



Universidade de São Paulo



E E S C
Escola de Engenharia
de São Carlos

DEPARTAMENTO DE

**HIDRÁULICA
SAI FAMENTO**

NOTAS DE AULA

**FUNDAMENTOS DE CINÉTICA E ANÁLISE DE REATORES
APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

DEDALUS - Acervo - EESC



31100108371

Professor Associado Marcelo Zaiat

SÃO CARLOS, SP

2005

Código 06033

FUNDAMENTOS DE CINÉTICA E ANÁLISE DE REATORES APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Estas notas de aula foram elaboradas para o curso de Engenharia Ambiental e para o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, ambos da EESC-USP, e têm por objetivo o direcionamento dos estudos em sala de aula, não substituindo livros, dissertações, teses e artigos sobre o tema. O aluno deve utilizar todas as fontes bibliográficas citadas nos capítulos.

Advertência

Estas Notas de Aula foram elaboradas com base nos textos referenciados ao final de cada capítulo, não constituindo material original. Dessa forma, este texto não deve ser citado em artigos, dissertações, teses ou monografias. As referências devem ser feitas aos textos originais utilizados para elaboração destas Notas.

As listas de problemas apresentadas ao final de cada capítulo contêm alguns exercícios originais. No entanto, a maior parte foi obtida dos livros indicados e muitos foram extraídos de listas elaboradas pelo Professor Dílson Cardoso do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, que gentilmente permitiu a reprodução dos mesmos nessas Notas de Aula.

PREFÁCIO

O estudo da cinética aplicada e reatores é tema originalmente estudado na Engenharia Química e Bioquímica. Embora com mesma base fundamental, o estudo de reatores na Engenharia Ambiental é de certa forma distinto no que se refere à aplicação. Os reatores projetados por Engenheiros do Ambiente possuem matérias primas geralmente bem distintas daquelas utilizadas em processos produtivos industriais. As águas residuárias industriais ou domésticas, “matérias-primas” que alimentam os reatores, possuem composição complexa e variável, além de uma característica muito importante: a baixa concentração dos reagentes a serem convertidos. Essas particularidades em relação à qualidade das águas residuárias, aliada às grandes quantidades normalmente geradas, fazem com que os reatores ou biorreatores aplicados ao tratamento de águas residuárias sejam tratados como um capítulo específico da Engenharia.

Este texto aborda os fundamentos de cinética química e bioquímica, comuns e necessários para compreensão de qualquer sistema reacional, e busca a análise de reatores para tratamento de águas residuárias municipais ou industriais. Ênfase é dada aos reatores biológicos, ou biorreatores, pelo fato dessa tecnologia ser a mais comumente empregada para a maioria dos processos de tratamento.

O reator é considerado o coração de uma estação de tratamento de águas residuárias, com função principal de remoção da matéria orgânica do meio líquido, como também de remoção de nutrientes (nitrogênio, fósforo, enxofre). Cabe ressaltar que, além das aplicações de reatores em estações de tratamento, é crescente a aplicação em sistemas de remediação ou biorremediação. Dessa forma, o entendimento das bases fundamentais conduz ao melhor entendimento dos procedimentos de projeto dessas unidades, função a ser exercida pelo Engenheiro do Ambiente.

O texto aqui apresentado foi elaborado para ser utilizado em sala de aula, com atividades programadas e com listas de problemas, os quais devem ser resolvidos fora do horário das aulas.

Índice

| | |
|---|-----|
| Capítulo 1 - Conceitos Básicos | 1 |
| Capítulo 2 - Cinética Química | 22 |
| Capítulo 3 - Balanço Material em Sistemas Reacionais | 41 |
| Capítulo 4 - Análise Cinética em Reatores Descontínuos | 57 |
| Capítulo 5 - Projeto de Reatores Contínuos Ideais | 100 |
| Capítulo 6 - Cinética das Reações Enzimáticas | 123 |
| Capítulo 7 - Cinética das Reações Microbiológicas | 152 |
| Capítulo 8 - Introdução ao Projeto de Reatores para Tratamento de Águas Residuárias | 168 |
| Capítulo 9 - Caracterização do Escoamento Não Ideal em Reatores | 184 |
| Capítulo 10 - Modelos para Reatores Não Ideais | 209 |
| Capítulo 11 - Análise de Biorreatores para Tratamento de Águas Residuárias Contendo Biomassa Imobilizada | 225 |
| Capítulo 12 - Transferência de Oxigênio em Sistemas Biológicos | 250 |

CAPÍTULO 1

CONCEITOS BÁSICOS

Um reator químico pode ser considerado qualquer recipiente no qual se processe uma transformação química. Entretanto, a otimização do reator é necessária para a redução de custos com maior produtividade.

O reator está envolvido em um processo constituído também por operações físicas. O estágio dos tratamentos químicos é o coração do processo, responsável pelo fracasso ou sucesso econômico do mesmo. A etapa de transformação da matéria prima poderá ser economicamente inconseqüente se tivermos um simples tanque de mistura.

A escolha e projeto do reator devem levar em conta o processo como um todo e não apenas a etapa de transformação.

Um processo químico típico é apresentado na Figura 1.1.

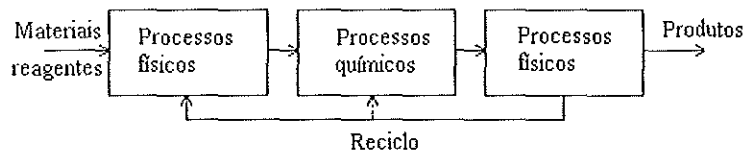


Figura 1.1: Esquema de processo químico típico

Um processo de tratamento biológico de águas residuárias congrega operações físicas e etapas de conversão seguindo o esquema típico apresentado na Figura 1.1. No lugar do reator químico está um reator biológico no qual reações ocorrem catalisadas por microrganismos. Estes sistemas são, na maioria das vezes, mais complexos que os sistemas químicos. Entretanto, a base fundamental de análise permanece a mesma. Um processo de tratamento biológico de águas residuárias é apresentado na Figura 1.2.

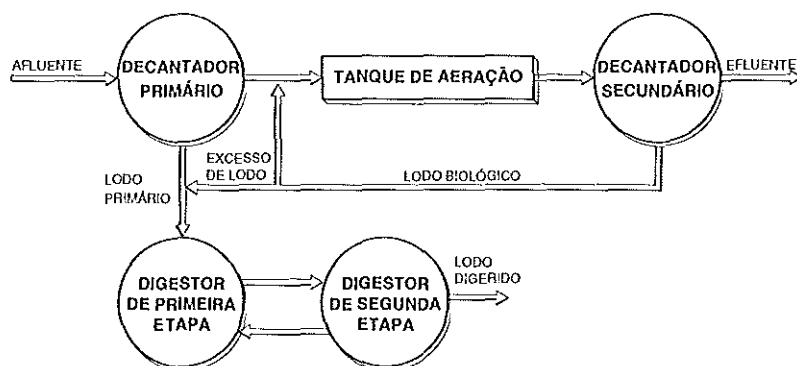


Figura 1.2: Esquema de sistema convencional de lodos ativados

As questões a serem respondidas no projeto de um reator químico / bioquímico são:

- Quais as reações esperadas?
- Com que velocidade as reações deverão ocorrer?

A primeira questão é respondida pela termodinâmica e a segunda, pela cinética. No caso de reações bioquímicas deve ser levado em conta o metabolismo microbiano para responder a primeira questão.

Outra questão que surge é: Como combinar velocidades de processos químicos e físicos para projeto de um reator?

Aspecto essencial → Equações de conservação de massa e energia.

A solução das equações de balanço, algébrica ou diferencial, resulta em termos de reação e condições de operação.

As equações de conservação apresentam dois tipos de termos:

- i. Termos expressando processos físicos: velocidades de transferência de energia e transferência de massa de espécies químicas específicas
- ii. Termos expressando velocidades de conversão de uma espécie química em outras espécies.

Os termos de velocidade de transformação (ii) são objetos de estudo da cinética química.

Atividade: Como exemplo de balanço de massa em um sistema químico podemos considerar a reação simples $A \rightarrow B$.

É importante observar que a forma da equação de conservação depende do tipo do reator e não das reações químicas envolvidas.

Cinética química

A cinética química estuda a velocidade e os mecanismos de conversão de espécies químicas em outras. Não é necessário se conhecer o mecanismo de uma reação a fim de projetar um reator. Entretanto, é necessária uma equação satisfatória para a velocidade de reação.

O objetivo principal da cinética é expressar em linguagem matemática a velocidade de uma reação química ou bioquímica.

Projeto e aumento de escala de reatores

Para projeto de reatores são necessários dados de laboratório, isto é, a cinética da reação deve ser obtida.

Em princípio, se as velocidades das reações são conhecidas, qualquer tipo de reator pode ser projetado, introduzindo as velocidades dos processos físicos associados com o tipo de equipamento.

Um reator pode ser concebido por processo de aumento de escala (scale-up) ou por projeto direto, sem a necessidade de estudos em escalas reduzidas. No entanto, as chances de sucesso em plantas industriais são maiores quando se usa o aumento de escala.

1.1 Estequiometria

A estequiometria relaciona componentes de uma reação química e a proporção entre reagentes e produtos durante a mesma.

1.1.1 Fórmulas químicas

Qualitativamente uma fórmula só representa uma substância. Por exemplo, H_2O representa a água, $NaCl$ representa o sal de cozinha (cloreto de sódio) e $C_9H_8O_4$ representa a aspirina (ácido acetil salicílico).

Na escala microscópica (ou atômica) uma fórmula molecular indica o número de átomos de cada elemento em uma molécula. Por exemplo, $C_{10}H_{14}N_2$ representa uma molécula do composto nicotina, mostrando que esta molécula possui 10 átomos de carbono, 14 átomos de hidrogênio e 2 átomos de nitrogênio.

Na interpretação macroscópica (de laboratório) uma fórmula química pode ser enunciada em termos de mols de átomos. Assim, uma fórmula molecular representa o número de mols de átomos de cada elemento em 1 mol de moléculas do composto. A fórmula molecular da nicotina indica que 1 mol de molécula de nicotina possui 10 mols de átomos de carbono, 14 mols de átomos de hidrogênio e 2 mols de átomos de nitrogênio.

Assim como os ovos são contados por dúzia, átomos são contados por mol, um número muito grande, $6,02 \times 10^{23}$ chamado de número de Avogadro (Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto, 1776-1856, físico e advogado Italiano, um dos primeiros a distinguir átomos de moléculas).

Portanto, um mol de átomos é o número de Avogadro de átomos, ou $6,02 \times 10^{23}$ átomos.

Por que contamos átomos em “pacotes”?

O peso atômico do oxigênio é 16 uma (unidade de massa atômica). Resulta que, se você reunir um grupo de $6,02 \times 10^{23}$ átomos de oxigênio, o conjunto inteiro pesa 16g. Assim, pode-se dizer que um único átomo de oxigênio pesa 16 uma e 1 mol de átomos de oxigênio ($6,02 \times 10^{23}$ átomos) pesa 16 g.

Observação 1 uma = $1,69 \times 10^{-24}$ g.

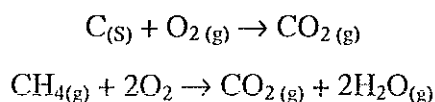
1.1.2 Equações químicas

Uma equação química é uma descrição abreviada da transformação química que ocorre no sistema.



As substâncias do lado esquerdo são os reagentes e as do lado direito, os produtos.

Outros exemplos:

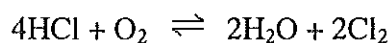


Uma equação balanceada deve mostrar, entre outras coisas, que os átomos são conservados. Cada equação tem um significado qualitativo e significados quantitativos microscópicos e macroscópicos.

1.1.3 Grau de avanço de uma reação

As modificações que ocorrem nos números de mols das espécies quando uma reação avança estão diretamente relacionados aos números estequiométricos.

Como exemplo, seja a reação:



A reação deve seguir a seguinte relação molar:

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_{\text{HCl}}}{-4} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{Cl}_2}}{2} \quad (1.1)$$

ξ é o grau de avanço de uma reação ou número de equivalentes transformados ou ainda a coordenada de progresso da reação. Δn_i é a variação do número de mols do

componente i. Note que, por convenção, os coeficientes estequioméricos dos reagentes apresentam valores negativos na expressão (1.1).

Da relação (1.1) pode-se obter que $\Delta n_{O_2} = 0,25 \Delta n_{HCl}$, ou seja, a cada mol de oxigênio consumido, também é consumido 0,25 mol de ácido clorídrico. Pode-se obter também a relação $\Delta n_{Cl_2} = -0,5 \Delta n_{HCl}$ indicando que, para 2 mols consumidos de HCl será formado 1 mol de cloro.

ξ é uma variável extensiva que depende do tempo e conseqüentemente é proporcional à variação da massa no sistema.



Relação entre o número de mols

1.1.4 Grau de conversão

Seja a reação: $aA + bB \rightarrow dD$

A conversão fracional ou grau de conversão do reagente A será:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1.2)$$

n_{A0} é o número de mols inicial de A e n_A é o número de mols final de A.

X_A varia de zero a um e está freqüentemente relacionada com o reagente limitativo.

1.1.5 Reagente limitativo

De forma ideal, os reagentes estão nas proporções indicadas pelas equações estequiométricas da reação. Entretanto, é conveniente que alguns dos reagentes estejam em excesso em relação às quantidades teoricamente necessárias. Desta forma, os produtos conterão alguns dos reagentes não combinados.

As quantidades de produtos que se pretende obter são calculados com base na quantidade de um reagente limitativo (reagente que não está em excesso).

Mesmo com reagentes em excesso, muitas reações não se realizam a ponto de esgotarem totalmente o reagente limitativo principalmente em nível industrial. Os principais motivos são listados a seguir:

- estabelecimento de estado de equilíbrio químico entre as massas dos reagentes (reações reversíveis) e
- falta de tempo para que as reações se completem (velocidades muito baixas).

Se não houver restrição de equilíbrio termodinâmico, o reagente limitativo determinará o grau de avanço máximo da reação.

Seja a equação (1.1) considerando uma modificação infinitesimal no número de mols:

$$dn_i = v_i \cdot d\xi \quad (1.3)$$

v_i é o coeficiente estequiométrico de uma espécie i .

Considerando ξ_{\max} quando $X_A=1$, segue:

$$X_A = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad (1.4)$$

Geralmente, as reações rápidas têm seu avanço limitado pela posição de equilíbrio químico, então se tem um grau de avanço de equilíbrio (ξ_e).

Quando $\xi_e \approx \xi_{\max}$ a reação é irreversível e quando $\xi_e \neq \xi_{\max}$ a reação é reversível. Do ponto de vista termodinâmico todas as reações são reversíveis.

Atividade: Deduza a expressão (1.4) a partir da (1.3).

1.2 Termodinâmica das Reações Químicas

A termodinâmica trata das transformações de energia de quaisquer espécies, umas nas outras.

A termodinâmica está interessada somente no estado inicial e final de um processo. O mecanismo pelo qual o sistema segue para ser convertido de um estado a outro e o tempo necessário para essa transformação não interessa à termodinâmica. O mais importante é o estado de equilíbrio.

A partir dos princípios de termodinâmica e de certos dados termodinâmicos, é possível se calcular o rendimento máximo que se poderá obter de uma reação. Além disso, pode-se obter informações sobre os efeitos térmicos que acompanham as reações.

Por exemplo, à pressão de 1 atm e à temperatura de 680°C, iniciando com 1 mol de dióxido de enxofre e 0,5 mol de oxigênio chega-se que 50% do dióxido de enxofre podem ser convertidos a trióxido de enxofre.

Os cálculos termodinâmicos resultam em valores máximos para a conversão de uma reação química em condições de equilíbrio. Deste modo, a velocidade de reação deve ser zero no ponto de equilíbrio.

O equilíbrio pode ser atingido num período curto ou longo dependendo da velocidade de reação. Esta velocidade é objeto de estudo da cinética. O tempo necessário para uma dada reação indicará se o processo é economicamente viável.

A previsão da conversão de equilíbrio requer o conhecimento das variações de energia livre padrão para uma dada reação. Embora o banco de dados termodinâmicos tenha crescido, ainda não é possível estimar a conversão de equilíbrio com precisão para todas as reações. Os cálculos e dados estão mais disponíveis para sistemas gasosos.

1.2.1 Efeitos térmicos associados às reações químicas

As reações químicas são acompanhadas de absorção ou liberação de energia. Estes efeitos energéticos podem se expressos em termos da variação da energia livre de Gibbs e da entalpia do sistema.

O calor de reação é definido como a energia absorvida pelo sistema quando a reação se processa, com o sistema nas mesmas condições de temperatura e pressão antes e depois da reação.

O calor de qualquer reação pode ser calculado combinando calores de formação ou calores de combustão dos produtos e reagentes. Várias tabelas apresentam calores de formação e/ou combustão, geralmente para temperatura de 298K (25°C).

Utilizando os dados compilados destes calores de formação pode-se calcular o calor padrão de uma reação a partir da seguinte expressão:

$$\Delta H_{\text{reação}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{produtos}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{reagentes}}^{\circ} \quad (1.5)$$

ΔH_r positivo indica absorção de energia (sistema endotérmico) e ΔH_r negativo indica liberação de energia (sistema exotérmico).

A consideração de mesma temperatura antes e depois da reação se processar é raramente observada em reações industriais. Os diversos reagentes e os diversos produtos podem estar a temperaturas diferentes em um reator.

Os efeitos térmicos podem ser calculados a partir dos calores de reação e de propriedades termofísicas. A seguinte equação relaciona ΔH a uma certa temperatura T com um valor conhecido a uma temperatura de referência T_0 .

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dt \quad (1.6)$$

C_p é a capacidade calorífica de produtos e reagentes. ΔC_p pode ser expresso como:

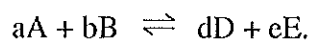
$$\Delta C_p = \sum (n_i C_{pi})_{produtos} - \sum (n_i C_{pi})_{reagentes} \quad (1.7)$$

n_i é o número de mols de cada espécie e C_{pi} , a capacidade calorífica de cada reagente ou produto.

O efeito da pressão sobre o calor de reação para sistemas gasosos depende do desvio dos componentes do comportamento de gás ideal. Se os reagentes e produtos se comportam como gás ideal, não haverá efeito da pressão. Mesmo para sistemas não ideais, o efeito da pressão é geralmente pequeno.

1.2.2 Equilíbrio químico

O tratamento quantitativo de equilíbrios depende fundamentalmente de uma única relação denominada “Lei do Equilíbrio Químico”. Seja a reação hipotética:



As concentrações de A e B irão decrescer até atingirem valores que não mudarão ao longo do tempo, enquanto que as concentrações de D e E aumentarão a partir de zero até valores constantes com o tempo.

Para esta reação, uma quantidade, q , conhecida como a expressão da lei das massas é definida como:

$$q = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.8)$$

Normalmente a expressão da lei da ação das massas, q , é um quociente tendo como numerador o produto das concentrações dos produtos da reação e como denominador o produto das concentrações dos reagentes. Cada concentração é elevada a uma potência igual ao seu coeficiente na equação balanceada.

A expressão da lei das massas pode ter qualquer valor, porque depende da extensão da reação. A quantidade q terá valor zero no início da reação e aumentará com o aumento da concentração do produto e com a diminuição da concentração do reagente, até que o sistema atinja um equilíbrio, após o qual o valor de q permanece constante. Portanto, a uma dada temperatura o valor da expressão da lei das massas (1.8) para uma certa reação em equilíbrio é uma constante. Essa generalização é denominada “Lei do Equilíbrio Químico”, e a constante é conhecida como constante de equilíbrio (K). Neste caso $q = K$:

$$K = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (1.9)$$

A condição de equilíbrio é uma situação dinâmica. A interação entre reagentes e produtos não cessa quando o equilíbrio é atingido. Neste caso, a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação reversa.

