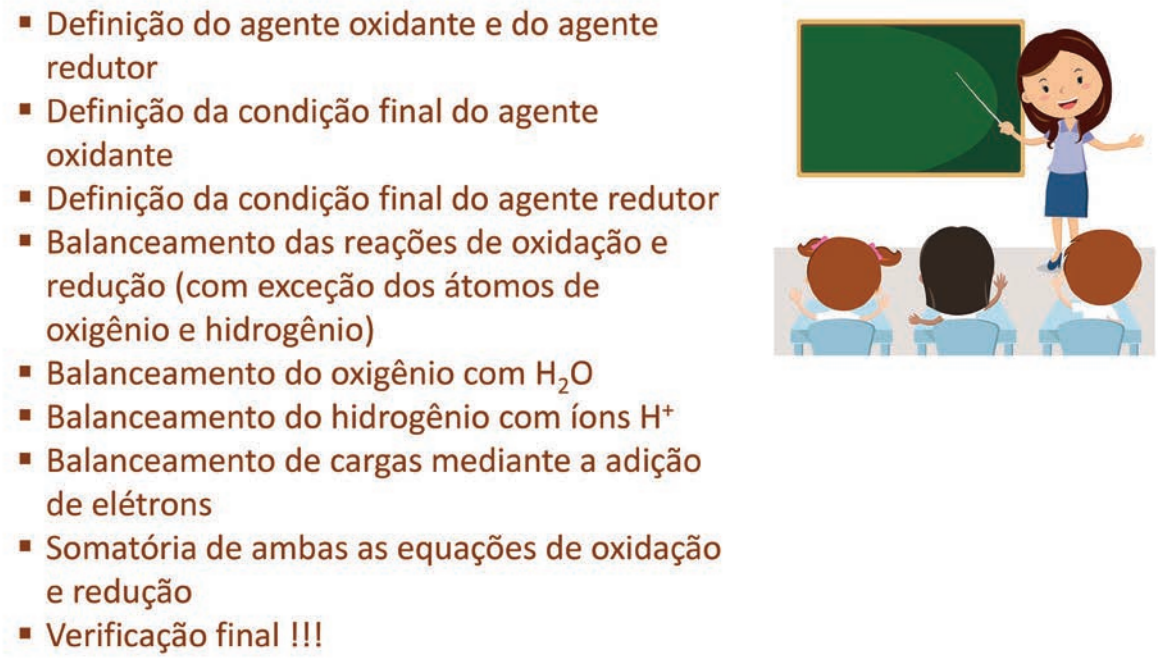


Figura 5 – Esquema sugerido para o balanceamento de reações de oxidação e redução.

Exemplo 11-1

Problema: Devido às condições anaeróbias que se desenvolvem ao longo de redes coletoras de esgotos sanitários, a presença de H_2S é comum. No entanto, a sua volatilidade ocasiona sérios problemas de maus odores em estações elevatórias. Uma alternativa para minimizar os problemas

decorrentes da presença de sulfetos em esgotos sanitários consiste em efetuar uma dosagem controlada de cloro (Cl_2), de forma a possibilitar a sua oxidação a íons sulfato (SO_4^{-2}). Sendo assim, efetue o balanceamento da reação de oxidação do H_2S pelo cloro na forma de Cl_2 e calcule a relação mínima Cl_2/H_2S necessária para o processo.

Solução

Conforme roteiro apresentado na Figura 5, já sabemos que o agente oxidante é o cloro (Cl_2) e o agente redutor é o H_2S. Agora, precisamos definir a condição final do agente oxidante e do agente redutor. Como o cloro é o agente oxidante, ele deverá ser reduzido a Cl^-; por sua vez, como o H_2S é o agente redutor, ele deverá ser oxidado a íons sulfato (SO_4^{-2}). Desta forma, vamos escrever as reações de oxidação e redução, efetuando o seu balanceamento inicial.

$$H_2S \Leftrightarrow SO_4^{-2} \quad (1)$$

$$Cl_2 \Leftrightarrow 2Cl^- \quad (2)$$

Veja que, por ora, apenas nos preocupamos em efetuar o balanceamento dos átomos de S e Cl. Precisamos, então, efetuar o balanceamento dos átomos de oxigênio envolvidos nas reações. Na reação de oxidação (equação (1)), temos um total de quatro átomos de oxigênio. Assim sendo, devemos acrescentar quatro moléculas de água como reagente.

$$H_2S + 4H_2O \Leftrightarrow SO_4^{-2} \quad (3)$$

Como na reação de redução (equação (2)) não há átomos de oxigênio envolvidos, não é necessário efetuar nada. Agora, temos que balancear os átomos de hidrogênio por meio da adição de íons H^+. Veja que os reagentes na equação (3) possuem um total de dez átomos de hidrogênio e os produtos, nenhum. Portanto, vamos acrescentar dez íons H^+ na equação (3) como produto. Desta forma:

$$H_2S + 4H_2O \Leftrightarrow SO_4^{-2} + 10H^+ \quad (4)$$

A equação de redução (equação (2)) não possui átomos de hidrogênio, portanto, não é necessário adicionar íons H^+. Como as reações de oxidação e redução envolvem liberação de elétrons, é necessário que sejam reações neutras, isto é, a somatória de cargas dos reagentes deve ser igual à

somatória de carga dos produtos. Observando a reação de oxidação (equação (4)), verificamos que a somatória de carga dos reagentes é igual a zero, enquanto a soma de carga dos produtos é igual a +8. Logo, para que a soma total de carga dos reagentes e produtos seja igual, é necessário acrescentarmos oito elétrons como produto. Portanto:

$$H_2S + 4H_2O \Leftrightarrow SO_4^{-2} + 10H^+ + 8e^- \quad (5)$$

Com relação à reação de redução (equação (2)), tem-se que os reagentes apresentam carga igual a zero e os produtos apresentam carga igual a -2. Desta forma, temos que adicionar dois elétrons como reagente.

$$Cl_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2Cl^- \quad (6)$$

Veja que, agora, as reações de oxidação e redução já estão balanceadas com relação a todos os átomos envolvidos e são eletricamente neutras. Desta forma, podemos somar as equações (5) e (6) e obter a equação geral de oxidação e redução.

Porém, antes de efetuarmos a soma, temos de lembrar que reações de oxidação e redução envolvem troca de elétrons, portanto, não pode haver elétrons livres. Entretanto, a reação de oxidação (equação (5)) possui oito elétrons livres e a reação de redução (equação (6)) possui dois elétrons livres, logo, para obtermos a equivalência em número de elétrons envolvidos, podemos multiplicar a equação (6) por quatro. Desta forma:

$$4Cl_2 + 8e^- \Leftrightarrow 8Cl^- \quad (7)$$

Agora, podemos somar as equações (5) e (7), a fim de que obtenhamos a equação final de oxidação e redução.

$$\begin{array}{c} H_2S + 4H_2O \Leftrightarrow SO_4^{-2} + 10H^+ + 8e^- \\ 4Cl_2 + 8e^- \Leftrightarrow 8Cl^- \\ \hline H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \Leftrightarrow SO_4^{-2} + 10H^+ + 8Cl^- \end{array} \quad (8)$$

Com base na equação (8), tem-se que 1 mol de H_2S requer 4 moles de Cl_2. Assim:

$$Relação\ \frac{Cl_2}{H_2S} = \frac{4x71\ mg\ Cl_2}{32\ mg\ S} \Longrightarrow$$
$$Relação\ \frac{Cl_2}{H_2S} = 8{,}88\ \frac{mg\ Cl_2}{mg\ S} \quad (9)$$

Desta forma, com base na equação de oxidação e redução obtida, cada 1,0 mg de H_2S-S/L requer uma dosagem mínima de cloro igual a 8,88 mg Cl_2/L.

Observação: A dosagem mínima de cloro calculada para a oxidação do H_2S a SO_4^{-2} foi igual a 8,88 mg Cl_2/mg H_2S-S – determinada com base na estequiometria da reação de oxidação e redução. Na prática, as dosagens de cloro são maiores, em razão da ocorrência de outras reações de oxidação que tendem a consumir uma quantidade adicional de cloro.

O balanceamento de reações de oxidação e redução pode ser facilmente efetuado para reações que envolvam compostos inorgânicos, uma vez que podem ser postulados os estados inicial e final dos agentes oxidantes e redutores. No entanto, quando as reações de oxidação química envolvem a presença de compostos orgânicos, é muito difícil efetuar o seu balanceamento químico, em razão da dificuldade de se estabelecerem com exatidão os reagentes finais da reação e as suas diferentes etapas.

11.3 Comportamento Químico do Cloro em Meio Aquoso

O cloro é, sem dúvida alguma, o agente oxidante e desinfetante mais empregado no mundo na área de saneamento. Por esse motivo, é importante que sejam conhecidas as suas principais reações em água naturais. A utilização do cloro comercialmente pode ser efetuada por meio de cloro liquefeito (Cl_2), cloro líquido na forma de hipoclorito de sódio comercial (NaOCl) – cuja concentração normalmente varia de 10% a 15% – ou como hipoclorito de sódio gerado *in loco*, com concentração em torno de 0,5% a 0,8%. Finalmente, na forma sólida, pode ser adquirido como hipoclorito de cálcio ($Ca(OCl)_2$), com uma concentração em torno de 60% a 65% (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Cloro Liquefeito

O cloro comercializado na forma de cloro liquefeito é o mais comum na área de saneamento em razão de ser mais econômico do que os demais. O cloro liquefeito apresenta 100% de pureza, isto é, quando ele é adquirido, sabe-se que em 1 quilo de produto comercial há 1 quilo de cloro na forma de Cl_2. À temperatura ambiente, o cloro na forma de Cl_2 é um gás, portanto, para o produto ser transportado e estocado, deve ser comprimido, de forma que se possa estabelecer uma mistura

saturada (solução gás-líquido). Normalmente, o cloro liquefeito é comercializado em cilindros de 68 kg, cilindros de 900 kg e carretas com capacidade em torno de 18 a 20 toneladas. Em grandes instalações, pode ser armazenado em tanques estacionários de capacidade variável (Figura 6).

A escolha dos métodos mais adequados de aquisição e armazenagem de cloro liquefeito depende de uma série de fatores, em especial, da logística de fornecimento, isto é, dos custos de transporte. Atualmente, a utilização do cloro liquefeito tem sido mais empregada em estações de tratamento de grande porte em razão do seu maior consumo, o que justifica a aquisição do produto na forma de carretas ou mediante implantação de tanques estacionários. Devido a aspectos de segurança, a aquisição de cilindros de 68 e 900 quilos tem sido preterida em favor de outras alternativas de fornecimento de cloro liquefeito.

a) Cilindros de 68 kg

b) Cilindros de 900 kg

c) Carretas com 18 toneladas

d) Tanque estacionário

Figura 6 – Formas de transporte e armazenamento de cloro liquefeito.

Independentemente dos modelos de aquisição e estocagem do cloro na forma de cloro liquefeito, a sua aplicação inicial é efetuada como Cl_2, que, por ser um gás à temperatura ambiente, necessita ser solubilizado em meio aquoso antes de sua aplicação na fase líquida.

Quando se utilizam cilindros de 68 kg, o cloro só pode ser retirado na forma de cloro gasoso. O controle da sua dosagem é efetuado por meio de cloradores, que possibilitam que uma determinada vazão mássica seja retirada dos cilindros. Dos cilindros de 900 kg, o cloro pode ser retirado na forma de gás ou de líquido. Nesse caso, é necessário que o cloro líquido seja evaporado antes de ser enviado aos cloradores. Portanto, o sistema de manuseio e dosagem de cloro pressupõe a instalação de um conjunto de equipamentos denominados evaporadores e cloradores, que viabilizam a extração dos cilindros e o controle posterior da dosagem aplicada na fase líquida. Caso a opção seja por carretas ou tanques estacionários, a retirada de cloro é efetuada exclusivamente na forma líquida.

Portanto, veja que a utilização do cloro na forma liquefeito, ainda que se trate da opção mais econômica de aquisição, exige um conjunto de equipamentos para o correto manuseio. Equipamentos esses que, além de caros, exigem constante manutenção. Além disso, como o cloro liquefeito deve ser, em algum momento, manuseado na forma de cloro gasoso, existem questões de segurança que devem ser levados em consideração, uma vez que o gás é altamente tóxico.

Logo, considerando-se a maior complexidade de manuseio do cloro na forma liquefeita, adicionalmente aos riscos associados ao seu uso na área de saneamento, é justificável a sua utilização apenas em estações de maior porte, que apresentem condições mais adequadas e seguras.

Uma vez que o cloro é um gás quando submetido à pressão atmosférica e temperatura ambiente, é necessário que seja dissolvido em água antes de sua aplicação na fase líquida. Como o cloro pode existir tanto na fase gasosa como na fase líquida, estabelece-se um equilíbrio químico, que pode ser escrito da seguinte forma:

$$Cl_{2(aq)} \Leftrightarrow Cl_{2(gás)} \tag{10}$$

A reação química acima possui uma constante de equilíbrio que envolve uma espécie aquosa e uma espécie gasosa. Ela é denominada constante de Henry (vide Capítulo 9).

$$H_{Cl2} = \frac{[Cl_2]_g}{[Cl_2]_{aq}} \tag{11}$$

É importante lembrarmos que, como estamos diante de um equilíbrio químico que envolve a presença de uma espécie em duas fases distintas (fase gasosa e fase líquida), a constante de Henry (H_{Cl2}) possui unidade. O valor de H_{Cl2} pode ser estimado de acordo com a seguinte expressão (SINGER; RECKHOW, 2011):

$$H_{Cl2} = 6{,}554.10^5.e^{-3.163/T} \tag{12}$$

H_{Cl2}=constante de Henry em atm.L/mol
T=temperatura em Kelvin

Desta forma, uma vez efetuada a adição de cloro gasoso na fase líquida, ele entra em equilíbrio, o que possibilita a sua formação na forma aquosa (equação (10)). Por sua vez, o cloro aquoso reage com a água, formando ácido hipocloroso, conforme a seguinte reação química:

$$Cl_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (13)$$

A constante de equilíbrio da reação química pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_d = \frac{[HOCl].[H^+].[Cl^-]}{[Cl_2]_{aq}} \quad (14)$$

O valor de K_d pode ser estimado de acordo com a seguinte expressão (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010):

$$Log(K_d) = -\frac{982.798}{T^2} + \frac{5.485,7}{T} - 10,7484 \quad (15)$$

T=temperatura em Kelvin

Uma vez formado, o ácido hipocloroso (HOCl) dissocia-se, possibilitando a formação do íon hipoclorito, como se segue:

$$HOCl \Leftrightarrow H^+ + OCl^- \quad (16)$$

Conforme vimos no Capítulo 5, o ácido hipocloroso é um ácido fraco, cuja constante de equilíbrio pode ser escrita da seguinte forma:

$$K_a = \frac{[H^+].[OCl^-]}{[HOCl]} \quad (17)$$

O valor da constante de equilíbrio K_a do ácido hipocloroso varia em função da temperatura e pode ser calculado por intermédio da seguinte expressão:

$$pK_a = \frac{3.000}{T} - 10{,}0686 + 0{,}0253.T \qquad (18)$$

T=temperatura em Kelvin

Para temperatura da fase líquida igual a 20 °C, o valor de pK_a é igual a:

$$pK_a = \frac{3.000}{(293{,}15)} - 10{,}0686 + 0{,}0253.(293{,}15) \cong 7{,}58 \qquad (19)$$

Como o ácido hipocloroso comporta-se em meio aquoso como um ácido fraco, tem-se que a distribuição do ácido hipocloroso (HOCl) e do íon hipoclorito (OCl^-) na fase líquida é função do pH. Lembrando do conceito de frações ionizáveis, a distribuição de ambas as espécies pode ser calculada em função do pH. Os valores são dispostos na Figura 7.

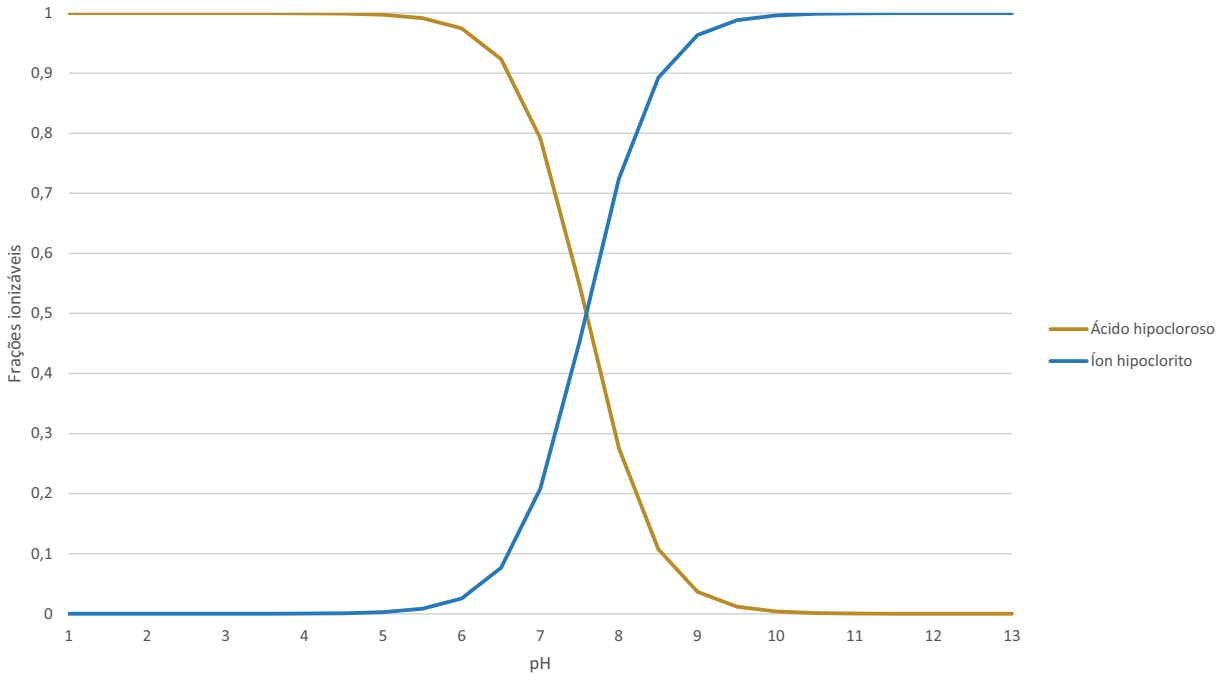


Figura 7 – Distribuição do ácido hipocloroso e íon hipoclorito na fase líquida em função do pH.

Portanto, para pH igual a 7,58 (pH igual ao pK_a), a concentração de HOCl é igual à concentração de OCl^-, uma vez que ambos os valores de α_0 e α_1 são iguais a 0,5. O fato de o ácido hipocloroso ser um ácido fraco tem profundas consequências no seu comportamento como agente oxidante e

desinfetante. Por exemplo, sabe-se que o ácido hipocloroso possui maior poder de desinfecção do que o íon hipoclorito. Desta forma, a ação do cloro como agente desinfetante é potencializada para valores de pH do meio aquoso menores do que 6,5, uma vez que, para esses valores, a concentração do HOCl predomina na fase líquida. Por outro lado, caso o pH da fase líquida seja superior a 8,5, o cloro estará na forma de íon hipoclorito e o seu poder desinfetante será menor. Para a faixa de pH entre 6,5 e 8,5, o cloro estará presente na fase líquida como HOCl e como OCl^-, e sua ação desinfetante deverá levar em conta a distribuição relativa de ambas as espécies. Mais adiante, no tópico relativo à desinfecção, estudaremos como quantificar a influência que o pH da fase exerce sobre a eficiência do cloro como agente desinfetante.

Portanto, quando se trabalha com o cloro liquefeito, ao se efetuar a sua dosagem na fase líquida, quatro espécies diferentes podem estar presentes: Cl_2 na forma de gás ($Cl_{2(g)}$), Cl_2 na forma aquosa ($Cl_{2(aq)}$), ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-). O cloro nas formas gasosa e aquosa ($Cl_{2(g)}$ e $Cl_{2(aq)}$) só se apresenta em concentrações significativas na fase líquida para valores de pH inferiores a 2, sendo praticamente desprezível sua presença nos valores de pH mais comumente observados em águas naturais. Desta forma, quando se utiliza o cloro liquefeito no tratamento de águas de abastecimento e residuárias, as espécies mais relevantes são HOCl e OCl^-.

Portanto, ao empregar o cloro liquefeito, teremos na fase líquida quatro diferentes espécies: $Cl_{2(g)}$, $Cl_{2(aq)}$, HOCl e OCl^-. Desta forma, é importante que todas elas sejam expressas em uma base comum, para que possamos efetuar uma comparação direta entre elas. Como o produto primário é a dosagem de cloro na fase líquida na forma de Cl_2, é interessante exprimir todas as concentrações das demais espécies como Cl_2. Uma vez que o cloro é um agente oxidante, a sua base de equivalência é o número de elétrons passíveis de ser envolvidos em reações de oxidação e redução. Portanto, para o cloro na forma de Cl_2, tem-se que:

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \qquad (20)$$

Com base na equação (20), tem-se que 1 mol de cloro na forma de Cl_2 envolve a participação de 2 moles de elétrons. Agora, podemos escrever as reações de redução das demais espécies (HOCl e OCl^-) e quantificar o número de elétrons envolvidos. Assim sendo:

$$HOCl + H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O \qquad (21)$$

$$OCl^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O \qquad (22)$$

Veja que, tanto para o HOCl como para o OCl^-, a cada mol são consumidos dois moles de elétrons. Portanto, do ponto de vista eletroquímico, um mol de Cl_2 equivale a um mol de HOCl e um mol de OCl^-. Desta forma, tem-se que:

$$1\ mol\ Cl_2 \Leftrightarrow 1\ mol\ HOCl \Leftrightarrow 1\ mol\ OCl^- \qquad (23)$$

Com base nessa equivalência, e levando-se em conta a possibilidade de haver diferentes espécies de cloro na fase líquida, é muito comum que todas as concentrações sejam expressas como mg Cl_2/L. Inclusive, é importante lembrarmos que as metodologias mais comumente empregadas para a análise de cloro residual em amostras líquidas já expressam as concentrações de HOCl e OCl^- como mg Cl_2/L. Infelizmente, os métodos analíticos existentes não permitem quantificar as espécies individualmente (HOCl e OCl^-), por isso, a somatória de ambas as concentrações é denominada cloro residual livre e, via de regra, expressa na forma de mg Cl_2/L.

$$Cloro\ residual\ livre\ (CRL) = [HOCl] + [OCl^-] \qquad (24)$$

Exemplo 11-2

Problema: Após verificação da concentração de cloro residual livre em uma água bruta submetida a pré-cloração, chegou-se a um valor igual a 4,0 mg Cl_2/L. Sabendo que o pH da fase líquida é igual a 6,2, calcule a distribuição de HOCl e OCl^- na fase líquida como concentração molar e na forma de mg Cl_2/L. Temperatura da fase líquida igual a 18 °C.

Solução

Sabemos que a concentração de cloro residual livre é igual a 4,0 mg Cl_2/L. Como ela está expressa em mg Cl_2/L, vamos efetuar o seu cálculo como concentração molar. Desta forma, temos que:

$$C_M = \frac{C\left(\frac{mg\ Cl_2}{L}\right)}{mol.1000} \Rightarrow \frac{4{,}0\ \frac{mg\ Cl_2}{L}}{71.1000} \cong 5{,}63.10^{-5}\ M \qquad (25)$$

Agora, temos que a soma das concentrações molares de HOCl e OCl^- expressas como moles de Cl_2/L na fase líquida é igual a $5{,}63.10^{-5}$ M. No entanto, como o ácido hipocloroso é um ácido monoprótico fraco, a distribuição de ambas as espécies é função do pH do meio aquoso. Vamos calcular o valor da constante de equilíbrio do ácido hipocloroso para temperatura igual a 18 °C empregando a equação (19). Assim sendo:

$$pK_a = \frac{3.000}{T} - 10{,}0686 + 0{,}0253.T \implies$$
$$pK_a = \frac{3.000}{(291{,}15)} - 10{,}0686 + 0{,}0253.(291{,}15) \cong 7{,}60 \quad (26)$$

Por estarmos lidando com um ácido monoprótico fraco, as concentrações molares de HOCl e OCl^- podem ser calculadas da seguinte forma:

$$\alpha_0 = \frac{[HOCl]}{C_T} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \implies$$
$$\alpha_0 = \frac{10^{-6,2}}{10^{-7,60} + 10^{-6,2}} \cong 0{,}962 \quad (27)$$
$$[HOCl]_{Cl2} = 0{,}962\ .5{,}63.10^{-5}\ M \cong 5{,}41.10^{-5}\ M$$

$$\alpha_1 = \frac{[OCl^-]}{C_T} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \implies$$
$$\alpha_1 = \frac{10^{-7,60}}{10^{-7,60} + 10^{-6,2}} \cong 0{,}038 \quad (28)$$
$$[OCl^-]_{Cl2} = 0{,}038\ .5{,}63.10^{-5}\ M \cong 2{,}16.10^{-6}\ M$$

Veja que as concentrações molares de HOCl e OCl^- estão ainda expressas como concentrações molares na forma de Cl_2. No entanto, tem-se que um mol de Cl_2 é equivalente a um mol de HOCl e um mol de OCl^-. Assim sendo:

$$[HOCl] = [HOCl]_{Cl2} = 5{,}41.10^{-5}\ M \quad (29)$$

$$[OCl^-] = [OCl^-]_{Cl2} = 2{,}16.10^{-6}\ M \tag{30}$$

Uma vez que já conhecemos as concentrações de HOCl e OCl^- como concentração molar expressa na forma de Cl_2, podemos efetuar o seu cálculo na forma de mg Cl_2/L empregando a equação (25). Desta forma:

$$HOCl\frac{mg\ Cl_2}{L} = C_M.mol.1000 \implies$$

$$HOCl\frac{mg\ Cl_2}{L} = 5{,}41.10^{-5}\ M.71.1000 \tag{31}$$

$$\cong 3{,}84\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

$$OCl^-\frac{mg\ Cl_2}{L} = C_M.mol.1000 \implies$$

$$OCl^-\frac{mg\ Cl_2}{L} = 2{,}16.10^{-6}\ M.71.1000 \tag{32}$$

$$\cong 0{,}16\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

Observação: A soma das concentrações de HOCl e OCl^- expressas na forma de mg Cl_2/L deve ser igual a 4,0 mg Cl_2/L, uma vez que todas as espécies estão determinadas em uma base comum – que, no nosso caso, é a forma mg Cl_2/L.

Hipoclorito de Sódio

O cloro também pode ser comercializado na forma de hipoclorito de sódio (NaOCl), em concentrações que variam de 10% a 15% (hipoclorito de sódio comercial) ou de 0,5% a 0,8% (hipoclorito de sódio gerado *in loco*). O hipoclorito de sódio comercial é uma solução líquida, produzida a partir da reação do cloro liquefeito com o hidróxido de sódio, conforme a seguinte reação química (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010):

$$2NaOH + Cl_2 \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O + calor \qquad (33)$$

Como a produção do hipoclorito de sódio comercial é efetuada empregando-se o cloro liquefeito e o hidróxido de sódio como reagentes, o seu custo de produção é mais elevado que o do cloro liquefeito. Além disso, a solução comercial normalmente apresenta concentrações que tipicamente variam de 10% a 15%, ou seja, em 1 quilo de produto comercial tem-se em torno de 100 a 150 gramas de cloro na forma de Cl_2, enquanto o cloro liquefeito apresenta uma pureza igual a 100%.

Por outro lado, por serem comercializadas na forma líquida, as soluções de hipoclorito de sódio comercial e gerado *in loco* apresentam menores riscos relativos à sua estocagem, manuseio e dosagem, sendo, portanto, um produto muito mais simples de manejar e mais seguro do que o cloro liquefeito. Por esses motivos, inúmeras estações de tratamento de água e de esgotos sanitários têm optado pelo hipoclorito de sódio em detrimento do cloro liquefeito. A Figura 8 apresenta algumas instalações de armazenamento de solução de hipoclorito de sódio comercial em estações de tratamento de água de médio e pequeno porte.

a) Tanques de estocagem de solução de hipoclorito de sódio comercial

b) Tanques de estocagem de solução de hipoclorito de sódio comercial

Figura 8 – Formas de armazenamento de solução de hipoclorito de sódio comercial em estações de tratamento de água.

As soluções de hipoclorito de sódio comerciais tendem a degradar-se com o tempo. Por conseguinte, as concentrações de cloro sofrem igualmente uma redução com o tempo. Embora soluções de hipoclorito de sódio comercial com concentrações superiores a 15% possam ser produzidas, a prática não é recomendada, uma vez que a estabilidade da solução é inversamente proporcional à sua concentração.

A estabilidade das soluções de hipoclorito de sódio comercial tende a ser máxima quando mantida em uma faixa de pH em torno de 11 a 13. Por esse motivo, as soluções de hipoclorito de sódio são produzidas com excesso de NaOH, de modo a fazer com que o pH da solução seja mantido em um valor relativamente elevado. De acordo com inúmeras observações experimentais,

sabe-se que a taxa de decomposição de soluções de hipoclorito de sódio comercial pode ser estimada mediante análise de uma reação de segunda ordem em relação à concentração do íon hipoclorito e à variação da sua concentração com o tempo. A expressão pode ser escrita da seguinte forma (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010):

$$Ln(C) = Ln(C_0) - k.C_0^3.t \quad (34)$$

C_0 e C=concentração inicial e final da solução de hipoclorito de sódio expressa como cloro livre em %

k=constante da reação

t=tempo em dias

Por sua vez, a constante da reação (k) varia com a temperatura e pode ser estimada por meio da seguinte equação:

$$Ln(k) = 18{,}56Ln(T) - 129{,}65 \quad (35)$$

T=temperatura em ^oR

A Tabela 1 apresenta alguns valores de meia vida em função da temperatura para soluções de hipoclorito de sódio com diferentes concentrações iniciais.

Tabela 1 – Valores de meia vida em função da temperatura para soluções de hipoclorito de sódio com diferentes concentrações (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010)

Concentração como cloro livre (%)	Meia vida (dias)	
	25 °C	35 °C
15	144	39
12	180	48
9	240	65
6	360	97
3	720	194
1	2.160	580

Observando-se os valores de meia vida apresentados na Tabela 1, podemos inferir que, mantida uma temperatura constante, quanto maior for a concentração da solução, menor é a sua meia vida. Por exemplo, para temperatura igual a 25 °C, tem-se que uma solução com concentração igual a 15% apresenta um valor de meia vida igual a 144 dias, ao passo que, para uma solução com concentração igual a 9%, a sua meia vida é aumentada para 240 dias.

Por outro lado, com o aumento da temperatura, existe um aumento na taxa de decomposição da solução, o que faz com que a sua meia vida sofra uma redução. Para um valor de temperatura igual a 35 °C, uma solução de hipoclorito de sódio comercial de concentração igual a 15% apresenta um valor de meia vida em torno de 39 dias, portanto, muito inferior a 144 dias (solução de hipoclorito de sódio a 15% mantida à temperatura de 25 °C).

