



USO DA CINÉTICA DE ORDEM ZERO E PRIMEIRA ORDEM DO CLORETO FÉRICO PARA PURIFICAÇÃO DE ÁGUA

*Joseane D. P. Theodoro¹, Grasiela S. Madrona¹, Paulo S. Theodoro², Márcia T. Veit²,
Rosângela Bergamasco¹*

RESUMO: Nesse artigo foi analisado o processo de coagulação/floculação aplicada à separação de partículas sólidas em meio aquoso com a utilização do cloreto férrico como coagulante químico. Para tal foi empregado os modelos cinéticos de ordem zero, de primeira ordem, identificando o modelo mais eficiente em reatores estáticos (Jar test). Foram realizados ensaios de coagulação/floculação, retiraram-se alíquotas em variados tempos (1, 20, 40, 60 minutos) e para estas amostras foram realizadas leituras e cor verdadeira.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação, floculação, cor.

1 INTRODUÇÃO

Segundo RICHTER (1991), os serviços públicos de abastecimento devem fornecer sempre água de boa qualidade. O tratamento da água deverá ser adotado e realizado, sempre para obter a qualidade da água com custo mínimo. Todas as partículas dispersas em águas cujo pH se encontra entre 4 e 10 apresentam cargas negativas devido à adsorção seletiva de íons eletronegativos. Como na prática as águas a serem tratadas estão dentro dessa faixa de pH, o processo de coagulação/floculação se desenvolveu baseado nas cargas negativas das impurezas da água (CAMPOS e POVINELLI, 1976). Pouco estudo existe sobre a cinética do coagulante cloreto férrico. As reações cinéticas podem ser classificadas em reações de ordem zero e de primeira ordem.

Estudo Cinético

Segundo LEVENSPIEL (2000) as reações de ordem zero a velocidade é uma constante, independente da concentração do reagente. São sempre reações não-elementares, Para uma reação de ordem zero, do tipo $A \rightarrow \text{produtos}$, pode-se escrever a Equação (01)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \quad (01)$$

Verifica-se que a constante de velocidade k para as reações de ordem zero tem unidades de [concentração].[tempo⁻¹]. Pelo método da integral a Equação(01) passa a ser a Equação (02).

¹Universidade Estadual de Maringá, Programa de pós-graduação em Engenharia

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná- Departamento de Engenharia Química

$$C_A = C_{A0} - kt \quad (02)$$

Sendo: C_A = cor final (Pt-Co); C_{A0} = cor inicial (Pt-Co); k = constante da velocidade (cor/tempo); t = tempo (min.). Um conceito importante e bastante utilizado em cinética química é o de meia-vida. A meia-vida de uma reação é definida como sendo o tempo necessário para que a concentração do reagente diminua à metade de seu valor inicial. A Equação (03) permite calcular o tempo de meia-vida de uma reação de ordem zero.

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k} \quad (03)$$

Esta equação mostra que a meia-vida de uma reação de ordem zero é diretamente proporcional à concentração inicial do reagente. Segundo LEVENSPIEL (2000) uma reação de primeira ordem é aquela na qual a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente. Para uma reação monomolecular, irreversível, de primeira ordem, ocorrendo a volume constante, do tipo $A \rightarrow$ produtos, tem-se a Equação (04):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (04)$$

Trata-se de uma reação de 1ª ordem, pois a concentração do reagente A encontra-se elevada ao expoente 1. Integrado a Equação (04) obtêm a equação (05):

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt \quad (05)$$

A partir Equação (05), fazendo-se um gráfico de $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$ em função do tempo, o coeficiente angular é o termo k , o que permite determinar experimentalmente a constante de velocidade da reação. Meia-vida é um conceito particularmente útil para as reações de primeira ordem, devido ao fato de estar relacionado diretamente com a constante de velocidade, dando uma idéia física da velocidade de reação melhor que a própria constante de velocidade. Lembrando que a meia-vida de uma reação é o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade do seu valor inicial. A meia-vida de uma reação de primeira ordem é dada pela Equação (06):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (06)$$

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar qual a ordem da reação no caso de coagulação/floculação para remoção de cor, aplicando ao coagulante cloreto férrico.