Para gases, muitas vezes a expressão da lei da ação das massas é escrita como função de pressões parciais. Assim a condição de equilíbrio pode ser escrita como:

$$K = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (1.10)$$

A pressão parcial (p_i) se relaciona com a pressão total (P) em um sistema através da fração molar (y_i) como:

$$p_i = y_i \cdot P \quad (1.11)$$

Através do conhecimento da posição de equilíbrio químico podemos determinar se é possível a ocorrência de uma determinada reação a certas concentrações de reagentes. Existem duas formas gerais de responder a essa pergunta: fazendo experimentos em laboratório ou utilizando os dados de equilíbrio. A segunda alternativa é freqüentemente mais viável devido à economia de tempo. No entanto, um mínimo conhecimento de termodinâmica é necessário para atingir o objetivo de poder responder com segurança: “Esta reação pode ocorrer?”.

Muitas reações em nossa área ocorrem em sistemas fechados ou podem ser analisadas como sendo realizadas em sistemas fechados. Em termodinâmica, matéria não

pode ser adicionada ou removida de um sistema fechado. No entanto, energia pode ser transferida através de seus limites. Considerando um sistema fechado com pressão e temperatura constantes, podemos fazer uso da equação termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.12)$$

G é uma propriedade de estado e chamada de energia de Gibbs do sistema, chamada comumente de energia livre do sistema ou mesmo energia livre de Gibbs. S é a entropia do sistema, H, a entalpia e T a temperatura absoluta (K).

A entalpia é o conteúdo total de energia de um elemento e composto. A energia livre é a parte da energia total disponível para realização de “trabalho útil”. Entropia é frequentemente utilizada para descrever o grau de ordem ou desordem em um sistema. Materiais altamente estruturados possuem baixa entropia, enquanto que sistemas arranjados de forma randômica (ex: sistemas gasosos) possuem elevada entropia. O produto T.S é a parte da energia total que não está disponível para realização de “trabalho útil”.

Para um sistema fechado com temperatura e pressão constantes, haverá diminuição da energia de Gibbs em qualquer transformação real. Se a energia livre diminui, ΔG é negativo. As transformações espontâneas podem continuar a ocorrer em tais sistemas até que a energia livre atinja um valor mínimo. O sistema em equilíbrio tem um valor mínimo da energia livre; essa condição de equilíbrio é expressa por $\Delta G = 0$, condição matemática usual para um mínimo.

Dos vários critérios de equilíbrio e espontaneidade, faremos maior uso daqueles que envolvem ΔG , simplesmente porque a maioria das reações químicas e transformações de fases é sujeita a condições de temperatura e pressão constantes. Se soubermos como calcular as variações de energia de Gibbs para qualquer transformação, o sinal algébrico de ΔG nos dirá se a transformação poderá ocorrer na direção que imaginamos. Há três possibilidades:

- i. $\Delta G < 0 \rightarrow$ a transformação pode ocorrer espontaneamente ou naturalmente;
- ii. $\Delta G = 0 \rightarrow$ o sistema está em equilíbrio;
- iii. $\Delta G > 0 \rightarrow$ a direção natural é oposta à direção que imaginamos (a transformação não é espontânea).

Da equação (1.12) torna-se claro que para fazer ΔG negativo é melhor ter-se ΔH negativo (transformação exotérmica) e ΔS positivo. Numa transformação natural, o sistema procura atingir a menor entalpia (aproximadamente a menor energia) e a maior entropia. É também claro, da equação (1.12), que um sistema pode tolerar uma diminuição de entropia desde que o primeiro termo seja suficientemente negativo para contrabalançar o segundo. De forma semelhante, pode ser tolerado um aumento de entalpia (ΔH positivo) desde que ΔS seja suficientemente positivo para contrabalançar o primeiro termo. Deste modo, o compromisso entre baixa entalpia e alta entropia é atingido de modo a minimizar a energia de Gibbs no equilíbrio. A maioria das reações químicas comuns é exotérmica na sua direção natural; em geral são tão exotérmicas que o termo $T \cdot \Delta S$ tem pequena influência na determinação da posição de equilíbrio. No caso de reações endotérmicas em sua direção natural, o termo $T \cdot \Delta S$ é muito importante na determinação da posição de equilíbrio.

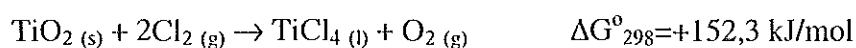
As transformações que fornecem valores de ΔG positivos incluem situações absurdas como, por exemplo, da água escoando morro acima, uma bola pulando para fora de um copo com água e um automóvel produzindo gasolina a partir de água e dióxido de carbono, à medida que é empurrado para trás.

O termo espontâneo aplicado a transformações de estado no sentido termodinâmico não deve ter um significado muito amplo. Significa apenas que a transformação de estado é possível. Deve ser enfatizado que a termodinâmica não pode dar nenhuma informação acerca do tempo necessário para a transformação se realizar. Por exemplo, a termodinâmica prevê que, a 25°C e 1 atm, a reação entre hidrogênio e oxigênio para formar água é uma reação espontânea. Entretanto, na ausência de um catalisador ou de um evento que a inicie, como uma faísca, eles não reagem para formar água em qualquer intervalo de tempo mensurável. O intervalo de tempo necessário para uma transformação atingir o equilíbrio é assunto próprio da cinética e não da termodinâmica. A termodinâmica nos diz o que pode ocorrer e a cinética nos diz se levará um milhão de anos ou um milionésimo de segundo.

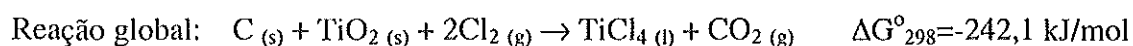
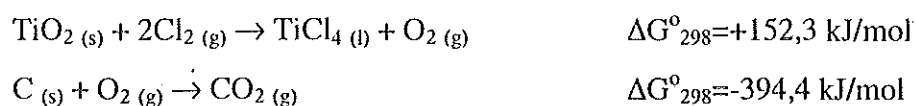
Que se pode fazer acerca das transformações que têm ΔG positivo e que, portanto, são termodinamicamente impossíveis ou não-espontâneas? A natureza humana, sendo como é, não fica resignada ante o fato de que uma certa transformação seja "impossível". O escoamento "impossível" da água morro acima pode se tornar "possível", não através da ação de um catalisador, mas acoplando o escoamento não-espontâneo de uma certa massa de água morro acima com a queda espontânea de uma massa maior. Uma massa não pode

por si só saltar do chão para cima, mas, se for acoplada através de uma polia com uma massa maior que caia da mesma altura, ela subirá. A transformação composta, a massa mais leve subindo e a maior descendo, é acompanhada de uma diminuição da energia livre de Gibbs e, portanto, é uma transformação 'possível'.

No caso de reações químicas é muito importante o conceito de *Reações Acopladas*. Algumas vezes acontece que uma reação que seria útil para produzir um determinado produto tem um valor de ΔG positivo. Entretanto se tal reação for acoplada com outra reação envolvendo um ΔG negativo, então a reação composta poderá seguir espontaneamente. Se desejarmos, então, conduzir a reação com $\Delta G > 0$, a segunda reação, com $\Delta G < 0$, deverá consumir um dos produtos. Um exemplo importante de reações acopladas ocorre na formação do tetracloreto de titânio:



O valor altamente positivo da energia livre indica que, no equilíbrio, apenas traços de TiCl_4 e O_2 estão presentes. Entretanto, se essa reação for acoplada com outra reação envolvendo um ΔG mais negativo que $-152,3 \text{ kJ/mol}$, então a reação composta poderá prosseguir espontaneamente. Se desejarmos conduzir a primeira reação, a segunda precisará consumir produtos. Como o TiCl_4 é o produto desejado, a segunda reação precisará consumir oxigênio. Uma possibilidade é a seguinte:



Como a reação global tem um ΔG° altamente negativo, ela é espontânea.

As reações acopladas têm grande importância nos sistemas biológicos. As funções vitais de um organismo quase sempre dependem de reações que sozinhas envolvem um ΔG positivo. Essas reações são acopladas com reações metabólicas que têm um valor altamente negativo de ΔG .

Considerando solução ideal, a energia livre de Gibbs está relacionada com a grandeza q definida pela expressão (1.8):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(q) \quad (1.13)$$

Nessa expressão, ΔG° é a variação de energia livre de Gibbs padrão, geralmente a 25°C e 1 atm. A variação de energia livre total será a soma das energias livres de cada um dos componentes da reação. De forma geral, pode-se escrever:

$$\Delta G^\circ = \left(\sum_i v_i \cdot \overline{G}_i^\circ \right)_{\text{produtos}} - \left(\sum_i v_i \cdot \overline{G}_i^\circ \right)_{\text{reagentes}} \quad (1.14)$$

Nessa expressão, v_i é o coeficiente estequiométrico e \overline{G}_i° é a energia livre padrão por mol de cada componente.

Quando o sistema está em equilíbrio, o valor de q é idêntico ao valor da constante de equilíbrio (K) e a variação na energia livre de Gibbs (ΔG) é zero. Dessa forma, pode ser desenvolvida uma relação entre a variação de energia livre padrão (ΔG°) e a constante de equilíbrio (K) a partir da equação (1.13):

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (1.15)$$

Nessa expressão, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Substituindo a expressão (1.15) na (1.13), chega-se a:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{q}{K}\right) \quad (1.16)$$

A equação (1.16) permite desenvolver outro critério para determinar se reações são possíveis ou não através da utilização da razão q/K :

- i. Se $q/K > 1 \rightarrow \Delta G$ é positivo e a reação é impossível como escrita
- ii. Se $q/K = 1 \rightarrow \Delta G$ é zero e o sistema está em equilíbrio
- iii. Se $q/K < 1 \rightarrow \Delta G$ é negativo e a reação é espontânea como escrita

Através das equações apresentadas é possível se prever a espontaneidade de uma determinada reação e as composições obtidas no equilíbrio. Dessa forma, é possível se saber qual será o grau de conversão ou eficiência máxima obtida através de dados termodinâmicos.

As composições de equilíbrio podem ser obtidas da seguinte forma:

- Avaliar ΔG° , tabelado a 298 K. (Tabelas disponíveis em diversos livros de termodinâmica).
- Determinar a constante de equilíbrio através da equação (1.15).
- Obter a composição através da expressão (1.9).

A constante de equilíbrio é bastante sensível à variação da temperatura. A equação de van't Hoff expressa essa relação de forma diferencial:

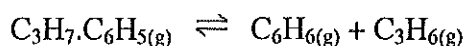
$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T^2} \quad (1.17)$$

Esta expressão indica que K irá decrescer com o aumento da temperatura para uma reação exotérmica. Deste modo, o calor deve ser removido para evitar uma limitação termodinâmica (decréscimo de K) para a conversão em sistemas que liberem energia.

Se a entalpia padrão (ΔH°) não varia consideravelmente com a temperatura, a integração da expressão (1.17) resulta em:

$$\ln\left(\frac{K_{T1}}{K_{T2}}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (1.18)$$

Atividade: O craqueamento do cumeno ($C_3H_7.C_6H_5$) produz benzeno e propileno, de acordo com a seguinte equação estequiométrica:



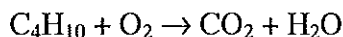
Sabe-se que a constante de equilíbrio desta reação é igual a 9,25 atm. A partir desses dados, calcule a conversão fracional em termos de reagentes nas pressões de 1 a 6 atm.

1.3 Bibliografia Básica

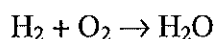
- Castellan, G (1986) **Fundamentos de Físico-Química**. Trad. C.M.P. dos Santos e R.B. Faria. Livros Técnicos e Científicos S.A, Rio de Janeiro.
- Chagas, A.P. (1999) **Termodinâmica Química**. Editora da UNICAMP, Campinas, SP.
- Da Silveira, B.I. (1996) **Cinética Química das Reações Homogêneas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo.
- Dos Santos, AM. (1987) **Reactores Químicos**. Volume 1. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Russel, B.R. (1980) **Química Geral**, Tradução G. Vicentini e L.B. Zinner (Coord.), McGraw-Hill do Brasil, São Paulo.
- Smith, J.M. (1981) **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York.
- Snoeyink, V.L. & Jenkins, D. (1980) **Water Chemistry**, John Wiley & Sons, New York.
- Denbigh, K.G. (1971) **The Principles of Chemical Equilibrium**, 3rd edition. Cambridge University Press, Cambridge.
- Smith, J.M. and van Ness, H.C. (1975) **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, McGraw-Hill, New York.
- Thompson, E.V. and Ceckler, W.H. (1981) **Introduction to Chemical Engineering**. McGraw-Hill, New York.

1.4 Problemas Propostos

P1.1 Balanceie a equação da queima do butano, C_4H_{10} , em oxigênio para formar dióxido de carbono e água.

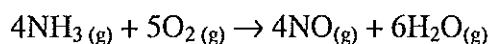


P1.2 Balanceie a equação da queima do hidrogênio em oxigênio para forma água.

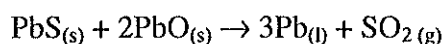


P1.3 Para a reação $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, quando 1,38 mols de N_2 reagem, quantos
(a) mols de H_2 são consumidos? (b) mols de NH_3 são formados?

P1.4 Determine quantos mols de NO podem ser obtidos de 6,98 mols de O_2 na reação:

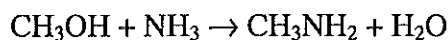


P1.5 Quando o sulfeto de chumbo (PbS) e óxido de chumbo (PbO) são aquecidos juntamente, os produtos são chumbo (metálico) e dióxido de enxofre (SO_2):



Se 14,0 gramas de óxido de chumbo reagem de acordo com a equação acima, quantos: (a) mols de Pb; (b) gramas de Pb; (c) átomos de chumbo; (d) gramas de dióxido de enxofre são formados? (Pesos atômicos: Pb = 207; S = 32,1; O = 16)

P1.6 Se 5 kg de metanol e 2 kg de amônia reagem para formar monometilamina, pela reação:

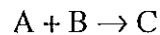


a) Qual é o reagente limitativo?

b) Qual é a porcentagem em excesso do outro reagente? prever a espontaneidade de uma determinada reação e as composições obtidas no equilíbrio. Dessa forma, é possível se

P1.7 Uma mistura gasosa constituída de 1 mol de um dado reagente A, 1 mol de um dado reagente B e 2 mols de inertes, passa através de um reator, no qual ocorre a reação. Composições de equilíbrio podem ser obtidas da seguinte forma:

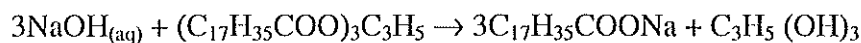
- Avaliar ΔG° , tabelado a 298 K. (Tabelas disponíveis em diversos livros de termodinâmica).



- Determinar a constante de equilíbrio através da equação (1.15).
- Obter expressões que relacionam as frações molares de cada componente ao grau de avanço da reação. O equilíbrio é bastante sensível à variação da temperatura. A equação de van't Hoff expressa essa relação de forma diferencial:

P1.8 A reação de saponificação entre a soda cáustica e o estearato de glicerilo

(triestearina) pode ser representada pela seguinte equação estequiométrica:



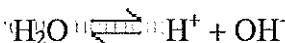
Esta expressão indica que E_a vai decrescer com o aumento da temperatura para uma reação. Partindo-se de uma mistura constituída de 10 mol/l de soda cáustica e 2 mol/l de estearato, pergunta-se qual será a composição desta mistura, quando houver energia.

Se o entalpia padrão (ΔH°) não variar consideravelmente com a temperatura, a

- Uma conversão de 25% em termos de soda cáustica.
- Uma conversão de 80% em termos de estearina.
- Uma conversão de 90% em termos de soda cáustica.

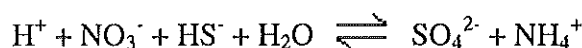
(1.18)

P1.9 Determine a constante de equilíbrio para a reação de dissociação de H_2O líquido em H^+ e OH^- a 25°C. Verifique se esta reação é viável quando a concentração de H^+ for 10^{-6}M e a concentração de OH^- for $5 \times 10^{-8}\text{M}$, produz benzeno e propileno, de acordo com a seguinte equação estequiométrica:



P1.10 Verifique se a oxidação do sulfeto pelo nitrato é possível em águas naturais a 25°C. Considere que as concentrações típicas das espécies reagentes em águas naturais estão por volta de 10^{-4}M e o pH é estável e igual a 8. A reação é:

Salvo erro, 4 mol de nitrato de equilíbrio de uma reação igual a 9,25 atm. A partir desses dados, calcule a conversão fracional em termos de reagentes nas pressões de 1 a 6 atm.

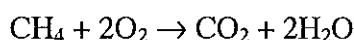


P1.11 Uma água tratada, distribuída pelo serviço municipal, entra em uma residência com temperatura de 15°C e é aquecida a 60°C através de aquecedor central. Verifique se haverá problemas com depósito de CaCO_3 (s) no aquecedor, sabendo-se que a água está saturada com CaCO_3 (s) a 25°C.



Questão adicional: Utilização da estequiometria das reações químicas para estimativa de matéria orgânica removida em processo biológico de tratamento de águas residuárias

Em processos anaeróbios de tratamento o gás metano é produzido à medida que a matéria orgânica é consumida. Para cada mol de metano consumido (22,4 l nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP), dois moles de O_2 são consumidos de acordo com a seguinte reação:



Qual o volume de metano produzido em um reator anaeróbio por grama de DQO consumida nas CNTP?

Esta reação permite prever a DQO convertida em um reator anaeróbio a partir da medida da composição e produção do gás gerado.

Se um reator anaeróbio produz 500 m^3 de gás por dia com 70% de metano.

- Quantifique a DQO convertida por dia considerando nas CNTP.
- Quantifique a DQO convertida por dia considerando que o reator opera a 30°C e 1 atm.

Obs.: CNTP: 273 K (0°C), 1 atm (760 mmHg)

CAPÍTULO 2

CINÉTICA QUÍMICA

2.1 Introdução e Terminologia

A cinética química estuda a velocidade das reações químicas com todos os fatores que a influenciam. Os principais fatores que afetam a velocidade de uma reação química são a temperatura, pressão, composição do sistema e propriedades do catalisador (se estiver presente). Além desses fatores, os processos de transportes físicos também devem ser considerados.

O estudo das velocidades das reações é importante por vários motivos. Dois objetivos principais podem ser atingidos através do estudo da cinética:

- Entendimento mais aprofundado sobre o sistema reagente através da descrição molecular das reações. No caso de reações bioquímicas envolvendo microrganismos, os estudos cinéticos podem indicar sobre substratos preferenciais, competição e simbiose em tais sistemas.
- Do ponto de vista prático, o principal objetivo é o desenvolvimento de procedimentos sintéticos e eficientes. Para isso, é necessário conhecer os fatores que influenciam as velocidades das reações, bem como equacioná-los.

Para a formulação de expressões de velocidades de reação é necessário que se estudem quais variáveis são importantes e como elas afetam as velocidades de reação. Tais velocidades não podem ser previstas teoricamente, mas podem ser medidas. Para isso, é necessário usar um reator; geralmente um reator em escala de laboratório.

Velocidades de reações não podem ser medidas diretamente, mas devem ser obtidas pela interpretação dos dados obtidos em um reator. Tais dados são, geralmente, concentrações de reagentes e/ou produtos e os resultados específicos obtidos são influenciados pelo reator empregado. A análise dos dados obtidos em um reator em pequena escala é, em essência, o procedimento inverso para o projeto de reatores em escala comercial. Entretanto, o problema é simplificado, pois os reatores em escala de laboratório podem ser construídos com o objetivo único de extrair dados cinéticos intrínsecos através de medidas de concentrações, eliminando as complexidades de interações entre processos

de conversão e processos físicos. Em tais reatores deve-se garantir que as variações nas concentrações ocorrem somente por reações.