Por esse motivo, não se recomenda que soluções de hipoclorito de sódio comercial apresentem autonomia superiores a 60 dias, especialmente em regiões cujos valores de temperatura sejam muito elevados.

Exemplo 11-3

Problema: Uma companhia têxtil efetuou a compra de 20 m^3 de uma solução de hipoclorito de sódio comercial de concentração inicial igual a 14,5% (expressa como cloro livre). No entanto, devido à diminuição da produção, a solução ficou estocada por um período de 180 dias à temperatura média de 22 °C. O engenheiro-chefe responsável pela produção necessita de 10 m^3 de volume de solução de NaOCl a 12,5% para uma etapa industrial específica e pediu que se avaliasse a possibilidade de uso da solução em estoque. Em razão do exposto, avalie se é possível utilizar a solução no referido processo industrial.

Solução

A solução de hipoclorito de sódio comercial foi adquirida com uma concentração inicial igual a 14,5%. Como foi estocada sem uso por um período igual a 180 dias, espera-se que a sua concentração tenha diminuído em razão da decomposição. Portanto, vamos inicialmente calcular a constante da reação de decomposição da solução mediante emprego da equação (35). Lembremos que a temperatura média da fase líquida durante esse período foi igual a 22 °C, o que corresponde a 531,27 °R. Desta forma:

$$Ln(k) = 18{,}56Ln(T) - 129{,}65$$

$$Ln(k) = 18{,}56Ln(531{,}27) - 129{,}65 \implies \quad (36)$$

$$k = 1{,}886.10^{-6}$$

Uma vez calculado o valor de k, podemos estimar o valor da concentração da solução de hipoclorito de sódio por meio da equação (34).

$$Ln(C) = Ln(C_0) - k.C_0^3.t$$

$$Ln(C) = Ln(14{,}5) - 1{,}886.10^{-6}.14{,}5^3.180 \implies \quad (37)$$

$$C \cong 5{,}2\%$$

Portanto, tem-se que, durante o período de estocagem (em torno de 180 dias), a concentração da solução de hipoclorito de sódio foi reduzida de 14,5% para 5,2%. O processo industrial requer um volume de solução de hipoclorito de sódio de 10 m^3 a 12,5%, no entanto, há à disposição uma solução de volume igual a 20 m^3 e concentração igual a 5,2%. A massa de cloro necessária para o processo industrial pode ser calculada por intermédio da seguinte expressão:

$$12{,}5\% = \frac{m_{Cl2}}{m_s}.100 = \frac{m_{Cl2}.100}{\rho.V_1} \quad (38)$$

m_{Cl2}=massa de cloro na forma de Cl_2 em kg
m_s=massa da solução em kg
ρ=massa específica da solução em kg/m^3
V_1=volume da solução (10 m^3)

Como a solução estocada apresenta uma concentração igual a 5,2%, e admitindo-se que a massa de Cl_2 requerida seja a mesma, tem-se que o volume requerido pode ser calculado por meio da seguinte expressão:

$$5{,}2\% = \frac{m_{Cl2}}{m_s}.100 = \frac{m_{Cl2}.100}{\rho.V_2} \quad (39)$$

V_2=volume da solução estocada requerida em m^3

Igualando as equações (38) e (39):

$$m_{Cl2} = \frac{12{,}5\%.\rho.V_1}{100} = \frac{5{,}2\%.\rho.V_2}{100} \qquad (40)$$

Assumindo-se que os valores de massa específica sejam semelhantes, o volume V_2 pode ser calculado da seguinte forma:

$$V_2 = \frac{12{,}5\%.V_1}{5{,}2\%} = \frac{12{,}5\%.10\ m^3}{5{,}2\%} \Longrightarrow V_2 \cong 24{,}3\ m^3 \qquad (41)$$

Portanto, a quantidade de solução de hipoclorito de sódio estocada não deverá ser suficiente para cumprir a demanda industrial, uma vez que o volume requerido deverá ser igual a 24,3 m^3 e, no entanto, tem-se disponível um volume de apenas 20 m^3. Sendo assim, a indústria terá de providenciar a compra de um volume adicional de solução de hipoclorito de sódio para o processo industrial.

Observação: Na prática, além de poderem ser efetuadas estimativas para a determinação da concentração da solução de hipoclorito de sódio estocada em função do tempo, pode-se quantificar analiticamente a sua concentração de cloro na forma de Cl_2 presente na solução, o que, sem dúvida alguma, é o método mais preciso e confiável.

Também se produzem soluções de hipoclorito de sódio por meio de geração *in loco*. Nesse caso, emprega-se uma solução de NaCl e, mediante introdução de energia, chega-se ao produto desejado – conforme apresentado na equação abaixo:

$$NaCl + H_2O + energia \longrightarrow NaOCl + H_2 \qquad (42)$$

Normalmente, as soluções de hipoclorito de sódio gerado *in loco* apresentam concentrações que variam de 0,5% a 0,8% e, portanto, tendem a apresentar uma elevada estabilidade (Tabela 1). A grande vantagem de se produzir o hipoclorito de sódio *in loco* está associada a uma significativa redução nos gastos de transporte, uma vez que o custo final do hipoclorito de sódio comercial é altamente dependente da distância do centro produtor aos pontos de consumo. Assim, em muitas situações, pode ser atrativa a opção de se adquirir (ou alugar) equipamento de produção de hipoclorito de sódio *in loco* para sua geração diretamente no consumidor.

Tipicamente, para a produção de 1 kg de cloro livre são necessários de 3 kg a 4 kg de NaCl. Por sua vez, o consumo de energia situa-se em torno de 0,91 kwh por kg de cloro livre. Esses valores são função da tecnologia de geração empregada, portanto, devem ser checados com os fabricantes. A Figura 9 apresenta alguns equipamentos de geração de solução de hipoclorito de sódio disponíveis no mercado nacional.

Figura 9 – Equipamentos de geração de solução de hipoclorito de sódio *in loco*.

Quando o hipoclorito de sódio é adicionado em água, ele se dissocia formando ácido hipocloroso, conforme apresentado pela equação (43).

$$NaOCl + H_2O \Leftrightarrow HOCl + Na^+ + OH^- \qquad (43)$$

Ao reagir com a água, o hipoclorito de sódio possibilita a formação do ácido hipocloroso, que, por sua vez, deverá se dissociar em meio aquoso, permitindo a formação do íon hipoclorito (vide equação (16)). Portanto, seja o cloro adicionado na forma de cloro liquefeito ou hipoclorito de sódio, as espécies que estarão presentes na fase líquida deverão ser o ácido hipocloroso e o íon hipoclorito.

A maior diferença entre o uso do cloro na forma de cloro liquefeito e na forma de hipoclorito de sódio não está relacionada à formação das espécies oxidantes em si (ácido hipocloroso e íon hipoclorito), e sim ao comportamento do pH na fase líquida. Podemos comparar as equações (13) – reescrita como equação (44) – e (43). Observa-se que, quando o cloro é adicionado na forma de Cl_2 em meio aquoso, ocorre a liberação de íons H^+, o que tende a causar uma depleção no pH da fase líquida.

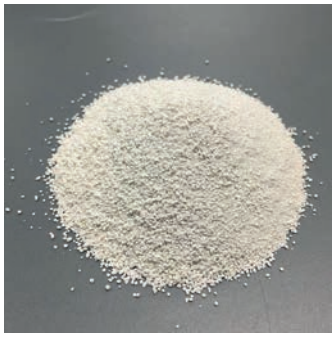
$$Cl_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \qquad (44)$$

Por sua vez, quando se efetua a adição de cloro na forma de hipoclorito de sódio, há liberação de íons OH^- para o meio aquoso, o que, ao contrário, tenderá a aumentar o pH da fase líquida. É

importante lembrarmos que a redução e aumento no pH do meio aquoso quando da adição de cloro liquefeito ou hipoclorito de sódio são função da alcalinidade da água e da dosagem de cloro. Para águas com valores reduzidos de alcalinidade e altas dosagens de cloro, a redução ou o aumento podem ser significativos, devendo ser objeto de maiores considerações. No entanto, na grande maioria dos casos, para águas com alcalinidade total superior a 40 mg $CaCO_3$/L e dosagens de cloro inferiores a 3,0 mg Cl_2/L, a redução ou o aumento no pH da fase líquida são relativamente pequenos, não sendo motivo de maiores preocupações na operação de processos unitários em estações de tratamento de água.

Hipoclorito de Cálcio

O cloro também é comercializado na forma sólida, como hipoclorito de cálcio ($Ca(OCl)_2$). Essa terceira forma de aquisição do produto é igualmente comum na área de saneamento. A comercialização é efetuada nas formas de pó, granular ou de tabletes (Figura 10).



a) Hipoclorito de cálcio na forma granular

b) Hipoclorito de cálcio na forma de tablete

Figura 10 – Formas de apresentação do hipoclorito de cálcio na forma sólida.
Figura 10a - https://www.sinochlorine.com/disinfectant/calcium-hypochlorite-cas-no-7778-54-3.html
Figura 10b - https://www.watersafetymagazine.com/calcium-hypochlorite/

O hipoclorito de cálcio produzido e comercializado na forma sólida apresenta estabilidade muito maior do que o hipoclorito de sódio comercial. Além disso, a sua concentração é também bastante elevada, situando-se em torno de 60% a 70%. Desta forma, a sua aplicação é bastante comum em estações de tratamento de pequeno porte e distantes dos centros de produção e distribuição de soluções de hipoclorito de sódio comercial.

O hipoclorito de cálcio é produzido a partir da reação da cal hidratada com o cloro, conforme a seguinte reação química:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O \qquad (45)$$

Uma vez que o hipoclorito de cálcio é um sólido, a sua aplicação no tratamento de água requer que seja preparada uma solução com concentração conhecida, de forma que o produto possa ser aplicado na fase líquida. Normalmente, a preparação da solução de hipoclorito de cálcio é efetuada em batelada, por isso, a sua aplicação no tratamento de água é um pouco mais complexa do que a do hipoclorito de sódio comercial (Figura 11).

a) Utilização do hipoclorito de cálcio na forma granular

b) Utilização do hipoclorito de cálcio na forma de tablete

Figura 11 – Sistemas de preparação de solução de hipoclorito de cálcio no tratamento de água.

O comportamento do hipoclorito de cálcio quando adicionado na fase líquida é muito semelhante ao do hipoclorito de sódio, conforme se pode observar na equação a seguir:

$$Ca(OCl)_2 + H_2O \Leftrightarrow 2HOCl + Ca^{+2} + 2OH^- \qquad (46)$$

Portanto, a reação do hipoclorito de cálcio com a água leva à formação do ácido hipocloroso e à consequente liberação de íons OH^- para a fase líquida, o que faz com que ocorra um aumento no seu pH. Uma vez formado, o ácido hipocloroso se dissocia, conforme já apresentado na equação (16), possibilitando a presença do cloro na fase líquida na forma de ácido hipocloroso ou íon hipoclorito.

Desta forma, podemos generalizar o que já dissemos anteriormente: seja o cloro adicionado na forma de cloro liquefeito, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio, as espécies presentes na fase líquida serão o ácido hipocloroso e o íon hipoclorito. Assim, independentemente da forma de aplicação do cloro (cloro liquefeito, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio), o seu comportamento na fase líquida será sempre semelhante, pois as espécies presentes em meio aquoso serão sempre as mesmas. A única diferença mais significativa é o fato de que, quando se usa cloro liquefeito, existe uma tendência de redução no pH da fase líquida, ao passo que o uso do hipoclorito de sódio e do hipoclorito de cálcio tende a proporcionar um aumento no pH do meio aquoso.

Reações do Cloro na Fase Líquida

Já vimos que a utilização de cloro liquefeito, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio possibilita a formação de ácido hipocloroso e íon hipoclorito em meio aquoso. Uma vez que o cloro é um agente oxidante e desinfetante, ele tende a participar de reações com a fase líquida, fazendo com que a sua concentração sofra uma variação com o tempo. Desta forma, o cloro não pode ser considerado um elemento conservativo. Dentre as reações mais relevantes, podemos citar (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010):

- Reações do cloro com a radiação ultravioleta

O cloro reage com a radiação ultravioleta, sofrendo um processo de decomposição que pode ser simplificadamente descrito pela equação (47).

$$2HOCl \rightarrow 2H^{+} + 2Cl^{-} + O_2 \qquad (47)$$

Quando a aplicação do cloro é efetuada nas formas de inter e pós-cloração, o meio aquoso já não possui um contato mais intenso com o ambiente externo. Desta forma, a decomposição do composto mediante sua reação com a radiação ultravioleta não é significativo.

No entanto, quando se efetua a sua aplicação na forma de pré-cloração, e caso haja um tempo de contato elevado da fase líquida em presença da radiação ultravioleta, podem ocorrer variações na concentração ao longo do dia, conforme se observa na Figura 12.

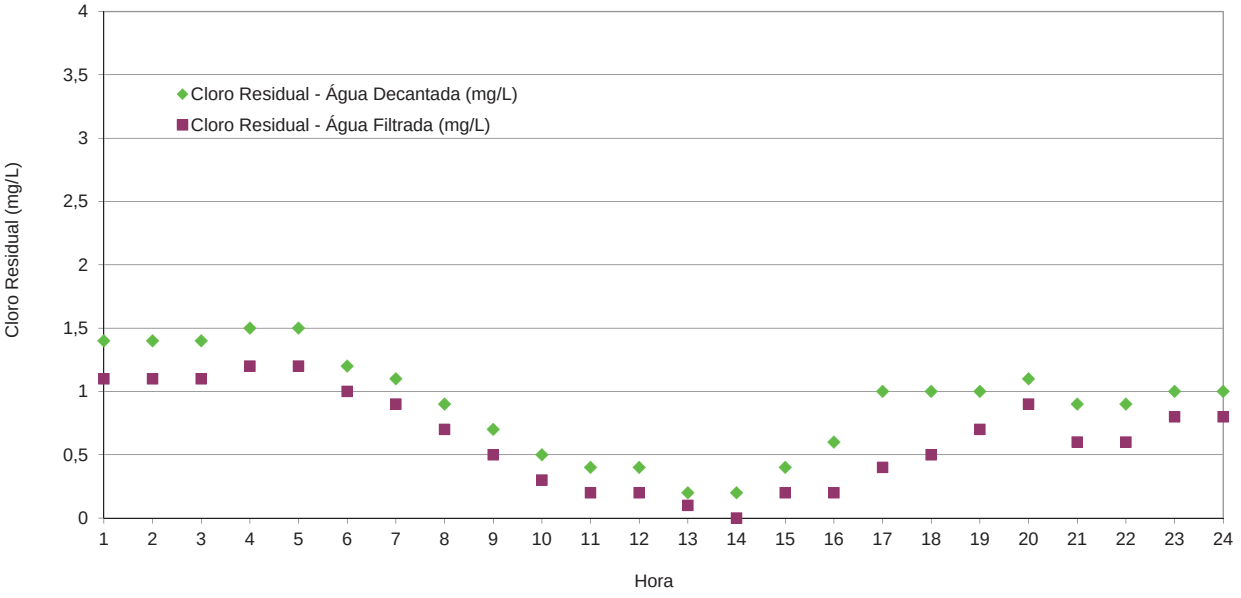


Figura 12 – Comportamento das concentrações do cloro residual livre na água decantada e filtrada ao longo do dia em uma estação de tratamento de água.

Veja que, no período do dia em que a fase líquida é submetida às maiores incidências de radiação solar (entre 9 e 16 horas), mantida constante a dosagem de cloro, ocorre uma redução significativa na sua concentração em meio aquoso. Do ponto de vista prático, essa redução pode ser facilmente controlada mediante um ligeiro aumento na dosagem de cloro na forma de pré-cloração ou corrigindo posteriormente na etapa de pós-cloração.

- Reações do cloro com compostos inorgânicos

Uma vez que o cloro é um agente oxidante, este é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos inorgânicos que podem estar presentes em água naturais, como o ferro, o manganês, sulfetos, entre outros. Muitas águas brutas oriundas de mananciais superficiais e subterrâneos podem apresentar concentrações de ferro e manganês em estado de oxidação mais reduzido, devendo ser previamente oxidados antes de sua remoção por processos de precipitação química. As reações de oxidação do ferro na forma de Fe^{+2} e manganês na forma de Mn^{+2} são apresentadas nas equações (48) e (49).

$$2Fe^{+2} + HOCl + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_{3(S)} + Cl^- + 5H^+ \quad (48)$$

$$Mn^{+2} + HOCl + H_2O \rightarrow MnO_{2(S)} + Cl^- + 3H^+ \quad (49)$$

Ambas as reações apresentadas foram balanceadas, tendo-se empregado a metodologia apresentada anteriormente. Desta forma, tem-se que cada mg de Fe^{+2} e Mn^{+2} exige um consumo de cloro igual a 0,64 mg Cl_2/L e 1,29 mg Cl_2/L, respectivamente. A oxidação do ferro mediante o emprego do cloro como agente oxidante pode ser considerada uma reação rápida, processando-se em segundos e ocorrendo em uma ampla condição de pH da fase líquida. Por sua vez, a oxidação do manganês por cloro livre é dependente do pH, sendo favorecida do ponto de vista cinético para valores superiores a 8,0.

- Reações do cloro com compostos orgânicos

As águas naturais, os efluentes brutos e tratados e as águas de abastecimento contêm concentrações de uma grande variedade de compostos orgânicos que podem reagir com o cloro, diminuindo as suas concentrações na fase líquida com o tempo. Dentre as reações mais significativas, pode-se citar a reação do cloro com compostos orgânicos naturais (CON) que tem como produtos finais mais significativos a formação dos subprodutos da desinfecção (RECKHOW; SINGER, 2011) (equação (50)).

$$HOCl + CON \longrightarrow SPD \qquad (50)$$

CON=compostos orgânicos naturais
SPD=subprodutos da desinfecção

A reação do cloro com os compostos orgânicos naturais normalmente é lenta e, desta forma, evidencia-se um decaimento da sua concentração na fase líquida, que pode ocorrer ao longo de algumas horas. Uma vez que a natureza das reações do cloro com CON depende das suas características físico-químicas, que normalmente são bastante diversas entre si, não é possível estabelecer um padrão de comportamento das variações esperadas para as concentrações de cloro livre em meio aquoso. A Figura 13 apresenta os resultados experimentais de um ensaio de demanda de cloro efetuado para uma água bruta (AB) e água bruta submetida anteriormente à coagulação (AC). Evidencia-se com bastante clareza a diferença de comportamento das concentrações residuais de cloro em função do tempo.

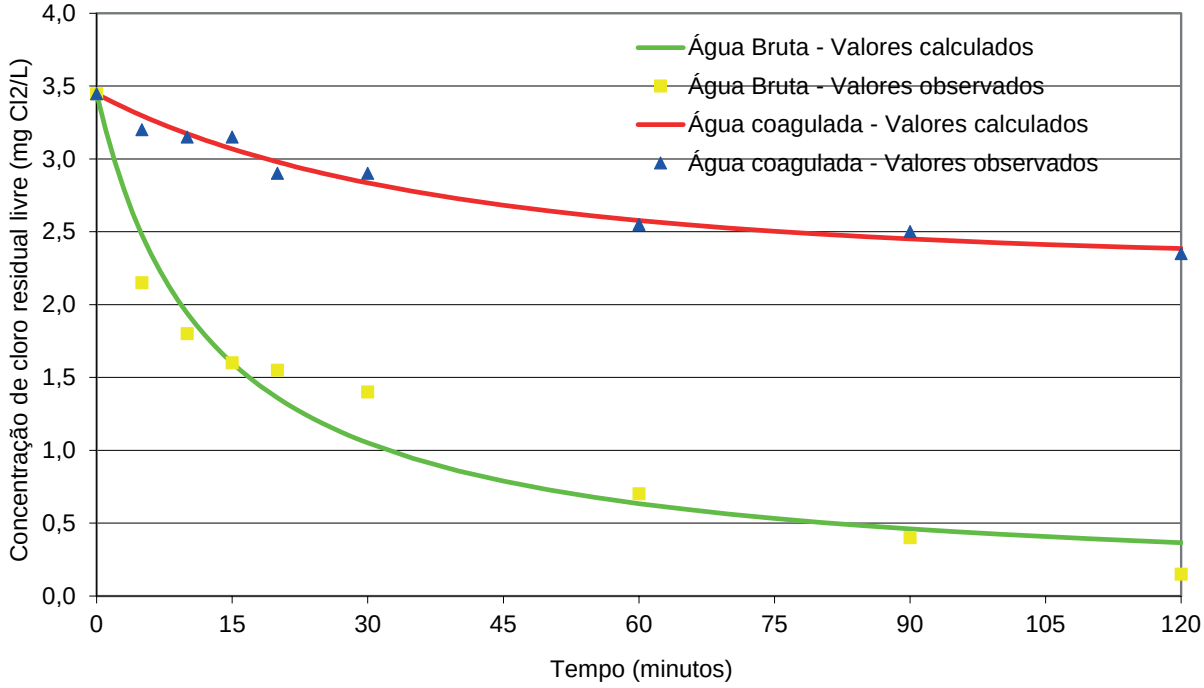


Figura 13 – Variação da concentração de cloro livre em função do tempo para água bruta (AB) e água coagulada (AC) submetida a um ensaio de demanda de cloro.

Como o processo de coagulação possibilita a remoção de parte dos compostos orgânicos naturais que podem estar presentes na fase líquida, a taxa de consumo de cloro tenderá a diminuir em virtude da redução de sua concentração no meio aquoso, possibilitando que as suas concentrações residuais sejam mais estáveis e mais elevadas. Por isso, observando os valores apresentados na

Figura 13, tem-se que as concentrações de cloro livre são maiores para a água coagulada submetida à pré-cloração do que para o ensaio efetuado junto à água coagulada.

Portanto, uma vez que o cloro é um agente oxidante, e considerando-se que a maior parte das matrizes ambientais apresenta concentrações de compostos orgânicos passíveis de participar de reações de oxidação, é razoável admitir que as concentrações do cloro livre sofram variações ao longo do tempo, variações essas que devem ser consideradas quando da operação de sistemas de tratamento.

- Reações do cloro com nitrogênio amoniacal

As reações do cloro com o nitrogênio amoniacal são de grande importância ambiental por levarem à formação das cloraminas, sendo esse um agente desinfetante largamente empregado mundialmente no tratamento de águas de abastecimento e residuárias. As reações mais significativas do cloro com o nitrogênio amoniacal podem ser simplificadamente escritas como nas expressões a seguir.

Inicialmente, o cloro reage com a amônia, formando uma primeira espécie denominada monocloramina (equação (51)):

$$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O \quad (51)$$

Posteriormente, a monocloramina reage com o cloro possibilitando a formação de uma segunda espécie, denominada dicloramina, conforme apresentado na equação (52):

$$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (52)$$

Por sua vez, a dicloramina prossegue reagindo com o cloro para formar uma terceira espécie, denominada tricloramina (equação (53)).

$$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O \quad (53)$$

A soma das concentrações de monocloramina (NH_2Cl), dicloramina ($NHCl_2$) e tricloramina (NCl_3) é denominada cloro residual combinado, devendo ser expressa na forma de mg Cl_2/L.

$$Cloro\ residual\ combinado\ (CRC) = [NH_2Cl] + [NHCl_2] + [NCl_3] \quad (54)$$

Do ponto de vista analítico, a soma das concentrações do cloro na forma de cloro residual livre (CRL) e cloro residual combinado (CRC) é denominada cloro residual total.

$$Cloro\ Residual\ Total = CRL + CRC \quad (55)$$

As reações envolvendo o cloro e o nitrogênio amoniacal apresentam elevada complexidade e vão além da formação das cloraminas. Dependendo da relação molar Cl_2/NH_3, o cloro pode oxidar o nitrogênio amoniacal a dois subprodutos principais (N_2 e NO_3^-), conforme apresentado nas equações (56) e (57).

$$3HOCl + 2NH_3 \rightarrow N_{2\,(g)} + 3H_2O + 3HCl \quad (56)$$

$$4HOCl + NH_3 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 4HCl + H^+ \quad (57)$$

Portanto, teoricamente, para relações molares Cl_2/NH_3 acima de 1,5, o nitrogênio amoniacal é oxidado a N_2, podendo também ser oxidado a NO_3^-. Com base em evidências experimentais, sabe-se que em torno de 90% a 95% do nitrogênio amoniacal oxidado pelo cloro é transformado em N_2 e apenas uma pequena parte (5% a 10%) é oxidado a íons nitrato. Desta forma, tem-se que a reação química indicada pela equação (56) é preponderante em relação à reação química apresentada na equação (57).

Em razão de sua importância, os aspectos químicos mais relevantes das cloraminas na engenharia ambiental serão tratados de forma pormenorizada mais adiante.

Conceituação do Parâmetro Demanda de Cloro

Uma vez que a concentração residual de cloro na fase líquida tende a variar com o tempo em razão de sua participação em reações de oxidação e redução, ele não pode ser tratado como um elemento conservativo. Portanto, espera-se que, em um determinado tempo, a sua concentração residual em meio aquoso seja menor do que a dosagem de cloro aplicada. Desta forma, define-se o parâmetro demanda de cloro como a diferença entre a dosagem de cloro aplicada em meio aquoso e a sua concentração residual após um determinado tempo t. Matematicamente, pode-se escrever que:

$$D(t) = C_0 - CR(t) \quad (58)$$

D(t)=demanda de cloro em função do tempo em mg Cl_2/L
C_0=dosagem de cloro efetuada no tempo igual a zero em mg Cl_2/L
CR(t)=concentração de cloro residual no tempo t em mg Cl_2/L

O parâmetro demanda de cloro pode ser aplicado aos demais agentes oxidantes e desinfetantes utilizados na área de saneamento. No entanto, em razão de sua importância, vamos abordar o conceito de demanda de um agente oxidante analisando-se o comportamento do cloro em meio aquoso.

Sempre que se determina um valor de demanda de cloro, é importante que se saiba como foram quantificadas as concentrações residuais de cloro na fase líquida. Do ponto de vista analítico, a quantificação das concentrações de cloro pode envolver o cloro residual livre (CRL), o cloro residual combinado (CRC) ou o cloro residual total (CRT). Desta forma, a demanda de cloro deve explicitar em qual forma de cloro residual ela foi avaliada e, além disso, apontar o tempo adotado. Por exemplo, podemos ter um ensaio de demanda de cloro com resultados experimentais análogos aos apresentados na Figura 14.

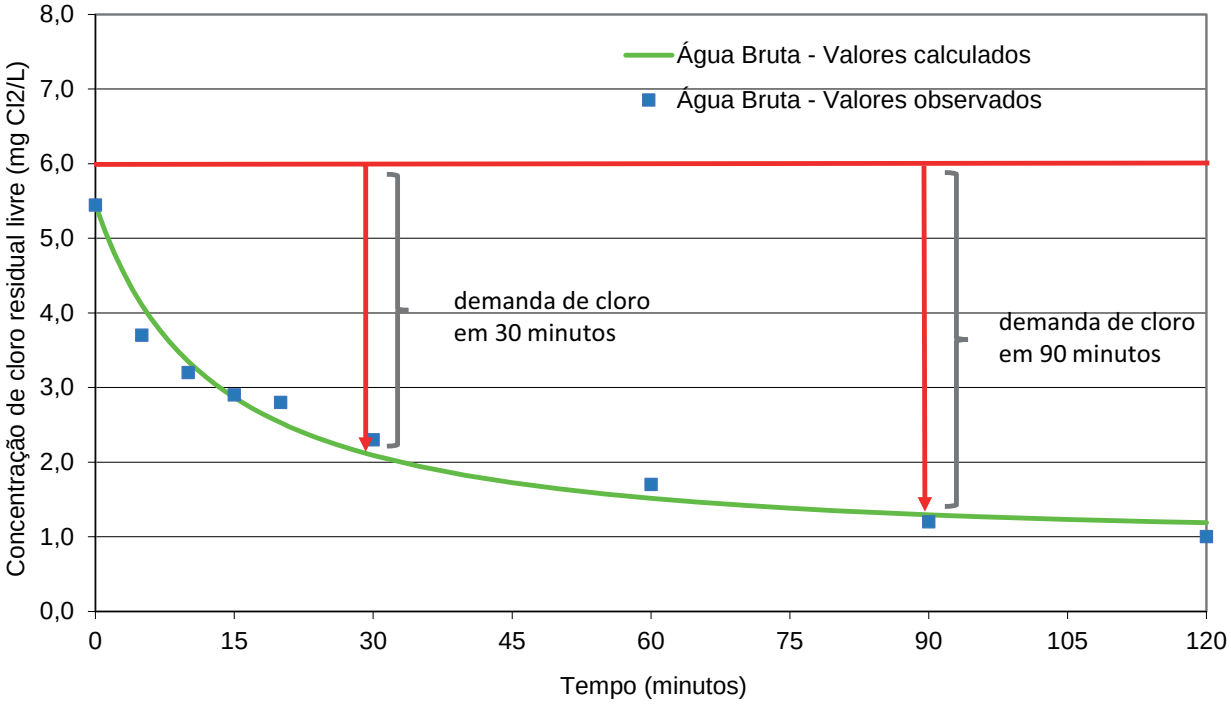


Figura 14 – Variação da concentração de cloro livre em função do tempo para um ensaio de demanda de cloro efetuado com dosagem inicial igual a 6,0 mg Cl_2/L.

O ensaio de demanda de cloro cujos resultados estão apresentados na Figura 14 foi efetuado para cloro na forma residual livre. Desta forma, a demanda de cloro em qualquer tempo deverá ser calculada como sendo a diferença entre a dosagem de cloro no tempo igual a zero e a sua concentração na forma de cloro residual livre em um tempo t qualquer. No tempo igual a 30 minutos, a concentração de cloro residual livre quantificada na fase líquida foi igual a 2,1 mg Cl_2/L. Assim sendo, a sua demanda de cloro no tempo igual a 30 minutos é igual a:

$$D(t) = C_0 - CRL(t) \implies$$

$$D(30\ min) = 6{,}0\ \frac{mg\ Cl_2}{L} - 2{,}1\ \frac{mg\ Cl_2}{L} = 3{,}9\ \frac{mg\ Cl_2}{L} \quad (59)$$

Por sua vez, para o tempo igual a 90 minutos, tem-se que a concentração de cloro residual livre foi igual a 1,2 mg Cl_2/L, portanto, o valor da demanda de cloro é igual a:

$$D(t) = C_0 - CRL(t) \implies$$

$$D(90\ min) = 6{,}0\ \frac{mg\ Cl_2}{L} - 1{,}2\ \frac{mg\ Cl_2}{L} = 4{,}8\ \frac{mg\ Cl_2}{L} \quad (60)$$

Note que o parâmetro demanda de cloro é variável no tempo, uma vez que o seu valor é função da concentração de cloro residual na fase líquida, que, por sua vez, também varia em função do tempo. Muitas estações de tratamento de água efetuam dosagens de cloro em diferentes pontos do processo de tratamento. Assim sendo, a demanda de cloro deve ser calculada somando-se todas as dosagens de cloro efetuadas ao longo dos seus processos unitários a montante do ponto de quantificação da sua concentração residual. Por exemplo, a Figura 15 apresenta um fluxograma de uma estação de tratamento de água, estando indicados os seus diferentes pontos de dosagem de cloro e pontos de monitoramento de suas concentrações residuais.