2 MATERIAL E METODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, do Departamento de Engenharia Química – DEQ, da Universidade Estadual de Maringá – UEM, utilizando água artificial. Com intuito de avaliar a cinética da reação durante o processo de coagulação/floculação, realizaram experimentos com todos os valores de cor inicial avaliados para as concentrações do agente coagulante o cloreto férrico em 50 mg/l, 60mg/l e 80mg/l, onde a remoção foi mais significativa para água de tratamento (efluente sintético) a concentração inicial de 4mg/l para o ácido húmico diluído em água deionizada. Condições de processo utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação: Gradiente de mistura rápida (GMR)= 100 rpm; Tempo de mistura rápida (TMR)= 1 min; Gradiente de mistura lenta (GML)= 20 rpm; Tempo de mistura lenta (TML)= 5 min; Tempo de decantação =60 min. Retiraram-se alíquotas em variados tempos (1, 20, 40 e 60 minutos) e para estas amostras foi realizada leitura de cor verdadeira mantendo a turbidez constante. Para o comprimento de onda 254 nm, conforme metodologia de Cor aparente (uH) Redução da intensidade da luz ao atravessar

a amostra através do equipamento Espectrofotômetro/HACH DR/2010. Foram aplicadas as equações citadas anteriormente para o estudo cinético dos dados experimentais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados referentes ao estudo cinético no processo de coagulação/floculação. É válido ressaltar que experimentos cinéticos estudam a velocidade na qual as reações ocorrem, quer dizer como a concentração de algumas espécies molecular muda em função do tempo. Neste experimento foi estudado para a cor verdadeira inicial de 225 para a turbidez constante de 12,5 NTU e a concentração de coagulante cloreto férrico (50, 60 e 80 mg/l), pontos mais significativos encontrados no experimentos.

Reação Ordem Zero

A Tabela 1 apresenta os dados do parâmetro cor verdadeira obtidas no experimento para realizar o estudo cinético.

Tabela 1: Dados do parâmetro cor verdadeira.

FeCl ₃ (mg/l)	CA(1 mim)	CA(20mim)	CA(40mim)	CA(60)min	CAo
50	12	6	8	4	225
60	20	7	15	10	225
80	9	9	7	9	225
FeCl ₃ (mg/l)	CAo-C(1mim)	CAo-C (20mim)	CAo-C (40mim)	CAo-C(60mim)	
50	213	219	217	221	
60	205	218	210	215	
80	216	216	218	216	

Figura 1 apresenta um gráfico de $C_{A0} - C_A$ em função do tempo, utilizando o método integral, verificou-se a ordem da reação para remoção dos parâmetros de cor verdadeira.

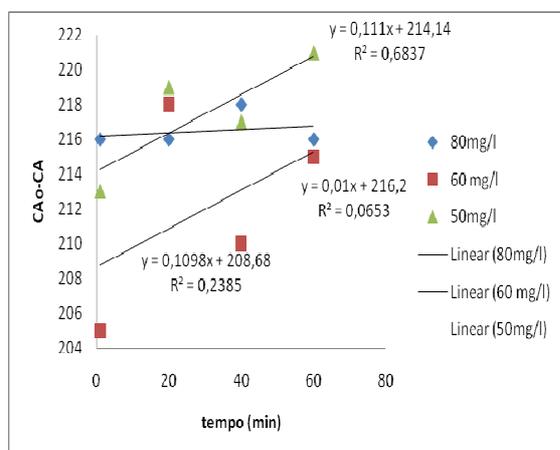


Figura 1: Cinética de reação de ordem zero

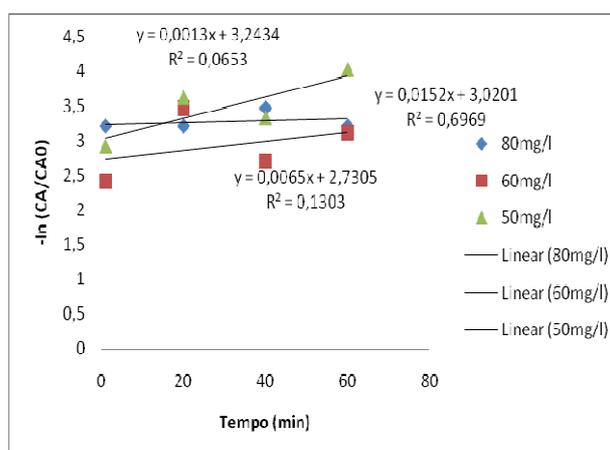


Figura 2: Cinética de reação de primeira ordem.

