



## APLICAÇÃO DA CINÉTICA DE SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM DO CLORETO FÉRRICO PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL

*Joseane D. P. Theodoro<sup>1</sup>, Grasiela S. Madrona<sup>1</sup>, Paulo S. Theodoro<sup>2</sup>, Márcia T. Veit<sup>2</sup>, Rosângela. Bergamasco<sup>1</sup>*

**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 segunda ordem e terceira 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 de cor verdadeira.

**PALAVRAS-CHAVE:** Coagulação, floculação, cor.

### 1 INTRODUÇÃO

O cloreto férrico,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é usado, primariamente, na coagulação de esgotos sanitários e industriais, e encontra aplicações limitadas no tratamento de água. Obtido clorando-se ferro. Disponível comercialmente nas formas sólida e líquida, é altamente corrosivo (armazenagem). Hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ou anidro ( $\text{FeCl}_3$ ) / pH de 4 a 11. Segundo LIBANO (2010), águas turvas e de baixa alcalinidade vão coagular melhor com cloreto férrico, pois o precipitado pode se formar mesmo com baixo pH. Segundo PAVANELLI (2001), a utilização do coagulante químico cloreto férrico para água que possui elevada turbidez e baixa cor verdadeira encontram-se para valores de pH otimizados entre 5,90 e 6,71, e para dosagens do coagulante cloreto férrico de 23 mg/l a 78 mg/l. E para água que possui alta cor verdadeira e baixa turbidez mostra melhores resultados definidos para valores de pH entre 5,84 e 7,41, versus dosagens de coagulante de 13 mg/l a valores maiores que 80 mg/l. Pouco estudo existe sobre a cinética do coagulante cloreto férrico. As reações cinéticas podem ser classificadas em reações de ordem zero, primeira ordem em que a cor verdadeira do reagente aumenta linearmente com o passar do tempo e as reações também podem ser classificadas em reações de segunda e terceira ordem.

#### Estudo Cinético

Segundo LEVENSPIEL (2000) uma reação de segunda ordem é aquela onde há uma dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente. No caso de reação monomolecular:  $A \rightarrow \text{produtos}$ . Pode-se escrever então a seguinte Equação (01) diferencial:

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Maringá, Programa de pós-graduação em Engenharia

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná- Departamento de Engenharia Química

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (01)$$

Verifica-se que a constante de velocidade k para as reações de segunda ordem tem unidades de [concentração<sup>-1</sup>].[tempo<sup>-1</sup>]. Integrando a Equação (01) obtêm a Equação(02)

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt \quad (02)$$

Esta é a equação de uma reta, quando se faz um gráfico do inverso da concentração em função do tempo de reação, calcula-se o coeficiente angular da reta obtida é o k, o que permite determinar experimentalmente a constante de velocidade da reação. A meia-vida para esse tipo de reação é representada pela Equação (03):

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A_0}} \quad (03)$$

Essa expressão mostra que a meia-vida para uma reação monomolecular de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração inicial do reagente. Segundo LEVENSPIEL (2000) uma reação de terceira ordem é aquela onde há uma dependência da velocidade com o cubo da concentração do reagente. No caso de reação monomolecular: A→produtos  $v = kC_A^3$  Pode-se escrever então a seguinte Equação (04) diferencial :

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^3 \quad (04)$$

Verifica-se que a constante de velocidade k para as reações de terceira ordem tem unidades de [concentração<sup>-2</sup>].[tempo<sup>-2</sup>]. Integrando a Equação (04) obtêm a Equação(05).

$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 2kt \quad (05)$$

Esta é a equação de uma reta, quando se faz um gráfico do inverso do quadrado da concentração em função do tempo de reação, calcula-se o coeficiente angular da reta obtida é o k, o que permite determinar experimentalmente a constante de velocidade da reação.

A meia-vida para esse tipo de reação é representada pela Equação (06):

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_{A_0}^2} \quad (06)$$

Essa expressão mostra que a meia-vida para uma reação monomolecular de terceira ordem é inversamente proporcional ao quadrado da concentração inicial do reagente. 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 METODOLOGIA

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

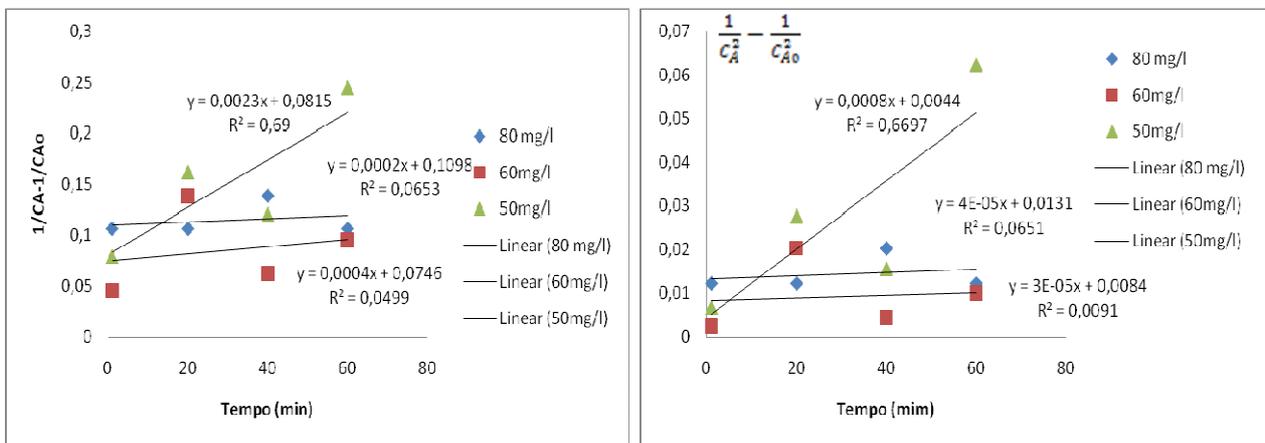
Neste item são apresentados os resultados referentes ao estudo cinético no processo de coagulação/floculação na Tabela 01. É válido ressaltar que experimentos cinéticos estudam a velocidade na qual as reações ocorrem, quer dizer como a concentração de algumas espécies molecular muda em função do tempo. 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.