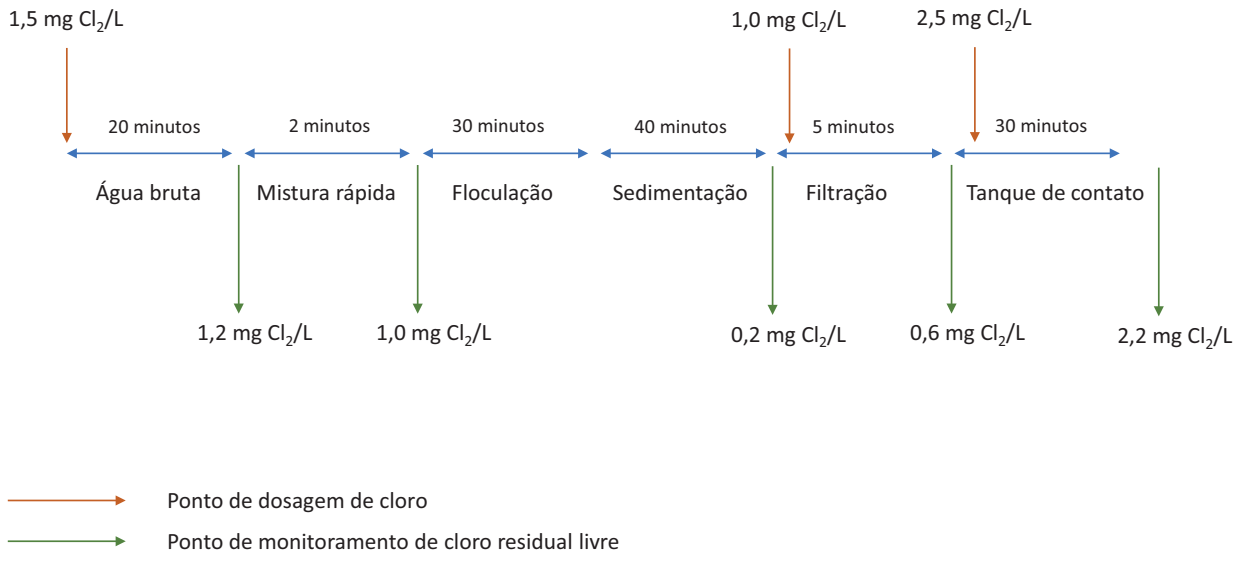


Figura 15 – Quadro indicativo de pontos de dosagem de cloro e pontos de medição de concentrações residuais de cloro livre em uma estação de tratamento de água.

Observando a Figura 15, verificamos que o cloro é aplicado em três pontos distintos ao longo do processo de tratamento: na forma de pré-cloração (1,5 mg Cl_2/L), intercloração (1,0 mg Cl_2/L) e pós-cloração (2,5 mg Cl_2/L). Portanto, a dosagem total de cloro ao longo do processo de tratamento é igual a 5,0 mg Cl_2/L.

Por sua vez, as concentrações de cloro residual livre são monitoradas em diferentes pontos ao longo do processo de tratamento: a montante da mistura rápida (1,2 mg Cl_2/L), na água coagulada (1,0 mg Cl_2/L), na água decantada (0,2 mg Cl_2/L), na entrada do tanque de contato (0,6 mg Cl_2/L) e, finalmente, na saída do tanque de contato (2,2 mg Cl_2/L).

Assim, se porventura quisermos determinar a demanda total de cloro ao longo de todo o processo de tratamento, temos que considerar a dosagem total de cloro (5,0 mg Cl_2/L) menos a concentração residual de cloro livre observada no final do processo de tratamento – que, no nosso caso, é a saída do tanque de contato (2,2 mg Cl_2/L). Portanto, tem-se que a demanda de total de cloro observada é igual a 2,8 mg Cl_2/L.

Ocorre que, em muitos casos, é conveniente que a demanda de cloro seja calculada em diferentes pontos ao longo da estação de tratamento. Por exemplo, podemos querer determinar a demanda de cloro na água decantada e, assim, tem-se que a sua concentração observada é igual a 0,2 mg Cl_2/L. Para calcular a demanda de cloro para esse ponto, precisamos determinar a dosagem total de cloro efetuada a montante, que, nesse caso, é igual a 1,0 mg Cl_2/L (efetuada na forma de pré-cloração). Logo, o valor da demanda de cloro para a água decantada deverá ser igual a 0,8 mg Cl_2/L.

Veja que também podemos ter interesse em calcular a demanda de cloro na água coagulada. Para tanto, basta subtrairmos 1,0 mg Cl_2/L de 1,5 mg Cl_2/L e obteremos um valor igual a 0,5 mg Cl_2/L. É importante ressaltar que a demanda de cloro em um processo de tratamento assume um comportamento dinâmico ao longo do tempo, pois a reatividade do cloro como agente oxidante depende da natureza dos compostos orgânicos naturais presentes na fase líquida, que tende a variar com o tempo.

Portanto, no dia a dia da operação de um processo de tratamento, é muito comum que as concentrações residuais mínimas de cloro residual sejam definidas em pontos específicos de interesse (por exemplo, na água coagulada, decantada, filtrada etc.) e ajustadas às dosagens efetuadas ao longo do tratamento, de modo a se garantir que sejam atingidas as concentrações residuais mínimas exigidas.

Vantagens e Desvantagens do Uso do Cloro Como Agente Oxidante e Desinfetante

O uso do cloro apresenta vantagens e desvantagens no âmbito da engenharia ambiental. Vamos relacionar as questões de mais relevância (U.S. EPA, 1999a):

Vantagens

- Baixo custo: de todos os agentes oxidantes e desinfetantes disponíveis no mercado, sem sombra de dúvida, o que apresenta menor custo é o cloro.
- Grande disponibilidade no mercado: uma vez que o seu uso não se restringe à área de saneamento, a existência de um grande mercado consumidor faz com que o cloro apresente grande disponibilidade no mercado nacional e internacional. Como consequência, o seu custo torna-se também menor.
- Apresenta propriedades oxidantes e desinfetantes: o cloro não é apenas um agente oxidante, mas também apresenta propriedades desinfetantes, o que torna a sua utilização bastante versátil.
- Apresenta estabilidade na fase líquida: pelo fato de o cloro apresentar estabilidade da fase líquida, é possível utilizá-lo como um agente desinfetante secundário, isto é, com a finalidade de garantir concentrações residuais ao longo do sistema de distribuição de água.

Desvantagens

- Formação de subprodutos da desinfecção: uma vez que o cloro é um excelente agente oxidante, participa de reações com compostos orgânicos naturais, possibilitando a formação de subprodutos da desinfecção.
- Apresenta riscos associados ao manuseio: especialmente quando se utiliza o cloro na forma de cloro liquefeito, existem riscos associados ao seu transporte e manuseio. Por esse motivo, muitas instalações têm preferido usar o cloro na forma de hipoclorito de sódio comercial ou gerado *in loco* em detrimento do cloro liquefeito.
- A ação desinfetante do cloro depende do pH da fase líquida: como o cloro pode estar presente em meio aquoso na forma de ácido hipocloroso e íon hipoclorito, o seu poder desinfetante

é função do pH. Nesse sentido, apresentando maior poder de desinfecção para valores mais reduzidos de pH e vice-versa.

- Perda de estabilidade das soluções de cloro na forma de hipoclorito de sódio comercial: as soluções de hipoclorito de sódio comercial se decompõem ao longo do tempo, portanto, não podem ser estocadas durante longos períodos.

Exemplo 11-4

Problema: Uma estação de tratamento é alimentada com água bruta que apresenta uma concentração de ferro na forma de Fe^{+2} igual a 0,8 mg Fe^{+2}/L. Para se garantir a remoção de Fe^{+2} da fase líquida, adiciona-se a ela cloro na forma de pré-cloração, com uma dosagem igual a 3,0 mg Cl_2/L. Sabendo que a taxa de reação do cloro com os compostos orgânicos naturais presentes na fase líquida é uma reação de primeira ordem em relação ao cloro que apresenta uma constante de reação igual a 0,6 h^{-1}, (a) determine o valor da concentração de cloro residual livre na fase líquida após um tempo igual a 90 minutos e o valor da demanda de cloro. Caso a operação do processo de tratamento almeje um valor de concentração de cloro residual livre na fase líquida igual a 0,5 mg Cl_2/L no tempo igual a 90 minutos, (b) estime qual deverá ser a dosagem mínima de cloro a ser empregada na forma de pré-cloração.

Solução

De acordo com as informações fornecidas no problema, o cloro aplicado na forma de pré-cloração participa de duas reações principais. A primeira envolve a oxidação do ferro nas formas de Fe^{+2} a Fe^{+3}, conforme explicitado por meio da equação (48). De acordo com a estequiometria da reação, para cada 1,0 mg Fe^{+2} há um consumo de cloro igual a 0,64 mg Cl_2/L. Também já sabemos que essa reação ocorre rapidamente, em questão de segundos. A segunda reação considera o consumo de cloro por conta de sua participação em reações de oxidação com os compostos orgânicos naturais (CON). Essa reação é de natureza mais lenta e pode ser modelada como uma reação de primeira ordem.

Assim sendo, podemos admitir que, inicialmente, uma parte do cloro na fase líquida reage rapidamente com o Fe^{+2}, enquanto o valor restante fica disponível para a oxidação dos CON. Assim sendo, podemos escrever que:

$$C_0' = C_0 - C_{Fe} \tag{61}$$

C_0=dosagem inicial de cloro em mg Cl_2/L
C_0'=concentração de cloro residual livre na fase líquida após a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} em mg Cl_2/L
C_{Fe}=consumo de cloro residual livre requerido para a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} em mg Cl_2/L

a) Cálculo da concentração de cloro residual livre na fase líquida após 90 minutos

Uma vez que sabemos que cada 1,0 mg Fe^{+2} exige um consumo de cloro igual a 0,64 mg Cl_2/L, podemos calcular C_0' da seguinte forma:

$$C_0' = C_0 - C_{Fe} \implies$$

$$C_0' = 3{,}0\ \frac{mg\ Cl_2}{L} - 0{,}8\ \frac{mg\ Fe^{+2}}{L} . 0{,}64\ \frac{mg\ Cl_2}{mg\ Fe^{+2}} \qquad (62)$$

$$C_0' \cong 2{,}49\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

Isso significa que, uma vez efetuada uma dosagem de cloro igual a 3,0 mg Cl_2/L, imediatamente haverá um consumo igual a 0,51 mg Cl_2/L, resultante da oxidação de Fe^{+2} para Fe^{+3}. Portanto, a concentração residual C_0' (2,49 mg Cl_2/L) sofrerá um decaimento ao longo do tempo, que pode ser descrito por uma equação cinética de primeira ordem. Assim sendo:

$$\frac{dC}{dt} = -k.C \implies C(t) = C_0'.e^{-k.t} \qquad (63)$$

Substituindo os valores pertinentes, temos que:

$$C(t) = C_0'.e^{-k.t} \implies$$

$$C(t) = 2{,}49\ \frac{mg\ Cl_2}{L} . e^{-0{,}6\ h^{-1}.1{,}5\ h} \cong 1{,}01\ \frac{mg\ Cl_2}{L} \qquad (64)$$

Portanto, após 90 minutos, a concentração de cloro residual livre na fase líquida deverá ser igual a 1,01 mg Cl_2/L.

Por sua vez, a demanda de cloro pode ser calculada da seguinte forma:

$$D(t) = C_0 - CRL(t) \implies$$

$$D(90\,min) = 3{,}0\ \frac{mg\ Cl_2}{L} - 1{,}01\ \frac{mg\ Cl_2}{L} \qquad (65)$$

$$= 1{,}99\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

b) Cálculo da dosagem mínima de cloro requerida para uma concentração de cloro residual livre na fase líquida igual a 0,5 mg Cl_2/L após 90 minutos

Para uma dosagem de cloro igual a 3,0 mg Cl_2/L, considerando-se satisfeitas as demandas associadas à oxidação de Fe^{+2} e de compostos orgânicos, temos uma estimativa de concentração de cloro residual na fase líquida em torno de 1,01 mg Cl_2/L após 90 minutos de tempo de contato. Agora, vamos admitir que, em vez de 1,01 mg Cl_2/L, a concentração de cloro residual livre desejada na fase líquida é igual a 0,5 mg Cl_2/L. Então, a lógica nos indica que a dosagem de cloro a ser efetuada na forma de pré-cloração terá de ser menor do que 3,0 mg Cl_2/L. Desta forma, a rotina de cálculo passa por definirmos um valor final para a concentração de cloro residual livre após 90 minutos de tempo de contato e determinarmos um novo valor de C_0'. Assim sendo:

$$C(t) = C_0'.e^{-k.t} \implies$$

$$0{,}5\ \frac{mg\ Cl_2}{L} = C_0'.e^{-0{,}6\ h^{-1}.1{,}5\ h} \implies \qquad (66)$$

$$C_0' \cong 1{,}23\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

Finalmente, a dosagem de cloro pode ser calculada rearranjando-se os termos da equação (62), como se segue:

$$C_0 = C_0' + C_{Fe} \implies$$

$$C_0 = 1{,}23\ \frac{mg\ Cl_2}{L} + 0{,}8\ \frac{mg\ Fe^{+2}}{L}.0{,}64\ \frac{mg\ Cl_2}{mg\ Fe^{+2}} \qquad (67)$$

$$C_0 \cong 1{,}74\ \frac{mg\ Cl_2}{L}$$

Observação: Como era de se esperar, a dosagem de cloro requerida para uma concentração de cloro residual livre igual a 0,5 mg Cl_2/L após 90 minutos de tempo de contato é menor do que 3,0 mg Cl_2/L. A maior limitação presente nos cálculos efetuados é que nem sempre podemos admitir que a taxa de consumo de cloro em meio aquoso comporta-se como uma reação de primeira ordem.

11.4 Comportamento Químico das Cloraminas em Meio Aquoso

Já vimos que uma das reações mais importantes do cloro se dá com o nitrogênio amoniacal. A partir dela, podem ser formadas três diferentes espécies (monocloramina, dicloramina e tricloramina), que são coletivamente denominadas cloraminas. A soma das concentrações de mono, di e tricloramina é conhecida como cloro residual combinado (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010; HASS, 2011).

$$Cloro\ residual\ combinado\ (CRC) = [NH_2Cl] + [NHCl_2] + [NCl_3] \quad (68)$$

As cloraminas têm uma grande importância no tratamento de água, uma vez que elas apresentam grande poder desinfetante, sendo uma opção ao uso do cloro. Comparando-se o poder desinfetante das diferentes espécies formadas, tem-se que a dicloramina possui poder desinfetante maior do que a monocloramina, ao passo que o poder desinfetante da tricloramina é insignificante. Em muitas situações, a utilização do cloro como agente desinfetante não é recomendada, pois é possível que haja formação de subprodutos da desinfecção em concentrações superiores às permitidas pelos padrões de potabilidade vigentes. Nessas situações, as cloraminas são uma alternativa bastante relevante.

As cloraminas não possuem poder de oxidação, por isso, não é possível utilizá-las como agentes oxidantes no lugar do cloro. Portanto, a utilização preferencial das cloraminas no tratamento de águas de abastecimento ocorre na forma de pós-desinfecção e, no tratamento de esgotos sanitários, como agente desinfetante.

Historicamente, o emprego das cloraminas no tratamento de águas de abastecimento teve início no começo do século XX como uma opção ao uso do cloro. Em virtude da ausência de sistemas de tratamento de efluentes e com o desenvolvimento da indústria química, o emprego do cloro como agente oxidante e desinfetante no tratamento de águas de abastecimento ocasionava severos problemas de gosto e odor, devido à sua reação com compostos fenólicos. Uma vez descoberto o poder desinfetante das cloraminas, a sua utilização no tratamento de águas teve um crescimento significativo.

Com o passar do tempo e a implantação gradativa de sistemas de tratamento de esgotos sanitários e efluentes industriais, os problemas decorrentes do uso do cloro, como a formação de compostos clorofenólicos, foram diminuindo, o que fez com que o emprego da cloraminação no tratamento de águas de abastecimento fosse perdendo o interesse. Concomitantemente, com o início da Segunda Guerra Mundial, houve uma limitação do fornecimento de amônia para a área de

saneamento devido ao seu massivo uso na fabricação de artefatos bélicos. Assim sendo, a partir da década de 40 e até o início da década de 70, poucas estações de tratamento de água empregavam regularmente a cloraminação como desinfetante secundário, sendo o uso do cloro na forma de cloro livre quase uma unanimidade.

Porém, com a descoberta da reação do cloro com determinadas classes de compostos orgânicos naturais e a formação dos subprodutos da desinfecção, a utilização da cloraminação retornou como uma opção bastante interessante como agente desinfetante. Atualmente, um grande número de estações de tratamento de água no mundo, especialmente nos Estados Unidos da América, faz uso regular das cloraminas como agente desinfetante. No Brasil, poucas empresas de saneamento empregam a cloraminação de forma regular no tratamento de águas de abastecimento, sendo a Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento (Sanasa), em Campinas, uma das poucas a trabalhar com as cloraminas como agente desinfetante.

Conforme já vimos, a formação das cloraminas depende da reação do cloro com a amônia, o que possibilita a formação da monocloramina, conforme apresentado na equação (69).

$$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O \qquad (69)$$

Devido à sua instabilidade, não é possível produzir cloraminas e posteriormente transportá-las aos centros consumidores, o que faz com que elas tenham de ser produzidas diretamente no ponto de utilização. De acordo com a equação (69), a produção das cloraminas depende de uma fonte de cloro e uma fonte de amônia, sendo que as matérias-primas mais comuns são o cloro liquefeito (Cl_2) e a amônia (NH_3). Quando empregados em proporções mássicas adequadas, esses compostos produzem cloraminas na fase líquida em concentrações residuais adequadas a uma ação desinfetante eficiente. A Figura 16 mostra uma instalação de armazenamento de amônia em uma estação de tratamento de água que utiliza a cloraminação como agente desinfetante secundário.

a) Cilindros de amônia

b) Dosadores de amônia

Figura 16 – Utilização da amônia como matéria-prima para a formação das cloraminas como agente desinfetante.

Do ponto de vista analítico, as concentrações de monocloramina, dicloramina e tricloramina são comumente expressas na forma de mg Cl_2/L. Embora as cloraminas não sejam agentes oxidantes, cada espécie cede um certo número de elétrons em reações de oxidação e redução, conforme indicado nas equações (70) a (72).

$$NH_2Cl + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4^+ + Cl^- \quad (70)$$

$$NHCl_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow NH_4^+ + 2Cl^- \quad (71)$$

$$NCl_3 + 4H^+ + 6e^- \rightarrow NH_4^+ + 3Cl^- \quad (72)$$

Utilizando-se da equivalência com o cloro na forma de Cl_2 (vide equação (20)), tem-se que 1 mol de monocloramina reage com 2 moles de elétrons, 1 mol de dicloramina reage com 4 moles de elétrons e, finalmente, 1 mol de tricloramina reage com 6 moles de elétrons. Desta forma, tem-se que:

$$1\ mol\ NH_2Cl \Leftrightarrow 1\ mol\ Cl_2 \quad (73)$$

$$1\ mol\ NHCl_2 \Leftrightarrow 2\ moles\ Cl_2 \quad (74)$$

$$1\ mol\ NCl_3 \Leftrightarrow 3\ moles\ Cl_2 \quad (75)$$

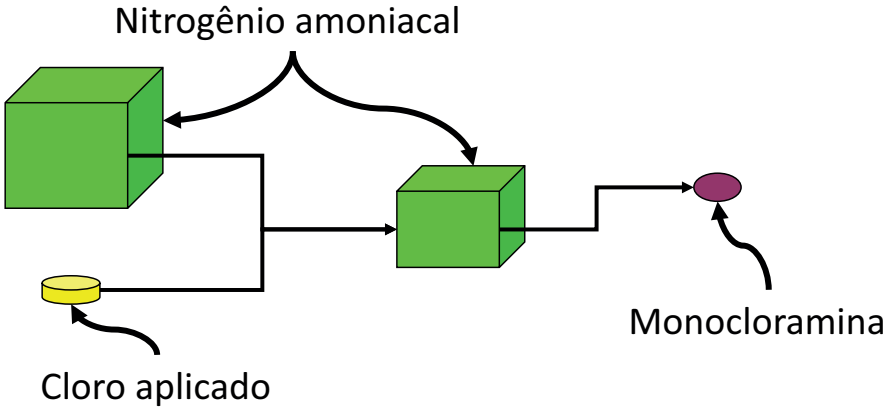
Lembre-se de que é de grande importância que as concentrações de monocloramina, dicloramina e tricloramina sejam expressas em uma forma comum – no nosso caso, como mgCl_2/L –, uma vez que isso será necessário para a sua correta manipulação algébrica. A somatória das concentrações de monocloramina, dicloramina e tricloramina é denominada cloro residual combinado. Como não é comum que essas concentrações sejam apresentadas na forma de concentração molar, a soma envolvendo essas diferentes espécies só pode ocorrer caso elas sejam expressas com uma base comum.

A formação das cloraminas ocorre como resultado da reação do cloro com o nitrogênio amoniacal na fase líquida. Já vimos que três diferentes espécies podem ser formadas: monocloramina, dicloramina e tricloramina. Da forma como foi explicitada nas equações (51), (52) e (53), a primeira impressão que se tem é de que a formação da monocloramina, da dicloramina e da tricloramina ocorre de forma independente, no entanto, essas espécies são formadas na fase líquida de maneira muito complexa, havendo inúmeros fatores relevantes que devem ser considerados. Podemos citar, entre eles, a relação Cl_2/NH_3, o pH da fase líquida e a temperatura. O modo como as reações entre o cloro e a amônia se processam em meio aquoso pode ser mais bem entendido tomando-se por base diferentes relações Cl_2/NH_3.

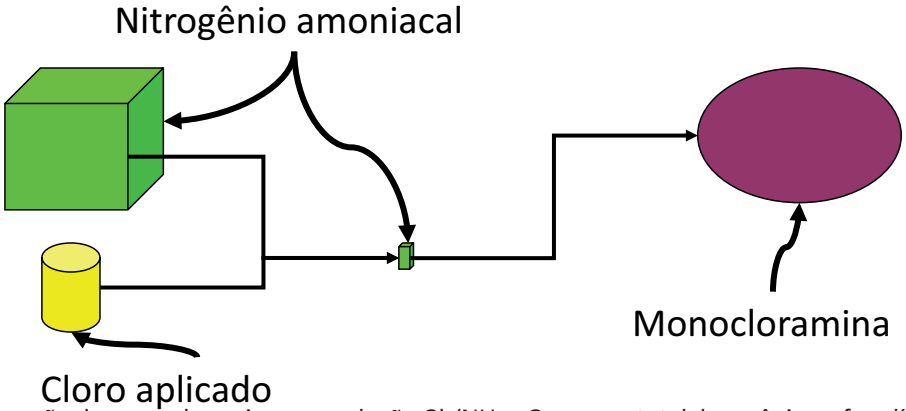
Inicialmente, vamos admitir a fase líquida com uma concentração de NH_3 fixa e avaliar o comportamento das reações de cloraminação para diferentes dosagens de Cl_2. Se a dosagem de cloro for baixa, isto é, se houver uma baixa relação molar Cl_2/NH_3, a reação mais preponderante será a de formação da monocloramina, conforme indicado na equação (76).

$$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O \qquad (76)$$

Como a dosagem de Cl_2 é baixa em relação à concentração de NH_3, ocorre a formação da monocloramina, mas ainda resta uma concentração residual de NH_3 em meio aquoso (Figura 17a).



a) Formação de monocloramina para baixa relação Cl_2/NH_3 – Disponibilidade de amônia na fase líquida.

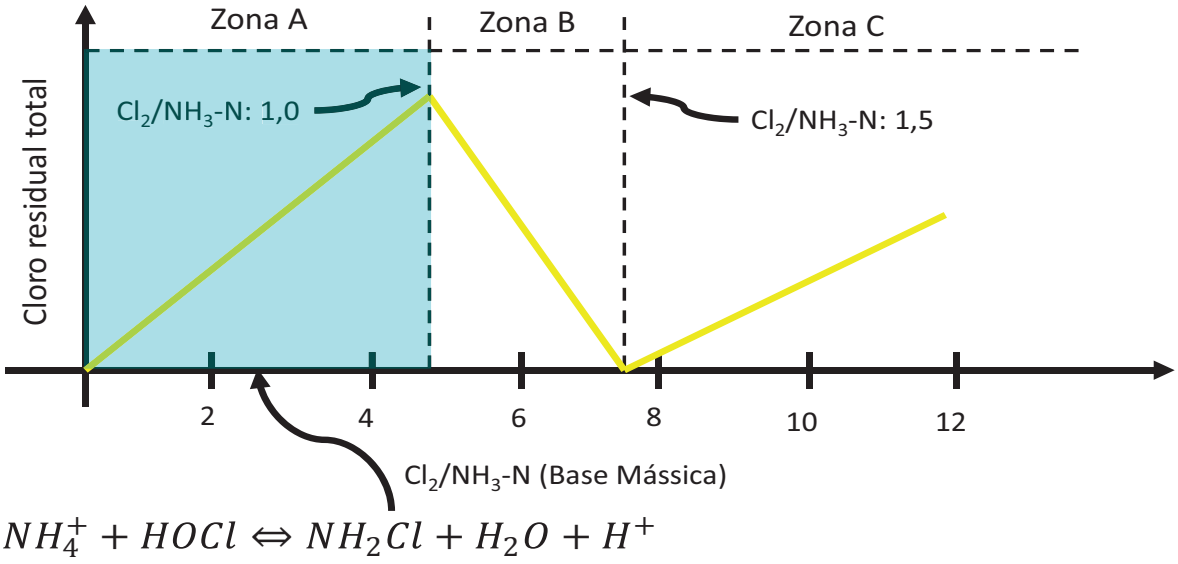


b) Formação de monocloramina para relação Cl_2/NH_3 – Consumo total da amônia na fase líquida.

Figura 17 – Formação da monocloramina em meio aquoso para diferentes relações Cl_2/NH_3.

Caso a dosagem de cloro seja aumentada, a relação Cl_2/NH_3 será mais elevada. Como ainda há excesso de amônia na fase líquida, haverá um incremento na concentração de monocloramina em meio aquoso (Figura 17b).

A reação entre o cloro e a amônia que possibilita a formação da monocloramina (equação (76)) estabelece uma relação molar Cl_2/NH_3 igual a 1. Transformando essa relação molar em relação de massa Cl_2/NH_3-N, temos que, para 1,0 mg NH_3-N, exige-se uma dosagem de cloro igual a 5,0 mg Cl_2. Portanto, caso a relação molar Cl_2/NH_3 seja menor do que 1,0 – o que corresponde a uma relação mássica Cl_2/NH_3 inferior a 5,0 –, haverá preferencialmente formação de monocloramina, conforme indicado na equação (76). Evidentemente, com o aumento da relação Cl_2/NH_3, haverá um aumento da concentração de monocloramina, o que corresponde ao cloro na forma de cloro residual combinado (Figura 18, Zona A).



$$NH_4^+ + HOCl \Leftrightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+$$

Figura 18 – Reação entre cloro e nitrogênio amoniacal em função da relação Cl_2/NH_3 – Relação Cl_2/NH_3 igual ou inferior a 1,0.

Caso a dosagem de cloro seja aumentada, incrementa-se a relação Cl_2/NH_3. Nesse caso, haverá reação da monocloramina com o cloro, resultando na formação da dicloramina, conforme apresentado na equação (77).

$$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O \qquad (77)$$

Como consequência, haverá diminuição na concentração da monocloramina e aumento na concentração de dicloramina, conforme indicado na Figura 19.

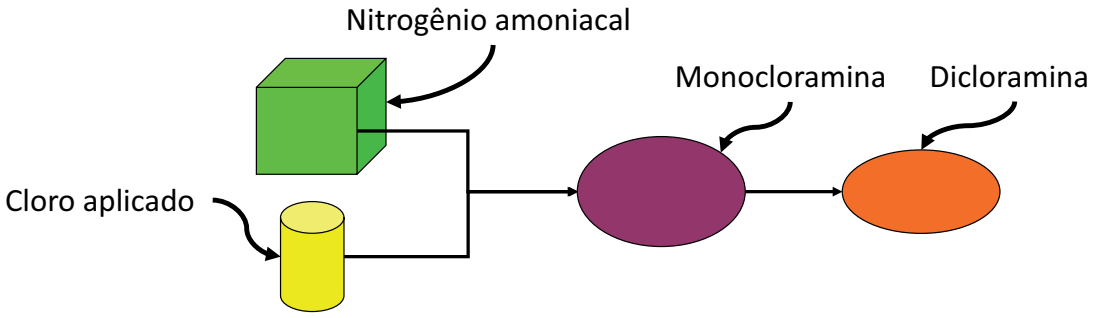
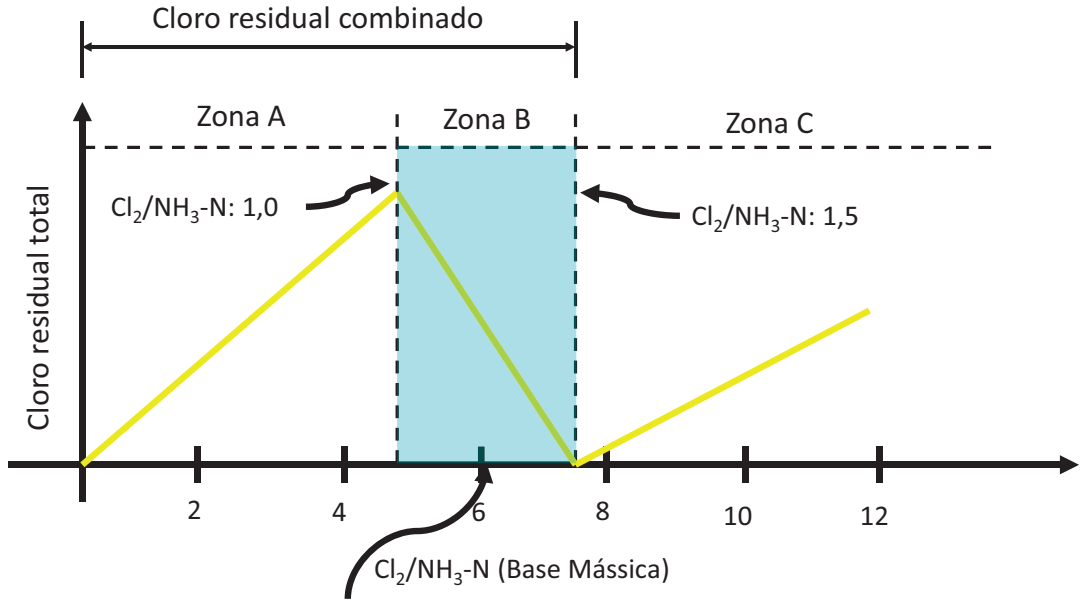


Figura 19 – Formação da monocloramina em meio aquoso para relação molar Cl_2/NH_3 igual ou superior a 1,0.