Verifica-se que a cor verdadeira do reagente aumenta linearmente com o passar do tempo para as concentrações 60mg/l e 50mg/l de coagulante, mas para a concentração de 80mg/l permanece constante com o tempo. Assim, a Figura 1 mostra como se comportar a cor verdadeira com o passar do tempo para uma reação de ordem zero. Também permite que se determine experimentalmente a constante de velocidade k da reação, pois k é o coeficiente angular, ou inclinação da reta, sendo $k_{60} = 0,1098$ uH/mim, $k_{50} = 0,111$ uH/mim, $k_{80} = 0,01$ uH/mim. E o tempo de meia vida $t_{1/2} = 11250$ minutos para 80mg/l, para 50mg/l é $t_{1/2} = 1013,5$ min., e para 60mg/l é $t_{1/2} = 1024,5$ min.

Reação de primeira ordem

A Figura 2 apresenta um gráfico de $\ln(C_A/C_{A0})$ em função do tempo para reação de primeira ordem. Dessa maneira, de acordo com a Figura 2, a reação é de primeira ordem ($n = 1$) com $k_{80} = 0,0013 \text{ min}^{-1}$, $k_{50} = 0,0152$ e $k_{60} = 0,0065$.

O tempo de meia vida está diretamente relacionado com a constante da velocidade para uma reação de primeira ordem. Assim o tempo de meia vida para remoção de cor verdadeira de concentração de 50mg/l, foi de 45,60 minutos, para cor verdadeira de concentração de 60mg/l foi de 106,63 minutos e para cor verdadeira de concentração de 80mg/l é de 533,19 minutos.

Comparação Das Reações Cinéticas

A Tabela 3 apresenta os dados da constante da velocidade (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e coeficiente de determinação R^2 para cada tipo de reação.

Tipo de Reação	k_{80}	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Ordem zero	0,01 uH/mim	11250	0,0653
Primeira ordem	$0,0013 \text{ min}^{-1}$	533,19	0,0653
Tipo de Reação	K_{60}	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Ordem zero	0,1098uH/mim	1024,5	0,2385
Primeira ordem	$0,0065 \text{ min}^{-1}$	106,63	0,1303
Tipo de Reação	K_{50}	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Ordem zero	0,111uH/mim	1013,5	0,6837
Primeira ordem	$0,0152 \text{ min}^{-1}$	45,601	0,6969

Segundo (MASTERS, 1991) citado por SILVA (2008) a maior parte dos fenômenos ambientais é inicialmente considerado em cinética de 1ª ordem, observando o valor de R^2 o mais próximo de 1 é para a reação de primeira ordem com o valor de 0,6969 para a concentração de 50mg/l de cloreto férrico, enquanto que para a concentração de 60mg/l e 80mg/l apresentou para todas as reações resultados de R^2 próximos de 0,1303 e 0,0653 respectivamente.

4 CONCLUSÃO

O estudo cinético do processo de coagulação floculação aplicado à separação de partículas sólidas meio aquoso com a utilização do cloreto férrico como coagulante químico apresentou melhor linearização dos dados experimentais para a reação de primeira ordem para a concentração de coagulante de 50 mg/l, 60mg/l e 80mg/l.

REFERÊNCIAS

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 3ª ed. Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2, 2000.

LIBÂNIO, M., Avaliação Do Emprego De Sulfato De Alumínio E Do Cloreto Férrico Na Coagulação De Águas Naturais De Turbidez Média E Cor Elevada. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental II – 051. 2010.

SILVA, S. S. T. Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto. 1999. 87 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública – Fundação Oswaldo Cruz , São Paulo, 1999.

RAMOS, R. O., Clarificação de Água Com Turbidez Baixa e Cor moderada utilizando Sementes de Moringa Oleifera. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2005.

CARVALHO, M. J. H., Uso De Coagulantes Naturais No Processo De Obtenção De Água Potável, Tese de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2008.

SILVA, F.J.A.; MATOS, J.E.X. Sobre dispersões de *Moringa oleifera* para tratamento de água. Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 29, n. 2, p.157-163, 2008.

Anais Eletrônico

VII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar
CESUMAR – Centro Universitário de Maringá
Editora CESUMAR
Maringá – Paraná - Brasil