Dessa forma, a cinética química está relacionada ao estabelecimento do mecanismo químico da reação, à obtenção de dados cinéticos experimentais, à correlação desses dados através do emprego de gráficos, tabelas ou equações matemáticas, com o projeto do reator apropriado ao processamento de uma reação específica e à especificação das condições operacionais do mesmo.

Alguns termos importantes no estudo da cinética das reações são apresentados a seguir:

2.1.1 Mecanismo de reação

Para que uma reação ocorra, muitas vezes é necessária uma série de etapas intermediárias, nem sempre de fácil identificação. Mecanismo de uma reação química é a descrição dos eventos moleculares que conduzem os fenômenos cinéticos observados com um sistema reagente. O mecanismo de uma reação refere-se à etapa ou série de etapas através das quais os reagentes iniciais interagem no processo de formação dos produtos.

2.1.2 Molecularidade

A molecularidade é definida como o número de moléculas reagentes em uma reação elementar. As reações podem ser uni-, bi-, tri-,.... moleculares.

2.1.3 Equação cinética e ordem de reação

A ordem da reação, em relação a um determinado componente "i", é o valor do expoente a que está elevada a concentração desse componente na expressão cinética da reação.

A expressão cinética de uma reação relaciona, geralmente, a velocidade da reação (r) com as concentrações dos reagentes (C). Como exemplo, seja a reação:



A expressão cinética da reação que representa o consumo do reagente “A” terá a seguinte forma:

$$r_A = f(C_A, C_B) \quad (2.1)$$

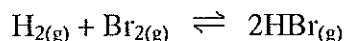
Se a reação for *elementar* a ordem da reação pode ser determinada pela simples observação de sua equação estequiométrica. Neste caso, a ordem da reação é obtida pelos coeficientes estequiométricos e a equação cinética pode ser expressa como:

$$r_A = k C_A^a C_B^b \quad (2.2)$$

Nessa expressão, a constante de proporcionalidade (k) é denominada constante de velocidade ou constante cinética ou ainda coeficiente cinético e é independente das concentrações.

Dessa forma, a reação apresentada é de ordem a em relação ao componente A e de ordem b em relação ao componente B. A ordem global é a soma dos expoentes.

Entretanto, a maioria das reações não é *elementar*, como por exemplo:



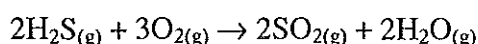
A expressão cinética para esta reação foi determinada experimentalmente como:

$$r_{\text{Br}_2} = \frac{k \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{1/2}}{k_2 + C_{\text{HBr}}/C_{\text{Br}_2}} \quad (2.3)$$

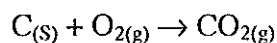
Atividade: Qual é a expressão cinética e a ordem da reação elementar: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

2.2 Classificação das Reações Químicas

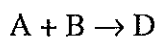
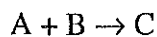
Há várias formas de se classificarem as reações químicas. Na engenharia das reações químicas a mais usual é considerar o número e o tipo de fases envolvidas, dividindo os sistemas fundamentalmente em *homogêneos* e *heterogêneos*. A reação é homogênea quando ocorre numa única fase e é considerada heterogênea quando envolve mais que uma fase. Um exemplo de reação homogênea é apresentado a seguir:



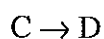
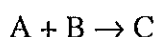
Exemplo de reação heterogênea:



Existem outras formas de classificação das reações químicas. Por exemplo, as reações podem ser classificadas quanto à seletividade. Nesse caso, as reações podem ser simples ou seletivas e múltiplas. Nas reações simples, o material de partida reage de uma só forma ($2A \rightarrow B$). Esse tipo de reação é representado por uma única equação estequiométrica e uma única equação cinética. As reações múltiplas podem ser paralelas ou em série. Nas reações paralelas os reagentes são envolvidos em duas ou mais reações independentes e concorrentes enquanto que nas reações em série os produtos formados inicialmente sofrem reações subsequentes para gerar outros produtos. Para exemplificar o caso de reações em paralelo, considere o esquema teórico:



As reações em série podem igualmente ser exemplificadas pelo esquema:



Outra forma de classificação das reações é quanto ao grau de conversão. Reações com conversão de, aproximadamente, 100% são consideradas irreversíveis (\rightarrow) enquanto que as reações que apresentem conversão menor que 100%, são consideradas reversíveis (\rightleftharpoons).

O mecanismo de reação pode ser utilizado para classificação das reações. De acordo com esse critério, as reações podem ser elementares ou não elementares. Nas reações elementares todos os reagentes participam da etapa mais lenta. Como consequência, a ordem da reação é obtida pelos coeficientes estequiométricos como apresentado anteriormente. As reações não elementares ocorrem sem a participação de todos os reagentes na etapa mais lenta. Nesse caso, a obtenção da equação cinética não é tão simples, pois a ordem da reação não está mais relacionada aos coeficientes estequiométricos da reação.

A forma de realização de uma reação ou a forma “propulsora” para a realização de uma reação pode ser utilizada para classificação das reações químicas. De acordo com essa abordagem, as reações podem ser divididas em realizadas termicamente e cataliticamente. No primeiro caso, a reação só ocorre por efeito da temperatura (p. ex. $S_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$) e, no segundo caso, a reação necessita de um agente externo (catalisador) para que ocorra a velocidades adequadas. Os catalisadores não precisam se encontrar em quantidades muito grandes e atuam modificando a velocidade da reação sem sofrerem alterações químicas permanentes.

É importante ressaltar que as reações enzimáticas e microbianas são consideradas reações catalíticas, pois utilizam um agente biológico modificador da velocidade da reação.

2.3 Velocidade de Reação

A velocidade de uma reação homogênea é definida como a variação em mols (devido a reação) de um reagente ou produto por unidade de tempo e por unidade de volume da mistura de reação. Considerando um sistema fechado, isotérmico, com pressão constante, homogêneo de composição uniforme, no qual uma única reação está ocorrendo, a velocidade de reação é definida como:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.4)$$

Nessa expressão, V é o volume do sistema reacional, t é o tempo e n_i é o número de mols do componente i .

Se o componente i for reagente e estiver sendo consumido, a relação dn_i/dt terá valor negativo e se i for um produto e estiver sendo formado, tal relação terá valor positivo. Alguns livros apresentam a velocidade de consumo como $(-r_i)$, outros não fazem distinção. O importante é notar que a velocidade de uma reação (r) é sempre uma grandeza positiva.

No caso de sistema com volume constante, a expressão pode ser expressa em termos de concentração molar do componente i (C_i), como:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (2.5)$$

Para sistemas com volume variável a expressão (2.4) pode ser escrita como:

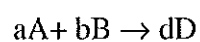
$$r_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (2.6)$$

Atividade: Deduza as expressões (2.5) e (2.6) a partir da (2.4).

Outra forma de definir a velocidade de uma reação química é em termos de grau de avanço da mesma, ou seja:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.7)$$

Atividade: Considere o sistema reagente no qual ocorre a seguinte reação:



Obtenha:

- i. a relação entre as velocidades molares utilizando a relação (1.1)
- ii. as expressões das velocidades de reação para cada componente em termos de conversão fracional (X_i)

A expressão (2.4) pode representar bem a velocidade de uma reação homogênea. Entretanto, tal equação pode não ser conveniente para a representação adequada da velocidade em sistemas heterogêneos. Por exemplo, para um sistema fluido-sólido pode ser conveniente expressar a velocidade de reação em termos de número de mols convertidos por volume do fluido e por tempo. Em sistemas gás-sólido é comum se expressar a velocidade da reação em termos de mols do componente convertido por área do sólido e por tempo ou ainda em termos de mols convertidos por volume de sólidos e por tempo. A escolha da equação da velocidade a ser utilizada dependerá da facilidade de seu uso podendo-se definir a velocidade de reação de um modo diferente dos aqui apresentados.

Vale ressaltar que este curso abordará apenas elementos de cinética das reações homogêneas. Entretanto, no caso de cinética enzimática e microbiana há uma certa dificuldade em se classificar os sistemas em homogêneos ou heterogêneos. Iremos considerar sistemas com enzimas e microrganismos livres (não imobilizados) e o tratamento seguirá a base de sistemas homogêneos.

2.4 Representação Matemática da Velocidade de Reação

A velocidade de uma reação química depende da temperatura, da pressão e da composição do sistema. O procedimento usual em cinética é tentar isolar os efeitos das diferentes variáveis e investigar cada um independentemente.

Para reações que ocorrem distantes do equilíbrio, a expressão de velocidade pode ser escrita de forma genérica, como:

$$r_i = k \cdot f(C_i) \quad (2.8)$$

Nessa expressão, $f(C_i)$ é uma função que depende da concentração dos diversos componentes do sistema reagente (reagentes, produtos, catalisadores, inibidores) e k é uma constante de proporcionalidade denominada constante específica de velocidade de reação ou constante de velocidade, constante cinética ou constante específica.

A função $f(C_i)$ geralmente independe da temperatura e pode ser escrita como:

$$f(C_i) = \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i} \quad (2.9)$$

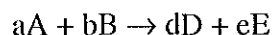
Nessa expressão, C_i e β_i são as concentrações e as ordens de reação dos componentes, respectivamente. A soma algébrica dos diversos valores de β_i é conhecida como ordem global de reação.

Considerando a expressão (2.9), a velocidade de reação (2.8) pode ser expressa como:

$$r_i = k \cdot \prod_{i=1}^N C_i^{\beta_i} \quad (2.10)$$

A expressão que representa a dependência da velocidade de reação com relação às concentrações dos diversos componentes do sistema é denominada lei da velocidade de reação ou lei cinética.

Como exemplo, considere a reação elementar de consumo de um componente A através da reação irreversível:



A expressão de velocidade dessa reação pode ser escrita como:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \quad (2.11)$$

Se a reação for reversível, utiliza-se normalmente uma expressão de velocidade resultante, como sendo a diferença entre a velocidade de reação direta (r_{dir}) e a velocidade de reação reversa (r_{rev}). Por exemplo, para a reação $A \rightleftharpoons B$, tem-se:

$$r = r_{dir} - r_{rev} = k_1 \cdot C_A^a - k_2 \cdot C_B^b \quad (2.12)$$

Para expressar a velocidade de reação, pode-se utilizar a concentração, como apresentado, bem como qualquer outra grandeza proporcional a ela. No caso de reações em fase gasosa as pressões parciais dos gases são geralmente utilizadas.

Constante de velocidade

A constante de velocidade (k) é um parâmetro que independe da concentração de reagentes e produtos de um sistema. Dessa forma, k terá um valor particular para um dado sistema reagente sob determinadas condições de temperatura e pressão.

A unidade da constante de velocidade dependerá da ordem global da reação e do modelo cinético apresentado. Seja a equação de velocidade para uma reação de ordem global “ m ”:

$$r = k.C^m \quad (2.13)$$

Nesse caso, a constante de velocidade terá a unidade $(\text{tempo})^{-1}(\text{concentração})^{1-m}$

Atividade: Escreva as equações de velocidade de consumo do reagente A, consumo do reagente B e produção de C, para a seguinte reação: $A + 2B \rightarrow 3C$. Qual a relação entre as constantes de velocidade?

Atividade: Quais as unidades da constante de velocidade para reações de:

- i. Ordem zero
- ii. Primeira ordem
- iii. Segunda ordem
- iv. Terceira ordem
- v. Para uma reação com equação cinética: $r = k_1.C/(k_2 + C)$

2.5 Efeito da Temperatura

Nos itens anteriores foi considerado o efeito da concentração sobre a velocidade de reação. Entretanto, muitas variáveis podem afetar a velocidade de uma reação química. Nos sistemas homogêneos, a influência da temperatura e pressão é evidente. Nos sistemas heterogêneos o problema torna-se mais complexo, pois os materiais podem se locomover de uma fase para outra durante a reação; assim, a transferência de massa deve ser levada em consideração. A transferência de calor também pode ser importante.

A variável mais importante que influencia a velocidade das reações homogêneas é a temperatura. Tal efeito influenciará a constante de velocidade (k) que é independente da concentração dos componentes.

Muitas teorias equacionam a influência da temperatura sobre a velocidade de uma reação ou, mais especificamente, sobre a constante de velocidade. As principais são a Lei de Arrhenius, a teoria das colisões e a teoria do estado de transição. A Lei de Arrhenius é considerada uma boa aproximação e será apresentada nesse texto.

A dependência de k com a temperatura para a maioria dos processos pode ser representada pela equação de Arrhenius:

$$k = A.e^{-\frac{E}{R.T}} \quad (2.14)$$

Nessa expressão, A é o fator de frequência da reação, E é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T, a temperatura absoluta.

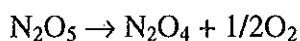
O efeito exponencial da temperatura previsto pela expressão (2.14) geralmente representa adequadamente os dados de uma reação global, mesmo quando a energia de ativação não está claramente definida e pode ser uma combinação de vários valores de E para várias etapas elementares. De fato, recentemente acredita-se que E seja apenas um parâmetro empírico que entra na correlação de k com a temperatura. Formalmente, a energia de ativação representaria a energia mínima que as moléculas reagentes devem Ter para reagirem.

Para determinação da energia de ativação de uma reação pode-se expressar a equação (2.14) na forma logarítmica, como:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.15)$$

Dispondo-se de vários valores de k obtidos experimentalmente em diversas temperaturas, pode-se obter o valor da energia de ativação e do fator de frequência da reação.

Atividade: Moelwyn-Hughes [*Physical Chemistry*, Pergamon Press, p. 1109, 1957] determinou os seguintes valores da constante de velocidade para a reação:



| | | | | | |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T (K) | 288 | 298 | 313 | 323 | 338 |
| k (s ⁻¹) | 1,04 x 10 ⁻⁵ | 3,38 x 10 ⁻⁵ | 2,47 x 10 ⁻⁴ | 7,59 x 10 ⁻⁴ | 4,87 x 10 ⁻³ |

- i. Qual é a ordem da reação?
- ii. Considerando que a constante de velocidade segue a Lei de Arrhenius, determine os valores do fator de frequência e da energia de ativação da reação.

Dado: R = 1,987 cal/mol.K

2.6 Bibliografia Básica

Da Silveira, B.I. (1996) **Cinética Química das Reações Homogêneas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo.

Dos Santos, AM. (1987) **Reactores Químicos**. Volume 1. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Fogler, H.S. (1999) **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey.

Levenspiel, O. (1999) **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.

Smith, J.M. (1981) **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York.

2.7 Problemas Propostos

P2.1 Uma reação tem a equação estequiométrica $A + B \rightarrow 2R$. Qual é a ordem da reação?

P2.2 Um produto P é formado a partir de 2 reagentes líquidos A e B segundo a reação elementar $A + B \rightarrow P$.

- Qual a ordem da reação em relação ao reagente A?
- Qual a ordem da reação em relação ao reagente B?
- Qual a ordem global da reação?
- Qual é a equação cinética da reação? Discrimine cada termo.

P2.3 Dada a reação $2NO_2 + 1/2O_2 \rightarrow N_2O_5$, qual é a relação entre as velocidades de formação e de consumo dos três componentes da reação?

P2.4 Uma reação com equação estequiométrica $1/2A + B \rightarrow R + 1/2S$ tem a seguinte expressão de velocidade: $(-r_A) = 2C_A^{0,5} \cdot C_B$. Qual seria a expressão de velocidade se a equação estequiométrica fosse: $A + 2B \rightarrow 2R + S$?

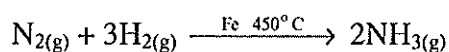
P2.5 Uma certa reação tem a velocidade dada por:

$$(-r_A) = 0,005 \cdot C_A^2, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{min}$$

Se a concentração for expressa em mol/l e o tempo em horas, quais serão o valor e as unidades da constante de velocidade?

P2.6 Qual é a equação cinética e a ordem da reação de formação da água a partir do hidrogênio e oxigênio?

P2.7 A amônia é um produto essencial na fabricação de fertilizantes nitrogenados, sendo obtida industrialmente a partir do nitrogênio e hidrogênio:



Considerando os mols envolvidos na reação, qual é a relação numérica entre as:

- a. Velocidades de consumo de hidrogênio e de nitrogênio?
- b. Velocidades de formação de amônia e de consumo de nitrogênio?

Qual é a relação numérica nos casos anteriores se as velocidades fossem expressas em massa? Dado: Peso atômico do nitrogênio = 14.

P2.8 A cinética de uma reação gasosa realizada a 127°C pode ser representada por:

$$-dp_A/dt = 3,66 p_A^2 \quad (\text{atm/h})$$

- a. Quais são as unidades da constante de velocidade?
- b. Qual será o valor da constante de velocidade se representarmos a equação:
 - (i) com a unidade de tempo em minutos?
 - (ii) em função da concentração de A?

Dado: $R = 0,082 \text{ atm.l/K.mol}$

P2.9 Exemplifique e enumere os fatores que podem afetar a velocidade de uma reação química.

P2.10 A velocidade de decomposição do óxido nitroso segundo a reação $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$, em fase gasosa, é dada pela expressão:

$$(-r_{\text{N}_2\text{O}}) = k_1 C_{\text{N}_2\text{O}}^2 / (1 + k_2 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}})$$

Qual é a ordem da reação em relação a N_2O e qual a ordem total da reação?

P2.11 Duplicando a concentração do reagente, a velocidade de reação triplica em relação à velocidade primitiva. Determine a ordem total da reação do sistema em estudo.

P2.12 Triplicando a concentração do reagente, a velocidade de reação duplica em relação à velocidade primitiva. Determine a ordem total da reação do sistema em estudo.

P2.13 Uma regra que, embora aproximada, é muito utilizada em laboratórios nos quais se realizam reações orgânicas em fase líquida, diz: “a velocidade aumenta ao dobro ao

aumentar-se a temperatura da reação em 10°C ". Qual é a energia de ativação das reações que seguem essa regra, a partir da temperatura ambiente (23°C)?

P2.14 O consumo de um determinado composto segue modelo de reação de primeira ordem em relação ao reagente. A constante de velocidade varia com a temperatura da seguinte forma:

| | | | | |
|---|------|------|-----|-----|
| $k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | 4,15 | 26,8 | 114 | 246 |
| T (K) | 573 | 600 | 623 | 635 |

Calcule o valor da energia de ativação e do fator de frequência de Arrhenius.

P2.15 A 500K , a velocidade de uma reação bimolecular é 10 vezes maior que a 400K . Calcular a energia de ativação para essa reação pela Lei de Arrhenius.

P2.16 Para uma determinada reação, foi observada a variação da constante de velocidade em duas temperaturas diferentes. A 273K , o valor de k foi determinado como $0,001 \text{ min}^{-1}$ e a 373K , k apresenta o valor de $0,050 \text{ min}^{-1}$. Determine a energia de ativação e o fator de frequência.

P2.17 A decomposição do dióxido de nitrogênio ocorre de acordo com uma reação de Segunda ordem, com a constante específica de velocidade de reação variando com a temperatura de acordo com os dados da tabela abaixo:

| | | | | | |
|---------------------------------------|-----|-------|------|-------|------|
| T (K) | 592 | 603,2 | 627 | 651,5 | 656 |
| k ($\text{cm}^3/\text{mol.s}$) | 522 | 755 | 1700 | 4020 | 5030 |

A partir desses dados e da equação de Arrhenius, calcule os parâmetros A e E e expresse k em função de T.

P2.18 Considere a reação irreversível $A \rightarrow \text{Produtos}$, de primeira ordem, realizada num sistema a volume constante.

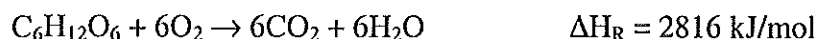
- Qual é a variação de velocidade de reação desse sistema com a temperatura?
- No caso da reação ser exotérmica, determine a variação da velocidade inicial de reação em função da temperatura no intervalo 40°C a 100°C . Sabe-se que $C_{A0} = 2 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ e que $k = 2 \times 10^5 \exp[-20000/RT] \text{ s}^{-1}$ (T em K e $R = 1,987 \text{ cal/mol.K}$).

P2.19 Em meados do século XIX o entomologista Henri Fabee notou que as formigas francesas (variedade de jardim) apresentavam grande atividade nos dias quentes e eram mais indolentes nos dias frios. Análise idêntica para formigas portuguesas conduziram aos seguintes resultados:

| | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Velocidade (m/h) | 150 | 160 | 230 | 295 | 370 |
| T ($^\circ\text{C}$) | 12 | 16 | 22 | 24 | 28 |

Que energia de ativação representa esta variação de atividade?

P2.20 Um Ser Humano com 75 kg consome cerca de 6000 kJ de comida por dia. Considere que o alimento é glicose e que a reação global pode ser escrita como:

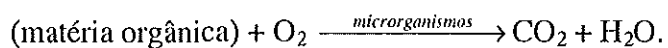


Qual é a velocidade metabólica do Ser Humano em termos de mol de oxigênio utilizado por m^3 de pessoa por segundo.

P2.21 Considere a reação: $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Hinshelwood, C.N. e Green, T.E. (J. Chem. Soc., 129, 730, 1926) observaram que essa reação é de primeira ordem em relação ao hidrogênio e segunda ordem em relação a NO. Entretanto, a estequiometria indica segunda ordem em relação a ambos reagentes. Explique.

P2.22 Considere uma estação de tratamento de esgoto sanitário (ETE) operando com vazão média de 32.000 m³/dia e tempo de detenção hidráulica médio (tempo de residência médio) de 8 horas. Ar é fornecido ao reator e a seguinte reação se processa:



A alimentação apresenta DBO (demanda bioquímica de oxigênio) de 200 mg O₂/l e o efluente da estação apresenta DBO desprezível. Qual é a velocidade de reação (decréscimo de DBO) na ETE?

CAPÍTULO 3

BALANÇO MATERIAL EM SISTEMAS REACIONAIS

De acordo com Fogler (1999), a definição matemática da velocidade de reação tem sido uma fonte de confusão na literatura especializada. De acordo com o autor, a origem desta confusão está nos experimentos em escala de laboratório conduzidos para obtenção de dados de velocidades de reação. Esses experimentos são, na maioria das vezes, realizados em reatores descontínuos e as concentrações de reagentes são medidas como função do tempo. Dessa forma, a velocidade de reação poderá ser representada pela expressão (2.5), apresentada no segundo capítulo destas *Notas de Aula*:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (2.5)$$

De acordo com Fogler (1999), esta é uma definição limitada e confusa. Como exemplo, o autor apresenta uma reação ocorrendo em reator de mistura perfeita em regime permanente. Nesse caso, como as concentrações não variam com o tempo, $dC_i/dt = 0$, o que pressupõe que não há reação. Assim, a expressão (2.5) não poderia ser utilizada para descrever a velocidade de reação em sistemas contínuos.

Levenspiel (1999), no entanto, utiliza este conceito sem maiores problemas, pois considera a variável tempo como didática para indicar progresso de uma conversão.

De qualquer forma, o que nos interessa no momento é que tenhamos o entendimento do conceito de velocidade de reação e que saibamos utilizar este conceito para aplicação em projeto, aumento de escala, simulação e otimização de sistemas reacionais.

O tratamento matemático de reatores deve ser iniciado por sistemas com modelos de escoamento simples, denominados reatores ideais. São três os modelos de escoamento ideais: batelada (descontínuo), tubular ideal (contínuo) e mistura completa (contínuo). A esses tipos de reator pode ser acrescentado o reator em batelada alimentada, ou semicontínuo, um reator que opera também em regime transiente, ou seja, as propriedades variam com o tempo.

No reator em batelada ideal, a composição é variável com o tempo e uniforme em qualquer posição dentro do reator. O reator de mistura completa é considerado idealmente

tão bem misturado que a composição na corrente de saída do reator é igual à composição no interior. Ao contrário do reator de mistura, o escoamento no reator tubular ideal ou “plug-flow” (escoamento pistão) ocorre sem mistura alguma. O fluido passa através do reator (tubo) sem mistura longitudinal, ou seja, a composição varia ao longo do reator.

A idealização de escoamento de reatores é útil, pois simplifica o equacionamento matemático. É claro que os reatores reais não apresentam o escoamento ideal, mas haverá sempre o modelo ideal como referência quando formos projetar, simular ou aumentar escala de reatores reais. Os modelos para reatores reais serão, muitas vezes, derivados dos modelos ideais, contemplando os desvios da idealidade.

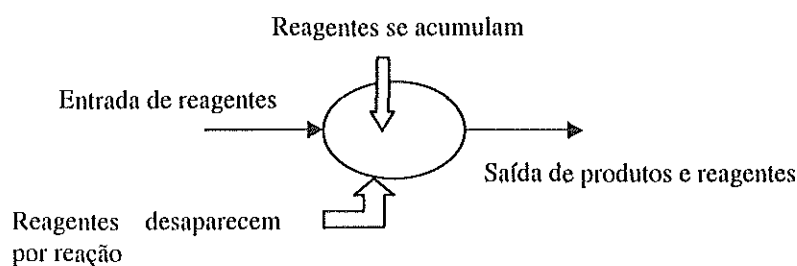
3.1 Balanço Material Geral

A lei da conservação das massas estabelece que massa não pode ser produzida nem destruída. Conservação de massa, juntamente com a conservação de energia, fornece as bases para duas ferramentas usadas rotineiramente, os balanços de massa e energia.

Este princípio de conservação indica que, se determinada quantidade de uma substância química aumenta em algum lugar (um lago, por exemplo), tal aumento não é resultado de “mágica”. A substância química pode ter sido levada até o lugar fisicamente (carreado pela chuva, por exemplo) ou produzida no local através de reações químicas ou biológicas a partir de compostos já presentes. No caso de produção por reação, haverá uma queda correspondente da quantidade de outros compostos.

O ponto inicial para projeto de reatores é o balanço material expresso para qualquer reagente ou produto de uma reação. O balanço material pode ser aplicado para qualquer espécie individual que entra, sai, reage ou permanece em um sistema reacional.

Considerando um volume de controle:



De forma geral, o balanço matéria para uma determinada espécie é expresso por:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Entrada de matéria} \\ \text{no sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Saída de matéria} \\ \text{no sistema} \end{array} \right) \pm \left(\begin{array}{c} \text{Conversão de matéria} \\ \text{no sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Acúmulo de matéria} \\ \text{no sistema} \end{array} \right)$$

Definição dos termos do balanço:

-(Entrada de matéria): Entrada física do componente no sistema expresso em vazão mássica.

-(Saída de matéria): Saída física do componente do sistema expresso em vazão mássica.

-(Conversão da matéria): O termo de conversão será positivo quando se tratar de formação ou geração e negativo quando se tratar de consumo. Este é um termo tipicamente bioquímico e é neste termo que se insere o modelo cinético como velocidades de consumo, formação ou geração.

-(Acúmulo de matéria): Este termo se refere à variação da grandeza (concentração de substrato, produto ou biomassa) em função do tempo (estado transiente). Em sistemas contínuos em regime permanente este termo é nulo.

O balanço de massa é aplicado a um volume de controle definido, o qual possui fronteiras bem definidas. Este volume de controle pode possuir qualquer forma, volume ou localização.

A aplicação do balanço material deverá ser diferente para cada tipo de reator, pois cada um representa um volume de controle diferente. Quando a composição dentro do reator for uniforme (independente da posição), o balanço deve ser feito considerando todo o reator. Esse é o caso do reator contínuo de mistura perfeita. No caso de sistemas com composição não uniforme, como o tubular ideal, o balanço deve ser feito em um elemento de volume diferencial e, então, integrado através de todo o reator.

Para sistemas não isotérmicos o balanço de energia deve ser usado juntamente com o balanço material, como:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Entrada de calor} \\ \text{no sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Saída de calor} \\ \text{no sistema} \end{array} \right) \pm \left(\begin{array}{c} \text{Geração ou consumo de calor} \\ \text{por reação no sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Acúmulo de calor} \\ \text{no sistema} \end{array} \right)$$

No caso de reatores para tratamento de águas residuárias, os balanços de energia não têm grande importância prática. Por esse motivo, o enfoque do curso será dado a reatores isotérmicos, que é uma idealização, mas não muito distante dos casos reais.

3.2 Reatores Descontínuos (Batelada)

O reator em batelada é um reator simples. Não há fluxos de entrada e saída; os reagentes são colocados em contato no tanque e deixados, sob agitação, para que a reação ocorra. Industrialmente o reator descontínuo é usado para pequena produção e em laboratório é o reator ideal para estudos de cinética das reações.

No caso de tratamento de águas residuárias por processos biológicos, o reator em batelada tem sido intensivamente estudado nos últimos anos devido a várias vantagens apresentadas como, por exemplo, a possibilidade de se lançar a água residuária tratada somente após a garantia de terem sido atingidos os padrões de emissão, conferindo segurança ao sistema de tratamento.

Atividade: Faça o balanço de massa para um determinado reagente (A) sendo consumido em um reator em batelada isotérmico ideal com volume constante.

Dica: Inicie desenhando esquematicamente o reator (elemento de volume) com todos os elementos de fluxo (se houver). Em seguida, escreva a expressão geral do balanço de massa. Finalmente, transforme os termos de balanço em linguagem matemática.

O balanço de massa em reator descontínuo com volume constante, conforme atividade anterior, resulta em:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} \quad (3.1)$$

Note que a expressão (3.1) é idêntica à expressão (2.5) que constitui, para alguns autores, a definição de velocidade de reação.

A expressão (3.1) pode ser expressa também em termos de grau de conversão, como:

$$(-r_A) = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (3.2)$$

Atividade: Deduza a expressão (3.2) a partir da (3.1)

Explicitando o tempo, as expressões (3.1) e (3.2) podem ser escritas como:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (3.3)$$

A representação gráfica das equações de desempenho do reator em batelada é apresentada na Figura 3.1.

Atividade: Para pensar: para que servem as equações de desempenho do reator descontínuo? Tente relacionar com a aplicação prática.

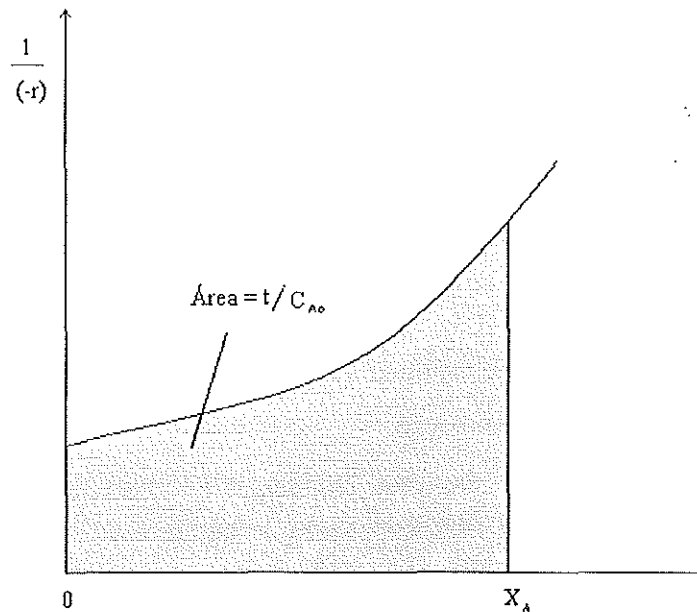


Figura 3.1: Representação gráfica da expressão de desempenho (3.3) de reator descontínuo ideal com volume constante.

3.3 Reatores Contínuos

O tempo (t) é a medida natural de desempenho para o reator de batelada. Da mesma forma, o tempo de residência ou tempo de detenção hidráulica ou ainda tempo de retenção hidráulica é a medida natural de desempenho dos reatores contínuos.

Nesse texto iremos usar o termo tempo de residência (θ_h), embora na área de tratamento de águas residuárias vários termos ou símbolos sejam empregados. O que importa é o entendimento do conceito da grandeza, independente da denominação apresentada em diversos textos. O sub índice h indica tempo de residência hidráulica para que se faça a distinção quando formos apresentar o conceito de tempo de residência celular ou tempo de retenção celular (θ_c) no Capítulo 6 dessas *Notas de Aula* (Cinética das Reações Microbiológicas).

O tempo de residência é definido como a razão entre o volume do reator (V) e a vazão volumétrica de alimentação (Q), como:

$$\theta_h = \frac{V}{Q} \tag{3.4}$$

O tempo médio de residência indica o período médio de permanência no interior de um elemento de volume.

Outro conceito comum, o de tempo espacial, pode ser entendido como o tempo necessário para processar um volume de alimentação igual ao volume de reator. Um tempo espacial de 1 hora em um reator utilizado para tratamento de águas residuárias, por exemplo, significa que a cada 1 hora é tratada quantidade igual ao volume do reator.

No caso de tratamento de águas residuárias não há distinção entre tempo espacial e tempo de residência, mas em sistemas com densidade variável as duas grandezas não são iguais. Estes sistemas incluem reações gasosas não isotérmicas ou reações gasosas com variação do número de mols. Levenspiel (1999) apresenta exemplo interessante e didático de sistema com diferença entre tempo de residência e tempo de permanência na página 109.

Há ainda o conceito de velocidade espacial ou taxa de diluição, simbolizada por “s” ou “D”. Trata-se do inverso do tempo de residência (tempo^{-1}) e indica a quantidade alimentada ao sistema equivalente ao volume do reator. Por exemplo, a velocidade espacial de 3 h^{-1} indica que uma quantidade igual a três volumes de reator é tratada por hora.

Em sistemas de tratamento de águas residuárias o tempo de residência é muito mais empregado que o conceito de velocidade espacial ou taxa de diluição.

Como apresentado anteriormente, os reatores contínuos ideais são o reator de mistura perfeita e o reator tubular ideal, diferenciados pelas condições de mistura. Os dois sistemas são tratados separadamente a seguir.

3.3.1 Reator Contínuo de Mistura Perfeita

O balanço de massa para o reator de mistura perfeita é obtido através da expressão geral do balanço de massa. Como a composição é uniforme dentro do reator, característica garantida pela mistura perfeita, o balanço pode ser feito considerando todo o reator como elemento de volume.

Atividade: Faça o balanço de massa para um determinado reagente (A) sendo consumido em um reator contínuo de mistura perfeita com volume constante e em regime permanente. Dica: Inicie desenhando esquematicamente o reator (elemento de volume) com todos os elementos de fluxo. Em seguida, escreva a expressão geral do balanço de massa. Finalmente, transforme os termos de balanço em linguagem matemática.

O balanço de massa em reator de mistura perfeita, isotérmico, com volume constante e em regime permanente resulta em:

$$\frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} X_A}{(-r_A)} \quad (3.5)$$

Em termos do tempo de residência:

$$\theta_h = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} X_A}{(-r_A)} \quad (3.6)$$

As expressões para reator de mistura perfeita são muito simples, tornando-o atrativo para estudos cinéticos e simplificando o projeto dessas unidades.

A representação gráfica da equação de desempenho do reator contínuo de mistura perfeita é apresentada na Figura 3.2.

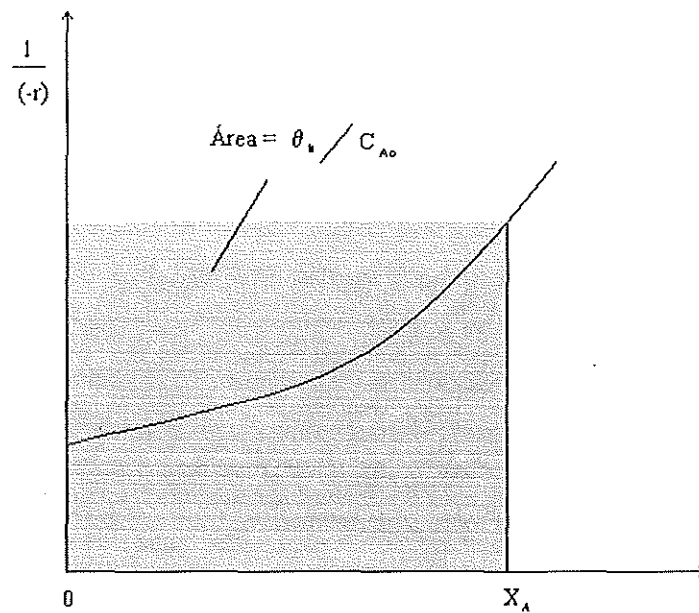


Figura 3.2: Representação gráfica da expressão de desempenho (3.6) de reator contínuo de mistura perfeita.

Atividade: Para pensar:

- Como utilizar as expressões de desempenho do reator de mistura perfeita para projeto?
 - Como utilizar as mesmas expressões para estudos cinéticos?
-

Atividade: Esgoto doméstico tratado com vazão de $1\text{ m}^3/\text{s}$ e com residual de compostos de fósforo de $5,0\text{ mg P/l}$ é lançado em um rio com vazão de $25\text{ m}^3/\text{s}$ e com concentração de fósforo de $0,010\text{ mg P/l}$. Qual é a concentração de fósforo resultante no rio após o lançamento do despejo?

Atividade: Um reator de mistura perfeita é utilizado para tratar um resíduo industrial utilizando uma reação que “destrói” o poluente seguindo cinética de primeira ordem com constante de velocidade (k) de $0,216\text{ dia}^{-1}$. O volume do reator é 500 m^3 e a vazão volumétrica do despejo é de $50\text{ m}^3/\text{dia}$. Sabendo-se que a concentração do poluente na corrente de descarga da indústria é 100 mg/l , descubra qual é a concentração após o tratamento. Qual a eficiência do sistema (grau de conversão)?

Atividade: Um litro por minuto de líquido contendo A e B com concentrações de 0,10 e 0,01 mol/l, respectivamente, é alimentado em reator de mistura com volume de 1 litro. Os materiais reagem de maneira complexa e a estequiometria não é conhecida. A corrente de saída do reator contém A, B e um produto C com concentrações de 0,02, 0,03 e 0,04 mol/l, respectivamente. Encontre as velocidades de reação de A, B e C para as condições dentro do reator.

3.3.2 Reator Tubular Ideal (Plug-flow)

Em reator tubular ideal a composição do fluido varia de um ponto a outro ao longo do reator. Este reator pode ser bem visualizado se considerarmos um longo tubo, no qual reagentes escoam e se transformam em produtos ao longo do comprimento. É o outro extremo da idealidade, onde não há mistura alguma na direção axial. Há apenas mistura na direção radial.

Dessa forma, o balanço de massa deve ser feito para um elemento de volume diferencial (dV).

Atividade: Faça o balanço de massa para um determinado reagente (A) sendo consumido em um reator contínuo tubular ideal em regime permanente.

Dica: Inicie desenhando esquematicamente o reator (elemento de volume) com todos os elementos de fluxo. Em seguida, escreva a expressão geral do balanço de massa. Finalmente, transforme os termos de balanço em linguagem matemática.

O balanço de massa em reator tubular ideal, isotérmico, com volume constante e em regime permanente resulta em:

$$\theta_h = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (3.7)$$

Note que esta expressão é similar à expressão (3.3) obtida para reator descontínuo, a menos da grandeza tempo de residência no lugar do tempo de reação (t). No reator descontínuo a concentração varia com o tempo, enquanto que no tubular ideal ocorre variação espacial, resultando em expressões de desempenho semelhantes.

A representação gráfica da equação de desempenho do reator contínuo tubular ideal é apresentada na Figura 3.3.

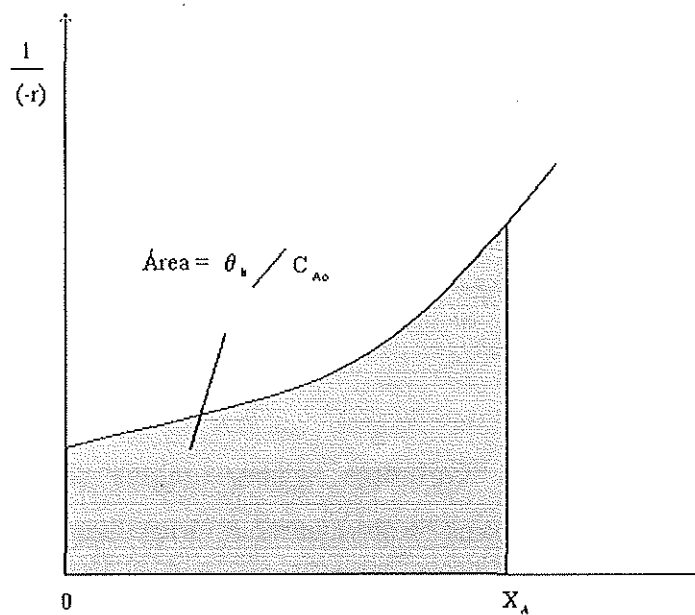


Figura 3.3: Representação gráfica da expressão de desempenho (3.7) de reator contínuo tubular ideal (plug-flow).

Atividade: Para pensar:

- Como utilizar as expressões de desempenho do reator tubular ideal para projeto?
 - Como utilizar as mesmas expressões para estudos cinéticos?
-

Atividade: Um reator tubular ideal é utilizado para tratar um resíduo industrial utilizando uma reação que “destrói” o poluente seguindo cinética de primeira ordem com constante de velocidade (k) de $0,216 \text{ dia}^{-1}$. O volume do reator é 500 m^3 e a vazão volumétrica do despejo é de $50 \text{ m}^3/\text{dia}$. Sabendo-se que a concentração do poluente na corrente de descarga da indústria é 100 mg/l , descubra qual é a concentração após o tratamento. Compare este resultado com o obtido em reator de mistura perfeita.

3.4 Bibliografia Básica

- Dos Santos, AM. (1987) **Reactores Químicos**. Volume 1. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Fogler, H.S. (1999) **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Levenspiel, O. (1999) **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Mihelcic, J.R. (1999) **Fundamentals of Environmental Engineering**. John Wiley & Sons, New York.
- Smith, J.M. (1981) **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York.

3.5 Problemas Propostos

- P3.1** Escreva as equações de desempenho para o reator em batelada ideal para reações de ordem zero, 1 e 2 e para reação de ordem genérica “n”.
- P3.2** Escreva as equações de desempenho para o reator contínuo de mistura perfeita para reações de ordem zero, 1 e 2 e para reação de ordem genérica “n”.
- P3.3** Escreva as equações de desempenho para o reator tubular ideal (plug-flow) para reações de ordem zero, 1 e 2 e para reação de ordem genérica “n”.
- P3.4** Para um mesmo sistema reacional, nas mesmas condições operacionais, compare os volumes necessários aos reatores de mistura e tubular para que se atinja o mesmo desempenho.
- P3.5** Um reator de mistura de 2 litros é alimentado com um líquido a 1 l/min, que contém os reagentes A e B com concentrações de 0,1 e 0,06 mol/l, respectivamente. O efluente do reator é composto de A, B e C com concentrações de 0,02, 0,02 e 0,04, respectivamente. Determinar as velocidades de transformação de A, B e C e propor uma estequiometria para a reação.
- P3.6** Reagentes líquidos A e B são alimentados a um reator com vazão de 400 l/min para geração de um produto C ($A + B \rightarrow C$). Na corrente afluyente, o reagente A tem concentração de 100 mmol/l e o reagente B, de 200 mmol/l e a expressão cinética é dada por:

$$(-r_A) = 200 \cdot C_A \cdot C_B \text{ (mol/l.min)}$$

- (a) Qual o volume de reator de mistura perfeita necessário para conversão de 99,9% do produto A?
- (b) Qual o volume de reator tubular ideal necessário para conversão de 99,9% do produto A?

- P3.7** Uma lagoa é usada para tratar esgoto sanitário com vazão de $4.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ e DBO de 250 mg/l . O volume da lagoa é de 20.000 m^3 e a degradação da matéria orgânica segue modelo cinético de primeira ordem com constante de $0,25 \text{ dia}^{-1}$. Qual será a DBO na saída da lagoa?
- P3.8** Uma água residuária industrial com vazão de $20 \text{ m}^3/\text{dia}$ e DQO de 5.000 mg/l deve ser tratada antes de ser lançada em um corpo d'água. De acordo com a legislação do local onde está instalada a indústria, a DQO deve ser menor que 100 mg/l para ser lançada no corpo receptor. Considerando a aplicação de processo biológico com organismos que degradam a matéria orgânica seguindo reação de primeira ordem com constante cinética de $0,6 \text{ h}^{-1}$, qual o tempo de residência (tempo de detenção hidráulica) e volume necessários para um reator de mistura perfeita? Este reator poderia ser substituído por reator tubular ideal com vantagens?
- P3.9** Uma reação de primeira ordem ($A \rightarrow B$) é realizada em reator tubular, no qual a vazão volumétrica é constante e igual a 10 l/min . Determine o volume de reator necessário para reduzir a concentração efluente a 10% da concentração afluenta, sabendo-se que a constante de velocidade é $0,23 \text{ min}^{-1}$.
- P3.10** Uma lagoa será usada para tratar esgoto sanitário de uma cidade com, aproximadamente, 50.000 habitantes, com vazão de $10.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ e DBO de 320 mg/l . Qual o volume necessário para conversão de 85% da DBO sabendo-se que degradação da matéria orgânica segue modelo cinético de primeira ordem com constante de $0,3 \text{ dia}^{-1}$. Considere (a) reator de mistura perfeita e (b) reator tubular
- P3.11** Uma reação de segunda ordem ($2A \rightarrow B$) é realizada em reator de batelada com concentração inicial de reagente de $1,2 \text{ mol/l}$. Em 15 minutos de reação, a conversão do reagente chegou a 45% . Qual a conversão com 45 minutos de reação? Qual o tempo necessário para esgotar completamente o reagente A?

CAPÍTULO 4

ANÁLISE CINÉTICA EM REATORES DESCONTÍNUOS

O reator em batelada ou descontínuo é importante não só para aplicação em escala real, como também para estimativa de velocidades de reação e parâmetros cinéticos em laboratório, os quais servirão para futuras aplicações.

Neste capítulo, o reator descontínuo é abordado, com apresentação do equacionamento para projeto em várias reações simples e múltiplas. Os métodos de obtenção de dados cinéticos em reatores descontínuos também são apresentados.

4.1 Reações Simples

Um dos principais objetivos da cinética química é a obtenção de uma expressão matemática que traduza o comportamento do sistema. Geralmente as expressões devem ser simples e, se possível, susceptíveis de representação gráfica de modo que possam ser facilmente visualizadas.

Nesse item serão obtidas as expressões matemáticas para reações elementares simples em sistemas a volume constante.

4.1.1 Reações Irreversíveis em Sistemas a Volume Constante

4.1.1.1 Reações elementares de ordem zero

A velocidade em algumas reações químicas não é afetada pela concentração dos reagentes. Nesse caso, o balanço material em reator descontínuo para um determinado reagente "A" pode ser escrita como:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_0 \quad (4.1)$$

Nessa expressão, k_0 é a constante de velocidade para reação de ordem zero ou simplesmente, constante de ordem zero.

Considerando uma concentração inicial do reagente A (C_{A0}) em um tempo t igual a t_0 , a equação (4.1) pode ser integrada entre esses limites:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k_0 \int_{t_0}^t dt \quad (4.2)$$

A expressão integrada, expressa em termos de concentração do reagente, pode ser escrita como:

$$C_A = C_{A0} - k_0(t - t_0) \quad (4.3)$$

A expressão (4.3) indica que a concentração do reagente durante uma reação química que segue cinética de ordem zero varia linearmente com o tempo e depende da concentração inicial do reagente.

O gráfico de C_A em função do tempo para reação de ordem zero é apresentado na Figura 4.1.

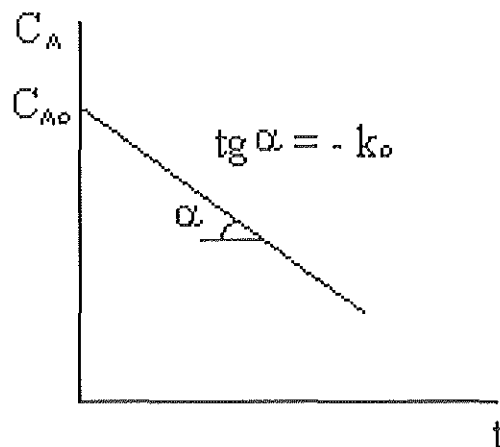


Figura 4.1. Representação gráfica da variação da concentração de reagente com o tempo para reação irreversível de ordem zero.

Atividade: Expresse a equação (4.3) em termos de grau de conversão.

4.1.1.2 Reações elementares de primeira ordem

As reações irreversíveis de primeira ordem podem ser representadas pela equação estequiométrica $A \rightarrow B$. A equação cinética pode ser expressa como:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (4.4)$$

Nessa expressão, k_1 é a constante de velocidade para reação de primeira ordem.

Considerando uma concentração inicial do reagente A (C_{A0}) em um tempo t igual a t_0 , a equação (4.4) pode ser integrada entre esses limites:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 \int_{t_0}^t dt \quad (4.5)$$

A expressão integrada, expressa em termos de concentração do reagente, pode ser escrita como:

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -k_1 (t - t_0) \quad (4.6)$$

ou

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1(t-t_0)} \quad (4.7)$$

A expressão (4.7) indica que a concentração do reagente durante uma reação química que segue cinética de primeira ordem varia exponencialmente com o tempo.

A partir da equação (4.6), podemos representar graficamente $-\ln(C_A/C_{A0})$ em função do tempo conforme apresentado na Figura 4.2.

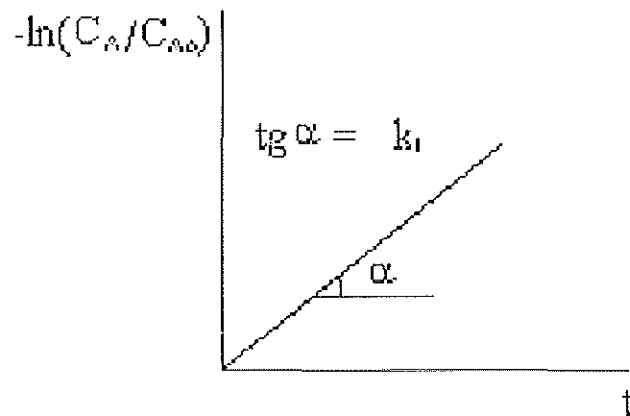


Figura 4.2. Representação gráfica da variação da concentração de reagente com o tempo para reação irreversível de primeira ordem.

Atividade: Expresse a equação (4.6) em termos de grau de conversão.

4.1.1.3 Reações elementares de segunda ordem

As reações elementares de segunda ordem podem apresentar duas representações estequiométricas distintas:

Tipo 1: $2A \rightarrow C$

Tipo 2: $A + B \rightarrow C$

Tipo 1:

Para as reações irreversíveis de segunda ordem, representadas pela equação estequiométrica $2A \rightarrow C$, a equação cinética pode ser expressa como:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A^2 \quad (4.8)$$

Nessa expressão, k_2 é a constante de velocidade para reação de segunda ordem.

Considerando uma concentração inicial do reagente A (C_{A0}) em um tempo t igual a t_0 , a equação (4.8) pode ser integrada entre esses limites:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = -k_2 \int_{t_0}^t dt \quad (4.9)$$

A expressão integrada expressa em termos de concentração do reagente, pode ser escrita como:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2(t - t_0) \quad (4.10)$$

ou

$$\frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)} = k_2(t - t_0) \quad (4.11)$$

A partir da equação (4.11), podemos representar graficamente $(1/C_A - 1/C_{A0})$ em função do tempo conforme apresentado na Figura 4.3.

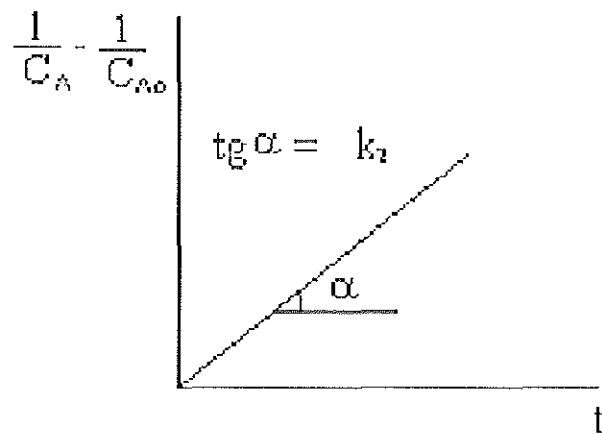


Figura 4.3. Representação gráfica da variação da concentração de reagente com o tempo para reação irreversível de segunda ordem.

Tipo 2:

Para as reações irreversíveis de segunda ordem, representadas pela equação estequiométrica $A + B \rightarrow C$, a equação cinética pode ser expressa como:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.12)$$

A expressão da concentração em função do tempo para reações de segunda ordem desse tipo 2, deduzida a partir da integração da expressão (4.12), pode ser escrita como:

$$\frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \left[\ln \left(\frac{C_{B0} - C_{A0} + C_A}{C_{B0} \cdot C_A / C_{A0}} \right) \right] = k_2 \cdot (t - t_0) \quad (4.13)$$

Atividade: Deduzir a expressão (4.13) a partir da integração da expressão de velocidade (4.12).

Se em uma reação com equação estequiométrica $A + B \rightarrow C$ um dos reagentes estiver em grande excesso em relação ao outro, a análise da cinética pode ser simplificada. Por exemplo, se C_{B_0} for muito maior que C_{A_0} , a expressão (4.13) assume a forma:

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right) = -k^*(t - t_0) \quad (4.14)$$

Essa é a expressão obtida para reação de primeira ordem e k^* é definido como:

$$k^* = k_2 \cdot C_{B_0} \quad (4.15)$$

As reações que permitem tal simplificação recebem a denominação de reações de pseudoprimeira ordem.

Atividade: Obtenha a expressão (4.14) a partir da expressão para reação de segunda ordem (4.13), considerando o reagente B em excesso.

4.1.2 Reações Reversíveis em Sistemas a Volume Constante

Embora não haja reação irreversível (que se realize completamente), podemos considerar muitas delas como sendo essencialmente irreversíveis por possuírem constante de equilíbrio de valor elevado. Designa-se por reações reversíveis as reações que apresentam no equilíbrio quantidades apreciáveis de todos os reagentes e produtos. Dessa forma, a composição do sistema em função do tempo é dependente das velocidades de reação direta (r_{dir}) e reversa (r_{rev}). A velocidade da reação direta diminuirá com o acúmulo de produtos, até que um equilíbrio dinâmico seja estabelecido. No equilíbrio as velocidades das reações direta e reversa se igualam e a velocidade resultante é nula.

Em outras palavras, as reações reversíveis são aquelas cujo valor do grau de avanço no equilíbrio (ξ_e) difere de maneira sensível do valor do grau de avanço máximo (ξ_{max}).

4.1.2.1 Reações elementares de primeira ordem

No caso mais simples de reações reversíveis, as reações direta e reversa são de primeira ordem, como:



A equação de velocidade para esta reação em reator descontínuo é escrita como:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k * C_A - k ** C_B \quad (4.16)$$

Em termos de grau de conversão, a expressão (4.16) pode ser escrita como:

$$C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = k * (C_{A0} - C_{A0} X_A) - k ** (C_{B0} + C_{A0} X_A) \quad (4.17)$$

A constante de equilíbrio (K) para a reação é definida como:

$$K = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} \quad (4.18)$$

Nessa expressão, C_{Ae} e C_{Be} são as concentrações no equilíbrio.

No equilíbrio, a velocidade $dC_A/dt=0$, então:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k^* C_A - k^{**} C_B = 0 \quad (4.19)$$

Pela expressão (4.19) pode-se obter as relações entre as concentrações de equilíbrio e as constantes de velocidade da reação e a constante de equilíbrio pode ser expressa como:

$$K = \frac{k^*}{k^{**}} \quad (4.20)$$

Combinando as equações (4.16) a (4.20) podemos obter a equação de velocidade em termos de conversão de equilíbrio, como:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k^* [(C_{B0}/C_{A0}) + 1]}{(C_{B0}/C_{A0}) + X_{Ae}} (X_{Ae} - X_A) \quad (4.21)$$

Com as conversões medidas em termos de X_{Ae} , podemos admitir a reação como pseudo-irreversível de primeira ordem e a integração da expressão (4.21) fornece:

$$-\ln \left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right) = -\ln \frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} = \left[\frac{(C_{B0}/C_{A0}) + 1}{(C_{B0}/C_{A0}) + X_{Ae}} \right] k^* t \quad (4.22)$$

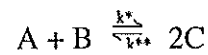
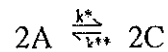
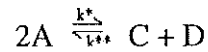
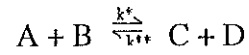
A semelhança entre as equações de primeira ordem para reações reversíveis e irreversíveis pode ser evidenciada comparando-se a expressão (4.6) com a (4.22). A reação reversível poderá ser considerada irreversível se a concentração for medida por $C_A - C_{Ae}$, ou concentração inicial em excesso, em relação à do equilíbrio.

Uma reação irreversível pode ser encarada como um caso particular de reação reversível na qual $C_{Ae} = 0$, ou $X_{Ae} = 1$, ou $K = \infty$.

Atividade: Obtenha a expressão de concentração ou grau de conversão em função do tempo para uma reação reversível de primeira ordem (4.22) a partir da expressão (4.16). Apresente todos os passos da dedução.

4.1.2.2 Reações elementares de segunda ordem

As reações bimoleculares, reversíveis e de segunda ordem podem ser representadas pelas seguintes equações estequiométricas:



A forma da equação integrada para essas reações em reator descontínuo é escrita como:

$$\ln\left(\frac{X_{Ae} + (1 - 2X_{Ae})X_A}{X_{Ae} - X_A}\right) = 2\left(\frac{1 - X_{Ae}}{X_{Ae}}\right)k^*C_{A0}t \quad (4.23)$$

Atividade: Obtenha a equação que representa a variação da conversão fracional com o tempo, em reator descontínuo, para uma reação do tipo:



4.2 Reações Múltiplas

Vários tipos importantes de reações industriais e muitas reações bioquímicas ocorrem através de várias etapas elementares, nas quais um ou mais intermediários ativos são continuamente regenerados. Em outros casos, um único reagente se decompõe gerando diferentes produtos. Nesse caso, alguns produtos podem ser de interesse e outros não. Por exemplo, na oxidação do etileno pelo ar, o produto desejado é o óxido de etileno, mas oxidação completa a dióxido de carbono e água também pode ocorrer. O desempenho da reação, nesse caso, deve ser avaliado em termos de velocidade de produção do óxido de etileno e de sua pureza no produto final gerado.

Em ambos os casos, as reações são representadas por mais de uma equação estequiométrica e mais de uma equação cinética é necessária para sua descrição completa.

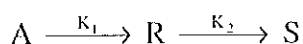
As reações múltiplas podem ocorrer em série ou em paralelo. Algumas reações podem apresentar mecanismo que combine reações em série e em paralelo; são as reações mistas. Outras reações, cujas velocidades não podem ser derivadas diretamente das equações estequiométricas são consideradas reações complexas e denominadas não - elementares. Esse é o caso das reações enzimáticas.

Nesse texto iremos tratar da caracterização matemática de reações em série, em paralelo, mistas e não - elementares em reatores em batelada.

4.2.1 Reações em Série Irreversíveis

As reações em série são aquelas nas quais um ou mais produtos formados inicialmente sofrem reações subsequentes para gerar outros produtos.

O tipo mais simples possível de reações em série de primeira ordem e um único produto intermediário, pode ser escrito como:



As equações cinéticas para reatores descontínuos correspondentes a esse modelo são:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (4.24)$$

$$(r_R) = \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R \quad (4.25)$$

$$(r_S) = \frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_R \quad (4.26)$$

Para conhecer o comportamento das concentrações dos diversos componentes do sistema reacional em função do tempo é necessário resolver as equações diferenciais (4.24), (4.25) e (4.26). A forma de resolução dessas equações é apresentada em Levenspiel (1974), p. 46.

Os comportamentos das concentrações de A, R e S em função do tempo são descritos pelas expressões:

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (4.27)$$

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.28)$$

$$C_S = C_{A0} \left[1 + \frac{(k_1 \cdot e^{-k_2 t} - k_2 \cdot e^{-k_1 t})}{k_2 - k_1} \right] \quad (4.29)$$

Inicialmente a concentração do reagente A é alta e igual a C_{A0} , resultando em velocidade de consumo de A alta. As concentrações de R e S são mínimas ou nulas e as velocidades de consumo de R e formação de S são desprezíveis. A velocidade de formação de R, entretanto, atinge um máximo em um tempo inicial. A variação típica das concentrações dos componentes de um sistema, no qual ocorrem reações consecutivas de primeira ordem é apresentada na Figura 4.4.

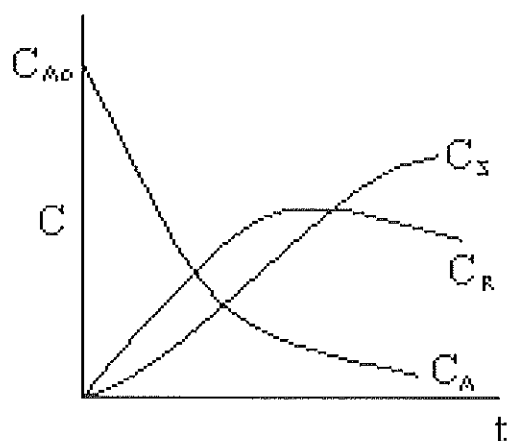


Figura 4.4: Curva típica de variação de concentração com o tempo em reações em série de primeira ordem.

No início da reação a quantidade final do produto formado é muito pequena para ser detectada analiticamente. O período de tempo decorrido até que uma quantidade significativa do produto seja formada recebe o nome de *período de indução*. A grandeza desse período vai depender da precisão do método analítico utilizado.

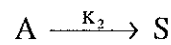
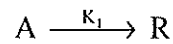
Atividade: Analise a expressão da concentração do produto S em função do tempo (4.29) em duas situações.

- i. k_2 é bem maior que k_1
- ii. k_1 é bem maior que k_2

4.2.2 Reações Paralelas Irreversíveis

As reações paralelas ou concorrentes são aquelas nas quais os reagentes podem sofrer duas ou mais reações independentes e concorrentes. Elas incluem casos onde um ou mais reagentes combinam para dar um ou mais produtos, bem como aqueles casos onde um único reagente pode produzir diferentes produtos.

Considerando o caso mais simples no qual A se decompõe ou é consumido, segundo dois caminhos possíveis, ambos sendo reações elementares:



As velocidades de conversão dos três componentes em reatores descontínuos podem ser escritas como:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A \quad (4.30)$$

$$(r_R) = \frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (4.31)$$

$$(r_S) = \frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_A \quad (4.32)$$

A solução das equações (4.30), (4.31) e (4.32), considerando $C_A = C_{A0}$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$ em $t = 0$, resulta em:

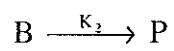
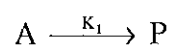
$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (4.33)$$

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (4.34)$$

$$C_S = \frac{k_2 \cdot C_{A0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (4.35)$$

Atividade: Deduza as expressões (4.33), (4.34) e (4.35) a partir das expressões (4.30), (4.31) e (4.32).

Atividade: Caracterize matematicamente as reações paralelas, nas quais dois reagentes produzem o mesmo produto:



4.2.3 Reações Não-Elementares

Nas reações elementares, as expressões de velocidade de reação podem ser derivadas diretamente das equações estequiométricas. Entretanto, muitas reações de interesse industrial e as reações bioquímicas envolvendo enzimas apresentam mecanismos com várias etapas intermediárias que, em geral, não apresentam relação direta com a expressão cinética e a ordem da reação. Estas são as reações não-elementares.

As reações não elementares podem apresentar um nível de complexidade bastante superior ao observado com as reações elementares. A maioria das reações, na prática, ocorre através de uma seqüência de etapas elementares e as expressões cinéticas devem ser desenvolvidas a partir dessa seqüência. Nesse caso, duas questões devem ser respondidas:

- i. Qual é a seqüência de etapas elementares, isto é, qual é o mecanismo da reação proposto?
- ii. Qual é a expressão cinética da reação global desenvolvida a partir do mecanismo proposto?

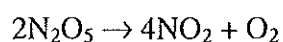
Para responder a primeira questão deve ser levado em consideração o fato de os dados experimentais disponíveis poderem fornecer pouca ou nenhuma informação sobre a identificação ou concentração de espécies intermediárias. Se somente dados sobre reagentes e produtos da reação global estiverem disponíveis, não haverá possibilidade de se chegar a um único mecanismo proposto. Entretanto, dados acumulados através de anos de experimentos podem ser úteis e permitir que se chegue a um mecanismo proposto para uma dada reação. Informações sobre espécies intermediárias é fundamental para a identificação de um mecanismo correto. A proposta e escolha de um mecanismo são atividades muito específicas e de competência de pesquisadores diretamente relacionados com estudos cinéticos fundamentais; não é tarefa comum para engenheiros. Entretanto, é função do engenheiro a utilização de mecanismos propostos para o desenvolvimento de expressões cinéticas.

Após a definição do mecanismo proposto, a segunda parte do problema é formular a equação de velocidade para a reação global em termos de concentrações de reagentes e produtos. Inicialmente, isso pode ser feito eliminando-se as concentrações de espécies intermediárias através da combinação das expressões de velocidade escritas para cada etapa elementar. Entretanto, exceto para os mecanismos mais simples, este procedimento

pode levar a expressões tão complexas que poderão ser inúteis em projeto de reatores. Dessa forma, a análise deve estar geralmente baseada em algumas considerações que simplifiquem a expressão final obtida. Uma simplificação que resulta em expressões mais simples é a de reação irreversível que será verdadeira em estágios iniciais de reação quando poucas moléculas de produto estão presentes. Duas outras hipóteses são freqüentemente utilizadas: (a) Hipótese da etapa limitante da velocidade de reação e (b) Aproximação ou princípio do estado estacionário.

Consideração de etapa limitante da velocidade de reação

Se uma das etapas elementares em um mecanismo ocorre a uma velocidade muito mais lenta que as outras, essa etapa determinará a velocidade da velocidade global. Essa consideração foi utilizada para explicar a cinética do N_2O_5 :



De acordo com Ogg (R.A. Ogg Jr, *J. Chem. Phys.*, vol. 15, 333, 613, 1947) esta reação segue cinética de primeira ordem. Essa reação, portanto, não pode ser considerada elementar e ocorre provavelmente por um mecanismo de três etapas, com a primeira etapa ocorrendo duas vezes:

- i. $N_2O_5 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} NO_2 + NO_3$
- ii. $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2$ (etapa lenta)
- iii. $NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$

A primeira etapa representa uma decomposição reversível e, na segunda etapa, o NO_2 não reage, mas afeta a decomposição do NO_3 . Se a segunda etapa é muito mais lenta que as outras, a velocidade da reação é dada por:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = (-r_{N_2O_5}) = k_2(C_{NO_2})(C_{NO_3}) \quad (4.36)$$

A concentração de NO não aparece na equação de velocidade, pois a terceira etapa da reação é rápida em relação à segunda. Como a primeira etapa também é rápida e reversível, pode-se obter a concentração das três espécies envolvidas por uma equação de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{C_{NO_2} \cdot C_{NO_3}}{C_{N_2O_5}} \quad (4.37)$$

Nessa expressão, K_1 é a constante de equilíbrio para a primeira etapa. Combinando a equação (4.37) com a (4.36) a expressão de velocidade de reação pode ser escrita como:

$$(-r_{N_2O_5}) = (k_2 \cdot K_1) \cdot C_{N_2O_5} \quad (4.38)$$

Considerando que a cinética é controlada por apenas uma etapa do mecanismo, a velocidade da reação pode ser representada por um modelo de primeira ordem, como observado experimentalmente. Deve-se notar que seria errado considerar a reação de degradação do N_2O_5 como elementar, mesmo que os coeficientes estequiométricos fossem divididos por 2, indicando que apenas uma molécula de N_2O_5 reage. Nesse caso, um modelo de primeira ordem poderia ser proposto, mas tal consideração direta estaria incorreta. De fato, a molécula de N_2O_5 é tão complexa, contendo tantas ligações, para justificar sua decomposição em NO_2 e O_2 em apenas uma etapa.

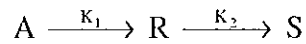
Aproximação ou princípio do estado estacionário

Na hipótese do estado estacionário admite-se que durante a maior parte do tempo de uma reação, a concentração de um produto intermediário se mantém constante. Isto é o mesmo que dizer que a velocidade de formação deste produto é igual a sua velocidade de consumo. Como resultado, tem-se que a velocidade resultante de formação do produto intermediário é igual a zero, ou seja, $dC/dt = 0$.

O princípio do estado estacionário é de grande importância para tratar matematicamente sistemas reagentes de alta complexidade, nos quais ocorrem diversas reações em série e em paralelo de diferentes ordens, mesmo para estes casos onde a solução matemática exata é praticamente impossível, esta aproximação de estado

estacionário só é razoavelmente boa quando os produtos intermediários são altamente reativos, ou então em baixíssimas concentrações.

Para dar um exemplo da aplicabilidade deste princípio, considere a reação em série:



A cinética dessa reação já foi caracterizada matematicamente no item 4.2.1 desse Texto e as relações entre as concentrações das espécies envolvidas possuem solução exata em função do tempo, conforme apresentado pelas equações (4.27) a (4.29).

Ao aproximar do estado estacionário, a velocidade de formação de R iguala-se a sua velocidade de consumo, ou seja, sua concentração se torna constante. Dessa forma, tem-se:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R = 0 \quad (4.39)$$

e

$$\frac{C_R}{C_A} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.40)$$

Substituindo a expressão (4.40) na expressão de concentração de C_A em função do tempo (4.27), tem-se:

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2} (e^{-k_1 t}) \quad (4.41)$$

A expressão (4.41) pode ser comparada com a expressão (4.28), obtida a partir de solução matemática exata. Essas equações serão equivalentes se $k_2 \gg k_1$, estabelecendo que o produto intermediário R é muito mais reativo em relação ao reagente A ou que sua concentração é muito baixa durante a reação, ou se $t \gg 1/k_2$, assegurando que o período de indução já foi ultrapassado.

A variação da concentração do produto R em função do tempo também pode ser obtida através dessa análise como:

$$C_S = C_{A_0} \left[1 - e^{-k_1 t} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \right] \quad (4.42)$$

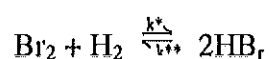
O princípio do estado estacionário pode ser aplicado às situações nas quais o período de indução é bastante curto, ou seja, o intermediário ativo tem uma vida muito curta.

Pelo que o princípio estabelece, a concentração do intermediário R deveria ser constante, entretanto não é isso que está representado na equação (4.41), onde C_R diminui com o tempo. Apesar disto, devido ao baixíssimo valor de C_R durante a reação, a hipótese estabelecida pelo princípio do estado estacionário ainda pode ser aceita como uma aproximação razoável.

Os casos mais comuns de aplicação do princípio do estado estacionário são as reações que se processam através de mecanismos em cadeia e outros mecanismos não em cadeia. Os tipos de intermediários possíveis produzidos nesses mecanismos incluem complexos de transição, moléculas, íons e radicais livres de alta reatividade.

Uma aplicação típica do princípio do estado estacionário está nas reações enzimáticas, as quais serão detalhadas no Capítulo 5 destas *Notas de Aula*.

Atividade: A reação gasosa entre o hidrogênio e o bromo moleculares formando o brometo de hidrogênio pode ser representada pela seguinte equação estequiométrica:



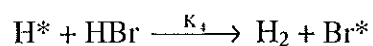
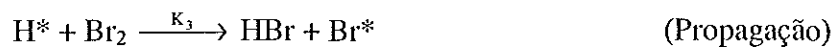
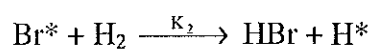
Se essa reação fosse elementar, seria de segunda ordem, mas experimentalmente verifica-se a seguinte equação cinética:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_A (C_{\text{H}_2})(C_{\text{Br}_2})^{1/2}}{k_B + \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}} \quad (\text{A})$$

Tendo em vista que as reações não-elementares apresentam um mecanismo que envolve várias etapas e que cada uma dessas etapas ocorre de acordo com um processo elementar, o estudo cinético da mesma deve basear-se no *princípio da independência*, o qual estabelece que:

“Se várias reações ocorrem em um sistema reagente, então cada uma delas ocorre de forma independente e obedece a uma lei cinética básica”.

O seguinte mecanismo é proposto para a reação do brometo de hidrogênio:



Os espécimes intermediários H^* e Br^* são radicais livres, que estão presentes em baixíssimas concentrações e são altamente reativos.

Deduz a expressão cinética (A) utilizando o princípio do estado estacionário.

4.3 Obtenção e Avaliação de Dados Cinéticos

A obtenção de uma expressão cinética que represente adequadamente uma reação química ou bioquímica, bem como a avaliação das constantes de velocidade, só pode ser realizada através de experimentos nos quais podem ser obtidos dados de velocidade de reação. O modelo mais adequado para representação de uma reação nem sempre é simples de se obter, pois várias reações são não-elementares e envolvem várias etapas. Nesse caso, todas informações sobre produtos e reagentes deveriam ser investigadas. Entretanto, em muitos casos, não se conhecem todos os produtos e até reagentes envolvidos no processo e a obtenção das velocidades de reação e de um modelo cinético pode ser muito difícil.

Quando experimentos são realizados em sistemas envolvendo reações, é interessante distinguir entre a avaliação do mecanismo de reação e a avaliação das expressões que representem as velocidades de reação. Para projetistas de reatores, o conhecimento do mecanismo de reação pode ser útil, mas na maioria das vezes, não é essencial. O que importa nesse caso é a determinação das expressões cinéticas de uma reação, as quais podem ser utilizadas para projeto de reatores, simulação e otimização de processos ou apenas para maior entendimento do que ocorre em um determinado sistema.

Portanto, em laboratório estaremos mais interessados em obter uma expressão matemática que represente a velocidade da reação, com todas as constantes ou parâmetros determinados.

4.3.1 Obtenção de Dados Cinéticos Experimentais

Os experimentos cinéticos geralmente se baseiam no acompanhamento da concentração de uma ou várias espécies à medida que uma reação avança. Tais experimentos são geralmente realizados em reatores em batelada completamente misturados (RBCM) em escala de laboratório. O RBCM para estudos cinéticos pode ser simples como um frasco em um agitador ou mais sofisticado como um tanque com agitação mecânica ou agitação magnética. Em qualquer caso a mistura deve ser tão próxima quanto possível da mistura completa e as condições ambientais como temperatura devem ser mantidas constantes ao longo de um experimento.

A utilização do reator em batelada é importante também, pois o balanço de massa em tal reator é a própria definição de velocidade de reação de acordo com Levenspiel (1999). O balanço em um RBCM resulta em:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (4.43)$$

As informações de concentração em função do tempo permitem a estimativa da velocidade de reação. A partir desses dados, uma expressão cinética que melhor se ajuste aos dados experimentais pode ser determinada. Este procedimento pode ser uma rotina de tentativa e erro, comparando várias equações de velocidade com os dados obtidos.

Embora os reatores descontínuos sejam mais utilizados na obtenção de dados cinéticos, reatores semicontínuos ou contínuos também podem ser empregados. Independente do sistema utilizado, os dados cinéticos obtidos poderão ser utilizados para projeto, simulação ou otimização de qualquer sistema se os estudos cinéticos forem bem conduzidos. Dessa forma, as expressões cinéticas e valores de constantes cinéticas obtidas em laboratório, em experimentos criteriosos, podem ser utilizadas para sistemas de qualquer tipo e em qualquer escala.

4.3.2 Análise de Dados Cinéticos Experimentais

Dispondo-se de dados experimentais, pode-se recorrer a diversas técnicas para determinar as funções de velocidade de reação. As principais técnicas empregadas são:

Método Integral, o qual consiste na comparação de perfis experimentais e teóricos de concentração em função do tempo. Para usar esse método a equação de velocidade deve ser integrada para que se possa obter valores previstos de concentração em função do tempo. As equações cinéticas integradas para reações simples foram vistas no item 4.1 e para reações múltiplas, no item 4.2 deste capítulo.

Método Diferencial, o qual requer diferenciação dos dados experimentais de concentração em função do tempo a fim de obter uma expressão cinética.

Outros métodos também utilizados são: *Método das Velocidades Iniciais*, *Método das Meias-Vidas* e *Método de Guggenheim*.

4.3.2.1 Método Integral

O procedimento geral de análise de dados cinéticos experimentais pela utilização do método integral consiste em se propor uma equação cinética, a qual supõe-se que seja aplicável aos dados que estão sendo estudados. Integra-se a equação cinética proposta para obter uma equação que relaciona a composição da mistura reagente em função do tempo. A consistência desta equação pode ser avaliada através de procedimentos gráficos, os quais nada mais são do que a utilização do método das tentativas e erros.

O procedimento geral do método integral é apresentado a seguir:

- i) Propõe-se a forma matemática da função de velocidade de reação. Por exemplo, para um reagente "i" em um sistema a volume constante, pode-se propor a seguinte função de velocidade:

$$(-r_i) = -\frac{dC_i}{dt} = k.f(C_i) \quad (4.44)$$

- ii) Separam-se as variáveis e realiza-se a integração:

$$\Phi(C_i) = \int_{C_{i_0}}^{C_i} \frac{dC_i}{f(C_i)} = -k.t \quad (4.45)$$

- iii) Utilizando-se os dados experimentais, calcula-se a integral $\Phi(C_i)$ nos tempos correspondentes àqueles medidos experimentalmente. Nos casos mais simples faz-se a integração analítica da função da concentração, mas em casos complexos, pode ser necessária uma integração gráfica ou numérica.
- iv) Representam-se graficamente os valores de $\Phi(C_i)$ em função do tempo.
- v) Se os dados graficados reproduzirem uma reta que passa pela origem, a expressão cinética proposta é consistente com os dados cinéticos analisados e pode ser utilizada para reproduzir dados dentro dos mesmos intervalos de temperatura e concentração utilizados nos experimentos. Caso isto não se verifique, volta-se ao item 1 e propõe-se uma nova expressão da velocidade de reação e repete-se o procedimento.

Atividade: Uma reação é realizada num reator em batelada mantido a 30°C a fim de se determinar a expressão cinética que melhor represente os dados experimentais. Os resultados obtidos no experimento foram:

| | | | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t (min.) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| C _i (g/l) | 228 | 217 | 191 | 187 | 178 | 168 |

Através do método integral, qual a expressão cinética que melhor representa a reação?

4.3.2.2 Método Diferencial

Este método está baseado na diferenciação dos dados experimentais de concentração em função do tempo. Assim, as velocidades de reação em função do tempo e da concentração podem ser obtidas. Com os valores de velocidade de reação em função do tempo um modelo cinético pode, então, ser proposto.

Dispondo-se dos dados experimentais de concentração em função do tempo, a expressão de velocidade pode ser obtida pelo método diferencial como segue:

- i) Através dos dados de concentração em função do tempo obtidos experimentalmente, pode-se obter o valor da velocidade de reação para cada tempo e concentração através de diferenciação, pois:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (4.43)$$

- ii) Monta-se uma tabela e traça-se o gráfico de velocidade de reação em função da concentração do reagente (ou produto).
- iii) Ajusta-se uma expressão cinética através da proposta de algum modelo específico ou ajusta-se uma expressão cinética por regressão não linear utilizando métodos computacionais.

Atividade: Uma reação é realizada num reator em batelada mantido a 30°C a fim de se determinar a expressão cinética que melhor represente os dados experimentais. Os resultados obtidos no experimento foram:

| | | | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| t (min.) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| C _i (g/l) | 228 | 217 | 191 | 187 | 178 | 168 |

Através do método diferencial, qual a expressão cinética que melhor representa a reação?

4.3.2.3 Método das Velocidades Iniciais

O método das velocidades iniciais é baseado no método diferencial, mas vários experimentos devem ser realizados com concentrações de reagentes diferentes. Para cada experimento é obtida a velocidade inicial de reação, isto é, a velocidade avaliada no tempo zero:

$$r_{io} = \left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{t=0} \quad (4.46)$$

Dessa forma, será obtida uma velocidade inicial para cada concentração empregada e um modelo cinético poderá ser ajustado como no caso do método diferencial. A vantagem do método das velocidades iniciais é a precisão na avaliação nas velocidades de reação.

4.3.2.4 Método das Meias-Vidas

O desenvolvimento deste método está baseado no fato de que, o tempo necessário para que uma certa fração do reagente limitativo seja consumida, depende da concentração inicial dos reagentes da forma determinada pela expressão da velocidade de reação.

Este método tem a vantagem de não exigir o cálculo da velocidade de reação, mas depende da realização de vários experimentos em diferentes concentrações iniciais. Ele é bastante útil para se fazer uma estimativa preliminar da ordem de reação. Entretanto, este método não pode ser utilizado em sistemas reagentes onde as expressões de velocidade não obedecem a uma ordem n .

A meia-vida de uma reação química é definida como sendo o tempo necessário para que a metade da quantidade do reagente inicialmente presente no sistema seja consumida. Em sistemas a volume constante, pode-se dizer que a meia-vida é o tempo necessário para que a concentração do reagente limitativo reduza à metade o seu valor inicial.

Determinando-se a meia vida de uma reação química como função da concentração inicial é possível determinar os parâmetros cinéticos, ordem e constante específica de velocidade de reação.

Atividade: Explique como utilizar o método da meia vida para determinar a constante cinética e a ordem de uma reação com a seguinte expressão de velocidade:

$$(-r_i) = -\frac{dC_i}{dt} = k.C_i^n$$

4.4 Bibliografia Básica

- Da Silveira, B.I. (1996) **Cinética Química das Reações Homogêneas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo.
- Dos Santos, AM. (1987) **Reactores Químicos**. Volume 1. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Fogler, H.S. (1999) **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Levenspiel, O. (1999) **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Levenspiel, O. (1974) **Engenharia das Reações Químicas**. Volume 1. Ed. Edgard Blücher. São Paulo.
- Smith, J.M. (1981) **Chemical Engineering Kinetics**. 3th edition. McGraw-Hill, New York.
- Weber Jr, W.J & Digiano, F.A. (1996) **Process Dynamics in Environmental Systems**. John Wiley & Sons, Inc., New York.

4.5 Problemas Propostos.

Reações simples

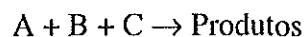
P4.1 O balanço de massa para reator em batelada com volume constante pode ser escrito como $(-r_A) = -dC_A/dt$. Escreva essa expressão em termos de pressão total de um sistema gasoso.

P4.2 Verifique que a variação de C_A com o tempo em reatores descontínuos no caso das reações de ordem diferente de 1 é expressa por:

$$(1/C_A)^{n-1} - (1/C_{A0})^{n-1} = (n-1) k.t$$

Qual a expressão do tempo necessário para consumir todo o reagente?

P4.3 Obtenha a relação entre a concentração dos reagentes e o tempo em reator em batelada para a seguinte reação elementar:



P4.4 Obtenha a relação entre a concentração do reagente e o tempo em reator em batelada para a reação elementar de terceira ordem



P4.5 A constante de velocidade de reação é $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para uma reação de primeira ordem a volume constante. Para uma concentração inicial igual a $0,1 \text{ mol/l}$, qual é o valor da velocidade inicial da reação?

P4.6 A velocidade inicial de consumo do reagente A em uma reação de Segunda ordem a volume constante do tipo $A + B \rightarrow \text{Produtos}$ é $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol/l.s}$. Se as concentrações iniciais dos reagentes são iguais a $0,2 \text{ mol/l}$, qual é o valor da constante específica k_2 ?

- P4.7** Para uma reação de primeira ordem ocorrendo em reator em batelada com volume constante, em dadas condições de operação, a conversão atinge 40% em 50 minutos.
- Qual o valor da constante específica de velocidade de reação?
 - Em quantos minutos a conversão será de 80%?
- P4.8** Uma reação de segunda ordem do tipo $A + B \rightarrow \text{Produtos}$ ocorre em um reator descontínuo com volume constante. Partindo-se das concentrações iniciais dos reagentes A e B iguais a 0,1 mol/l, calcule:
- A constante de velocidade da reação sabendo-se que em 40 minutos a conversão será de 20%.
 - O tempo necessário para se Ter uma conversão igual a 20%, partindo-se de concentrações iniciais dos reagentes A e B iguais a 0,01 mol/l.
- P4.9** Um reagente líquido A se decompõe segundo uma cinética irreversível de primeira ordem. Num reator em batelada com volume constante, 50% de A convertem-se em 5 segundos. Em quanto tempo a conversão será de 75%?
- P4.10** Um reagente líquido A se decompõe segundo uma cinética irreversível de segunda ordem. Num reator em batelada com volume constante, 50% de A convertem-se em 5 segundos. Em quanto tempo a conversão será de 75%? Compare o resultado com a resposta do exercício anterior.
- P4.11** Uma experiência em reator em batelada mostrou que 75% de um reagente líquido R é convertido em outro produto líquido S em 10 minutos. Sabendo-se que a reação é irreversível e de ordem 0,5, qual seria a porcentagem convertida de R se a experiência fosse de 60 minutos? Explique o resultado.
- P4.12** Demonstrar que para uma reação reversível elementar $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D + E$ realizada com $C_{D0}=C_{E0}=0$, vale a expressão para reator em batelada com volume constante:

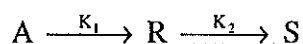
$$\ln \left[\frac{X_{Ae} + (1 - X_{Ae})X_A}{X_{Ae} - X_A} \right] = k * \left(\frac{2 - X_{Ae}}{X_{Ae}} \right) t$$

P4.13 Demonstrar que para uma reação reversível elementar $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D$ realizada com $C_{D0} = 0$ e $C_{A0} = C_{B0}$, vale a expressão para reator em batelada com volume constante:

$$\ln \left[\frac{X_{Ae}(1 - X_{Ae} X_A)}{X_{Ae} - X_A} \right] = k * C_{A0} \left(\frac{1 - X_{Ae}^2}{X_{Ae}} \right) \cdot t$$

Reações múltiplas

P4.14 Os valores de k_1 e k_2 em reações em série, determinam a localização (o instante em que ocorre a concentração máxima) e a concentração máxima do produto intermediário em reator em batelada.



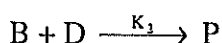
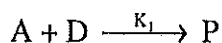
Demonstre que a expressão matemática que relaciona o instante em que ocorre a concentração máxima de R com as constantes cinéticas, tem a forma:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

Qual é a expressão matemática da máxima concentração de R ($C_{R \max}$) em função das constantes de velocidade?

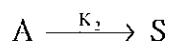
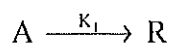
P4.15 As reações paralelas competitivas de pseudoprimeira ordem consistem de duas reações nas quais os reagentes competem por um reagente comum.

O mecanismo da reação pode ser representado pelas equações estequiométricas:

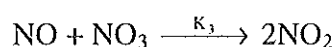
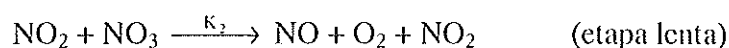
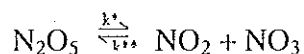


Obtenha as equações das concentrações de A, B, D e P em função do tempo para reator em batelada com volume constante.

P4.16 Determine a variação das concentrações dos componentes A, R e S em função do tempo para a reação abaixo, quando $k_2=2k_1$.



P4.17 Considere o mecanismo para degradação do N_2O_5 .



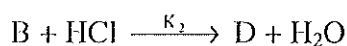
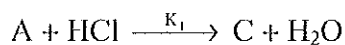
Nesse mecanismo, o NO_3 e o NO são intermediários. Supondo que essas espécies são decompostas rapidamente, demonstre, assumindo o princípio do estado estacionário, que a expressão cinética da degradação do N_2O_5 pode ser representada como:

$$(-r_{N_2O_5}) = \frac{k_1^* k_2}{2k_2 + k_3^*} C_{N_2O_5}$$

Compare essa expressão com a expressão obtida para a mesma reação:

$$(-r_{N_2O_5}) = (k_2 \cdot K_1) \cdot C_{N_2O_5}$$

P4.18 A cloração de um álcool A e de um álcool B em fase líquida apresenta a seguinte estequiometria:



C e D são produtos clorados.

As expressões de velocidade de desaparecimento de A e B são:

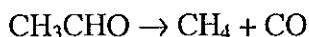
$$(-r_A) = k_1 C_A C_{HCl}$$

$$(-r_B) = k_2 C_B C_{HCl}$$

$$k_1 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{min} \text{ e } k_2 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$$

Sabendo-se que a alimentação de reator descontínuo é constituída por uma mistura com concentração de HCl de 1,5 mol/l, concentração de A igual a de B igual a 2,5 mol/l, calcule as concentrações das espécies C e D no instante em que 30% de A foi consumido.

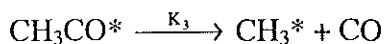
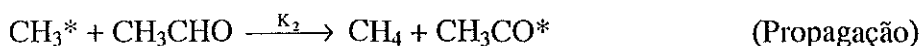
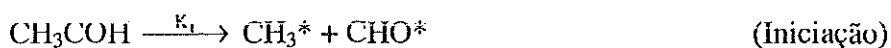
P4.19 A reação de decomposição do acetaldeído em fase aquosa pode ser representada pela seguinte equação estequiométrica global:



Experimentalmente verificou-se que a velocidade de decomposição do acetaldeído pode ser representada por:

$$(-r_{\text{CH}_3\text{CHO}}) = kC_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$$

Utilizando o princípio do estado estacionário, deduza esta expressão cinética a partir do seguinte mecanismo:



Obtenção de dados cinéticos

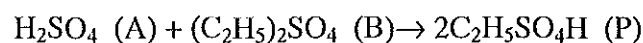
P4.20 Um reagente A contido em um reator descontínuo, com concentração inicial de 1 mol/l é convertido em 80% em um produto B em 8 minutos. Após 18 minutos a conversão é de 90%. Determinar a ordem e a constante de velocidade da reação, sabendo-se que a mesma é irreversível.

P4.21 Um estudo cinético é realizado em um reator descontínuo a temperatura constante para investigar a expressão de velocidade para decomposição de um reagente A. os dados obtidos em laboratório são apresentados na tabela abaixo:

| t (min) | C _A (mol/l) |
|---------|------------------------|
| 0 | 2,00 |
| 1 | 1,25 |
| 2 | 0,91 |
| 3 | 0,71 |
| 4 | 0,59 |
| 5 | 0,50 |
| 6 | 0,43 |

Qual a expressão de velocidade que melhor representa os dados experimentais obtidos?

P4.22 Hellin e Jungers estudaram a reação entre o ácido sulfúrico e sulfato de dietila em solução aquosa a 23°C em reator em batelada:



Os resultados obtidos são apresentados na tabela abaixo:

| | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| t (min) | 75 | 162 | 318 | 410 | ∞ |
| C _p (mol/l) | 2,24 | 3,81 | 5,15 | 5,42 | 5,80 |

Sabendo-se que as concentrações iniciais dos reagentes são iguais e valem 5,5 mol/l, determinar a equação de velocidade de consumo de ácido sulfúrico (A).

P4.23 Um reagente se decompõe em um reator em batelada da seguinte forma



A composição de A é medida em função do tempo e os resultados são apresentados na Tabela abaixo. Ache a expressão de velocidade que melhor representa os dados utilizando o método integral.

| Tempo (s) | Concentração de A (mol/l) |
|-----------|---------------------------|
| 0 | 10 |
| 20 | 8 |
| 40 | 6 |
| 60 | 5 |
| 120 | 3 |
| 180 | 2 |
| 300 | 1 |

P4.24 Um reagente se decompõe da seguinte forma:



A composição de A é medida em função do tempo em reator descontínuo e os resultados são apresentados na Tabela abaixo. Ache a expressão de velocidade que melhor representa os dados utilizando o método diferencial.

| Tempo (s) | Concentração de A (mol/l) |
|-----------|---------------------------|
| 0 | 10 |
| 20 | 8 |
| 40 | 6 |
| 60 | 5 |
| 120 | 3 |
| 180 | 2 |
| 300 | 1 |

CAPÍTULO 5

PROJETO DE REATORES CONTÍNUOS IDEAIS

No Capítulo 3 destas *Notas de Aula* foram apresentados os reatores denominados ideais e as equações de projeto e desempenho obtidas a partir de balanço de massa. Comparando-se o reator de mistura perfeita com o reator tubular ideal, observou-se que o segundo terá sempre menor volume necessário para se atingir o mesmo desempenho. Em outras palavras, o reator tubular ideal apresentará sempre melhor desempenho quando comparado com um reator de mistura perfeita com mesmo tempo de detenção hidráulica aplicado. Essa diferença é maior quanto maior for a eficiência do sistema e quanto maior for a ordem da reação. Exceção a essa regra pode ser encontrada em processos biotecnológicos, os quais serão apresentados em capítulos posteriores.

Muitas vezes pode ser conveniente se projetar um sistema reacional composto por mais de um reator ou por um reator com recirculação. Nesses casos, as equações de desempenho são obtidas de forma similar às obtidas para reatores simples, através de balanços materiais.

Nesse Capítulo serão apresentados alguns elementos para projeto e avaliação de desempenho de reatores combinados ou com recirculação.

5.1 Combinação de Reatores para Reações Simples

Em muitos casos, reatores podem ser conectados em série ou em paralelo. Estas combinações podem ter um objetivo específico relacionado à obtenção de um produto de interesse ou, muitas vezes, apenas representam a ampliação de uma planta. De qualquer modo, torna-se importante a caracterização e análise destes sistemas combinados.

No caso de tratamento de águas residuárias é muito comum a combinação de diferentes reatores em série ou em paralelo. É o caso do tratamento biológico combinado anaeróbio/aeróbio, no qual os reatores são combinados em série com a finalidade de melhorar a eficiência de remoção de matéria orgânica ou para remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo.

Outro exemplo clássico de combinação de reatores na área de saneamento é o tradicional filtro anaeróbio (reator anaeróbio de leito fixo) precedido de tanque séptico (decanto-digestor ou fossa séptica). Nesse caso, o primeiro sistema tem como finalidade a

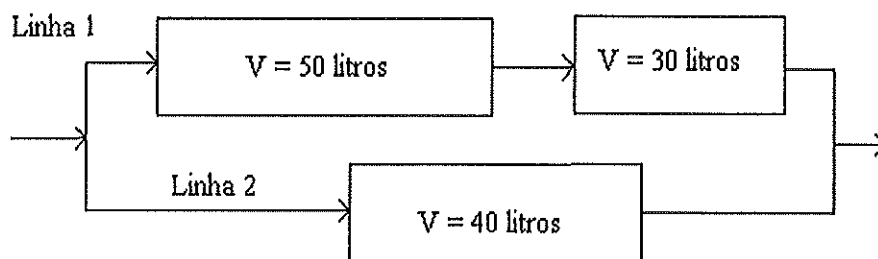
remoção de matéria orgânica particulada, enquanto que o segundo sistema tem por objetivo principal a remoção de material orgânico dissolvido.

5.1.1 Reatores Tubulares em Série ou em Paralelo

A análise da combinação de N reatores tubulares ideais em série é muito fácil, pois N reatores tubulares em série com volume total V são equivalentes a um único reator tubular ideal com mesmo volume V .

No caso de sistemas em paralelo, o tempo de detenção hidráulica deve ser igual para cada corrente paralela de alimentação. Qualquer outra maneira de alimentação será menos eficiente.

Atividade: Considere o sistema de reatores tubulares combinados:



O sistema consta de duas linhas paralelas de alimentação. Qual fração de alimentação deve ir para a linha 2?

5.1.2 Reatores de Mistura Perfeita de Mesmo Volume em Série

Como já estudado no Capítulo 3, a concentração de reagentes decresce progressivamente ao longo do reator tubular ideal, enquanto que, em reator de mistura perfeita, a concentração do reagente decresce imediatamente. Por esse motivo, o reator tubular ideal é mais eficiente (para reações com ordem maior que zero).

Se houver combinação de múltiplos reatores de mistura em série, a concentração do reagente decrescerá progressivamente ao longo do sistema combinado como ocorre em um reator tubular ideal. Esse comportamento sugere que, quanto mais reatores de mistura forem combinados em série, maior a aproximação com o modelo de escoamento tubular ideal.

Considere o modelo apresentado na Figura 5.1, no qual N reatores de mistura perfeita de igual volume são combinados em série.

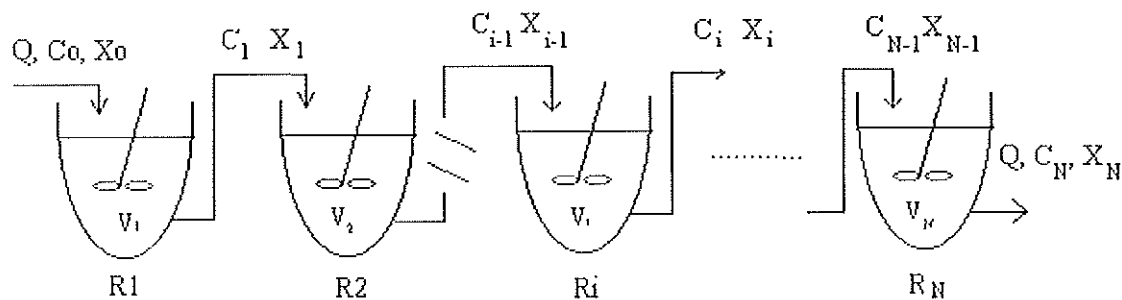


Figura 5.1. N reatores de mistura completa, combinados em série.

O balanço de massa para um reagente “A” em um dado reator “i” com volume constante resulta em:

$$\theta_{li} = \frac{C_{A(i-1)} - C_{A(i)}}{(-r_{Ai})} \quad (5.1)$$

Esta equação de desempenho é similar à (3.6), obtida para um único reator de mistura perfeita em série. $C_{A(i-1)}$ é a concentração do reagente “A” na entrada do reator i, enquanto que C_{Ai} é a concentração na saída.

Considerando-se cinética de primeira ordem, a equação (5.1) resulta em:

$$\frac{C_{A(i-1)}}{C_{A(i)}} = 1 + k_1 \cdot \theta_{hi} \quad (5.2)$$

Como o tempo de detenção hidráulica (tempo de residência) é igual em todos os reatores de igual volume (V_i), chega-se a:

$$\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} = (1 + k_1 \cdot \theta_{hi})^N \quad (5.3)$$

Rearranjando a equação (5.3), pode-se obter para o sistema total:

$$\theta_{hT} = N \cdot \theta_{hi} = \frac{N}{k_1} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (5.4)$$

Na equação (5.4), θ_{hT} é o tempo de residência (tempo de detenção hidráulica) total do sistema, θ_{hi} é o tempo de residência em cada reator, N é o número de reatores em série, C_{Ao} é a concentração do reagente "A" na entrada do primeiro reator e C_{AN} é a concentração do reagente "A" na saída do último reator, ou seja, na saída do sistema.