Desta forma, com o aumento gradativo da relação Cl_2/NH_3, ocorre diminuição da concentração de amônia e aumento na concentração de monocloramina, resultando em um ponto de máximo na concentração de cloro residual combinado. Posteriormente, com o aumento da relação Cl_2/NH_3 para valores maiores do que 1,0 (relação molar), a monocloramina passa a ser destruída e ocorre uma elevação na concentração de dicloramina (Figura 20, Zona B).



$$NH_2Cl + HOCl \Leftrightarrow NHCl_2 + H_2O$$

Figura 20 – Reação entre cloro e nitrogênio amoniacal em função da relação Cl_2/NH_3 – Relação Cl_2/NH_3 igual ou superior a 1,0.

Se a relação Cl_2/NH_3 continuar aumentando até uma relação molar igual a 1,5, passará a ocorrer oxidação do nitrogênio amoniacal a N_2, conforme explicitado na equação (78).

$$3HOCl + 2NH_3 \rightarrow N_{2\,(g)} + 3H_2O + 3HCl \qquad (78)$$

A relação molar Cl_2/NH_3 igual a 1,0 corresponde a uma relação mássica Cl_2/NH_3-N igual a 7,6, ou seja, para a destruição de 1,0 mg NH_3-N, exigem-se teoricamente 7,6 mg Cl_2. Nessa condição, não há formação de cloraminas, e sim destruição do nitrogênio amoniacal a N_2, o que é indicado na Figura 19 por um ponto de mínimo, denominado por cloração ao *"break-point*. Portanto, para relações molares Cl_2/NH_3 superiores a 1,5, (relação Cl_2/NH_3 em base mássica igual a 7,6), todo o nitrogênio amoniacal é destruído da fase líquida e, uma vez satisfeita a demanda de cloro requerida para a oxidação do nitrogênio amoniacal, todo o cloro excedente possibilita o aparecimento do cloro na forma de cloro residual livre (Figura 21, Zona C).

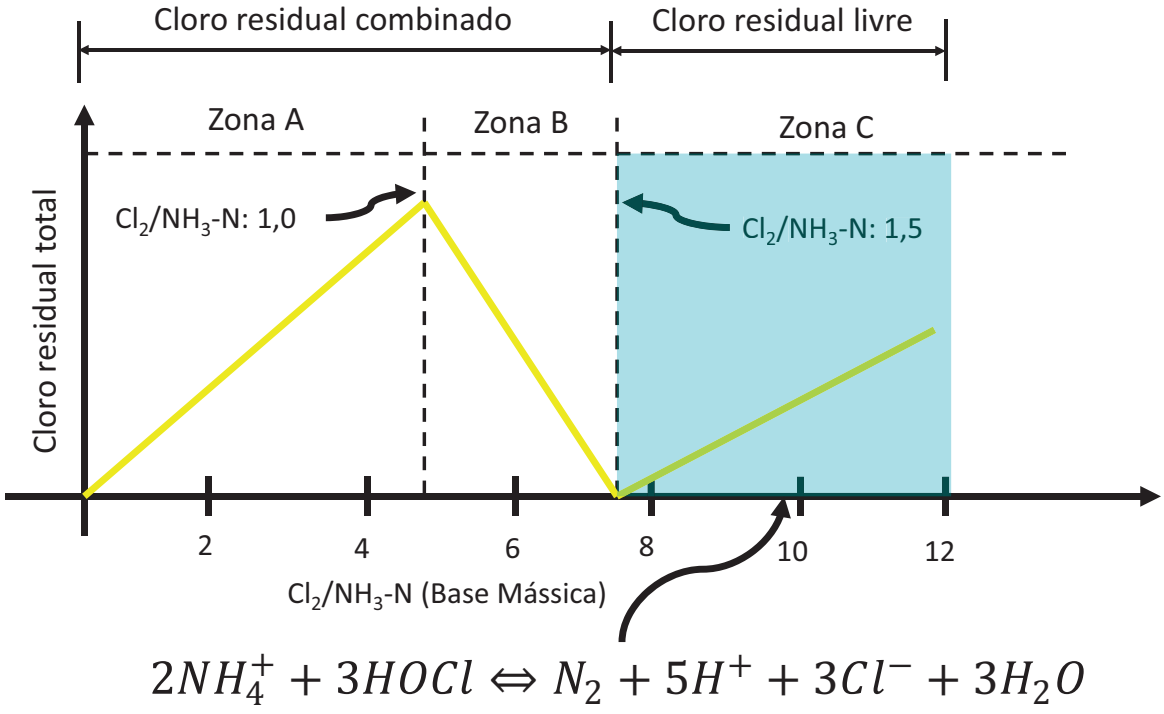


Figura 21 – Reação entre cloro e nitrogênio amoniacal em função da relação Cl_2/NH_3 – Relação Cl_2/NH_3 igual ou superior a 1,5.

Portanto, como se pode verificar na Figura 21, tem-se que, em ambas as Zonas A e B, o cloro residual apenas pode ocorrer na forma de cloro residual combinado. Por sua vez, o cloro residual livre apenas pode aparecer na fase líquida após toda a demanda de cloro requerida para a reação ao *break-point* (equação (78)) ter sido satisfeita, ou seja, somente na Zona C.

A distribuição das espécies que podem ser formadas durante o processo de cloração em presença de amônia envolve um conjunto de reações químicas que ocorrem em paralelo e em série, e suas soluções são relativamente complexas. Vamos apresentar as equações principais, suas

respectivas constantes de equilíbrio e alguns resultados calculados para condições específicas, de forma que possamos avaliar o comportamento do processo de cloraminação e suas implicações mais relevantes no tratamento de águas de abastecimento e residuárias.

Sabemos que o ácido hipocloroso e a amônia comportam-se como ácido fraco e base fraca. Suas reações de equilíbrio são as seguintes:

$$HOCl \Leftrightarrow OCl^- + H^+ \qquad K_1 = 10^{-7,5} \tag{79}$$

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad K_2 = 10^{-4,7} \tag{80}$$

A formação de monocloramina depende das concentrações de HOCl e NH_3. Na verdade, as reações de formação das diferentes espécies que compõem as cloraminas são reações reversíveis, portanto, caracterizadas por apresentarem constantes de equilíbrio. Assim sendo:

$$HOCl + NH_3 \Leftrightarrow NH_2Cl + H_2O \qquad K_3 = 10^{+11,3} \tag{81}$$

$$NH_2Cl + HOCl \Leftrightarrow NHCl_2 + H_2O \qquad K_4 = 10^{+8,6} \tag{82}$$

$$NHCl_2 + HOCl \Leftrightarrow NCl_3 + H_2O \qquad K_5 = 10^{+4,7} \tag{83}$$

Dado que o sistema deverá apresentar uma concentração total conhecida de cloro e nitrogênio amoniacal, tem-se que, efetuando-se um balanço de massa para as espécies envolvidas:

$$C_{Cl2} = [HOCl] + [OCl^-] + [NH_2Cl] + 2[NHCl_2] + 3.[NCl_3] \tag{84}$$

$$C_{NH3} = [NH_3] + [NH_4^+] + [NH_2Cl] + [NHCl_2] + [NCl_3] \tag{85}$$

C_{Cl2}=concentração total de cloro aplicada em mol/litro

C_{NH3}=concentração total de nitrogênio amoniacal na forma de nitrogênio em mol/litro

Assim sendo, se conhecermos as concentrações de cloro e de nitrogênio amoniacal totais (C_{Cl2} e C_{NH3}) e o pH da fase líquida, poderemos resolver simultaneamente as equações (79) a (85). Como resultado, teremos as concentrações de todas as espécies envolvidas. Como as equações apresentadas não incorporam a reação do cloro e do nitrogênio amoniacal para valores de relação molar Cl_2/NH_3 superiores a 1,0, não é possível simularmos a cloração ao *break-point*. Desta forma, é importante frisar que os cálculos devem ser efetuados para valores de relação molar Cl_2/NH_3 iguais ou inferiores a 1,0.

Podemos fixar o pH da fase líquida em 8,5, variar a relação molar Cl_2/NH_3 e calcular as concentrações de nitrogênio amoniacal, monocloramina, dicloramina e tricloramina. Os resultados são apresentados na Figura 22.

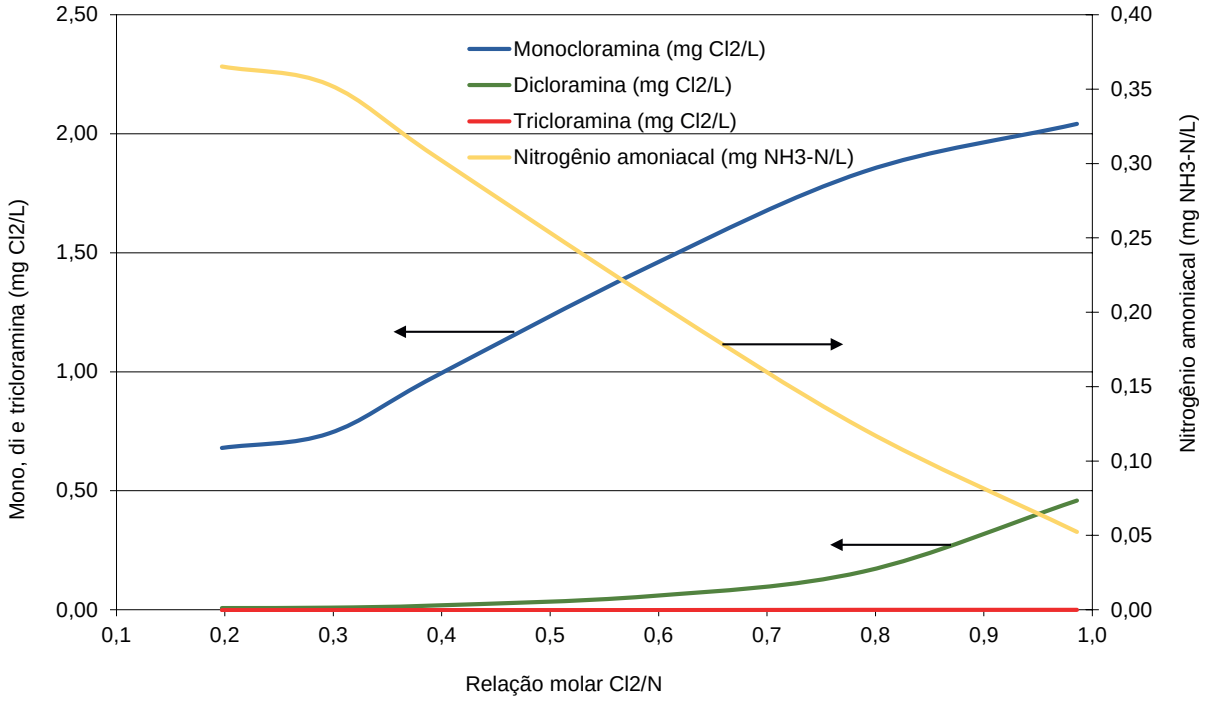


Figura 22 – Concentrações de nitrogênio amoniacal, monocloramina, dicloramina e tricloramina em função da relação Cl_2/NH_3 para pH da fase líquida igual a 8,5.

Analisando os resultados apresentados na Figura 22, vemos que, com o aumento da relação molar Cl_2/NH_3, ocorre simultaneamente uma redução na concentração do nitrogênio amoniacal e um aumento na concentração de monocloramina. Além disso, aumentando-se a relação molar Cl_2/NH_3 (acima de 0,6), há o aparecimento de dicloramina na fase líquida, mas em concentração bastante reduzida e inferior à concentração de monocloramina. A formação de tricloramina é desprezível.

Agora, podemos efetuar os mesmos cálculos para um valor de pH da fase líquida igual a 7,5. Os resultados experimentais são dispostos na Figura 23.

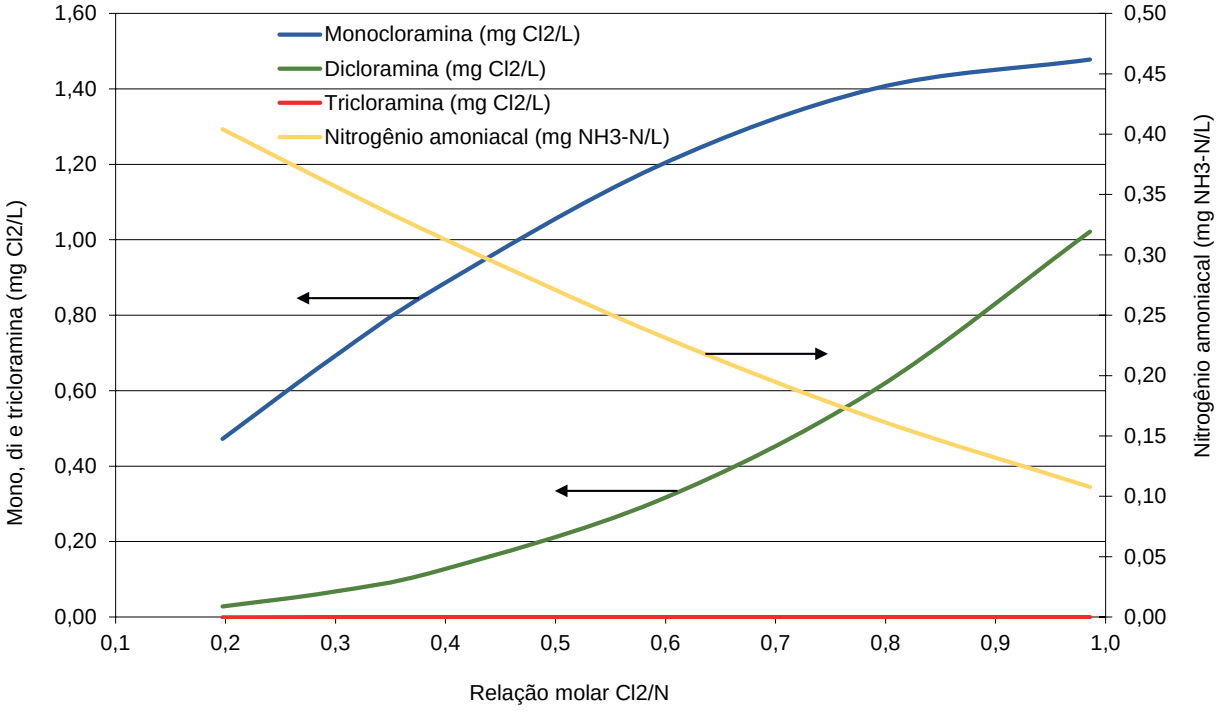


Figura 23 – Concentrações de nitrogênio amoniacal, monocloramina, dicloramina e tricloramina em função da relação Cl_2/NH_3 para pH da fase líquida igual a 7,5.

Comparando-se os resultados experimentais apresentados na Figura 23 com os da Figura 22, nota-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal e monocloramina apresentam o mesmo padrão, ou seja, com o aumento da relação Cl_2/NH_3, há uma diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal e um aumento da concentração de monocloramina. No entanto, veja que, para pH da fase líquida igual a 7,5, a formação de dicloramina ocorre para baixos valores de relação Cl_2/NH_3 e sua concentração é mais elevada .

Finalmente, para completar o nosso raciocínio, vamos apresentar os mesmos cálculos para pH da fase líquida igual a 6,0 (Figura 24).

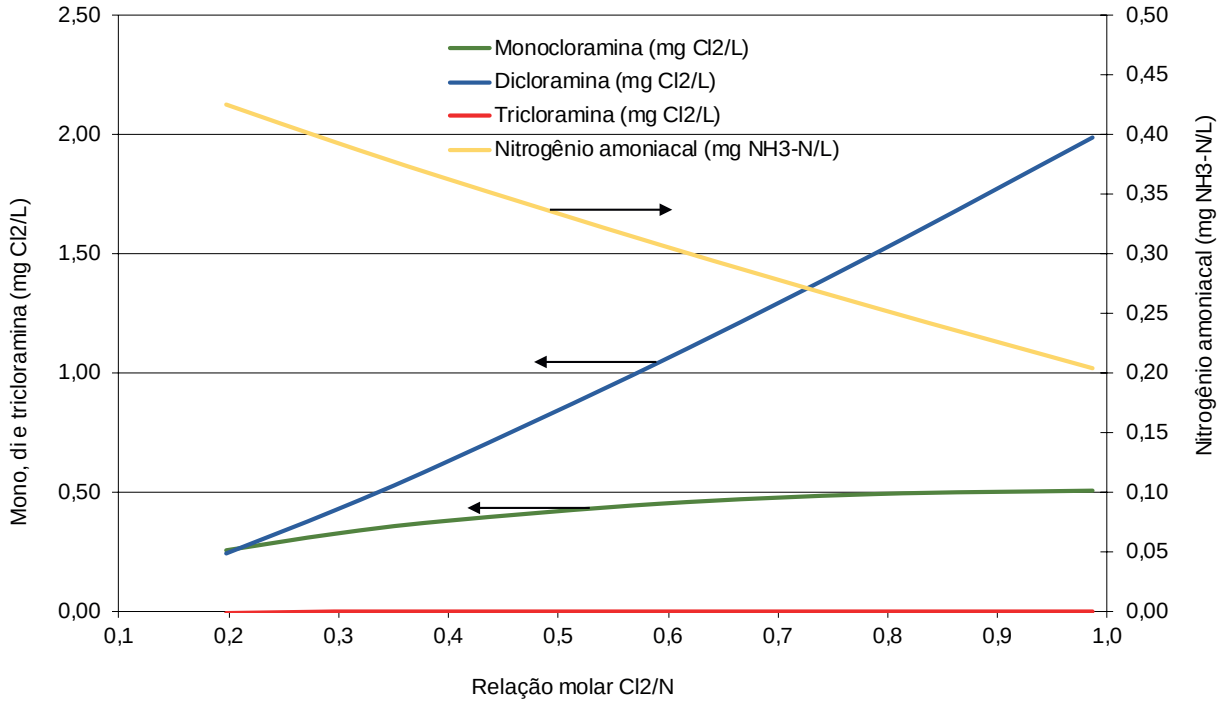


Figura 24 – Concentrações de nitrogênio amoniacal, monocloramina, dicloramina e tricloramina em função da relação Cl_2/NH_3 para pH da fase líquida igual a 6,0.

Agora, as reações entre cloro e nitrogênio amoniacal em um pH igual a 6,0 possibilitam que a concentração de dicloramina seja mais elevada do que a de monocloramina para qualquer valor de relação molar Cl_2/NH_3. Da mesma forma que para os demais valores de pH, a formação de tricloramina é desprezível.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 22, 23 e 24, podemos analisar com mais cuidado o comportamento da cloraminação e suas implicações nos processos de tratamento de águas de abastecimento:

- No tratamento de águas de abastecimento, a formação de dicloraminas não é desejável, uma vez que a sua presença causa severos problemas de gosto e odor. Assim sendo, ao se optar pelo emprego de cloraminas como agente desinfetante, deve-se sempre priorizar a formação de monocloramina.
- Portanto, para que a formação de monocloramina seja favorecida em relação à formação de dicloramina, é recomendável que a reação do cloro com o nitrogênio amoniacal ocorra em pH superior a 8,0 (em geral, entre 8,0 e 8,5).
- Para maximizar a formação da monocloramina e minimizar o aparecimento da dicloramina, é recomendável que a relação mássica Cl_2/NH_3 situe-se entre 3,0 e 5,0 (normalmente, adota-se uma relação mássica Cl_2/NH_3 em torno de 4,0).
- Não se recomenda a adoção de valores de relação mássica Cl_2/NH_3 inferiores a 3,0, uma vez que o consumo do nitrogênio amoniacal pode não ser completo, favorecendo a ocorrência de reações de nitrificação em sistemas de distribuição de água.

- A formação da espécie tricloramina é desprezível para valores de pH iguais ou superiores a 6,0. Deste modo, as suas concentrações no tratamento de águas de abastecimento podem ser consideradas irrelevantes.
- Teoricamente, a oxidação do nitrogênio amoniacal pelo cloro (cloração ao "break-point") ocorre para uma relação mássica Cl_2/NH_3 igual a 7,6. No entanto, na prática, dado que o cloro pode participar de outras reações de oxidação em meio aquoso, a relação mássica Cl_2/NH_3 comumente observada situa-se entre 10,0 e 12,0.

Adicionalmente, também podemos analisar o comportamento do uso do cloro como agente desinfetante no tratamento de águas residuárias:

- Águas residuárias contêm elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal. As estações de tratamento, mesmo dimensionadas e operadas para que atinjam um elevado grau de nitrificação, sempre deverão produzir efluentes tratados com alguma concentração residual de nitrogênio amoniacal. Portanto, a utilização do cloro como agente desinfetante sempre deverá permitir a formação das cloraminas em detrimento do cloro livre.
- No tratamento de águas residuárias, não existe preocupação com a manutenção do pH do processo de desinfecção em valores superiores a 8,0, uma vez que não é relevante a formação da dicloramina em relação à monocloramina (lembre-se de que efluentes tratados não se destinam ao abastecimento público).
- A utilização do cloro residual livre como agente desinfetante em estações de tratamento de esgotos só é viável se as concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente tratado forem bastante reduzidas (inferiores a 1,0 mg NH_3-N/L). Isso porque a formação do cloro residual livre só ocorre após ser satisfeita a sua demanda pelo nitrogênio amoniacal – que, conforme vimos, acontece apenas para valores de relação mássica Cl_2/NH_3 superiores a 10,0. Logo, caso as concentrações de nitrogênio amoniacal sejam muito elevadas, as dosagens de cloro também serão altas, o que não se justifica do ponto de vista econômico.
- Por esse motivo, a utilização da cloração ao *break-point* como alternativa à remoção do nitrogênio amoniacal em efluentes só é viável, técnica e economicamente, para baixas concentrações, normalmente inferiores a 2,0 mg NH_3-N/L. Acima desse valor, as dosagens de cloro são muito elevadas, o que inviabiliza a sua utilização.
- Embora as cloraminas sejam excelentes agentes desinfetantes, tanto a monocloramina como a dicloramina apresentam toxicidade para a vida aquática. Portanto, o lançamento de efluentes tratados e desinfetados com concentrações elevadas de cloraminas em corpos receptores não é recomendável, exigindo-se, muitas vezes, a sua decloração.

Dada a complexidade das reações entre o cloro e o nitrogênio amoniacal na fase líquida, existem alguns modelos computacionais disponíveis na web que possibilitam o cálculo das diferentes espécies formadas durante o processo de cloraminação para diferentes condições de contorno (relação Cl_2/NH_3, pH, temperatura e tempo de reação). Assim sendo, o leitor pode consultar diretamente o site indicado abaixo para maiores informações:

- Modelo para simulação do processo de cloraminação – Disponível em: https://usepaord.shinyapps.io/Breakpoint-Curve/. Acesso em: 30 abr. 2021.

Uma vez conhecidos os principais aspectos químicos das cloraminas na fase líquida, podemos discutir as vantagens e desvantagens proporcionadas pelo seu uso (U.S. EPA, 1999a):

Vantagens

- Baixo custo: Em relação aos demais agentes desinfetantes que podem ser empregados no lugar do cloro, tem-se que o seu custo é mais reduzido, o que viabiliza a sua utilização.
- Minimização da formação de subprodutos da desinfecção: Uma vez que as cloraminas não possuem poder oxidante, o seu potencial de formação de subprodutos da desinfecção é mais reduzido do que o do cloro livre.
- Estabilidade da fase líquida: A monocloramina apresenta elevada estabilidade na fase líquida, o que possibilita a sua utilização como agente desinfetante secundário.
- Efetividade no combate a biofilmes: A reatividade das cloraminas na fase líquida é menor do que a do cloro livre. Sendo assim, a sua capacidade de combate à formação de biofilmes é mais elevada, por possibilitarem que haja penetração em seu interior.
- Sistemas de preparação e dosagem relativamente simples: Como as cloraminas devem ser produzidas *in loco*, a estrutura necessária para a sua geração é bastante simples.

Desvantagens

- Necessidade de produção local: As cloraminas não podem ser produzidas e posteriormente transportadas aos locais de consumo, devendo ser geradas diretamente no centro consumidor.
- Necessidade de estocagem de uma fonte de nitrogênio amoniacal: A produção das cloraminas depende de uma fonte de cloro e amônia. Assim, ambas as matérias-primas devem ser armazenadas nas estações de tratamento.
- Menor poder desinfetante: As cloraminas apresentam menor poder desinfetante do que os demais agentes desinfetantes que podem ser empregados na área de saneamento, o que exige concentrações residuais e tempos de contato maiores.
- Ausência de poder oxidante: As cloraminas não são agentes oxidantes, por isso, não apresentam capacidade de oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos que eventualmente estejam presentes na fase líquida.
- Importância do controle do pH e da relação Cl_2/NH_3: A especiação das diferentes espécies que podem ser formadas durante o processo de cloraminação (monocloramina, dicloramina e tricloramina) depende do pH e da relação Cl_2/NH_3. Especialmente em estações de tratamento de água, esse controle deve ser bastante rigoroso, de modo a se maximizar a formação de monocloramina e minimizar a formação de dicloramina.

- Possibilidade de ocorrência de nitrificação no sistema de distribuição de água: A formação das cloraminas depende de uma dosagem de amônia na fase líquida e sua posterior reação com o cloro livre. Caso o controle das dosagens de ambos os produtos químicos não seja efetivo, pode haver a presença de nitrogênio amoniacal na fase líquida, induzindo à ocorrência da nitrificação no sistema de distribuição de água.

11.5 Comportamento Químico do Dióxido de Cloro em Meio Aquoso

O dióxido de cloro é um agente oxidante largamente empregado em uma série de processos industriais, podendo-se citar a fabricação de papel e celulose. Além de ser um agente oxidante, o dióxido de cloro apresenta propriedades desinfetantes. Desta forma, também é regularmente empregado no tratamento de águas de abastecimento e residuárias (GATES, 1998).

Originalmente, o dióxido de cloro foi empregado no tratamento de águas de abastecimento com o objetivo de se controlarem problemas de gosto e odor resultantes das reações indesejáveis do cloro com compostos fenólicos. As primeiras aplicações regulares se deram nos Estados Unidos da América, em meados dos anos 40. Além de ser um agente oxidante extremamente eficaz com relação à oxidação de fenóis e demais compostos cloro-fenólicos, o dióxido de cloro não reage com a amônia, o que viabiliza a sua utilização em estações de tratamento de água cujos mananciais apresentem elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal.

Atualmente, a utilização do dióxido de cloro no tratamento de águas de abastecimento é motivada principalmente pela necessidade de se controlarem os subprodutos da desinfecção originários das reações do cloro com os compostos orgânicos naturais presentes na fase líquida. Há um grande número de estações de tratamento de água nos Estados Unidos da América e na Europa que o utilizam de forma regular como agente oxidante e desinfetante. No Brasil, poucas estações de tratamento de água fazem uso do dióxido de cloro, reportando-se algumas aplicações específicas no Paraná (Sanepar) e no Ceará (Cagece).

O dióxido de cloro (ClO_2), em condições normais de temperatura e pressão, é um gás altamente instável e explosivo, que, por esse motivo, não pode ser estocado e transportado em altas concentrações. Sendo assim, ele deve ser produzido diretamente no ponto de consumo e diluído previamente em água de arraste, de forma que possa ser aplicado nos diferentes pontos ao longo do processo de tratamento.

A produção do dióxido de cloro é efetuada empregando-se diferentes matérias-primas, sendo que as mais comuns são o clorito de sódio ($NaClO_2$) e o clorato de sódio ($NaClO_3$).

Produção do Dióxido de Cloro a Partir do Clorito de Sódio

O dióxido de cloro pode ser produzido empregando-se o clorito de sódio como matéria-prima principal. Ele reage com o cloro liquefeito ou o ácido clorídrico conforme as reações apresentadas a seguir:

$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl \quad (86)$$

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O \quad (87)$$

Quando se emprega o cloro liquefeito como reagente (equação (86)), tem-se que dois moles de clorito de sódio possibilitam a produção de dois moles de dióxido de cloro, ou seja, o rendimento da reação atinge um valor igual a 100%. Por sua vez, quando o dióxido de cloro é produzido a partir da reação do clorito de sódio com o ácido clorídrico (equação (87)), tem-se que, para cada cinco moles de clorito de sódio, produzem-se quatro moles de dióxido de cloro, o que faz com que o rendimento máximo da reação seja igual a 80%.

Como o clorito de sódio é uma matéria-prima de alto custo e, por ora, importada, é economicamente atrativo que o rendimento seja máximo, isto é, em torno de 100%. Sendo assim, para grandes instalações, é sempre recomendável que o dióxido de cloro seja produzido empregando-se o clorito de sódio e o cloro liquefeito como reagentes. Por outro lado, em pequenas instalações, a produção de dióxido de cloro a partir da reação entre o clorito de sódio e o ácido clorídrico é aceitável, pois assim se evita o uso do cloro liquefeito.

Produção do Dióxido de Cloro a Partir do Clorato de Sódio

A segunda rota mais comum de se produzir dióxido de cloro envolve o clorato de sódio e sua redução a dióxido de cloro mediante reação com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, conforme apresentado na equação (88).

$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow 2ClO_2 + O_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (88)$$

A produção do dióxido de cloro a partir do clorato de sódio é muito comum em indústrias de papel e celulose, tanto em razão das grandes quantidades exigidas de dióxido de cloro como pelo fato de o seu custo ser menor do que as tecnologias baseadas no uso do clorito de sódio.

Independentemente do modo de produção, o dióxido de cloro se apresenta na forma gasosa, por isso, deve ser dissolvido em água antes do seu encaminhamento aos respectivos pontos de dosagem. A solubilidade do dióxido de cloro em meio aquoso é bastante elevada (em torno de 70 g ClO_2/L), no entanto, as soluções de dióxido de cloro em meio aquoso apresentam concentrações máximas próximas de 4 g ClO_2/L. Isso ocorre para minimizar a sua volatilização e acúmulo na fase gasosa, o que pode causar explosões (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Como a produção do dióxido de cloro deve ocorrer *in loco*, a instalação de geradores comerciais é necessária, e suas características diferem de acordo com as matérias-primas empregadas no

processo de produção. De forma geral, os reagentes são armazenados na forma líquida em tanques específicos e posteriormente bombeados com vazão controlada a uma câmara de reação que permite a formação do dióxido de cloro na forma gasosa.

Uma vez constituído, o dióxido de cloro na forma gasosa é dissolvido em água de arraste por meio de um ejetor, produzindo-se uma solução de dióxido de cloro com concentração máxima em torno de 3 a 4 g ClO_2/L. A Figura 25 apresenta uma vista geral de um equipamento de geração de dióxido de cloro comercial e um tanque de armazenamento de solução de clorato de sódio.

a) Gerador de dióxido de cloro

b) Armazenamento de solução de clorato de sódio

Figura 25 – Visão geral de um sistema de produção comercial de dióxido de cloro comumente empregado em estações de tratamento.

Reações do Dióxido de Cloro na Fase Líquida

Uma vez que o dióxido de cloro é um agente oxidante e desinfetante, a sua aplicação pode ocorrer em diferentes pontos do processo de tratamento, ou seja, nas formas de pré, inter e pós-desinfecção. Pelo fato de o dióxido de cloro, diferentemente do cloro, não se dissociar na fase líquida em função do pH, a sua eficiência como agente oxidante e desinfetante não depende do pH do meio aquoso. No entanto, o dióxido de cloro tampouco é um composto conservativo, e, por participar de um conjunto de reações de oxidação e redução, suas concentrações sempre tenderão a variar com o tempo.