**Tabela 01:** Dados da cor verdadeira para a cinética de primeira e de segunda ordem

FeCl <sub>3</sub> (mg/l)	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ 1(min)	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ (20min)	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ (40min)	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$ (60 min)
50	0,07888	0,16222	0,12055	0,24555
60	0,04555	0,13841	0,06222	0,09555
80	0,10666	0,10666	0,13841	0,10666
FeCl <sub>3</sub> (mg/l)	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$ (1min)	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$ (20min)	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$ (40min)	$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$ (60min)
50	0,00694	0,02775	0,01560	0,06248
60	0,0025	0,02038	0,00442	0,00998
80	0,01234	0,01232	0,02038	0,01232

#### Reação de segunda ordem

A Figura 1 apresenta um gráfico de  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$  em função do tempo para reação de segunda ordem.



**Figura 1:** Cinética de reação de segunda ordem **Figura 2:** Cinética de reação de terceira ordem

Dessa maneira, de acordo com a Figura 3, a reação é de segunda ordem ( $n = 2$ ) com  $k_{60} = 0,0004 \text{ uH}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{50} = 0,0023 \text{ uH}^{-1} \text{ min}^{-1}$   $k_{80} = 0,0002 \text{ uH}^{-1} \text{ min}^{-1}$  para significando que a velocidade de sua reação é diretamente proporcional à concentração para a concentração de 60mg/l, 50mg/l e 80mg/l. O tempo de meia vida está inversamente relacionado com a constante da velocidade para uma reação de segunda ordem. Assim o tempo de meia vida para remoção de cor verdadeira é para a concentração de 60mg/l é de 11 minutos, de 80mg/l é 22,22 minutos e 50 mg/l é 1,91 minutos.

### Reação de Terceira ordem

A Figura 2 apresenta um gráfico de  $\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$  em função do tempo para reação de terceira ordem.

Dessa maneira, de acordo com a Figura 2, a reação é de terceira ordem ( $n = 3$ ) com  $k_{80} = 4E-05 \text{ uH}^{-2} \text{ min}^{-2}$ ,  $k_{50} = 0,0008 \text{ uH}^{-2} \text{ min}^{-2}$   $k_{60} = 3E-05 \text{ uH}^{-2} \text{ min}^{-2}$  significando que a velocidade de sua reação é diretamente proporcional à concentração. O tempo de meia vida está inversamente relacionado com a constante da velocidade para uma reação de terceira ordem. Assim o tempo de meia vida para remoção de cor de verdadeira para concentração de 60mg/l é de 1 minutos, 80mg/l é 0,74 minutos e 50 mg/l é de 0,037 minutos.

### Comparação Das Reações Cinéticas

A Tabela 2 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.

**Tabela 2:**  $k$ ,  $t_{1/2}$   $R^2$  para cada tipo de reação.

Tipo de Reação	$k_{80}$	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Segunda ordem	$0,0002 \text{ uH}^{-1} \text{ min}^{-1}$	22,22	0,0653
Terceira ordem	$4E-05 \text{ uH}^{-2} \text{ min}^{-2}$	0,74	0,651
Tipo de Reação	$K_{60}$	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Segunda ordem	$0,0004 \text{ uH}^{-1} \text{ min}^{-1}$	11	0,0499
Terceira ordem	$3E-05 \text{ uH}^{-2} \text{ min}^{-2}$	1	0,0091
Tipo de Reação	$K_{50}$	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
Segunda ordem	$0,0023 \text{ uH}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1,91	0,69
Terceira ordem	$0,0008 \text{ uH}^{-2} \text{ min}^{-2}$	0,037	0,6697

O coeficiente de determinação e simbolizado por  $R^2$  e indica quanto da variação total e comum aos elementos que constituem os pares analisados. Assim, a qualidade da regressão é indicada por este coeficiente. E importante notar que  $R^2$  varia entre 0 (zero) e 1 (um). Evidentemente, quanto mais próximo da unidade for o coeficiente de determinação, tanto maior será a validade da regressão.

#### 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 segunda 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, 3<sup>a</sup> 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.

PAVANELLI, G., 2001, **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada.** São Carlos. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos.