

ERHA 7039

Princípios da Modelagem e Controle da Qualidade da Água Superficial

REGINA TIEMY KISHI

<http://www.ufpr.br/~rtkishi.dhs/ERHA7039>

7 – Modelagem da Cinética

Definições

Equilíbrio

descreve a composição química final esperada no volume de controle.

Sistema homogêneo

envolve uma única fase (líquido, gás ou sólido)

Cinética

descreve a taxa na qual a reação acontece.

Sistema heterogêneo

envolve mais de uma fase, com a reação ocorrendo na superfície entre as fases.

Equilíbrio Químico

Reversível:



onde:

A,B,C,D: compostos químicos.

m,n,p,q: coeficientes usados para o balanço da equação, coeficientes estequiométricos.

Muitas reações químicas em solução são reversíveis e reagem até alcançar um equilíbrio químico. Para o caso da reação das substâncias A e B para formarem os produtos C e D, a equação de equilíbrio pode ser escrita por:

$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K$$

K: constante de equilíbrio

[A], [B], [C], [D]: concentração

Cinética química

Condições de equilíbrio expressas pela Lei da Ação das Massas nem sempre ocorre na natureza ou nos processos de tratamento da água e do efluente. A velocidade de muitas reações é baixa em relação aos processos físicos advectivos e dispersivos. O entendimento da dependência do tempo da reação é, portanto, muitas vezes mais importante que o conhecimento da condição final de equilíbrio.

Cinética: descreve a taxa na qual a reação acontece.

Ordem da Reação

Dada uma reação irreversível: $A + B \rightarrow P$

A taxa de formação de P pode ser escrita pela equação:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

k: coeficiente da taxa de reação

A taxa com a qual P é formado no tempo depende do número de substâncias reagentes que limitam a taxa de reação.

A taxa de reação pode variar com a concentração de algumas ou de todas as substâncias envolvidas. Essa dependência vai determinar a **ordem da reação**.

Ordem da reação (n): $n = \alpha + \beta$

Reação de Ordem Zero

A taxa de reação é independente das substâncias reagentes (ocorre mais em sistemas heterogêneos, quando fatores tais como área da superfície disponível para adsorção limita a taxa de reação)



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\alpha = \beta = 0 \rightarrow n = 0$$

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} = k$$

Integrando para t=0 a t: $C = C_0 - kt$

Reações de Primeira Ordem

A taxa de reação é proporcional à concentração de um dos reagentes. Onde um dos reagentes está presente em excesso, supondo B.



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\alpha=1; \beta=0 \rightarrow n=1$$

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{dC_a}{dt} = kC_a$$

Integrando para t=0 a t:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Ex: desinfecção: número de organismos destruído por unidade de tempo é proporcional ao número de organismos remanescentes

Reações de Segunda Ordem



$$\alpha=2 \text{ e } \beta=0$$

$$\frac{dC_p}{dt} = -\frac{dC_a}{dt} = kC_a^2$$

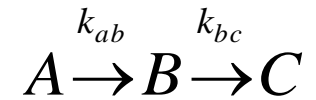
Integrando para t=0 a t:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

Reações Consecutivas



Se são assumidas reações de primeira ordem:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k_{ab} C_a$$

$$-\frac{dC_b}{dt} = k_{bc} C_b - k_{ab} C_a$$

$$\frac{dC_c}{dt} = k_{bc} C_b$$

Efeito da Temperatura

$$K=f(T)$$

Partindo da Equação de Arrhenius, temos:

$$\frac{k_{T_{a2}}}{k_{T_{a1}}} = e^{\left(\frac{E(T_{a2}-T_{a1})}{RT_{a2}T_{a1}}\right)}$$

Constante θ

E: energia de ativação (Jmol^{-1})
R: constante do gás ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
T_a: Temperatura absoluta (K)

- Em sistemas aquáticos com uma pequena mudança de Temperatura
 $\Rightarrow T_{a1} * T_{a2} \approx \text{cte}$

- $(T_{a2}-T_{a1})$ em K ou em $^{\circ}\text{C}$ iguais

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \theta^{(T_2-T_1)}$$

T: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$

Alguns valores típicos de θ usados na modelagem da qualidade da água (Fonte: Chapra, 1997)

θ	Q_{10}	Reação
1,024	1,27	Reaeração
1,047	1,58	Decomposição DBO
1,066	1,89	Crescimento fitoplâncton
1,08	2,16	Demanda de oxigênio do sedimento

$$Q_{10} = \frac{k_{20}}{k_{10}} = \theta^{10}$$

Análise de k

Outros métodos de análise, ver Chapra, 1997. Item 2.2.

Método Integral:

Consiste em suposições de n e integração de para $\frac{dC}{dt} = kC^n$ obter a função c(t).

Melhor correlação indicará qual a ordem da reação.

Resumo para aplicar o método integral para reações irreversíveis uni-moleculares:

Ordem da reação	Unidade de k	Variável dependente (y)	Variável independente (x)	Intersecção	Tangente
Zero (n=0)	$M(L^3T)^{-1}$	C	t	C_0	-k
Primeira (n=1)	T^{-1}	lnC	t	ln C_0	-k
Segunda (n=2)	$L^3(MT)^{-1}$	1/C	t	1/ C_0	k
Geral (n≠1)	$(L^3M^{-1})^{n-1}T^{-1}$	C^{1-n}	t	C_0^{1-n}	(n-1)k

Exercício

Na tabela ao lado estão anotados os dados medidos de uma substância em um experimento.

Determine a ordem e o coeficiente k da reação, bem como a equação da reação.

t(d)	C(mg/l)
0	10
2	8
4	6
6	5
8	4
10	4
15	2
20	1
30	0.5