Desta forma, o mesmo conceito de demanda do agente oxidante apresentado em detalhes com relação ao cloro residual livre também é válido para qualquer outro agente oxidante, incluindo o dióxido de cloro. Nesse sentido, para entendermos melhor o conceito de demanda do dióxido de cloro, é importante conhecermos as suas reações preponderantes em meio aquoso.

- Reações do dióxido de cloro com a radiação ultravioleta

O dióxido de cloro apresenta grande estabilidade na fase líquida, no entanto, em presença de luz e altos valores de pH, ele se decompõe, possibilitando a formação de íons clorito e clorato, conforme apresentado na equação (89).

$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O \quad (89)$$

A decomposição do dióxido de cloro em meio aquoso em condições de pH mais elevado e em presença de radiação ultravioleta pode ocorrer em estações de tratamento de água que efetuam a sua aplicação na forma de pré-oxidação, em decorrência da manutenção de concentrações residuais do composto em unidades de floculação e decantadores. Como a penetração da radiação solar é mais intensa nos decantadores em razão da maior transparência da fase líquida, pode-se observar uma redução nas concentrações do dióxido de cloro no meio aquoso.

A ocorrência da reação química em questão (equação (89)) é indesejável não somente por causar redução da concentração do dióxido de cloro em meio aquoso, mas, também, por permitir a formação de íons clorito e clorato acima dos padrões de potabilidade, o que deve ser evitado.

- Reações do dióxido de cloro com compostos inorgânicos

Por se tratar de um agente oxidante, o dióxido de cloro pode ser reduzido a íons cloreto ou clorito conforme as reações de redução representadas pelas equações (90) e (92).

$$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \longrightarrow Cl^- + 2H_2O \quad (90)$$

$$ClO_2 + e^- \longrightarrow ClO_2^- \quad (91)$$

Portanto, a depender da reação de oxidação em que o dióxido de cloro estiver envolvido, ele pode ser reduzido a íons cloreto ou clorito. Uma vez que o dióxido de cloro é um excelente agente oxidante, pode oxidar o ferro de Fe^{+2} a Fe^{+3} e o manganês de Mn^{+2} a Mn^{+4}, conforme expressões (92) e (93).

$$5Fe^{+2} + ClO_2 + 13H_2O \longrightarrow 5Fe(OH)_{3(s)} + Cl^- + 11H^+ \quad (92)$$

$$5Mn^{+2} + 2ClO_2 + 6H_2O \longrightarrow 5MnO_{2(s)} + 2Cl^- + 12H^+ \quad (93)$$

Em ambas as reações químicas, o dióxido de cloro é reduzido a íons cloreto, enquanto Fe^{+2} e Mn^{+2} são oxidados a Fe^{+3} e Mn^{+4}. Com base na estequiometria das reações de oxidação e redução, tem-se que cada 1,0 mg Fe^{+2}/L exige uma dosagem de dióxido de cloro igual a 0,24 mg ClO_2/L, enquanto cada 1,0 mg Mn^{+2}/L exige 0,50 mg ClO_2/L.

A grande vantagem do dióxido de cloro em relação ao cloro é que a reação de oxidação do manganês pelo dióxido de cloro é mais rápida do que a sua oxidação pelo cloro para valores de pH próximos da neutralidade. Lembrando que a oxidação do manganês pelo cloro é muito rápida para valores de pH superiores a 8,0, sendo dramaticamente reduzida com a redução do pH do meio aquoso. Sendo assim, para águas brutas que contenham concentrações mais elevadas de manganês na forma de Mn^{+2}, e sendo necessária a sua oxidação sem a elevação do pH da fase líquida, a utilização do dióxido de cloro como agente oxidante é uma alternativa bastante razoável.

- Reações do dióxido de cloro com compostos orgânicos

O dióxido de cloro também pode reagir com determinados compostos orgânicos naturais, possibilitando a sua oxidação parcial. Evidências experimentais demonstraram que parte do dióxido de cloro é reduzida a íons clorito e parte a íons cloreto (equações (94) e (95)).

$$ClO_2 + CON's \rightarrow ClO_2^- + CON's_{oxidados} \quad (94)$$

$$ClO_2 + CON's \rightarrow Cl^- + CON's_{oxidados} \quad (95)$$

Os resultados experimentais publicados na literatura indicam que cerca de 50% a 70% do dióxido de cloro que participa de reações com os compostos orgânicos naturais é reduzido a íons clorito (equação (94)) e o restante, a íons cloreto (equação (95)). Desta forma, para cada 1,0 mg ClO_2/L que reage com os CON, assumindo-se a condição mais desfavorável, há formação de 0,7 mg ClO_2^-/L, sendo o restante reduzido a cloretos.

Essa relação é bastante importante, pois limita a máxima dosagem de dióxido de cloro que pode ser empregada em estações de tratamento de água, uma vez que o íon clorito afeta a potabilidade e sua concentração máxima não pode exceder um determinado valor. O padrão de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde – Portaria de Consolidação nº 5; Anexo XX (Ministério da Saúde, 28/09/2017) – estabelece uma concentração máxima de íons clorito em águas de abastecimento igual a 1,0 mg ClO_2^-/L. Desta forma, assumindo-se que 70% do dióxido de cloro seja reduzido a íons clorito, a sua dosagem máxima não poderá exceder 1,4 mg ClO_2/L.

- Reações do dióxido de cloro com nitrogênio amoniacal

Uma das grandes vantagens do dióxido de cloro é o fato de ele não participar de reações com o nitrogênio amoniacal, o que o torna uma excelente opção de agente pré-oxidante e desinfetante em estações de tratamento de água que apresentam altas concentrações de amônia na vazão afluente.

- Reações do dióxido de cloro com o cloro residual livre

O emprego de diferentes agentes oxidantes e desinfetantes no tratamento de águas de abastecimento é muito comum. Uma opção bastante interessante é a utilização do dióxido de cloro na forma de pré-oxidação e do cloro na forma de pós-cloração. Desta forma, em algum momento pode ocorrer o cruzamento de concentrações residuais desses agentes oxidantes na água tratada. O dióxido de cloro em presença do cloro residual livre se decompõe a íons clorato, conforme indicado na equação (96).

$$2ClO_2 + HOCl + H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 2H^+ + HCl \qquad (96)$$

Ainda que o cloro livre e o dióxido de cloro possam reagir conforme indicado na equação acima, a meia vida da reação é muito lenta (da ordem de 15 a 30 dias), o que faz com que, do ponto de vista prático, ela não apresente maior significância. No entanto, a adição do dióxido de cloro leva à formação de íons clorito, e este pode reagir com o cloro residual livre, apresentando duas vias principais:

$$ClO_2{}^- + HOCl \rightarrow ClO_3^- + Cl^- + H^+ \qquad (97)$$

$$2ClO_2{}^- + HOCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + OH^- \qquad (98)$$

A primeira via considera a oxidação do íon clorito a clorato (equação (97)), sendo essa a ocorrência mais preponderante: estima-se que aproximadamente 90% dos íons clorito sejam oxidados a íons clorato quando em presença do cloro residual livre. A outra via, indicada pela equação (98), indica a possibilidade de formação do dióxido de cloro a partir da reação do clorito com o cloro livre. Embora se tenha observado a ocorrência dessa reação no tratamento de águas de abastecimento, apenas uma pequena parte dos íons clorito (em torno de 10%) causa a formação do dióxido de cloro. Desta forma, pode-se considerar pouco significativa a ocorrência da reação química indicada na equação (98).

A maior preocupação com relação à reação do cloro com o clorito é que, a partir dela, pode haver formação de íons clorato, um contaminante passível de causar, no futuro, prejuízos à potabilidade. Ademais, existem inúmeras agências ambientais que já estabelecem padrões de potabilidade para o clorato, podendo-se citar a respectiva agência do Estado da Califórnia, nos EUA.

Vantagens e Desvantagens do Uso do Dióxido de Cloro Como Agente Oxidante e Desinfetante

Como todo agente oxidante e desinfetante, o dióxido cloro apresenta vantagens e desvantagens, a saber (U.S. EPA, 1999a):

Vantagens

- Poder desinfetante: Além de ser um agente oxidante, o dióxido de cloro apresenta alto poder desinfetante.
- Agente oxidante: O dióxido de cloro é um agente oxidante bastante eficaz para a oxidação de ferro e manganês e sua capacidade de oxidação não é afetada pelo pH da fase líquida.
- Grande versatilidade: Por ser um agente oxidante e desinfetante, a sua utilização no tratamento de águas de abastecimento é bastante versátil, podendo ser empregado para a oxidação de compostos inorgânicos, monitoramento de gosto e odor e controle de biofilmes.
- Estabilidade na fase líquida: Uma vez que o dióxido de cloro possui elevada estabilidade na fase líquida, pode ser empregado como agente desinfetante secundário, por permitir o estabelecimento de concentrações residuais ao longo do sistema de distribuição.
- Minimização da formação de subprodutos da desinfecção: O dióxido de cloro possibilita uma significativa redução na concentração dos subprodutos da desinfecção quando comparado com o cloro livre.

Desvantagens

- Alto custo de produção: Como as principais matérias-primas utilizadas na produção do dióxido de cloro (clorito de sódio e clorato de sódio) são importadas, o seu custo de produção é bastante elevado.
- Obrigatoriedade de geração *in loco*: O dióxido de cloro deve ser produzido *in loco*. Por isso, a aquisição de equipamentos de geração é necessária, assim como a sua operação dentro das estações de tratamento.
- Necessidade de maiores cuidados operacionais e de manutenção nos equipamentos de geração: Os equipamentos de geração de dióxido de cloro requerem atenção especial com respeito à sua operação e manutenção, exigindo-se equipes especializadas e devidamente treinadas para tal.
- Dificuldades analíticas: A determinação das concentrações de dióxido de cloro, clorito e cloratos na fase líquida é mais difícil do que a determinação das concentrações de cloro nas formas de cloro livre e combinado, exigindo-se maiores cuidados analíticos e mão de obra qualificada.

- Formação de clorito e cloratos: Ainda que o dióxido de cloro garanta uma significativa redução na formação de trihalometanos e de ácidos haloacéticos, a sua utilização no tratamento de águas de abastecimento possibilita a formação de subprodutos específicos (clorito e cloratos), o que deve ser devidamente controlado.
- Pode ocasionar problemas de gosto e odor: Em concentrações elevadas na fase líquida, o dióxido de cloro pode causar problemas de gosto e odor.

Exemplo 11-5

Problema: Uma água subterrânea apresenta concentrações de ferro e manganês iguais a 0,6 mg Fe^{+2}/L e 0,3 mg Mn^{+2}/L e a operação da estação de tratamento decidiu pela utilização do dióxido de cloro como agente pré-oxidante. Para que não haja uma concentração elevada de dióxido de cloro na água tratada, decidiu-se que a sua concentração máxima em meio aquoso não poderia exceder 0,2 mg ClO_2/L. Uma vez que o padrão de potabilidade do íon clorito estabelece que a sua concentração máxima não pode exceder 1,0 mg ClO_2^-/L, determine a máxima concentração de dióxido de cloro que poderá ser empregada na forma de pré-oxidação.

Solução

O dióxido de cloro será aplicado na forma de pré-oxidação, devendo participar de reações de oxidação com o ferro e o manganês (reações rápidas) e de reações com eventuais compostos orgânicos naturais presentes em meio aquoso (reações lentas). Com base nas reações químicas de oxidação do ferro e do manganês pelo dióxido de cloro (equações (92) e (93)), sabe-se que, para 1,0 mg Fe^{+2} e 1,0 mg Mn^{+2}, esperam-se consumos de dióxido cloro iguais a 0,24 mg ClO_2/L e 0,50 mg ClO_2/L, respectivamente. Portanto, efetuando-se um balanço de massa para o dióxido de cloro, pode-se escrever que:

$$C_{máx} = D_{con} + C_{Fe} + C_{Mn} + C_r \qquad (99)$$

$C_{máx}$=dosagem máxima de dióxido de cloro em mg ClO_2/L

Dcon=demanda máxima de dióxido de cloro requerida para a oxidação dos compostos orgânicos naturais em mg ClO_2/L

C_{Fe}=consumo de dióxido de cloro requerido para a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} em mg ClO_2/L

C_{Mn}=consumo de dióxido de cloro requerido para a oxidação de Mn^{+2} a Mn^{+4} em mg ClO_2/L

C_r=concentração residual de dióxido de cloro na fase líquida após a oxidação de Fe^{+2}, Mn^{+2} e compostos orgânicos naturais em mg ClO_2/L

Portanto, a demanda de dióxido de cloro requerida para a oxidação de ferro e manganês pode ser calculada da seguinte forma:

$$D_{ClO2} = C_{Fe} + C_{Mn} \implies$$

$$D_{ClO2} = 0{,}6\ \frac{mg\ Fe^{+2}}{L}.\ 0{,}24\ \frac{mg\ ClO_2}{mg\ Fe^{+2}} + 0{,}3\ \frac{mg\ Mn^{+2}}{L}.\ 0{,}50\ \frac{mg\ ClO_2}{mg\ Mn^{+2}} \tag{100}$$

$$D_{ClO2} \cong 0{,}29\ \frac{mg\ ClO_2}{L}$$

Sabemos que a máxima concentração residual de dióxido de cloro na água tratada não pode exceder 0,2 mg ClO_2/L. Assim, a equação (99) pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{máx} = D_{con} + C_{Fe} + C_{Mn} + C_r \implies$$

$$C_{máx} = D_{con} + 0{,}29\ \frac{mg\ ClO_2}{L} + 0{,}20\ \frac{mg\ ClO_2}{L} \tag{101}$$

A demanda máxima de dióxido de cloro associado à oxidação de compostos orgânicos naturais pode ser calculada estipulando-se que a formação de íons clorito não pode exceder 1,0 mg ClO_2^-/L. Admitindo-se que aproximadamente 70% do dióxido de cloro que reage com os CON é reduzido a clorito, o valor da demanda máxima pode ser estimado da seguinte forma:

$$0{,}7.\ D_{con} = 1{,}0\ \frac{mg\ ClO_2^-}{L} \implies$$

$$D_{con} = \frac{1{,}0\ \frac{mg\ ClO_2^-}{L}}{0{,}7} \cong 1{,}43\ \frac{mg\ ClO_2}{L} \tag{102}$$

Assim sendo, a máxima dosagem de dióxido de cloro que poderá ser aplicada ao processo de tratamento deverá ser igual a:

$$C_{máx} = D_{con} + C_{Fe} + C_{Mn} + C_r \implies$$

$$C_{máx} = 1{,}43\ \frac{mg\ ClO_2}{L} + 0{,}29\ \frac{mg\ ClO_2}{L} + 0{,}20\ \frac{mg\ ClO_2}{L} \implies \quad (103)$$

$$C_{máx} = 1{,}92\ \frac{mg\ ClO_2}{L}$$

Em suma, a dosagem máxima de dióxido de cloro que poderá ser efetuada no processo de tratamento deverá ser igual a 1,92 mg ClO_2/L.

Observação 1: A máxima dosagem de dióxido de cloro que poderá ser aplicada ao processo de tratamento é igual a 1,92 mg ClO_2/L. Chegamos a esse valor partindo do pressuposto de que 70% do dióxido de cloro que reage com os CON é reduzido a clorito. Essa porcentagem pode variar de 50% a 70%, portanto, o cálculo foi efetuado admitindo-se a situação mais crítica.

Observação 2: Embora a dosagem máxima de dióxido de cloro gire em torno de 2,0 mg ClO_2/L, não necessariamente será essa a dosagem empregada no processo de tratamento. Observe que a demanda do dióxido de cloro pode variar ao longo do tempo, devido ao seu consumo em reações de oxidação envolvendo os CON. Portanto, a dosagem do agente oxidante deverá levar em conta essas variações temporais, ajustando-se a operação de acordo.

Observação 3: A observação anterior reforça a necessidade de que se realizem, periodicamente, ensaios de demanda do agente oxidante. Assim, é possível determinar-se a dosagem de dióxido de cloro a ser efetuado na fase líquida, de modo a se garantir uma concentração residual mínima em um dado ponto específico do processo de tratamento.

11.6 Comportamento Químico do Permanganato de Potássio em Meio Aquoso

O permanganato de potássio apresenta larga aplicação no tratamento de águas de abastecimento, sendo empregado primariamente como agente oxidante. Trata-se de um composto que não apresenta poder de desinfecção, portanto, o seu uso ocorre unicamente como agente oxidante, devendo ser empregado exclusivamente na forma de pré-oxidante (justificaremos mais adiante por quê).

Historicamente, as suas maiores aplicações no tratamento de águas de abastecimento envolvem a oxidação de ferro e manganês, controle de gosto e odor e minimização da formação de subprodutos da desinfecção (SINGER; RECKHOW, 2011).

O permanganato de potássio é um sal comercializado na forma sólida. Uma vez dissolvido em água, dissocia-se conforme a seguinte reação química (equação (104)).

$$KMnO_4 \longrightarrow K^+ + MnO_4^- \quad (104)$$

O agente oxidante é o íon permanganato (MnO_4^-), cujo comportamento em meio aquoso depende do pH da fase líquida. O permanganato pode ser comercializado na forma de permanganato de potássio (mais comum) ou de permanganato de sódio, cujo comportamento em meio aquoso é semelhante ao do permanganato de potássio (equação (105)).

$$NaMnO_4 \longrightarrow Na^+ + MnO_4^- \quad (105)$$

A diferença entre o permanganato de potássio ($KMnO_4$) e o permanganato de sódio ($NaMnO_4$) é que o permanganato de potássio é comercializado na forma sólida, apresentando uma pureza que pode variar de 95% a 98%. Por sua vez, o permanganato de sódio é normalmente comercializado na forma líquida, e sua concentração é da ordem de 20%. Em razão do seu alto custo, a utilização do permanganato de sódio ($NaMnO_4$) não é comum na área de saneamento.

Por ser um produto comercializado na forma sólida, o permanganato de potássio deve ser previamente dissolvido em água e posteriormente aplicado nos pontos de consumo como uma solução aquosa. A solubilidade do permanganato de potássio depende da temperatura da fase líquida e, em condição ambiente (20 °C), o seu valor é da ordem de 65 g/L (6,5%). Na prática, limita-se a concentração das soluções de permanganato de potássio a não mais do que 40 g/L (4,0%), pois assim se evita a sua cristalização ao longo do seu sistema de dosagem. O permanganato de potássio, ao ser adicionado ao meio aquoso, forma uma solução de cor púrpura, conforme apresentado na Figura 26.

a) Permanganato de potássio na forma sólida

b) Solução de permanganato de potássio

Figura 26 – Permanganato de potássio na forma sólida e em solução.
Figura 26a – https://maestrovirtuale.com/permanganato-de-potassio-caracteristicas-e-usos/
Figura 26b – https://www.indiamart.com/proddetail/potassium-permanganate-17979623888.html

A grande vantagem do permanganato de potássio como agente oxidante em relação ao dióxido de cloro é que, enquanto o segundo deve ser produzido *in loco*, o primeiro é adquirido na forma sólida, podendo ser estocado nas dependências da estação de tratamento. A Figura 27 apresenta algumas formas de comercialização do permanganato de potássio mais comumente empregadas na área de saneamento.

a) Embalagem de 25 kg

b) Embalagem de 150 kg

Figura 27 – Tipos de fornecimento do permanganato de potássio na forma sólida.

No entanto, por ser um produto sólido, o permanganato de potássio apresenta a desvantagem de ter de ser preparado em uma solução de concentração conhecida, o que envolve a implantação de um conjunto de tanques de dissolução do produto, que podem trabalhar em batelada ou em regime contínuo. Para pequenas e médias estações de tratamento de água, os sistemas de preparação em batelada são mais recomendados, em razão de sua maior facilidade de implantação e operação. Já para estações de tratamento de água de grande porte, sistemas de dosagem em regime contínuo tendem a ser mais práticos e eficientes (Figura 28).

a) Sistema de preparação de solução de $KMnO_4$ em regime contínuo

b) Sistema de preparação de solução de $KMnO_4$ em batelada

Figura 28 – Diferentes tipos de preparação de solução de permanganato de potássio em estações de tratamento de água.

Reações do Permanganato de Potássio na Fase Líquida

Conforme mencionado anteriormente, o permanganato de potássio é um agente oxidante e as suas reações de redução dependem das características da fase líquida. Para baixos valores de pH (menores do que 3), o manganês em estado de oxidação +7 é reduzido para estado de oxidação +2, conforme equação (106).

$$KMnO_4 + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow K^+ + Mn^{+2} + 4H_2O \qquad (106)$$

Assim, ao participar de uma reação de oxidação e redução, o permanganato de potássio é reduzido a Mn^{+2}, que é uma espécie solúvel em meio aquoso.

Caso a reação de oxidação e redução se processe em valores de pH acima de 3,0, o íon permanganato é reduzido a MnO_2, conforme indicado na equação (107).

$$KMnO_4 + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow K^+ + MnO_{2(s)} + 2H_2O \qquad (107)$$

Para essa condição, o manganês em estado de oxidação +7 é reduzido a +4, permanecendo na fase líquida como dióxido de manganês (MnO_2). Como a grande maioria das reações nas quais o permanganato está envolvido ocorre em valores de pH superiores a 3,0, tem-se que a equação (107) é a preponderante no tratamento de águas de abastecimento.

A grande diferença entre as reações (106) e (107) é que, na primeira, o manganês é reduzido a Mn^{+2}, que é uma espécie solúvel na fase líquida. Por outro lado, na segunda, o manganês é reduzido a MnO_2, uma espécie insolúvel em meio aquoso.

É importante lembrarmos que o composto manganês é um padrão de potabilidade e a sua concentração na água tratada não deve ser superior a 0,1 mg Mn/L. Desta forma, a ocorrência da reação química indicada pela equação (106) é indesejável no tratamento de águas de abastecimento, pois, ao se reduzir o permanganato de potássio a Mn^{+2}, chega-se a uma espécie solúvel, cuja remoção da fase líquida é muito difícil. Por outro lado, a redução do permanganato de potássio a MnO_2 (equação (107)) é altamente conveniente, uma vez que MnO_2 é uma espécie insolúvel e passível de ser removida por processos de separação sólido-líquido comumente empregados em estações de tratamento de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração).

É por isso que, como agente oxidante, o permanganato de potássio só pode ser empregado no tratamento de águas de abastecimento na forma de pré-oxidação. Como o subproduto principal da reação nessa fase é o manganês reduzido a uma espécie insolúvel (MnO_2), ele pode ser posteriormente removido da fase líquida.

Assim, a principal implicação prática do uso do permanganato de potássio em estações de tratamento de água é que, além de somente poder ser empregado na forma de pré-oxidação, suas dosagens devem ser rigorosamente controladas, de modo que não sejam observadas concentrações residuais a partir de um determinado ponto do processo de tratamento, o que pode ocasionar aumento nas concentrações de manganês na forma solúvel na água tratada.

É interessante notar que o manganês, na forma de solução de permanganato, apresenta coloração púrpura. Já na forma de MnO_2 (uma espécie sólida), ele confere uma coloração marrom claro a escuro à fase líquida. Desta forma, quando se emprega o permanganato de potássio como agente pré-oxidante em estações de tratamento de água, observa-se uma alteração gradual na coloração da água bruta de levemente púrpura ou rosa (devido à presença de concentração residual de $KMnO_4$) a, finalmente, marrom-clara (devido à presença do manganês precipitado na forma de MnO_2). A Figura 29 apresenta dois momentos distintos da aplicação do permanganato de potássio como agente pré-oxidante em uma estação de tratamento de água.

a) Aspecto da fase líquida durante a aplicação do $KMnO_4$

b) Aspecto da fase líquida após a oxidação do $KMnO_4$ a $MnO_{2(s)}$

Figura 29 – Diferentes condições da água bruta após a dosagem do permanganato de potássio como agente pré-oxidante.

- Reações do permanganato de potássio com compostos inorgânicos

O permanganato de potássio é um agente oxidante largamente empregado para a oxidação de ferro e manganês em estações de tratamento de água. Quando o pH da fase líquida encontra-se próximo da neutralidade, o permanganato de potássio é reduzido a MnO_2 conforme indicado na equação (107). Combinando-se as reações de oxidação do ferro (Fe^{+2}) e do manganês (Mn^{+2}) a Fe^{+3} e Mn^{+4}, respectivamente, chega-se às seguintes reações de oxidação e redução para ambos os compostos:

$$3Fe^{+2} + KMnO_4 + 7H_2O \longrightarrow 3Fe(OH)_{3(s)} + MnO_{2(s)} + K^+ + 5H^+ \quad (108)$$

$$3Mn^{+2} + 2KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_{2(s)} + 2K^+ + 4H^+ \quad (109)$$

Com base na estequiometria das reações de oxidação e redução, tem-se que cada 1,0 mg Fe^{+2}/L requer uma dosagem de permanganato de potássio igual a 0,94 mg $KMnO_4$/L, ao passo que cada 1,0 mg Mn^{+2}/L é necessário uma dosagem igual a 1,92 mg $KMnO_4$/L. É interessante notar que, na reação de oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3}, produzem-se dois tipos diferentes de sólidos: o primeiro, o $Fe(OH)_3$, é formado como resultado da oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3}; o segundo, o MnO_2, resulta da redução do permanganato de potássio. Por sua vez, a oxidação do Mn^{+2} a Mn^{+4} possibilita a formação de uma única forma sólida (MnO_2), que tem origem tanto na oxidação do Mn^{+2} presente em meio aquoso como na redução do permanganato de potássio.

Ambas as reações de oxidação e redução são extremamente rápidas, o que torna a utilização do permanganato de potássio como agente oxidante bastante efetiva. O permanganato de potássio, inclusive, é altamente recomendado quando se requer a oxidação do Mn^{+2} em um curto intervalo de tempo (em torno de segundos), uma vez que a ação do cloro na oxidação do Mn^{+2} na faixa de pH em torno da neutralidade é bastante reduzida.

Como muitas estações de tratamento de água apresentam concentrações sazonais de manganês na forma de Mn^{+2} na água bruta, a utilização do cloro como agente oxidante não é efetiva, pois exigiria a elevação do pH do meio aquoso para valores superiores a 8,0. Como nem sempre é possível alterar do pH da água bruta durante o processo de coagulação para valores superiores a 8,0, a utilização do permanganato de potássio é bastante atrativa.

- Reações do permanganato de potássio com compostos orgânicos

O permanganato de potássio pode participar de reações com certas classes de compostos orgânicos encontrados em águas naturais e, assim, ser reduzido a MnO_2 (equação (110)).

$$KMnO_4 + CON's \rightarrow MnO_{2(s)} + K^+ + CON's_{oxidados} \quad (110)$$

A reatividade do permanganato de potássio junto aos compostos orgânicos naturais normalmente encontrados em águas brutas empregadas para abastecimento público é muito menor do que a do cloro e do dióxido de cloro, o que faz com que a sua demanda seja igualmente muito menor. Adicionalmente, como não é conveniente que se observem concentrações residuais do permanganato de potássio na fase líquida após um determinado tempo de contato, as dosagens normalmente empregadas em processos de tratamento de água são também menores que as do cloro. Via de regra, as dosagens máximas de permanganato de potássio na forma de pré-oxidação nesses processos raramente excedem 2,0 mg $KMnO_4$/L; no entanto, é sempre conveniente e recomendável que se conduzam ensaios de demanda do agente oxidante, de forma a se definir uma dosagem tal que permita uma concentração residual específica para um determinado tempo de contato. As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados de dois ensaios de demanda de cloro e permanganato de potássio executados para a mesma água bruta e avaliados para dois valores diferentes de tempos de contato (8 e 38 minutos).

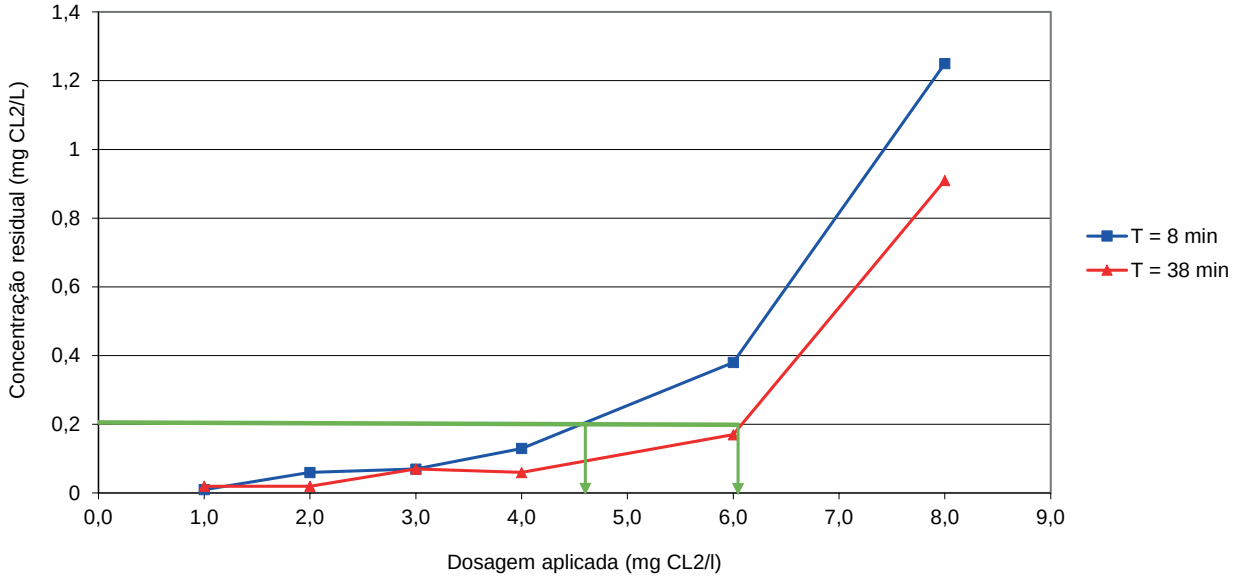


Figura 30 – Ensaio de demanda de cloro para dois tempos de contato: 8 e 38 minutos.

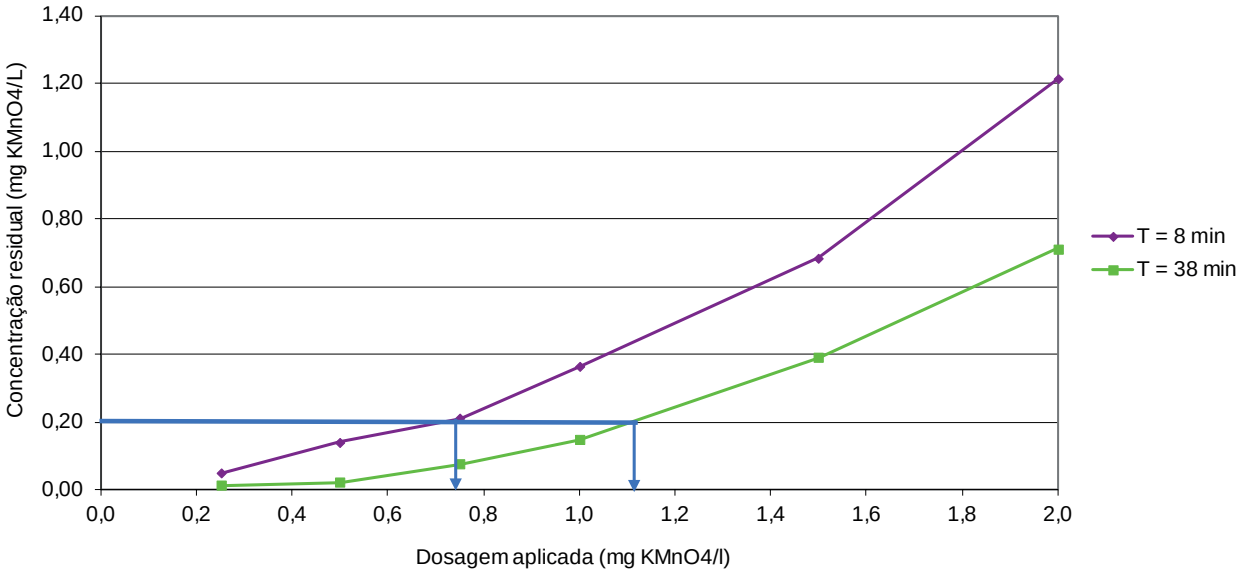


Figura 31 – Ensaio de demanda de permanganato de potássio para dois tempos de contato: 8 e 38 minutos

Nos ensaios de demanda apresentados nas Figuras 30 e 31, a dosagem do agente oxidante é indicada no eixo das abcissas (eixo X) e a sua concentração residual para um tempo de contato específico, no eixo das ordenadas (eixo Y). Assim, veja que, para um tempo de contato igual a 38 minutos, se for estabelecida uma concentração de cloro residual livre na fase líquida igual a 0,2 mg Cl_2/L, teremos de efetuar uma dosagem de cloro de aproximadamente 6,0 mg Cl_2/L. Deste modo, tem-se um valor de demanda de cloro igual a 5,8 mg Cl_2/L. Caso o tempo de contato seja igual a 8 minutos, a dosagem de cloro requerida é inferior e igual a 4,7 mg Cl_2/L, o que faz com que a demanda de cloro seja igual a 4,5 mg Cl_2/L.

Vamos agora observar o comportamento do permanganato de potássio como agente oxidante e a sua curva de demanda. Caso se defina uma concentração residual de permanganato de potássio igual a 0,2 mg $KMnO_4$/L, tem-se que, para ambos os tempos de contato de 8 e 38 minutos, as dosagens máximas deverão ser iguais a 0,75 mg $KMnO_4$/L e 1,1 mg $KMnO_4$/L, respectivamente. Assim, os valores de demanda de permanganato de potássio deverão ser iguais a 0,55 mg $KMnO_4$/L (8 minutos) e 0,9 mg $KMnO_4$/L (38 minutos).

Como ambos os ensaios foram efetuados para a mesma água bruta, é possível observar que a reatividade do cloro é muito superior do que a do permanganato de potássio, o que se reflete nos valores de demanda. Pelo fato de o permanganato de potássio apresentar uma capacidade muito menor de reagir com os compostos orgânicos naturais presentes na fase líquida, ele tem sido largamente empregado, no tratamento de águas de abastecimento, como agente pré-oxidante para fins de controle de formação de subprodutos da desinfecção (RECKHOW; SINGER, 2011).

- Reações do permanganato de potássio com nitrogênio amoniacal

Da mesma forma que o dióxido de cloro, o permanganato de potássio não participa de reações com o nitrogênio amoniacal, o que possibilita a sua utilização como agente pré-oxidante em águas brutas que contenham elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e que possam exercer altos valores de demanda de cloro.

Vantagens e Desvantagens do Uso do Permanganato de Potássio Como Agente Oxidante

O permanganato de potássio apresenta grande versatilidade como agente oxidante, mas seu uso compreende vantagens e desvantagens, a saber (U.S. EPA, 1999a):

Vantagens

- Facilidade de manuseio e transporte: Por ser um produto sólido, seu armazenamento, preparo de solução e dosagem é muito simples, dispensando a utilização de equipamentos sofisticados.
- Grande versatilidade: A sua utilização no tratamento de águas de abastecimento é bastante versátil, podendo ser empregado para a oxidação de compostos inorgânicos e orgânicos, controle de gosto e odor e minimização da formação de subprodutos da desinfecção.
- Agente oxidante: O permanganato de potássio é um agente oxidante bastante eficaz para a oxidação de ferro e manganês. Ademais, a sua capacidade de oxidação não é afetada pelo pH da fase líquida.
- Minimização da formação de subprodutos da desinfecção: A utilização do permanganato de potássio como agente pré-oxidante no tratamento de águas de abastecimento, em lugar do cloro, resulta em uma grande redução na concentração dos subprodutos da desinfecção.

Desvantagens

- Alto custo: O permanganato de potássio não é produzido em território nacional. Assim, por ser um produto importado, os custos de sua aquisição são elevados e o preço varia de acordo com o câmbio, uma vez que é atrelado ao dólar.
- Disponibilidade restrita: Também por ser um produto importado, a sua disponibilidade é restrita no território nacional.
- Ausência de poder desinfetante: O permanganato de potássio não possui poder desinfetante.
- Aplicação restrita à forma de pré-oxidação: O subproduto principal da utilização do permanganato de potássio como agente oxidante é o dióxido de manganês (MnO_2), que deve

ser separado da fase líquida pelos processos de coagulação, floculação e sedimentação. Isso restringe o seu emprego à forma de pré-oxidação.

- Necessidade de controle rigoroso das dosagens aplicadas na fase líquida e das suas concentrações residuais ao longo do processo de tratamento: A partir de um certo ponto do processo de tratamento, deve-se evitar a presença de concentrações residuais de permanganato de potássio em meio aquoso para se evitar a presença de manganês solúvel na fase líquida.

Exemplo 11-6

Problema: O município de Alegria deverá ser abastecido com uma água subterrânea (vazão igual a 20 m^3/h) cujas concentrações de ferro e manganês são iguais a 1,5 mg Fe^{+2}/L e 0,4 mg Mn^{+2}/L, respectivamente. De forma a garantir a sua remoção da fase líquida, o processo de tratamento previsto inclui uma etapa de oxidação química com permanganato de potássio seguida de uma etapa de filtração em meio granular. Admitindo-se que 100% do ferro e do manganês na água bruta sejam devidamente oxidados pelo permanganato de potássio e que a concentração máxima solúvel de manganês na água tratada não exceda 0,05 mg Mn^{+2}/L, determine (a) a máxima concentração residual de permanganato de potássio permitida na água tratada, (b) a máxima dosagem de permanganato de potássio que deverá ser empregada no processo de tratamento e (c) a produção de lodo esperada em kg/dia. Admita que a produção de lodo devido aos sólidos em suspensão totais (SST) presentes na água subterrânea seja desprezível.

Solução

a) Cálculo da máxima concentração residual de permanganato de potássio permitida na água tratada

Estabeleceu-se uma concentração máxima de manganês na água tratada igual a 0,05 mg Mn^{+2}/L e estamos considerando que 100% do ferro e do manganês nas formas de Fe^{+2} e Mn^{+2} deverão ser oxidados a $Fe(OH)_3$ e MnO_2 e posteriormente separados na etapa de filtração.

Assim sendo, o manganês que porventura se encontre na forma solúvel deverá estar associado a uma concentração residual de permanganato de potássio na fase líquida. Como 1 mol de permanganato de potássio possui 1 mol de manganês, tem-se que:

$$C_{pp} = \frac{C_{Mn} . mol\ Mn}{mol\ KMnO_4} \Rightarrow$$

$$C_{pp} = \frac{0{,}05\ \frac{mg\ Mn^{+2}}{L} . 55\ g}{158\ g} \cong 0{,}15\ \frac{mg\ KMnO_4}{L} \quad (111)$$

C_{pp}=concentração máxima residual de permanganato de potássio em mg $KMnO_4$/L
C_{Mn}=concentração máxima de manganês na fase líquida em mg Mn^{+2}/L

b) Cálculo da dosagem máxima de permanganato de potássio

Com base nas reações químicas de oxidação do ferro e do manganês pelo permanganato de potássio (equações (108) e (109)), tem-se que, para 1,0 mg Fe^{+2} e 1,0 mg Mn^{+2}, estima-se um consumo de permanganato de potássio igual a 0,94 mg $KMnO_4$/L e 1,92 mg $KMnO_4$/L, respectivamente. Portanto, efetuando-se um balanço de massa para o permanganato de potássio, pode-se escrever que:

$$C_{máx} = D_{Fe} + D_{Mn} + C_r \quad (112)$$

$C_{máx}$=dosagem máxima requerida de permanganato de potássio em mg $KMnO_4$/L
D_{Fe}=consumo de permanganato de potássio requerido para a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} em mg $KMnO_4$/L
D_{Mn}=consumo de permanganato de potássio requerido para a oxidação de Mn^{+2} a Mn^{+4} em mg $KMnO_4$/L
C_r= concentração residual de permanganato de potássio na fase líquida após a oxidação de Fe^{+2} e Mn^{+2} em mg $KMnO_4$/L

A demanda requerida do permanganato de potássio para a oxidação de ferro e manganês pode ser calculada da seguinte forma:

$$D_{pp} = D_{Fe} + D_{Mn} \implies$$

$$D_{pp} = 1{,}5\ \frac{mg\ Fe^{+2}}{L} . 0{,}94\ \frac{mg\ KMnO_4}{mg\ Fe^{+2}} + 0{,}4\ \frac{mg\ Mn^{+2}}{L} . 1{,}92\ \frac{mg\ KMnO_4}{mg\ Mn^{+2}} \tag{113}$$

$$D_{pp} \cong 2{,}33\ \frac{mg\ KMnO_4}{L}$$

D_{pp}=demanda do permanganato de potássio requerida para a oxidação de ferro e manganês em mg $KMnO_4$/L

Definiu-se que a concentração máxima residual de permanganato de potássio na água tratada não pode exceder 0,15 mg $KMnO_4$/L, portanto, a dosagem máxima de permanganato de potássio no processo de tratamento pode ser calculada da seguinte forma:

$$C_{máx} = D_{Fe} + D_{Mn} + C_r \implies$$

$$C_{máx} = 2{,}33\ \frac{mg\ KMnO_4}{L} + 0{,}15\ \frac{mg\ KMnO_4}{L} \implies \tag{114}$$

$$C_{máx} = 2{,}48\ \frac{mg\ KMnO_4}{L}$$

Assim sendo, a dosagem máxima de permanganato de potássio no processo de tratamento deverá ser igual a 2,48 mg $KMnO_4$/L.

c) Cálculo da produção de lodo esperada no processo de tratamento

De acordo com a estequiometria das reações de oxidação do ferro e do manganês pelo permanganato de potássio (equações (108) e (109)), 1 mol de Fe^{+2} possibilita a formação de 1 mol de $Fe(OH)_{3(s)}$ e 3 moles de Mn^{+2} produz 5 moles de $MnO_{2(s)}$. Assim sendo, a produção de lodo pode ser calculada com base nas seguintes relações estequiométricas:

$$X_{lodo} = \frac{C_{Fe}.mol\ Fe(OH)_3}{mol\ Fe} + \frac{C_{Mn}.5.mol\ MnO_2}{3.mol\ Mn} \Longrightarrow$$

$$X_{lodo} = \frac{1{,}5\ \frac{mg\ Fe^{+2}}{L}.107\ g}{56\ g} + \frac{5.0{,}4\ \frac{mg\ Mn^{+2}}{L}.87}{3.55} \Longrightarrow \quad (115)$$

$$X_{lodo} \cong 3{,}92\ \frac{mg\ SST}{L}$$

X_{lodo}=produção de lodo em mg SST/L

Portanto, a produção de lodo estimada deverá ser igual a 3,92 mg SST/L. Para determinar a produção de lodo em kg/dia, basta multiplicarmos o valor de produção de lodo calculado na equação (115) pela vazão afluente. Assim sendo:

$$P_{lodo} = Q.X_{lodo} \Longrightarrow P_{lodo} = 3{,}92\ \frac{g\ SST}{m^3}.20\ \frac{m^3}{h}$$

$$\Longrightarrow \quad (116)$$

$$P_{lodo} \cong 78{,}4\frac{g}{h} \Longrightarrow P_{lodo} \cong 1{,}89\frac{kg}{dia}$$

Portanto, a estimativa de produção de lodo deverá ser igual a 1,89 kg/dia.

Observação: No cálculo da máxima dosagem de permanganato de potássio no processo de tratamento, consideramos somente a demanda requerida para a oxidação de ferro e de manganês e a máxima concentração residual na água tratada. Isso se justifica em razão da baixa reatividade do permanganato de potássio com relação à oxidação de compostos orgânicos naturais. Ademais, pode-se admitir que essa demanda é desprezível em águas subterrâneas.

11.7 Comportamento Químico do Ozônio em Meio Aquoso

O ozônio (O_3) é um dos agentes oxidantes e desinfetantes mais eficazes à disposição da engenharia ambiental, sendo largamente empregado em uma série de instalações, como a indústria de papel e celulose, indústria têxtil, indústria farmacêutica e estações de tratamento de águas de abastecimento e residuárias. O ozônio é usado na Europa como agente oxidante e desinfetante na área de saneamento desde o início do século XX; nos Estados Unidos da América, o interesse pelo composto somente ocorreu após a década de 80. Atualmente, já há um grande número de instalações que empregam o ozônio como agente oxidante e desinfetante, reportando-se mais de 300 estações de tratamento de águas de abastecimento e esgotos sanitários nos EUA (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010). No Brasil, poucas ETAs e ETEs empregam o ozônio em seus processos de tratamento. A principal justificativa são os seus altos custos de produção.

O ozônio é um agente oxidante que apresenta grande poder de desinfecção. Entre os agentes desinfetantes mais empregados na área de saneamento, ele é o que possui maior capacidade de inativação de microrganismos patogênicos. A sua utilização em estações de tratamento de água é muito versátil, podendo ser empregado nas formas de pré, inter e pós-desinfecção. Dentre as suas aplicações mais comuns, podemos citar a oxidação de compostos inorgânicos (ferro, manganês, sulfetos etc.), oxidação de compostos orgânicos, remoção de compostos causadores de gosto e odor, redução da formação de subprodutos da desinfecção e remoção de cor. Também atua como agente desinfetante e pode ser empregado como auxiliar dos processos de coagulação, floculação e filtração.

Além da área de saneamento, existem inúmeras outras aplicações de grande interesse que envolvem o ozônio como agente oxidante e desinfetante. O composto é utilizado, por exemplo, na desinfecção de sistemas de ar-condicionado, no tratamento de água de resfriamento em trocadores de calor, no tratamento de produtos alimentícios e em sistemas de produção de água ultrapura. No entanto, tal qual o dióxido de cloro, devido às suas propriedades físico-químicas, o ozônio não pode ser produzido e posteriormente transportado aos centros consumidores, devendo ser gerado *in loco*.

Produção do Ozônio

O ozônio à temperatura ambiente é um gás. Devido à sua elevada instabilidade, só pode ser utilizado mediante produção *in loco*. O ozônio é produzido empregando-se o oxigênio como matéria-prima e uma fonte de energia, sendo a mais comum a descarga tipo corona.

$$3O_2 + Energia \longrightarrow 2O_3 \qquad (117)$$

Um sistema de ozonização normalmente é composto por quatro partes principais: (a) o sistema de preparação do gás, (b) o gerador de ozônio, (c) o reator de contato (ou câmara de contato) e (d) o sistema de destruição do ozônio na fase gasosa (CRITTENDEN et al., 2012) (Figura 32).

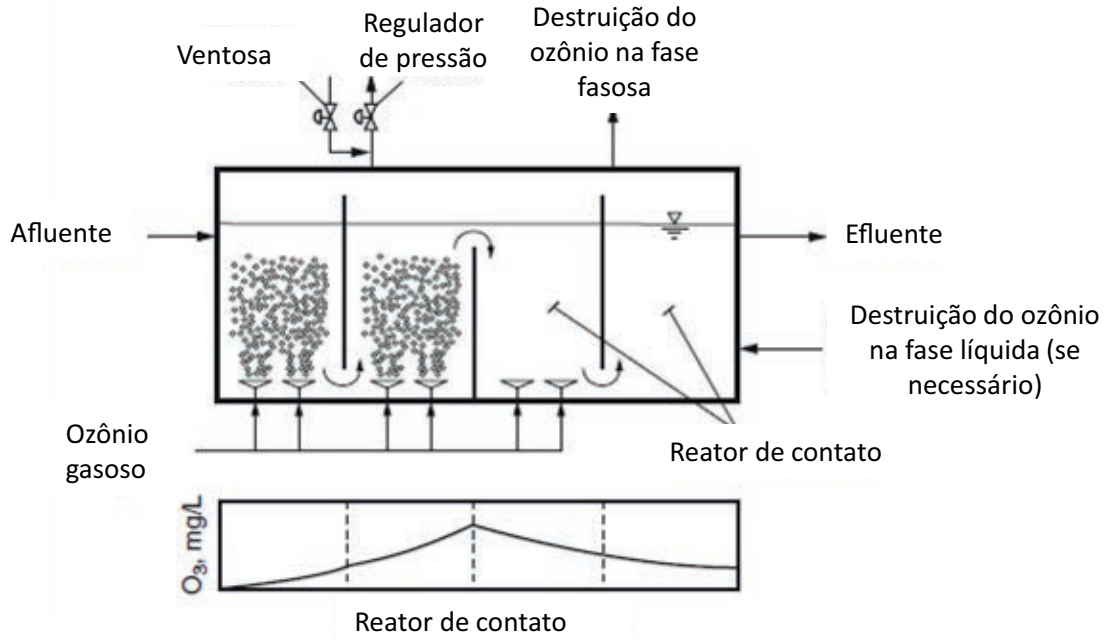


Figura 32 – Partes constitutivas principais de um sistema de ozonização.

As fontes de oxigênio mais comumente empregadas são o ar atmosférico ou o oxigênio puro. Como necessita de uma fonte de energia, a reação indicada na equação (117) é processada em equipamentos devidamente projetados para essa finalidade (geradores de ozônio). A Figura 33 apresenta alguns equipamentos de geração de ozônio empregados na área de saneamento.

a) Geradores comerciais de ozônio em ETAs

b) Geradores comerciais de ozônio em ETAs

Figura 33 – Equipamentos de geração de ozônio empregados na área de saneamento.

Figura 33a – https://acquablog.acquasolution.com/desinfeccao-no-tratamento-de-agua/

Figura 33 b – https://www.energyguardian.net/4-methods-that-public-drinking-water-systems-use-to-treat-water/

A reação química indicada na equação (117) ocorre em meio gasoso, portanto, todo o ozônio produzido encontra-se inicialmente na forma de gás. A eficiência da produção do ozônio não é de 100%, ou seja, apenas uma parte do oxigênio na forma de O_2 é transformada em O_3. Os geradores de ozônio que utilizam o ar atmosférico como matéria-prima conseguem produzir o ozônio com concentrações mássicas na fase gasosa em torno de 2% a 4%. Por outro lado, os geradores de ozônio que utilizam oxigênio puro conseguem atingir concentrações entre 10% e 12% (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Como a solubilidade do ozônio em meio aquoso não é muito elevada, o gás produzido deve ser dissolvido na fase líquida. Unidades específicas, denominadas reatores (ou câmaras) de contato, exercem essa função. Em pequenas instalações, a dissolução do ozônio da fase gasosa para a fase líquida pode ser efetuada por meio de injetores inseridos diretamente na tubulação de veiculação da água a ser ozonizada. Já em instalações de médio a grande porte, os reatores de contato são o modo mais eficiente para se misturar e dissolver o ozônio na forma de gás em meio aquoso (Figura 32).

Normalmente, os reatores de contato são divididos em câmaras que possibilitam o escoamento da vazão líquida afluente em trechos ascendentes seguidos de descendentes. Por sua vez, a aplicação da vazão de gás contendo o ozônio na forma gasosa é efetuada por meio de difusores de bolha fina, cuja finalidade é garantir a máxima transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. A distribuição da vazão de gás é efetuada em diferentes câmaras, geralmente nas primeiras, deixando-se para as demais a finalidade de se permitir um tempo de contato mínimo do ozônio com a fase líquida.

Os reatores de contato normalmente são projetados com quatro a seis câmaras, sendo possível a aplicação do ozônio nas duas ou quatro primeiras, mantendo-se as demais como tanques de contato. O tempo de detenção nessa classe de reatores gira em torno de 15 a 30 minutos. Quando projetados adequadamente, os reatores de contato garantem transferências do ozônio da fase gasosa para a fase líquida com eficácia superior a 95%.

Como a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida não é completa, a vazão de gás de saída do reator de contato contém uma concentração de ozônio que necessita ser destruída antes do seu encaminhamento para a atmosfera. Portanto, a utilização do ozônio em estações de tratamento demanda a implantação de um conjunto de unidades para compor o sistema de ozonização, e isso representa alto investimento de capital, o que, na grande maioria das aplicações, acaba inviabilizando a sua adoção. No entanto, considerando-se os seus benefícios e capacidade de solucionar problemas de qualidade da água específicos, em muitos casos acaba por ser a única alternativa técnica viável.

Reações do Ozônio na Fase Líquida

Por ser um agente oxidante extremamente poderoso, o ozônio tem a capacidade de oxidar uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos. No entanto, as reações do ozônio em meio aquoso apresentam grande complexidade, sendo muito difícil elucidar todos os mecanismos envolvidos. Simplificadamente, podemos caracterizar as reações do ozônio em meio aquoso postulando dois caminhos diferentes (U.S. EPA, 1999a) (Figura 34).

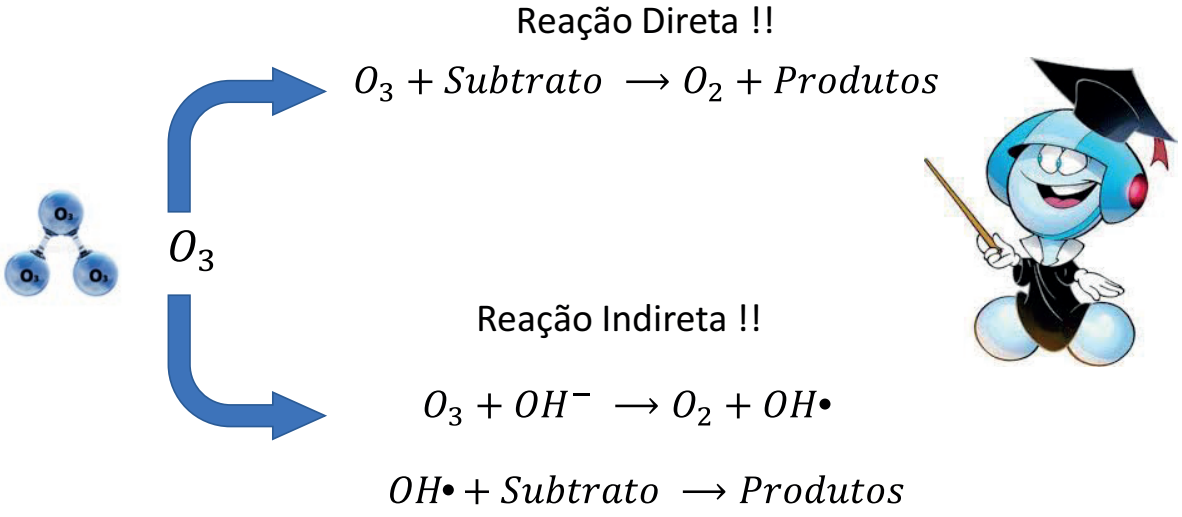


Figura 34 – Reações de oxidação do ozônio na fase líquida.

- Reação direta
  Na rota denominada reação direta, o ozônio reage diretamente com um composto, chamado de substrato, gerando um produto e O_2.

- Reação indireta
  A reação indireta compreende duas etapas distintas. Na primeira, o ozônio reage com o íon hidroxila, formando o radical livre OH*; na segunda, esse radical livre OH* reage com o substrato, possibilitando a formação de produtos.

O radical livre OH* possui um poder de oxidação muito mais elevado do que o ozônio. Por isso, as reações de oxidação envolvendo o ozônio e a maior parte dos compostos orgânicos presentes na fase líquida ocorre pela via indireta.

Quanto à velocidade das reações, tem-se que a reação direta é muito mais lenta do que a reação indireta, o que possibilita que o tempo de permanência do ozônio em meio aquoso seja maior. Quando se trabalha com o ozônio como agente desinfetante, o objetivo principal é manter a sua concentração na fase líquida durante a maior parte do tempo, o que significa que se devem privilegiar as reações diretas. Por outro lado, quando o objetivo é a utilização do ozônio como agente oxidante, especialmente na oxidação de determinadas classes de compostos orgânicos sintéticos e naturais, é importante que sejam favorecidas as reações ditas indiretas.

Como se pode inferir em face das reações apresentadas, o ozônio é altamente instável em meio aquoso. Ele se decompõe rapidamente e não possibilitando a formação de concentrações residuais na fase líquida. Por esse motivo, sua utilização como agente desinfetante secundário não é possível, uma vez que não é possível a manutenção de uma concentração residual ao longo do sistema de distribuição. Logo, o emprego do ozônio como agente oxidante e desinfetante em estações de tratamento de água não pode ser efetuado de forma isolada: ele deve sempre ser utilizado em conjunto com outro agente desinfetante. Observações experimentais permitiram estabelecer alguns padrões para o comportamento do ozônio na fase líquida:

- Para valores de pH mais ácidos e próximos da neutralidade, favorece-se a presença do ozônio na fase líquida, havendo um tempo de contato maior com o meio aquoso.
- Para valores de pH mais elevados, há uma predominância de reações indiretas, uma vez que se favorece a formação de radicais livres OH^* (altos valores de pH). Nesse caso, portanto, a decomposição do ozônio é mais rápida.

A taxa de decomposição do ozônio em meio aquoso pode ser descrita por uma equação cinética, conforme segue (equação (118)):

$$\frac{dC}{dt} = -k'.C^m \qquad (118)$$

C=concentração do ozônio na fase líquida (ML^{-3})
k'=constante da reação
m=ordem da reação associada à concentração do ozônio na fase líquida

Como a taxa de decomposição do ozônio é função do pH da fase líquida, a equação (118) pode ser expandida e escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = -k.[OH^-]^n.C^m \qquad (119)$$

k=constante da reação
n=ordem da reação associada à concentração de íons hidroxila na fase líquida

Escrevendo desta forma, se pode explicitar a influência do pH na taxa de decomposição do ozônio na fase líquida: com o aumento do pH e consequente aumento na concentração dos íons hidroxila, há um aumento na taxa de decomposição do ozônio; por outro lado, a diminuição do pH possibilita uma redução na taxa de decomposição do ozônio.

Vale lembrar que as constantes da reação k e da ordem da reação em relação aos íon hidroxila e ozônio (expoentes m e n) devem sempre ser obtidas experimentalmente, pois variam de acordo com a qualidade da água. Também é importante considerarmos que, do ponto de vista matemático, não nos interessa que a taxa de decomposição do ozônio seja descrita por meio de equações complexas, uma vez que isso tende a dificultar o equacionamento de reatores de ozonização. Por isso, é sempre mais interessante que a taxa de decomposição do ozônio seja descrita como uma reação de primeira ordem em relação à sua concentração. Sendo assim, a equação (119) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = -k.[OH^-]^n.C \quad (120)$$

- Reações do ozônio com compostos inorgânicos (ferro e manganês)

A presença de certos compostos inorgânicos em águas naturais é sempre um problema no tratamento de águas de abastecimento. Eles devem ser oxidados antes de sua remoção por precipitação química. Uma vez que o ozônio é um excelente agente oxidante, é possível utilizá-lo na oxidação do ferro e do manganês nas formas de Fe^{+2} e Mn^{+2} para Fe^{+3} e Mn^{+4}, respectivamente. As equações a seguir apresentam as reações de oxidação do ferro e do manganês pelo ozônio:

$$2Fe^{+2} + O_3 + 5H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} + O_2 + 4H^+ \quad (121)$$

$$Mn^{+2} + O_3 + H_2O \longrightarrow MnO_{2(s)} + O_2 + 2H^+ \quad (122)$$

Portanto, com base na estequiometria das reações de oxidação e redução, tem-se que cada 1,0 mg Fe^{+2}/L requer uma dosagem de ozônio igual a 0,43 mg O_3/L, ao passo que, para cada 1,0 mg Mn^{+2}/L, exige-se uma dosagem igual a 0,87 mg O_3/L.

As reações de oxidação do ferro e do manganês pelo ozônio são muito rápidas, não havendo nenhuma limitação de ordem cinética que impeça o seu emprego como agente oxidante. Na realidade, a maior dificuldade referente à utilização do ozônio para a oxidação de ferro e manganês não é técnica, mas sim de ordem econômica, dado o seu alto custo. Na grande maioria dos casos, é mais interessante que se empreguem outros agentes oxidantes economicamente mais atrativos.

- Reações do ozônio com compostos orgânicos

O ozônio possui elevado poder de oxidação. Por esse motivo, é largamente empregado na remoção de uma grande variedade de compostos orgânicos. Uma das aplicações mais relevantes do ozônio como agente oxidante tem a ver com a remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento. Inclusive, investigações experimentais apontam que algumas substâncias orgânicas causadoras de gosto e odor – como, por exemplo, os compostos MIB e geosmin – só podem ser oxidadas de forma eficiente pelo ozônio.

As águas naturais apresentam concentrações de compostos orgânicos naturais que tendem a reagir com o ozônio, observando-se dois efeitos distintos na qualidade da água. O primeiro efeito é a formação de subprodutos da desinfecção, sendo que os mais conhecidos são os aldeídos, as cetonas e alguns ácidos carboxílicos (equação (123)). O segundo efeito é a oxidação parcial dos compostos orgânicos naturais presentes na fase líquida, o que causa alteração de sua estrutura molecular, tornando-os mais suscetíveis à biodegradação (equação (124)).

$$O_3 + CON's \rightarrow O_2 + SPD \quad (123)$$

$$O_3 + CON's \rightarrow O_2 + CON's_{biod} \quad (124)$$

Ainda que o ozônio seja um excelente agente oxidante, sua ação sobre os compostos orgânicos naturais não causa a sua oxidação completa a CO_2. Na realidade, o que se observa é uma ação que ocasiona uma modificação nas moléculas orgânicas. Com isso, alteram-se as propriedades estruturais desses compostos, que então sofrem diminuição do seu peso molecular , o que as torna mais biodegradáveis. Mas há um efeito indesejável da ação do ozônio sobre os compostos orgânicos naturais: ao tornar mais biodegradável uma fração desses compostos, o ozônio contribui para aumentar a instabilidade da qualidade da água tratada, resultando em um maior desenvolvimento de biofilmes ao longo do sistema de distribuição. É possível minimizar esse efeito mediante a utilização de sistemas de carvão ativado granular a jusante dos sistemas de ozonização, cuja função é trabalhar como unidades que permitam a ocorrência da adsorção, biodegradação e filtração.

Desta forma, quanto maior for a concentração dos compostos orgânicos naturais em meio aquoso, maior será o consumo de ozônio na fase líquida, o que fará com que a sua demanda seja mais elevada. Devido à complexidade das interações do ozônio com os compostos naturais, a extensão dessas reações só pode ser avaliada por meio de ensaios experimentais específicos.

- Reações do ozônio com íon brometo

Uma das reações mais importantes do ozônio em águas naturais envolve o íon brometo (Br^-). Essa reação é responsável pela formação de bromatos (BrO_3^-), que são regulados como os principais subprodutos da utilização do ozônio em processos de desinfecção no tratamento de águas de abastecimento (RECKHOW; SINGER, 2011; U.S. EPA, 1999a). Embora as reações entre o ozônio e o íon brometo apresentem grande complexidade, elas podem ser simplificadamente escritas da seguinte forma.

Inicialmente, o ozônio reage com o íon brometo, formando o íon hipobromito (equação (125)).

$$O_3 + Br^- \longrightarrow O_2 + OBr^- \quad (125)$$

O ácido hipobromoso apresenta comportamento semelhante ao do ácido hipocloroso quando em meio aquoso, uma vez que ambos são ácidos monopróticos fracos. Sendo assim, a depender do pH da fase líquida, o ácido hipobromoso e o íon hipobromito poderão coexistir em meio aquoso (equação (126)).

$$HOBr \rightleftarrows OBr^- + H^+ \quad (126)$$

O pKa do ácido hipobromoso é um pouco mais elevado do que o do ácido hipocloroso, sendo igual a 8,8. O ozônio não reage significativamente com o ácido hipobromoso, no entanto, reage com o íon hipobromito, formando bromato – conforme indicado na reação a seguir:

$$2O_3 + OBr^- \longrightarrow 2O_2 + BrO_3^- \qquad (127)$$

Embora as concentrações de íons brometo em águas naturais sejam normalmente bastante reduzidas – geralmente, inferiores a 0,2 mg Br/L –, o padrão de potabilidade estabelecido para o parâmetro bromato é igual a 10 µg/L. Assim, toda estação de tratamento de água que considere a utilização do ozônio como agente oxidante e desinfetante deve precaver-se com relação à formação de bromatos.

- Reações do ozônio com nitrogênio amoniacal

O ozônio não participa de reações de oxidação com o nitrogênio amoniacal, seja na forma de íon amônio (NH_4^+) ou amônia (NH_3). Desta forma, a utilização do ozônio em lugar do cloro como agente oxidante e desinfetante em águas brutas que contenham elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal é uma alternativa bastante interessante.

As principais reações do ozônio em águas naturais e suas implicações na formação de subprodutos da desinfecção podem ser sumarizadas como demonstrado na Figura 35.

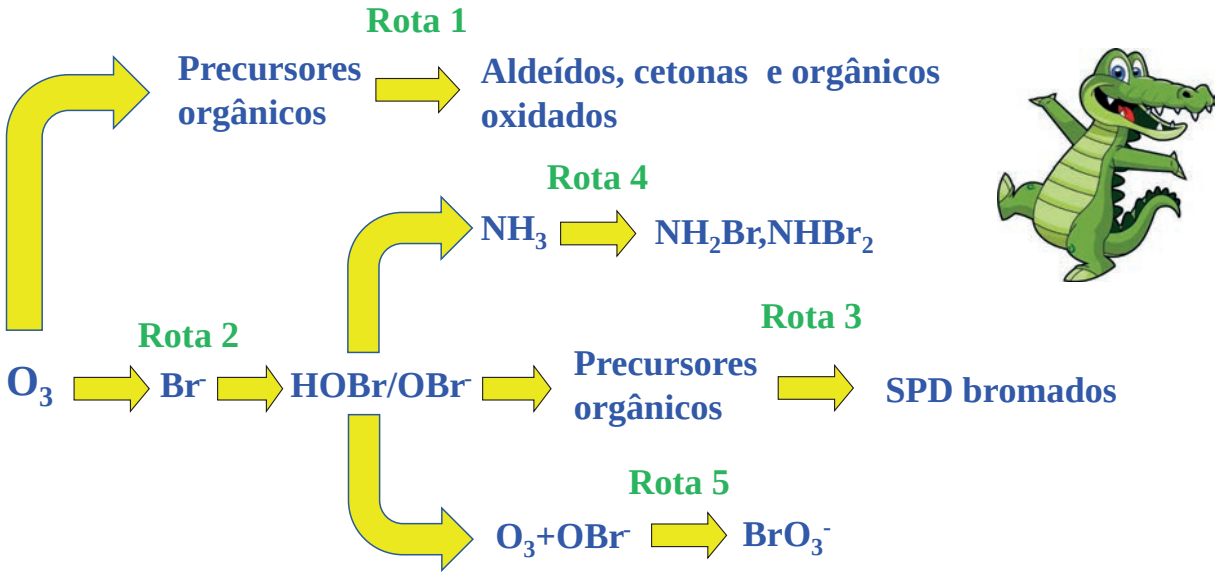


Figura 35 – Quadro resumo das principais reações do ozônio em águas naturais.

A primeira rota (Rota 1) envolve as reações do ozônio com precursores orgânicos, que possibilitam a formação de aldeídos, cetonas e demais compostos orgânicos oxidados. Caso a fase líquida contenha íons brometo, o ozônio pode reagir com eles formando ácido hipobromoso e íon

hipobromito (Rota 2). É importante observarmos que o ácido hipobromoso também pode reagir com os compostos orgânicos precursores. Nesse caso, formam-se subprodutos da desinfecção que contenham bromo em sua estrutura química, como, por exemplo, o bromofórmio. Sendo assim, o ácido hipobromoso tende a apresentar comportamento semelhante ao ácido hipocloroso com respeito às suas reações com os compostos orgânicos naturais (Rota 3).

O ácido hipobromoso também pode reagir com o nitrogênio amoniacal (Rota 4), ocasionando a formação de bromaminas – que, diferentemente das cloraminas, não possuem nenhum poder desinfetante significativo. Finalmente, tem-se a reação do ozônio com os íons hipobromito (Rota 5), possibilitando a formação de bromatos, e que é o principal subproduto da desinfecção quando se utiliza o ozônio como agente oxidante e desinfetante no tratamento de águas de abastecimento.

Vantagens e Desvantagens do Uso do Ozônio Como Agente Oxidante e Desinfetante

As principais vantagens e desvantagens do uso do ozônio como agente oxidante e desinfetante no tratamento de águas de abastecimento e efluentes estão listadas a seguir (U.S. EPA, 1999a):

Vantagens

- Poder desinfetante: O ozônio apresenta propriedades desinfetantes muito superiores às do cloro, dióxido de cloro e cloraminas.
- Agente oxidante: Além de apresentar excelente capacidade de oxidação de compostos inorgânicos, o ozônio é um dos poucos agentes oxidantes que apresenta condições de oxidação de certas classes de compostos orgânicos sintéticos presentes em água naturais.
- Efetivo no controle de gosto e odor em águas de abastecimento: O ozônio é o único agente oxidante capaz de remover certas classes de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento, como os compostos MIB e geosmin.
- Minimização da formação de subprodutos da desinfecção: Quando empregado de forma adequada, o ozônio possibilita uma redução significativa de alguns subprodutos da desinfecção, como os trihalometanos e os ácidos haloacéticos.

Desvantagens

- Necessidade de geração *in loco*: O ozônio precisa ser produzido *in loco*, e os equipamentos que compõem um sistema de ozonização apresentam elevada complexidade operacional, exigindo mão de obra especializada.
- Alto custo de implantação: Sistemas de ozonização implementados adequadamente devem incluir sistemas de geração e reatores de contato, e isso tudo pressupõe obras civis de alto custo.

- Alto custo operacional: A produção do ozônio envolve um alto consumo de energia, o que se traduz em elevados custos operacionais.
- Não há formação de concentrações residuais na fase líquida: Por apresentar elevada instabilidade, o ozônio não forma concentrações residuais em meio aquoso, por isso, não pode ser empregado como agente desinfetante secundário. Sendo assim, a sua utilização no tratamento de águas de abastecimento deve ser efetuada em conjunto com outro agente desinfetante.
- Possibilita a formação de subprodutos da desinfecção específicos: Ainda que as concentrações de trihalometanos e ácidos haloacéticos sejam significativamente reduzidas quando se emprega o ozônio como agente oxidante, outros subprodutos específicos da desinfecção podem ser formados, sendo o bromato o mais relevante.

11.8 Cinética do Processo de Desinfecção e Importância do Parâmetro C.T

O objetivo principal do processo de desinfecção é garantir que a água tratada produzida seja segura do ponto de vista microbiológico. Em razão disto, a desinfecção é efetuada regularmente no tratamento de águas de abastecimento desde o início do século XX. Além disso, a incorporação da etapa de desinfecção no tratamento de águas residuárias é exigida por muitos órgãos ambientais, o que faz com que as novas estações de tratamento de esgotos sanitários já tenham que incorporar tanques de contato em seus processos unitários.

Para se proceder ao dimensionamento dos sistemas de desinfecção, era necessário que houvesse uma expressão que possibilitasse determinar a taxa de variação da concentração de microrganismos viáveis na fase líquida em função do tempo para um determinado agente desinfetante. Trabalhos pioneiros na área de desinfecção foram conduzidos pelo Doutor Harriet Chick, que postulou, em 1908, que a taxa de variação de microrganismos patogênicos submetidos a desinfecção na fase líquida poderia ser expressa por uma reação de primeira ordem, a saber:

$$\frac{dN}{dt} = -k'.N \qquad (128)$$

dN/dt=taxa de variação da concentração de microrganismos viáveis em função do tempo (organismos/mL.tempo)

k'=constante da reação (T^{-1})

N=concentração de microrganismos viáveis (organismos/mL)

Complementarmente, no mesmo ano de 1908, Herber Watson demonstrou que a eficácia do processo de desinfecção deveria depender não somente do tipo de agente desinfetante empregado,

mas, também, de sua concentração na fase líquida. Portanto, a equação (128) poderia ser expandida e descrita da seguinte forma (HASS, 2011):

$$\frac{dN}{dt} = -k_d . C_0 . N \qquad (129)$$

k_d=constante do processo de desinfecção
C_0=concentração do agente oxidante na fase líquida (ML^{-3})

A equação (129) é mais lógica quanto ao entendimento do processo de desinfecção, uma vez que a letalidade de um determinado microrganismo patogênico deve depender não somente do tipo do agente desinfetante, mas, também, de sua concentração na fase líquida (BENJAMIN; LAWLER, 2013). A taxa de inativação apresentada na equação (129) é uma equação cinética de ordem global igual a 2, sendo de primeira ordem em relação à concentração do agente oxidante (C_0) e de primeira ordem em relação a N. Assim sendo, podemos compreender a taxa de inativação de microrganismos como dependente do número de moléculas do agente desinfetante em meio aquoso e da concentração de microrganismos viáveis (Figura 36).

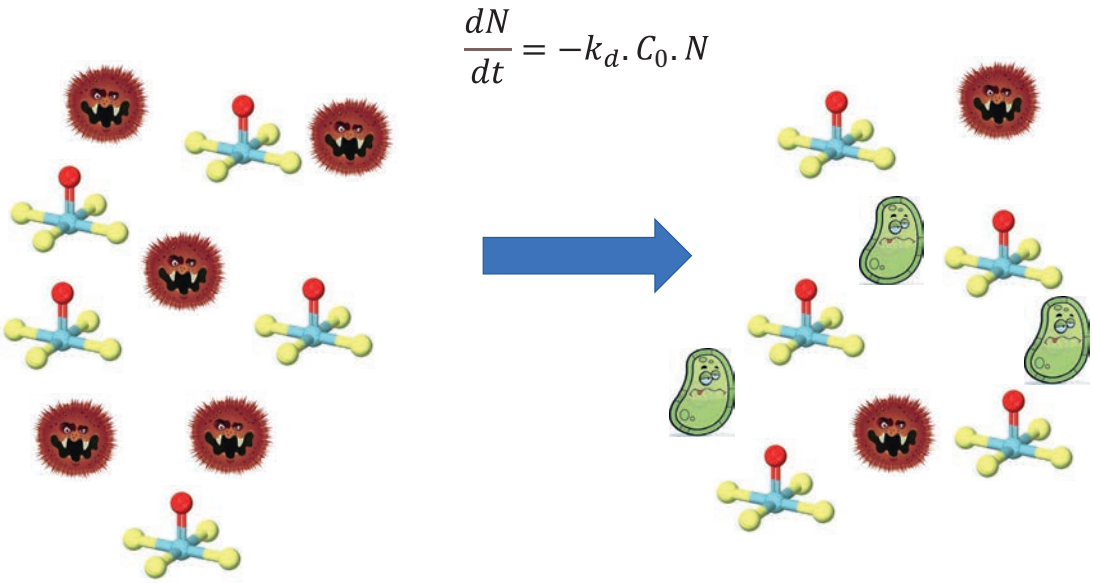


Figura 36 – Visualização da desinfecção como uma reação global de segunda ordem.

Desta forma, uma vez que a taxa de inativação dos microrganismos em meio aquoso depende diretamente da concentração do agente desinfetante, fisicamente podemos entender o processo de desinfecção como sendo o choque entre C e N – e, a partir desse choque, ocorreria a inativação do microrganismo patogênico. Se integrarmos a equação (129), a concentração de N em função do tempo pode ser descrita por meio da seguinte expressão:

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -\int_{0}^{t} k_d . C_0 . dt \implies N = N_0 . e^{-k_d . C_0 . t} \qquad (130)$$

Antes de continuarmos a nossa análise do processo de desinfecção e o seu respectivo equacionamento, temos de fazer algumas considerações acerca da equação (130):

- N é o número de microrganismos viáveis na fase líquida, mas temos de ter em mente que há inúmeros microrganismos patogênicos que podem estar presentes na fase líquida, sendo que cada um deles apresenta características biológicas específicas que tendem a interferir no processo de desinfecção.
- C_0 é a concentração do agente desinfetante em meio aquoso, que, na nossa análise, permanece constante. No entanto, é importante destacar que nem sempre essa hipótese é verdadeira, uma vez que a maioria dos agentes desinfetantes tende a participar de reações em meio aquoso, o que faz com que sejam consumidos e haja consequente diminuição da sua concentração com o tempo.
- k_d é a constante de reação, que deve representar o modo de ação do agente desinfetante com respeito à inativação de um determinado microrganismo patogênico. Desta forma, o valor de k_d tende a ser altamente variável, pois depende do tipo de microrganismo e do agente desinfetante.

Vamos assumir que o valor de k_d seja conhecido para um agente desinfetante específico e um microrganismo patogênico em particular. Assim sendo, podemos manipular a equação (130), reescrevendo-a de outra forma:

$$N = N_0 . e^{-k_d . C_0 . t} \implies ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -k_d . C_0 . t \implies$$
$$ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = k_d . C_0 . t \qquad (131)$$

Para quantificarmos de uma maneira mais interessante a eficiência do processo de desinfecção, vamos efetuar uma mudança de base no termo à esquerda da equação (131): de logaritmo natural para logaritmo na base 10. Assim sendo:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{\ln(10)}.C_0.t \implies$$
$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303}.C_0.t = k'_d.C_0.t \quad (132)$$

Portanto, veja que, dado um valor de N_0, definindo-se um valor para N e admitindo-se que o valor de k_d seja *a priori* conhecido, existe um valor específico de C_0.t que possibilita que a relação N_0/N seja atingida. Desta forma, podemos encarar a grandeza C_0.t como um produto. Assim sendo, para um valor específico de N_0/N, agora podemos ter múltiplas combinações de concentração do agente desinfetante (C_0) e de tempo (t). Por exemplo, para atingir a mesma eficiência no processo de desinfecção, podemos aumentar a concentração do agente desinfetante e diminuir o tempo de contato. Ou podemos fazer o inverso: diminuir a concentração do agente desinfetante e aumentar o tempo de contato.

Assim, fica caracterizada a relevância dos parâmetros C (concentração do agente desinfetante) e t (tempo de contato) para a eficiência do processo de desinfecção (U.S. EPA, 1999b). Mas podemos dar um passo adiante. A cinética do processo de desinfecção apresentada pela equação (131) indica que a concentração do agente desinfetante e o tempo de contato são igualmente importantes, ou seja, aumentando-se C_0, pode-se diminuir o tempo de contato (t) proporcionalmente.

Portanto, se plotarmos em um gráfico os valores de $\log(N_0/N)$ em função do tempo e considerarmos válida a equação cinética proposta (equação (129)), a expectativa é de que os dados se apresentem como uma reta (Figura 37, Reta A).

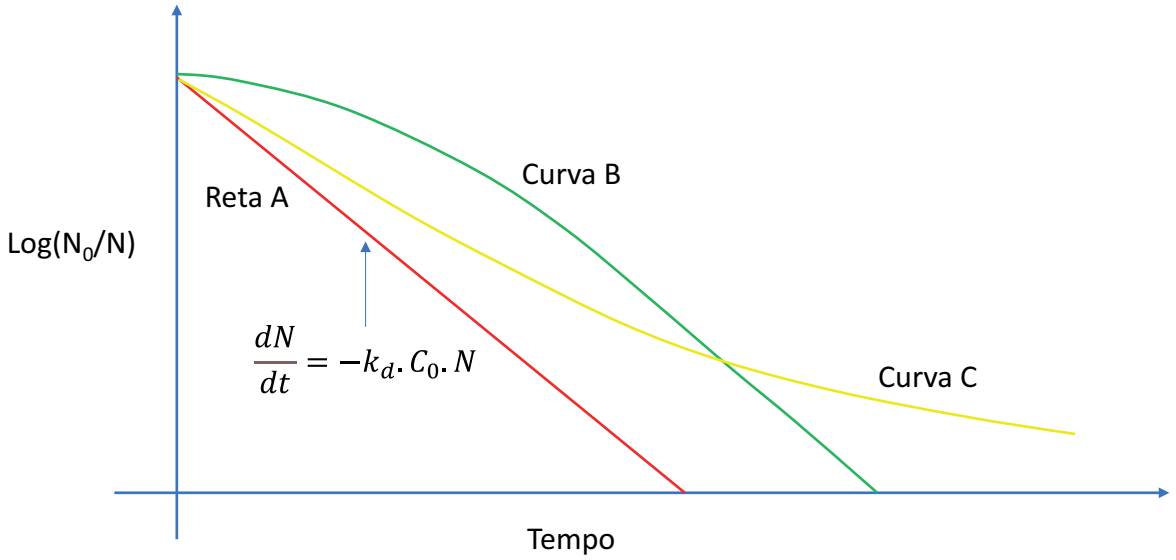


Figura 37 – Comportamento da cinética do processo de desinfecção.

No entanto, muitos resultados experimentais apresentam formatos diferentes, como, por exemplo, os indicados como Curva B e Curva C. A Curva B apresenta um comportamento em que a constante k_d não é mais constante ao longo do tempo, sendo menor no início do processo de desinfecção e tendente a um valor constante para valores de tempo mais elevados. Esse tipo de comportamento, representado pela presença de "ombros", normalmente ocorre quando os microrganismos se encontram parcialmente protegidos por flocos ou partículas coloidais, o que exige que o agente desinfetante tenha de ser transportado por processos difusivos até atingir os microrganismos a serem inativados (BENJAMIN; LAWLER, 2013; HASS, 2011). Por outro lado, existem algumas situações em que se nota a presença de "caudas" (Curva C), uma vez que o valor de k_d tende a diminuir com o tempo. Esse fenômeno é observado quando os microrganismos vão adquirindo maior resistência ao processo de desinfecção ao longo do tempo, o que faz com que a sua taxa de inativação apresente uma redução ao longo do tempo. Também se reportam alguns casos em que ambos os efeitos, "cauda" e "ombros", são observados conjuntamente.

Isto posto, a equação (129) não é mais válida, devendo de alguma forma ser modificada para incorporar esses comportamentos. Algumas outras expressões que buscam uma melhor representação matemática da cinética do processo de desinfecção têm surgido na literatura, podendo-se citar a proposta por Hom (BENJAMIN; LAWLER, 2013):

$$\frac{dN}{dt} = -k_h . m . N . t^{m-1} C_0^n \qquad (133)$$

k_h=constante do processo de desinfecção
m e n=constantes

A utilização da equação (133) apresenta alguma dificuldade porque ela é de natureza altamente empírica, exigindo-se a obtenção de inúmeras constantes (k_h, m e n) para tornar possível o seu emprego.

Sabendo que para muitos agentes desinfetantes a equação (129) não é totalmente válida, podemos expandi-la admitindo que a ordem da reação em relação à concentração do agente oxidante seja igual a n. Isso significa adotarmos um valor de m igual a 1 na equação (133). Assim sendo:

$$\frac{dN}{dt} = -k_d . C_0^n . N \qquad (134)$$

n=ordem da reação em relação à concentração do agente desinfetante na fase líquida

Efetuando a integração da equação (134) de modo análogo ao efetuado para a equação (130), temos que:

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -\int_{0}^{t} k_d . C_0^n . dt \implies N = N_0 . e^{-k_d . C_0^n . t} \implies$$

$$ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = k_d . C_0^n . t \implies \tag{135}$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303} . C_0^n . t = k'_d . C_0^n . t$$

Veja que, agora, admitindo-se que k_d seja conhecido, a relação entre N_0/N depende da concentração do agente desinfetante elevado a n. Caso n seja igual a 1, tempo e concentração são igualmente importantes; para n maior do que 1, a concentração do agente desinfetante possui maior importância; para n menor do que 1, o tempo passa a ser a grandeza mais relevante.

Mas por que é interessante expressarmos a relação entre N_0/N em logaritmo na base 10? Na verdade, a razão mais relevante é: a quantificação da eficiência do processo de desinfecção fica mais fácil. Por exemplo, digamos que a eficiência do processo de desinfecção seja igual a 90%. Isso significa que, após um tempo qualquer, a concentração de microrganismos viáveis declinou de 10 (N_0) para 1 (N). Portanto, o valor de $\log(N_0/N)$ é igual a 1, indicando-se uma eficiência do processo igual a 90%. De forma análoga, uma eficiência igual a 99% indica um valor de N_0 igual a 100 e N igual a 1, o que faz com que $\log(N_0/N)$ seja igual a 2, e assim por diante (Figura 38). Ademais, é interessante exprimirmos a eficiência da desinfecção em termos de $\log(N_0/N)$ em vez de $\log(N/N_0)$ porque, nesse caso, teremos sempre um valor positivo.

Figura 38 – Eficiência do processo de desinfecção expresso como $\log(N_0/N)$.

Vamos analisar o comportamento do processo de desinfecção para os três tipos de reatores ideais que foram estudados no Capítulo 3. Admitamos que a cinética de inativação de um determinado microrganismo patogênico possa ser descrita por meio da equação (134). Portanto, efetuando o equacionamento para um reator em batelada, temos que:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{VC} = -k_d.C_0^n.N \implies ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = k_d.C_0^n.t$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303}.C_0^n.t \tag{136}$$

Fazendo o mesmo equacionamento para um reator pistonado ideal, obtemos a seguinte expressão:

$$-v.\left(\frac{dN}{dx}\right) - k_d.C_0^n.N = 0 \implies$$

$$N = N_0.e^{-k_d.C_0^n.\frac{L}{v}} \implies log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303}.C_0^n.\theta \tag{137}$$

Como era de se esperar, as equações (136) e (137) são idênticas, diferindo unicamente com relação ao tempo, que, para o reator pistonado ideal, é caracterizado pelo tempo de detenção hidráulico. Finalmente, efetuando o balanço de massa para o reator de mistura completa, temos que:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{VC} = \frac{N_0}{\theta} - \frac{N}{\theta} \pm \left(\frac{dN}{dt}\right)_r \implies$$

$$\frac{N_0}{\theta} - \frac{N}{\theta} - k_d.C_0^n.N = 0 \implies$$

$$N = \frac{N_0}{1 + k_d.C_0^n.\theta} \implies log\left(\frac{N_0}{N}\right) = log(1 + k_d.C_0^n.\theta) \tag{138}$$

Analisando as equações (136) a (138), vemos que, independentemente do tipo de reator, o valor de $\log(N_0/N)$ é de alguma forma função do produto da concentração do agente desinfetante e do tempo (claro que estamos assumindo que o valor de k_d seja conhecido). Também é possível observar que a eficiência do processo de desinfecção é função das características hidráulicas do reator, e já sabemos que os reatores em batelada e pistonados ideais deverão ser mais eficientes do que o reator de mistura completa. Vamos apresentar alguns exemplos de cálculo para melhor elucidarmos o assunto.

Exemplo 11-7

Problema: Uma estação de tratamento de esgotos sanitários (ETE Kardec) apresenta uma vazão média igual a 25 L/s, sendo composta por um conjunto de lagoa anaeróbia e lagoa facultativa em série. Por sua vez, o efluente tratado tem apresentado uma concentração média de coliformes termotolerantes (CT) igual a $5{,}0.10^5$ NMP/100 mL. O órgão ambiental recomendou que a concentração de CT fosse reduzida para valores inferiores a $1{,}0.10^3$ NMP/100 mL. Desta forma, a operação da ETE Kardec considerou a implantação de um sistema de desinfecção empregando cloro combinado com uma dosagem igual a 3,0 mg Cl_2/L e um tanque de contato. Após uma pesquisa bibliográfica, o estagiário da equipe de engenharia observou que a cinética de desinfeção do grupo CT pode ser descrita pela equação (134), com valor de n igual a 1 e k_d (base e) igual a 0,050 L/(mg. min). Com base no exposto, calcule (a) a eficiência requerida pelo processo de desinfecção em % e na forma de $\log(N_0/N)$, (b) o volume do tanque de contato em m^3, admitindo-se o seu comportamento como análogo ao de um reator pistonado ideal, e (c) o volume do tanque de contato em m^3, admitindo-se o seu comportamento como análogo ao de um reator de mistura completa.

Solução

a) Cálculo da eficiência de remoção de coliformes termotolerantes

Sabemos que as concentrações inicial e final de CT são iguais a $5{,}0.10^5$ NMP/100 mL e $1{,}0.10^3$ NMP/100 mL, respectivamente. Desta forma, podemos calcular a eficiência de remoção do sistema de desinfecção em termos percentuais por meio da seguinte expressão:

$$Ef(\%) = \frac{(N_0 - N).100}{N_0} \Longrightarrow$$

$$Ef(\%) = \frac{(5{,}0.10^5 - 1{,}0.10^3).100}{5.10^5} = 99{,}8\% \quad (139)$$

Exprimindo a eficiência do processo na forma de $\log(N_0/N)$, temos que:

$$Ef = log\left(\frac{N_0}{N}\right) \Longrightarrow Ef = log\left(\frac{5{,}0.\,10^5}{1{,}0.\,10^3}\right) \cong 2{,}7 \qquad (140)$$

Portanto, a eficiência do processo de desinfecção deverá ser igual a 99,8%, o que corresponde a um valor de $\log(N_0/N)$ igual a 2,7. Note como é muito mais prático expressarmos a eficiência de remoção de CT em termos de $\log(N_0/N)$.

b) Cálculo do volume do tanque de contato admitindo-se o seu comportamento como análogo ao de um reator pistonado ideal

Uma vez que conhecemos a constante da reação de inativação dos CT para a cloramina como agente desinfetante, podemos determinar o valor do tempo de detenção mínimo requerido para o tanque de contato empregando a equação (137). Desta forma:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303}.C_0.\theta \Longrightarrow \theta = \frac{2{,}303.log\left(\frac{N_0}{N}\right)}{k_d.C_0}$$

$$\Longrightarrow \qquad (141)$$

$$\theta = \frac{2{,}303.2{,}7}{0{,}050\ \frac{L}{mg.min}.3{,}0\frac{mg}{L}} \cong 41{,}4\ min$$

É importante que tenhamos bastante cuidado com a utilização da equação (137), pois o valor da constante da reação de desinfecção foi dado na base e. Uma vez calculado o tempo de detenção requerido, podemos determinar o volume mínimo do tanque de contato.

$$\theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow V = \frac{41{,}4\ min.60\ \frac{s}{min}.25\frac{L}{s}}{10^3\ \frac{L}{m^3}} \cong 62{,}2\ m^3 \qquad (142)$$

c) Cálculo do volume do tanque de contato admitindo-se o seu comportamento como análogo ao de um reator de mistura completa

O cálculo do volume do tanque de contato deverá ser efetuado da mesma forma. Vamos primeiramente calcular o tempo de detenção hidráulico mínimo mediante o emprego da equação (138). Posteriormente, efetuaremos o cálculo do seu volume. Desta forma, temos que:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = log(1 + k_d.C_0.\theta) \implies \theta = \frac{\left(\frac{N_0}{N}\right) - 1}{k_d.C_0}$$

$$\implies \theta = \frac{\left(\frac{5{,}0.10^5}{1{,}0.10^3}\right) - 1}{0{,}050\ \frac{L}{mg.min}.3{,}0\frac{mg}{L}} \tag{143}$$

$$\cong 3.326{,}7\ min$$

$$\theta = \frac{V}{Q} \implies V = \frac{3.326{,}7\ min.60\ \frac{s}{min}.25\frac{L}{s}}{10^3\ \frac{L}{m^3}} \tag{144}$$

$$\cong 4.990{,}1\ m^3$$

Observação 1: Comparando-se os valores calculados, veja que o volume do tanque de contato, admitindo-se o seu comportamento como análogo ao de um reator pistonado ideal (62,2 m^3), é significativamente menor do que quando se considera o comportamento análogo ao de um reator de mistura completa (4.990,1 m^3). Desta forma, quando se projeta um tanque de contato em um sistema de desinfecção, o seu comportamento hidráulico deve ser o mais próximo possível do comportamento hidráulico de um reator pistonado ideal.

Observação 2: Sabemos que é muito difícil construir um reator que apresente um comportamento hidráulico igual ao de um reator pistonado ideal. Por isso, é sempre conveniente a adoção de um fator de segurança que busque corrigir a sua fuga do comportamento ideal.

Exemplo 11-8

Problema: Com base nos cálculos efetuados no Exemplo 11-7, implantou-se um tanque de contato na estação de tratamento de esgotos sanitários Kardec (ETE Kardec) com volume útil igual a 80 m^3 para atendimento de uma vazão média afluente igual a 25 L/s. No entanto, com o decorrer do tempo, a vazão média afluente sofreu um aumento de 25 L/s para 40 L/s e observou-se que a concentração de coliformes termotolerantes na vazão afluente ao tanque de contato aumentou para $1{,}0.10^6$ NMP/100 mL. Mantendo-se a concentração requerida de CT para o efluente desinfetado igual a $1{,}0.10^3$ NMP/100 mL, determine (a) a nova condição operacional do sistema de desinfecção mantendo-se a dosagem constante do agente desinfetante igual a 3,0 mg Cl_2/L e (b) a nova dosagem do agente desinfetante a ser aplicado na entrada do tanque de contato de modo a se atingir um valor de concentração de CT no efluente desinfetado igual a $1{,}0.10^3$ NMP/100 mL. Admita que o tanque de contato se comporte como um reator pistonado ideal e que a constante de reação – k_d (base e) – do processo de desinfecção mantenha-se igual a 0,050 L/(mg.min).

Solução

a) Cálculo do valor estimado para a concentração de CT no efluente desinfetado para a nova condição operacional do tanque de contato

Agora, temos que a nova concentração de CT na vazão afluente ao tanque de contato é igual a $1{,}0.10^6$ NMP/100 mL e que a vazão afluente foi aumentada de 25 L/s para 40 L/s. A primeira consequência do aumento da vazão afluente é a diminuição do tempo de contato. Desta forma:

$$\theta = \frac{V}{Q} \Longrightarrow V = \frac{80{,}0\ m^3}{40.10^{-3}\frac{m^3}{s}.60\ \frac{s}{min}} \cong 33{,}3\ min \qquad (145)$$

Agora, de posse do novo tempo de detenção hidráulico, podemos calcular o valor de N por meio da equação (137). Assim sendo:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303}.C_0.\theta \implies$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{0{,}050\ \frac{L}{mg.min}.3{,}0\frac{mg}{L}.33{,}3\ min}{2{,}303} \implies \quad (146)$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) \cong 2{,}17 \implies N \cong 6{,}74.10^3$$

Desta forma, tem-se que a nova concentração de CT deverá ser igual a $6{,}74.10^3$ NMP/100 mL, o que é superior a $1{,}0.10^3$ NMP/100 mL.

b) Cálculo da nova dosagem de cloro na forma de cloramina a ser empregada no processo de desinfecção

Vamos assumir que não é possível ampliar o tanque de contato, ou seja, não poderemos alterar o seu tempo de detenção hidráulico. Assim, a única variável que poderemos alterar é a dosagem do agente desinfetante. Rearranjando a equação (137), temos que:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right) = \frac{k_d}{2{,}303}.C_0.\theta \implies C_0 = \frac{2{,}303.log\left(\frac{N_0}{N}\right)}{k_d.\theta}$$

$$\implies \quad (147)$$

$$C_0 = \frac{2{,}303.log\left(\frac{1{,}0.10^6}{1{,}0.10^3}\right)}{0{,}050\ \frac{L}{mg.min}.33{,}3\ min} \cong 4{,}2\frac{mg}{L}$$

Portanto, para garantir uma concentração de CT no efluente desinfetado igual a $1{,}0.10^3$ NMP/100 mL, a dosagem de cloro deverá ser aumentada de 3,0 mg Cl_2/L para 4,2 mg Cl_2/L.

Observação: Neste exemplo, por não ser possível aumentar o tamanho do tanque de contato, a alternativa de mais fácil implementação é ampliar a dosagem do agente oxidante. Só assim se pode manter a mesma concentração de CT no efluente desinfetado.

A cinética de desinfecção nos fornece uma alternativa muito elegante para entendermos e gerenciarmos melhor os sistemas de desinfecção no tratamento de águas e efluentes. No entanto, a grande dificuldade com respeito à sua utilização no dimensionamento e operação de sistemas de desinfecção está relacionada ao fato de ser muito difícil a sua obtenção. Isso ocorre pelos seguintes motivos:

- Existe uma grande variedade de microrganismos patogênicos que podem estar presentes em água naturais e efluentes. Desta forma, cada microrganismos deverá apresentar a sua própria cinética de desinfecção.
- Assim como existem inúmeros tipos de microrganismos patogênicos, também há diferentes agentes desinfetantes. Logo, a cinética de desinfecção deve refletir o comportamento de um determinado agente desinfetante e os seus efeitos em um microrganismo específico.
- Além disso, pode haver interações entre o agente desinfetante e a fase líquida, o que faz com que as suas concentrações possam variar com o tempo. Ademais, a forma como os microrganismos se apresentam no meio aquoso depende das características da qualidade da água. Por exemplo, partículas coloidais e sólidos em suspensão totais podem formar uma camada de proteção aos microrganismos, diminuindo a efetividade da ação do agente desinfetante.

Por esses motivos, ainda que as equações que descrevem a cinética do processo de desinfecção sejam elegantes do ponto de vista matemático, uma alternativa mais simples para a avaliação do comportamento dos sistemas de desinfecção se faz necessária, dada a grande dificuldade imposta pelas razões expostas acima.

11.9 Utilização do Parâmetro C.T na Avaliação de Sistemas de Desinfecção

Normalmente, o monitoramento da qualidade microbiológica da água em estações de tratamento de água para abastecimento público é efetuado com base em análises que possibilitem a quantificação de certos microrganismos indicadores, sendo que o mais empregado é o grupo coliformes (coliformes termotolerantes e coliformes totais).

No entanto, essa abordagem é extremamente deficiente, pois a execução de uma análise microbiológica quantitativa pode demorar em torno de 48 a 72 horas – e, caso se identifique a presença de microrganismos indicadores na água tratada, nada mais poderá ser efetuado, uma vez que ela já terá sido veiculada no sistema de distribuição e provavelmente consumida pela população.

Além disso, sabe-se que os microrganismos indicadores, especialmente os do grupo coliformes, são muito frágeis com respeito à ação do cloro como agente desinfetante, sendo facilmente inativados. Desta forma, ainda que o grupo coliformes esteja ausente da água tratada, isso não é uma indicação da sua segurança do ponto de vista microbiológico, haja vista que outros microrganismos patogênicos mais resistentes à ação do agente desinfetante podem estar presentes.

Para contornar esse problema, a United States Environmental Protection Agency (USEPA) sugeriu que a avalição do processo de desinfecção utilizasse grupos distintos de microrganismos

mais resistentes à ação do cloro do que o grupo coliformes, como os cistos de *Giardia* e os vírus. Para esses microrganismos, estabeleceram-se como metas 3 logs de remoção para cistos de *Giardia* (remoção igual a 99,9%) e 4 logs de remoção para vírus (remoção igual a 99,99%) ao longo de todo o processo de tratamento (U.S. EPA, 1991).

Ainda que a utilização da cinética de desinfecção seja de difícil implementação para fins de dimensionamento e gerenciamento de sistemas de desinfecção, o seu estudo nos permite chegar a algumas conclusões importantes. A principal é que a eficiência do processo de desinfecção, de alguma forma, depende da concentração do agente desinfetante e do tempo de contato.

Desta forma, submetendo-se um determinado microrganismo a uma concentração de um agente desinfetante durante um tempo de contato, é possível avaliar o seu grau de inativação. Portanto, para avaliar o comportamento do processo de desinfecção, podemos obter um conjunto de valores de concentração do agente desinfetante (C) e o tempo de contato (T) que possibilite atingir um certo grau de inativação para um determinado microrganismo específico.

Utilizando-se desse conceito e com base em inúmeros ensaios experimentais conduzidos em escala de laboratório, a USEPA publicou uma série de resultados de valores de C.T que possibilitam a inativação de cistos de *Giardia* e de vírus para uma grande gama de agentes desinfetantes comumente utilizados no tratamento de águas de abastecimento, sendo C a concentração do agente desinfetante em mg/L e T o tempo de contato em minutos (U.S. EPA, 1999b). As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores de C.T requeridos para a inativação de cistos de *Giardia* (log (N_0/N) igual a 3) e vírus (log (N_0/N) igual a 4) por meio do uso do cloro livre como agente desinfetante.

Tabela 2 - Valores de C.T em mg/L.min (cloro livre) exigidos para a inativação de 3 logs de *Giardia lamblia* – Temperatura igual a 20º C (U.S. EPA, 1999b)

pH igual a 6,0				
0,6 mg Cl_2/L	1,0 mg Cl_2/L	1,2 mg Cl_2/L	1,6 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L
38	39	40	42	44
pH igual a 7,0				
0,6 mg Cl_2/L	1,0 mg Cl_2/L	1,2 mg Cl_2/L	1,6 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L
54	56	57	59	62
pH igual a 8,0				
0,6 mg Cl_2/L	1,0 mg Cl_2/L	1,2 mg Cl_2/L	1,6 mg Cl_2/L	2,0 mg Cl_2/L
77	81	83	87	91

Tabela 3 - Valores de C.T em mg/L.min (cloro livre) exigidos para a inativação de 4 logs de vírus (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
8,0	6,0	4,0	3,0	2,0

Observando os valores de C.T apresentados na Tabela 2, note que, para um valor de pH fixo, por exemplo, igual a 7,0, os valores de C.T variam em função da concentração do agente desinfetante, o que indica que a constante n (vide equação (134)) não é igual a 1. Assim, por exemplo, para uma concentração de cloro residual livre igual a 1,0 mg Cl_2/L, o valor de C.T requerido é igual a 56 mg/L. min, ao passo que, para uma concentração igual a 2,0 mg Cl_2/L, o seu valor é igual a 62 mg/L.min.

Por outro lado, veja que os valores de C.T variam conforme o pH da fase líquida, o que é de se esperar, uma vez que o ácido hipocloroso é um ácido fraco que se dissocia em meio aquoso e seu poder desinfetante é maior do que o do íon hipoclorito.

Conforme discutido anteriormente, a eficiência de um agente desinfetante deve variar de acordo com a natureza do microrganismo a ser inativado. Assim, comparando-se os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, veja que os valores de C.T exigidos para a inativação de cistos de *Giardia* são muito maiores do que os valores requeridos para a inativação de vírus.

Os valores de C.T exigidos para a inativação de cistos de *Giardia* variam em função do pH, da temperatura e da concentração de cloro residual livre na fase líquida e do grau de inativação requerido. Esses valores podem ser consultados em publicações específicas da USEPA ou calculados por meio de equações publicadas na literatura. A equação (148) possibilita o cálculo do parâmetro C.T requerido para a inativação de cistos de *Giardia* empregando-se o cloro livre com agente desinfetante (MARTIN, 1993).

$$C.T = 0{,}2828.pH^{2{,}69}.Cl_2^{0{,}15}.log\left(\frac{N_0}{N}\right).0{,}933^{(T-5)} \qquad (148)$$

Observação: A equação (148) é válida para valores de pH entre 6,0 e 9,0 e de temperatura entre 1 °C e 25 °C.

C.T=valor de C.T exigido para a inativação de *Giardia* em min.mg/L
pH=pH da fase líquida
Cl_2=concentração de cloro livre em mg/L
log(N_0/N)=grau de inativação requerido
T=temperatura em C

Como a eficiência do processo de desinfecção depende do tipo de agente desinfetante, é natural que os valores de C.T sejam diferentes. As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de C.T exigidos para a inativação de cistos de *Giardia* (log (N_0/N) igual a 3) e de vírus (log (N_0/N) igual a 4).

Tabela 4 – Valores de C.T em mg/L.min (cloro combinado) exigidos para a inativação de 3 logs de *Giardia lamblia* (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
2.200	1.850	1.500	1.100	750

Tabela 5 - Valores de C.T em mg/L.min (cloro combinado) exigidos para a inativação de 4 logs de vírus (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
1.988	1.491	994	746	497

Comparando-se os valores de C.T apresentados nas Tabelas 4 e 5 (válidos para o cloro combinado) com os valores dispostos nas Tabelas 2 e 3 (válidos para o cloro livre), tem-se que os valores exigidos para o cloro livre são muito menores do que para o cloro combinado, o que reflete o seu maior poder de desinfecção. As Tabelas 6 a 9 apresentam os valores de C.T para o dióxido de cloro e o ozônio considerando-se a inativação de cistos de *Giardia* (log (N_0/N) igual a 3) e de vírus (log (N_0/N) igual a 4).

Tabela 6 – Valores de C.T em mg/L.min (dióxido de cloro) exigidos para a inativação de 3 logs de *Giardia lamblia* (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
26	23	19	15	11

Tabela 7 – Valores de C.T em mg/L.min (dióxido de cloro) exigidos para a inativação de 4 logs de vírus (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
33,4	25,1	16,7	12,5	8,4

Tabela 8 – Valores de C.T em mg/L.min (ozônio) exigidos para a inativação de 3 logs de *Giardia lamblia* (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
1,90	1,43	0,95	0,72	0,48

Tabela 9 – Valores de C.T em mg/L.min (ozônio) exigidos para a inativação de 4 logs de vírus (U.S. EPA, 1999b)

Temperatura (C)				
5	10	15	20	25
1,20	1,00	0,60	0,50	0,30

É interessante observar que o dióxido de cloro requer menores valores de C.T para inativar cistos de *Giardia lamblia* (vide Tabela 6) do que o cloro livre (vide Tabela 2), o que indica o seu maior poder desinfetante. Por outro lado, note que a efetividade da ação do dióxido de cloro com relação à inativação de vírus (Tabela 7) é bem menor do que a do cloro livre (Tabela 3), uma vez que os seus valores de C.T são maiores. Por exemplo, para 20 °C, o valor de C.T do dióxido de cloro necessário para se atingirem 4 logs de inativação de vírus é igual a 12,5 mg/L.min, enquanto o do cloro livre é igual a 3,0 mg/L.min.

Por fim, observando-se os valores de C.T exigidos para o ozônio (Tabelas 8 e 9), é fácil entender por que ele é considerado o agente desinfetante mais poderoso na engenharia ambiental. De todos os valores de C.T apresentados, aqueles exigidos para o ozônio são significativamente mais reduzidos do que os de todos os demais agentes desinfetantes.

Seja como for, de posse dos valores de C.T exigidos, como é possível avaliarmos o comportamento do processo de desinfecção? Bem, uma vez que se exige um determinado valor de C.T para se atingir um determinado grau de inativação, temos de comparar o valor de C.T exigido com um valor de C.T observado. Se porventura eles forem iguais, tem-se que o valor de logs de inativação foi atingido. Matematicamente, podemos escrever que:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{Giardia} = 3.\left(\frac{C.T_{obs}}{C.T_{req,G}}\right) \quad (149)$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{virus} = 4.\left(\frac{C.T_{obs}}{C.T_{req,v}}\right) \quad (150)$$

$\log(N_0/N)$=grau de inativação observado para *Giardia* e vírus
$C.T_{obs}$=parâmetro C.T observado em min.mg/L
$C.T_{req,G}$=parâmetro C.T requerido para um grau de inativação de *Giardia* igual a 3
$C.T_{req,v}$=parâmetro C.T requerido para um grau de inativação de vírus igual a 4

Agora, uma pergunta importante: como efetuar o cálculo do valor de C.T observado? Já vimos que a concentração do agente desinfetante pode variar ao longo do tanque de contato, então, qual

valor de concentração deve ser adotado? Por outro lado, e o tempo? O tanque de contato pode apresentar diferentes comportamentos hidráulicos, que podem variar entre os seus extremos (reator pistonado ideal e de mistura completa).

Se tivermos certeza de que o reator se comporta como um reator pistonado ideal, tem sentido adotarmos como T o valor do seu tempo de detenção hidráulico (θ). No entanto, se o seu comportamento hidráulico se aproximar do de um reator de mistura completa, não faz sentido adotarmos o tempo de detenção hidráulico, uma vez que uma grande parte das moléculas que entram no reator do tempo igual a zero deverá sair em um tempo inferior a θ. Desta forma, a USEPA sugere (U.S. EPA, 1999b):

- Determinação de C: Como a concentração do agente desinfetante pode variar ao longo do tanque de contato, a USEPA recomenda que seja adotado como C o valor da concentração do agente desinfetante na saída do tanque de contato.
- Determinação de T: De modo a sempre se trabalhar a favor da segurança, a recomendação da USEPA é adotar como T o valor correspondente ao T_{10}, ou seja, o tempo em que 10% da massa sai do reator após ter entrado no tempo zero.

A concentração do agente desinfetante na saída do tanque de contato é fácil de ser obtida, uma vez que se trata de uma grandeza essencialmente operacional. No entanto, rigorosamente falando, a obtenção do tempo T envolve a elaboração de ensaios com traçadores, para que seja possível determinar o seu valor de T_{10}. Infelizmente, a execução de ensaios com traçadores não é uma prática muito comum em razão dos altos custos envolvidos, por isso, a USEPA sugere que o valor de T_{10} seja calculado com base no tempo de detenção teórico da unidade, aplicando-se um fator de correção denominado BF (*baffling fator*), que é um valor situado entre 0,1 e 1,0 (Equação (151)). A Tabela 10 apresenta os valores sugeridos de K em função das características do reator.

$$t_{10} = BF.\theta \tag{151}$$

BF=fator hidráulico, sendo este uma característica do reator
θ=tempo de detenção hidráulico teórico do reator (T)

Tabela 10 - Valores de BF em função do tipo de reator e suas condições geométricas (U.S. EPA, 1999b)

Regime de escoamento	BF	Descrição
Mistura completa	0,1	Baixa relação L/B, entrada com alta velocidade
"Pobre"	0,3	Ausência de chicanas no interior do reator
"Médio"	0,5	Presença de algumas chicanas no interior do reator
"Superior"	0,7	Boas condições de entrada e saída e presença de chicanas no interior do reator
Pistonado ideal	1,0	Grande relação L/B e presença de chicanas no interior do reator

Portanto, veja que, quanto mais o comportamento hidráulico do reator se aproxima do reator pistonado ideal, maior é o valor de BF. Para que o grau de inativação de um determinado microrganismo seja máximo, é interessante que o valor do C.T observado seja o mais alto possível, e isso pode ser conseguido mediante aumento do valor do T_{10}. Por sua vez, aumentar T_{10} significa fazer com que o tanque de contato apresente um comportamento hidráulico o mais próximo possível do de um reator pistonado ideal. Isso pode ser obtido instalando-se um conjunto de chicanas em seu interior, o que faz com que os canais de escoamento apresentem uma grande relação entre comprimento e largura (L/B). A Figura 39 apresenta alguns tanques de contato implantados em estações de tratamento de esgotos sanitários com disposição de chicanas em seu interior. O objetivo das chicanas é aproximar, tanto quanto possível, o seu comportamento hidráulico o mais próximo possível de um reator pistonado ideal.

Tanques de contato em estações de tratamento de esgotos sanitários e disposição das chicanas internas.

Figura 39 – Visão geral de alguns tanques de contato implantados em estações de tratamento de esgotos sanitários.

Em muitas situações, pode haver múltiplos tipos de reatores em série submetidos à presença do agente desinfetante, e o valor de C.T deve ser calculado como uma somatória do C.T de cada reator individualmente. Um exemplo de caso ocorre quando se efetua a aplicação do cloro na forma de pré-cloração. Mantém-se uma concentração de cloro residual livre ao longo do processo de tratamento e, desta forma, o valor de C.T pode ser calculado da seguinte forma:

$$C.T_{obs} = \sum_{i=1}^{n} C_i.T_{10,i} \quad (152)$$

C_i=concentração do agente desinfetante da saída do reator i em mg/L
$T_{10,i}$=tempo T_{10} associado ao reator i em minutos

Em uma estação de tratamento de água, o processo de desinfecção deve ser visto como uma somatória dos processos que possibilitam a remoção física e a inativação de microrganismos patogênicos que porventura estejam presentes na fase líquida. Por exemplo, a operação adequada dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração é capaz de garantir uma excelente remoção física de microrganismos, lembrando que eles nada mais são do que partículas de origem orgânica que apresentam carga elétrica negativa.

Dentro deste contexto, a USEPA possibilita que sejam conferidos créditos adicionais ao processo de desinfecção, caso a etapa de filtração seja capaz de produzir água filtrada de forma consistente com valores de turbidez inferiores a 0,3 UNT durante 95% do tempo e nunca superiores a 1,0 UNT durante o período de um mês. Os créditos associados à etapa de remoção física de cistos de *Giardia lamblia* e de vírus dependem da concepção do processo de tratamento, que são apresentados na Tabela 11 (U.S. EPA, 1991).

Tabela 11 – Valores de log(N_0/N) requeridos e créditos auferidos para a desinfecção em função do tipo de processo de tratamento

Processos	Valores de log(N_0/N)	
	Giardia	Vírus
Valores requeridos	3,0	4,0
Crédito – Tratamento convencional	2,5	2,0
Requerido pela desinfecção	0,5	2,0
Crédito – Filtração direta	2,0	1,0
Requerido pela desinfecção	1,0	3,0
Crédito – Filtração lenta	2,0	2,0
Requerido pela desinfecção	1,0	2,0
Crédito – Sem filtração	0,0	0,0
Requerido pela desinfecção	3,0	4,0

Como já temos um bom embasamento teórico acerca do parâmetro C.T, vamos a alguns exemplos de cálculo que deverão indicar com bastante clareza toda a potencialidade do seu uso na operação de sistemas de desinfecção relativos ao tratamento de águas de abastecimento.

Exemplo 11-9

Problema: Uma estação de tratamento de água convencional (ETA Palácio de Pedra) opera com uma vazão afluente igual a 2,0 m^3/s e possui um tanque de contato de volume igual a 4.800 m^3. Por ser uma ETA antiga (construída da década de 50), o tanque de contato não é dotado de chicanas, o que faz com que o seu comportamento hidráulico se aproxime do de um reator de mistura completa. A água tratada (saída do tanque de contato) possui pH igual a 8,0 e uma concentração de cloro residual livre igual a 2,0 mg Cl_2/L. Desta forma, avalie o comportamento do processo de desinfecção com respeito à inativação de vírus e de cistos de *Giardia* e admita que a operação do sistema de filtração esteja trabalhando de forma satisfatória, de modo a se garantirem os créditos associados à remoção de ambos os microrganismos. Admita um valor de temperatura da fase líquida igual a 20 °C.

Solução

Para avaliar a eficiência do processo de desinfecção da estação de tratamento de água como um todo, devemos calcular os valores de $\log(N_0/N)$ para os microrganismos em questão. Inicialmente, vamos calcular o tempo de detenção hidráulico teórico no tanque de contato.

a) Cálculo do tempo de detenção hidráulico teórico no tanque de contato

Sabemos que o volume do tanque de contato é igual a 4.800 m^3 e que a vazão afluente é igual a 2,0 m^3/s. Assim sendo, tem-se que o tempo de detenção hidráulico teórico pode ser calculado da seguinte forma:

$$\theta = \frac{V}{Q} = \frac{4.800\ m^3}{2{,}0\ \frac{m^3}{s}.60\ \frac{s}{min}} = 40\ min \qquad (153)$$

b) Cálculo do tempo T_{10} do tanque de contato

Uma vez que o tanque de contato se comporta hidraulicamente como um reator de mistura completa, podemos adotar um valor de BF igual a 0,1. Assim sendo:

$$t_{10} = BF.\theta \implies t_{10} = 0{,}1.40\ min\ = 4{,}0\ min \tag{154}$$

c) Cálculo do C.T observado

Sabemos que a concentração de cloro residual livre na saída do tanque de contato é igual a 2,0 mg Cl_2/L, então, uma vez que já temos o valor de T_{10}, podemos calcular o valor de C.T observado. Desta forma:

$$C.T_{obs} = C_i.T_{10,i} \implies C.T_{obs} = 2{,}0\frac{mg}{L}.4{,}0\ min$$
$$C.T_{obs} = 8{,}0\ min.\frac{mg}{L} \tag{155}$$

d) Determinação do valor de C.T requerido para cistos de *Giardia lamblia* e vírus

Como a ETA trabalha com o cloro como agente desinfetante, temos de recorrer às Tabelas 2 e 3. O valor de C.T requerido para atingirmos um grau de inativação de cistos de *Giardia lamblia* com $\log(N_0/N)$ igual 3 depende do pH da fase líquida e da concentração de cloro residual livre. Sabemos que o pH é igual a 8,0 e que a concentração de cloro residual livre na saída do tanque de contato é igual a 2,0 mg Cl_2/L. Portanto, consultando os dados apresentados na Tabela 2, tem-se que o C.T requerido para cistos de *Giardia lamblia* é igual a 91 mg/L.min.

A obtenção do valor de C.T requerido para vírus é mais fácil de ser computado, uma vez que depende somente da temperatura da fase líquida. Para um valor de temperatura igual a 20 °C, um valor de C.T igual a 3,0 mg/L.min é exigido para se atingir um valor de $\log(N_0/N)$ igual 4.

e) Cálculo do grau de inativação de cistos de *Giardia lamblia* e vírus

O grau de inativação auferido pelo processo de desinfecção usando-se cloro livre como agente desinfetante pode ser calculado por meio das equações (149) e (150). Desta forma:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{Giardia} = 3.\left(\frac{C.T_{obs}}{C.T_{req,G}}\right)$$

$$= 3.\left(\frac{8{,}0\ min.\frac{mg}{L}}{91\ min.\frac{mg}{L}}\right) \quad (156)$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{Giardia} \cong 0{,}26$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{virus} = 4.\left(\frac{C.T_{obs}}{C.T_{req,v}}\right) = 4.\left(\frac{8{,}0\ min.\frac{mg}{L}}{3{,}0\ min.\frac{mg}{L}}\right) \quad (157)$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{virus} \cong 10{,}67$$

Como se sabe que a ETA apresenta excelente comportamento com respeito à operação dos seus processos de separação sólido-líquido localizados a montante do tanque de contato, podemos conferir um crédito adicional para o processo de desinfecção. Com base nos valores apresentados na Tabela 11, o crédito que pode ser atribuído para a remoção de cistos de *Giardia lamblia* e vírus são valores de $\log(N_0/N)$ iguais a 2,5 e 2,0, respectivamente. Assim sendo, o grau de inativação final para cada um dos microrganismos avaliados deverá ser igual a:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,total} = log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,d} + log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,f} \Longrightarrow \quad (158)$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,total} = 0{,}26 + 2{,}5 \cong 2{,}76$$

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{v,total} = log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{v,d} + log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{v,f} \Longrightarrow$$
$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{v,total} = 10{,}67 + 2{,}0 \cong 12{,}67 \quad (159)$$

Desta forma, com base nos valores de $\log(N_0/N)$ calculados, tem-se que a desinfecção de vírus é plenamente adequada, uma vez que se atingiu um valor superior a 4,0 (12,67). Por sua vez, a capacidade de desinfecção estimada para cistos de *Giardia lamblia* resultou insatisfatória, uma vez que o valor de $\log(N_0/N)$ foi inferior a 3,0 (2,76).

Observação: Este exemplo apresenta a grande potencialidade do uso do parâmetro C.T para a avaliação do comportamento de sistemas de desinfecção, uma vez que torna possível efetuar uma análise global da eficiência global do processo de desinfecção, sem a necessidade de ser empregarem metodologias analíticas complexas e caras.

Exemplo 11-10

Problema: Após análise do comportamento da ETA Palácio de Pedra com respeito à capacidade de desinfecção de cistos de *Giardia lamblia* (Exemplo 11-9), observou-se que o seu grau de inativação resultou inferior a 3,0, tendo-se obtido um valor de $\log(N_0/N)$ igual a 2,67. Com o objetivo de se melhorar a performance do processo de desinfecção, cogitou-se aumentar a concentração residual de cloro livre na água tratada, mas o plano foi rejeitado por ocasionar um aumento indesejável nas concentrações de subprodutos da desinfecção no sistema de distribuição de água. Outra alternativa aventada foi melhorar o comportamento hidráulico do tanque de contato existente mediante instalação de chicanas em seu interior, o que faria com que o seu comportamento hidráulico tendesse a assemelhar-se ao de um reator pistonado ideal. Admitindo-se as mesmas condições do Exemplo 11-9 (pH da água tratada igual a 8,0 e concentração de cloro residual livre na saída do tanque de contato igual a 2,0 mg Cl_2/L) e que o valor de BF seja aumentado de 0,1 para 0,7, avalie o comportamento do processo de tratamento com respeito à remoção de cistos de *Giardia lamblia*. Temperatura da fase líquida igual a 20 °C.

Solução

Agora, o nosso foco deverá recair apenas sobre a análise do processo de desinfecção relativo à remoção de cistos de *Giardia lamblia*. Como a vazão afluente é a mesma, tem-se que o tempo de contato teórico permanece igual a 40 minutos. Como a modificação do tanque de contato causou um aumento do valor de BF de 0,1 para 0,7, podemos proceder ao cálculo do novo valor de T_{10}. Desta forma, temos que:

$$C.T_{obs} = C_i.T_{10,i} \implies C.T_{obs} = 2{,}0\frac{mg}{L}.40\ min.0{,}7$$
$$C.T_{obs} = 56{,}0\ min.\frac{mg}{L} \quad (160)$$

De posse no novo valor de C.T observado, podemos estimar o valor de $\log(N_0/N)$ associado à ação do cloro livre como agente desinfetante por meio da seguinte relação:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{Giardia} = 3.\left(\frac{C.T_{obs}}{C.T_{req,G}}\right) = 3.\left(\frac{56\ min.\frac{mg}{L}}{91\ min.\frac{mg}{L}}\right) \quad (161)$$
$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{Giardia} \cong 1{,}85$$

Portanto, o grau de remoção de cistos de *Giardia lamblia*, somando-se os efeitos de remoção física e inativação, deverá ser igual a:

$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,total} = log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,d} + log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,f} \implies \quad (162)$$
$$log\left(\frac{N_0}{N}\right)_{G,total} = 1{,}85 + 2{,}5 \cong 4{,}35$$

Agora, atingiu-se um valor de $\log(N_0/N)$ igual a 4,35, portanto, superior a 3,0, o que indica que a modificação da geometria interior do tanque de contato e a melhoria do seu comportamento hidráulico possibilitaram a readequação do seu sistema de desinfecção.

Observação 1: Note que uma modificação extremamente simples trouxe um ganho significativo ao comportamento do sistema de desinfecção, permitindo que o valor de $\log(N_0/N)$ fosse aumentado de 0,26 para 1,85.

Observação 2: É importante ressaltar que o valor de $\log(N_0/N)$ superior a 3,0 somente foi atingido porque se creditou um valor igual a 2,5 referente ao bom comportamento dos processos

unitários de montante. Se esse não fosse o caso, o valor de $\log(N_0/N)$ deveria ser igual a 1,85, permanecendo inferior a 3,0. Deste modo, comprovam-se tanto a importância de se manterem condições ótimas de operação dos processos de separação sólido-líquido em estações de tratamento de água como os benefícios auferidos à etapa de desinfecção.

Caso o leitor tenha interesse em estudar as diferentes formas propostas para o cálculo do parâmetro C.T em condições diversas de aplicação de agentes desinfetantes em estações de tratamento de água, recomenda-se a leitura de alguns manuais específicos publicados pela USEPA (U.S. EPA, 1991, 1999b, 2003).

Referências Bibliográficas

BENJAMIN, M. M.; LAWLER, D. F. **Water quality engineering: physical chemical treatment processes**. 1. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

BLACK & VEATCH CORPORATION. **White's handbook of chlorination and alternative desinfectants**. 5. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's water treatment: principles and design**. 3. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

GATES, D. J. **The chlorine dioxide handbook**. 1. ed. Denver: American Water Works Association, 1998.

HASS, C. N. Chemical disinfection. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

MARTIN, P. Calculating C × T Compliance. **Journal AWWA**, v. 85, n. 12, p. 12, 1 dez. 1993.

RECKHOW, D. A.; SINGER, P. C. Formation and control of disinfection by-products. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

SINGER, P. C.; RECKHOW, D. A. Chemical oxidation. In.: EDZWALD, J. K. (ed.). **Water quality & treatment: a hanbook of drinking water**. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

U.S. EPA. **Guidance manual for compliance with the filtration and disinfection requirements for public water systems using surface water sources**. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, 1991.

U.S. EPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, 1999a.

U.S. EPA. **Disinfection profiling and benchmarking guidance manual**. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, 1999b.

U.S. EPA. **LT1ESWTR Disinfection profiling and benchmarking: technical guidance manual**. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, 2003.