Se o número de reatores de mistura em série for muito grande, isto é, se $N \rightarrow \infty$ e a equação (5.4) resulta na equação de desempenho de reator tubular ideal:

$$\theta_h = \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A} \quad (5.5)$$

Dessa forma, um grande número de reatores de mistura perfeita e igual volume em série tende ao comportamento do reator tubular ideal. Levenspiel (1999) considera que acima de 30 reatores de mistura perfeita em série, o sistema poderia ser equacionado como tubular ideal.

Atividade: Um reagente A é convertido 90% em um determinado produto seguindo reação de primeira ordem ($k_1 = 0,5 \text{ h}^{-1}$) em um reator de mistura perfeita. A vazão da corrente de alimentação deverá ser duplicada e um segundo reator de mistura com mesmo volume do existente deve ser adicionado em série. Dessa forma, o tempo de detenção hidráulica deve permanecer o mesmo no sistema de dois reatores.

- a. Haverá aumento ou diminuição na conversão do sistema?
- b. Qual o motivo considerando que o tempo de residência aplicado foi o mesmo?
- c. Qual a conversão obtida se, ao invés do reator em série, for inserido um reator de mistura perfeita de igual volume em paralelo?

5.1.3 Reatores de Mistura Perfeita de Volumes Diferentes em Série

No caso de reatores de mistura perfeita de diferentes volumes em série, o importante é escolher a melhor combinação para se obter a maior eficiência com um mínimo volume de sistema. Nesse caso é utilizado o método de minimização de retângulos, o qual é apresentado a seguir.

Considere um sistema contendo dois reatores de mistura perfeita de diferentes capacidades em série. A representação gráfica das equações de desempenho do sistema é apresentada na Figura 5.2. Nota-se facilmente que o volume do sistema total é o menor possível quando o retângulo KLMN for o maior possível. Devemos ter em mente que, no caso de reator tubular ideal, o volume será o mínimo possível como pode ser observado na Figura 3.3 no Capítulo 3.

O critério de otimização do volume dos reatores passa por um critério de maximização da área do retângulo KLMN. Dessa forma, o menor volume para o sistema combinado pode ser obtido pela utilização de um procedimento gráfico. A área do retângulo KLMN será maximizada quando M for tal que a inclinação da curva tangente a esse ponto for igual à inclinação da diagonal NL do retângulo. Dessa forma, o ponto central do problema é a escolha de X_1 (ou ponto M na curva) que maximize a área.

Dependendo da forma da curva, poderá não existir ponto “ótimo” ou poderá haver mais de uma configuração que otimize a conversão. No entanto, para ordens de reação maiores que zero, haverá sempre um único ponto “ótimo” para o arranjo.

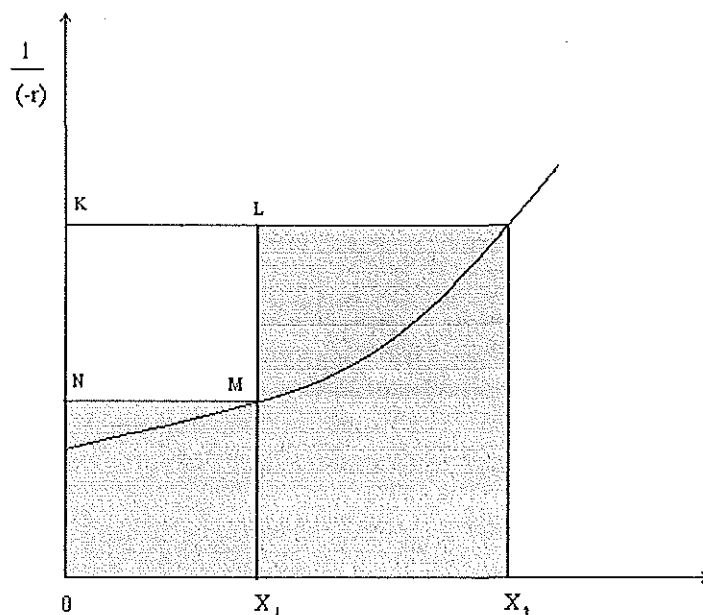


Figura 5.2. Representação gráfica de dois reatores de mistura perfeita em série.

A relação ótima entre os volumes de dois reatores de mistura perfeita em série dependerá da cinética da reação e da conversão desejada. Para reações de primeira ordem, reatores de mesma capacidade em série representam a melhor solução; enquanto que para reações com ordem maior que 1 o menor reator deve vir primeiro. Para reações com ordem menor que 1, o reator maior deverá vir primeiro. No entanto, de acordo com Levenspiel (1999) a vantagem do sistema de capacidade mínima sobre o sistema de mesma capacidade é muito pequena, sendo recomendado o uso de sistemas de igual capacidade em série.

5.1.4 Reatores de Diferentes Tipos em Série

O melhor arranjo de diferentes reatores em série deve seguir algumas regras gerais apresentadas a seguir:

- i) Os reatores devem ser conectados em série com a finalidade de manter a concentração de reagentes tão alta quanto possível se a ordem de reação for maior que 1 (curva velocidade-concentração côncava) e tão baixa quanto possível para ordem de reação menor que 1 (curva convexa),
- ii) Para reações, cuja curva “velocidade-concentração” apresenta máximo ou mínimo, o arranjo das unidades depende da forma da curva sem regras definidas. As reações denominadas “autocatalíticas”, como muitas reações bioquímicas, são exemplos desse caso.
- iii) Seja qual for a cinética e o sistema de reatores, a análise de $1/(-r)$ em função da concentração ou do grau de conversão é um bom modo para se achar o melhor arranjo das unidades.

5.2 Reator Tubular Ideal com Recirculação

Em alguns casos é importante ou vantajosa a recirculação de uma porção do efluente de um reator tubular ideal para a corrente de entrada. Nesses casos, é importante a definição da razão de reciclo (R):

$$R = \frac{\text{Volume de fluido que retorna à corrente de alimentação}}{\text{Volume de fluido que deixa o sistema}} \quad (5.6)$$

A razão de reciclo pode variar de zero a infinito. Quando R é igual a zero o reator é um tubular ideal (plug-flow) e quando R for igual a infinito o reator será de mistura completa ideal.

Considerando o esquema apresentado na Figura 5.3, o balanço de massa para sistema com volume constante resulta em:

$$\theta_h = \frac{V}{Q} = -(R+1) \int_{\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{R+1}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (5.7)$$

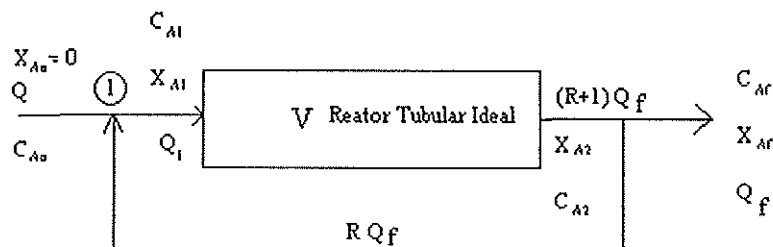


Figura 5.3. Esquema de reator tubular ideal com recirculação.

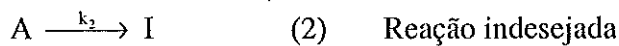
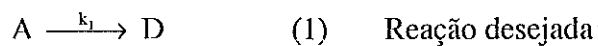
Atividade: Deduza a expressão de desempenho para reator tubular ideal com recirculação (eq. 5.7) por meio do balanço de massa no esquema apresentado na Figura 5.3. Faça uma análise da expressão para $R = 0$ e para $R = \infty$. Qual será a equação de desempenho considerando cinética de primeira ordem?

5.3 Projeto para Reações Múltiplas

O projeto de reatores para reações em série ou em paralelo apresenta algumas especificidades principalmente quando um produto da reação é o desejado, sendo os outros tratados como subprodutos. Em outras situações, uma rota reacional é a preferida em detrimento de outra. Nesses casos, a escolha do reator pode ser muito importante ou, até mesmo, fundamental para que o projeto seja adequado para o que se deseja.

5.3.1 Reações em Paralelo

Na seguinte reação em paralelo, o reagente A se decompõe em dois produtos (D e I), como:



Considere que o produto D seja o desejado e o produto I seja um subproduto indesejado. As equações de velocidade para produção de D e I são:

$$r_D = k_1 \cdot C_A^{n_1} \quad (5.8)$$

$$r_I = k_2 \cdot C_A^{n_2} \quad (5.9)$$

Nessas expressões, n_1 e n_2 são as ordens de reação para as reações (1) e (2), respectivamente.

Portanto, a relação entre as velocidades resulta em:

$$\frac{r_D}{r_I} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_A^{n_1 - n_2} \quad (5.10)$$

Note que a concentração do reagente (C_A) é o único fator de controle das velocidades de reação (k_1 , k_2 , n_1 e n_2 são constantes para um sistema específico a uma dada

temperatura). Assim, haverá favorecimento de uma ou de outra reação pela manutenção da alta ou de baixa concentração do reagente.

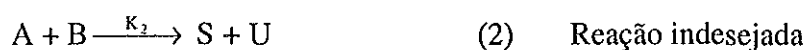
Atividade: Analise a relação (5.10) e responda como pode ser favorecida a formação do produto desejado (D) e, conseqüentemente, minimizada a formação do produto indesejado (I) quando:

- (a) A ordem da reação (1) for superior à ordem da reação (2) - $n_1 > n_2$
- (b) A ordem da reação (1) for inferior à ordem da reação (2) - $n_1 < n_2$
- (c) As duas reações tiverem mesma ordem - $n_1 = n_2$
- (d) Indique que reator deve ser utilizado em cada um dos casos.

O produto formado pode ser controlado, também, pela relação entre k_2 e k_1 com variações na temperatura ou com a utilização de catalisador específico para uma das reações.

Quando dois ou mais reagentes estiverem presentes, a análise deve ser feita da mesma forma que no caso de apenas um reagente (eq. 5.10). No entanto, nesse caso a forma de contato entre os reagentes deve ser o fator controlador para ocorrência da reação desejada. Por exemplo, em alguns casos os reagentes devem ser alimentados ao reator ao mesmo tempo e em altas concentrações. Em outros casos, os dois reagentes devem ser adicionados em baixas concentrações ao mesmo tempo. Há ainda casos em que é fundamental a adição de um dos reagentes em alta concentração e o outro em baixa.

Atividade: Considere a ocorrência das seguintes reações em paralelo:



As expressões cinéticas para as reações são:

$$r_R = k_1 \cdot C_A^{1,5} \cdot C_B^{0,3} \quad \text{e} \quad r_S = k_2 \cdot C_A^{0,5} \cdot C_B^{1,8}$$

Faça esquemas de alimentação de reatores (contínuos ou descontínuos) que podem favorecer a reação desejada e esquemas que não favorecem a formação dos produtos desejados.

Além da avaliação qualitativa da distribuição de produtos em reações que ocorrem em paralelo, há a possibilidade de avaliação quantitativa. Essa análise pode fornecer informações quantitativas sobre a distribuição dos produtos e sobre a capacidade dos reatores. Para essa análise, é importante a introdução de dois novos conceitos: rendimento fracional instantâneo (φ) e rendimento fracional global (Φ). Considerando “A” um reagente qualquer, gerando “R” como um dos produtos de reações em paralelo, essas duas variáveis são definidas como:

$$\varphi = \frac{dC_R}{-dC_A} \quad (5.11)$$

$$\Phi = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Af}} \quad (5.12)$$

O valor do rendimento global (Φ) representa uma média dos valores instantâneos (φ) no reator. É importante, portanto, que sejam obtidas relações entre as duas variáveis em cada reator.

Para o reator tubular ideal, no qual as concentrações de reagentes e produtos variam espacialmente, a relação entre Φ e φ é a seguinte:

$$\Phi_T = \frac{1}{C_{Af} - C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A \quad (5.13)$$

Para o reator de mistura perfeita o valor do rendimento fracional global (Φ_M) é igual ao valor do rendimento instantâneo (φ), pois a concentração de A no reator é igual a C_{Af} , conforme conceito de mistura perfeita. Dessa forma, a relação entre os rendimentos globais em ambos os reatores podem ser obtidos como:

$$\Phi_M = \left(\frac{d\Phi_T}{dC_A} \right)_{C_A=C_{Af}} \quad (5.14)$$

$$\Phi_T = \frac{1}{C_{Af} - C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \Phi_M dC_A \quad (5.15)$$

A concentração efluente do produto desejado R, para qualquer tipo de reator, pode ser calculada a partir da definição de Φ , como:

$$C_{Rf} = \Phi.(C_{A0} - C_{Af}) \quad (5.16)$$

Embora tenha sido desenvolvido para apenas um reagente, este equacionamento poderá ser aplicado quando houver dois ou mais reagentes. Nesse caso, o rendimento fracional poderá ser baseado em um dos reagentes, em todos os reagentes ou nos produtos formados.

Atividade: Considere as reações:



As expressões cinéticas para as reações são:

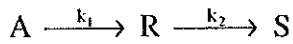
$$r_R = k_1.C_A^{1,5}.C_B^{0,3} \quad \text{e} \quad r_S = k_2.C_A^{0,5}.C_B^{1,8}$$

Sabendo-se que o reator é alimentado com correntes independentes de A e B com concentrações de 20 mol/l cada, ambas com mesma vazão, descubra a concentração do produto R na corrente de saída do reator para conversão de A de 90%. Nesse caso, os valores de k_1 e k_2 são iguais.

- (a) Considere reator tubular ideal
- (b) Considere reator de mistura perfeita
- (c) Considere o melhor sistema escolhido na atividade anterior

5.3.2 Reações em Série

Para análise das reações em série, será estudada a forma reacional mais simples, considerando conversão de primeira ordem com apenas um produto intermediário:



Nessa reação o produto desejado pode ser o intermediário (R) ou o final (S). O controle do que é produzido pode ser feito pelo tipo de reator empregado. Um determinado tipo de reator deve ser utilizado dependendo do produto desejado. Para que isso fique claro, as expressões de desempenho dos reatores ideais devem ser obtidas.

O tratamento para esta reação em reator descontínuo (em batelada) foi apresentado no Capítulo 4, item 4.2.1. No caso de reator tubular ideal, o tratamento resulta em expressões semelhantes, apenas com tempo de detenção hidráulica (θ_h) no lugar do tempo de reação (t):

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k_1 \theta_h} \quad (5.17)$$

$$C_R = \frac{k_1 \cdot C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \theta_h} - e^{-k_2 \theta_h}) \quad (5.18)$$

$$C_S = C_{A0} \left[1 + \frac{(k_1 \cdot e^{-k_2 \theta_h} - k_2 \cdot e^{-k_1 \theta_h})}{k_2 - k_1} \right] \quad (5.19)$$

Essas equações desempenho permitem que seja obtida a expressão para o tempo de detenção no qual ocorre a máxima concentração do intermediário ($dC_R/d\theta_h = 0$):

$$\theta_{h,\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (5.20)$$

Assim, o valor da concentração máxima do intermediário pode ser obtido como:

$$C_{R,\max} = C_{A_0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad (5.21)$$

A equação (5.21) é obtida considerando-se que, excesso do intermediário ocorrerá quando k_1 for muito maior que k_2 .

No caso do reator de mistura perfeita, os balanços materiais para cada componente da reação resultam nas seguintes equações:

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k_1 \cdot \theta_h} \quad (5.22)$$

$$C_R = \frac{C_{A_0} \cdot k_1 \cdot \theta_h}{(1 + k_1 \cdot \theta_h)(1 + k_2 \cdot \theta_h)} \quad (5.23)$$

$$C_S = \frac{C_{A_0} \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot \theta_h^2}{(1 + k_1 \cdot \theta_h)(1 + k_2 \cdot \theta_h)} \quad (5.24)$$

As expressões da máxima concentração do intermediário e do tempo de detenção para que se atinja essa concentração são obtidas da mesma forma que para o reator tubular ideal, resultando em:

$$\theta_{h,\max} = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} \quad (5.25)$$

$$C_{R,\max} = \frac{C_{A_0}}{\left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} + 1 \right]^2} \quad (5.26)$$

É importante relacionar a máxima concentração do intermediário obtida em reator de mistura e em reator tubular:

$$\frac{C_{R,\max} |_{\text{Tubular}}}{C_{R,\max} |_{\text{Mistura}}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2/(k_2-k_1)} \cdot \left[\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} + 1 \right]^2 \quad (5.27)$$

Atividade: Com base na expressão (5.27) faça uma análise das concentrações máximas de intermediário possíveis de se obter em reatores de mistura e tubulares ideais. Em qual tipo de reator haverá maior produção de intermediários? Qual o motivo?

Para reações irreversíveis em série a mistura do fluido é a chave para a formação do intermediário. A quantidade máxima possível de qualquer intermediário é obtida se fluidos de diferentes composições e em diferentes estágios de conversão não são misturados. Assim, espera-se que concentrações maiores de intermediários serão obtidas em reatores em batelada ou tubulares ideais, conforme observado na análise quantitativa. Além disso, em reator tubular ideal, a concentração máxima do intermediário será obtida com menores tempos de residência que os necessários em reatores de mistura perfeita. A Figura 5.4 apresenta este comportamento.

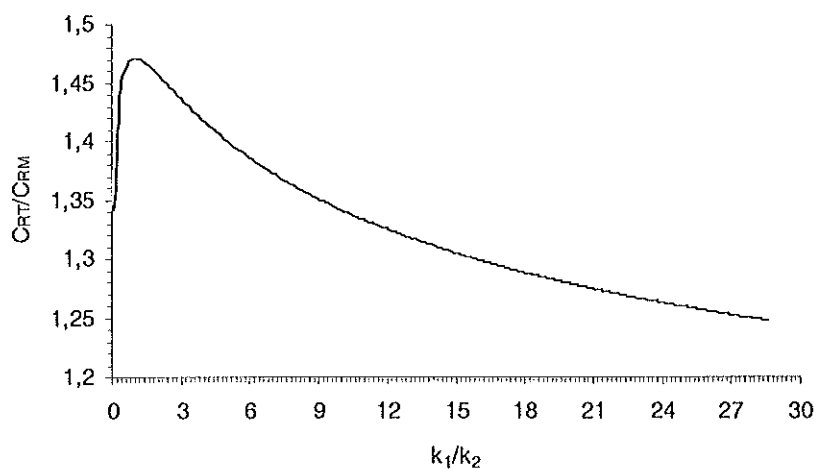


Figura 5.4. Relação entre as concentrações máximas do intermediário em reator tubular e de mistura em função da relação entre as constantes cinéticas.

Dessa forma, se o objetivo for o produto intermediário, a opção pelo reator tubular (ou em batelada) é a melhor. Do contrário, a opção pelo reator de mistura perfeita minimizará a produção do intermediário.

5.4 Bibliografia Básica

Fogler, H.S. (1999) **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey.

Levenspiel, O. (1999) **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.

Smith, J.M. (1981) **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York.

5.5 Problemas Propostos

- P5.1** Um reator de mistura completa em escala de laboratório de 5 litros é alimentado com um reagente “A” com concentração de 600 mg/l e com vazão de 2.5 l/h. Sabendo-se que o reagente “A” é convertido em um produto “B” seguindo cinética de primeira ordem com conversão de 90% no reator de bancada, projete um reator de mistura em escala real para processamento de 3 m³/dia com alimentação de solução de “A” a 600 mg/l.
- P5.2** Para a mesma reação apresentada no problema anterior, projete um reator tubular para processamento de 3 m³/dia com alimentação de solução de “A” a 600 mg/l. Compare e discuta os resultados.
- P5.3** Um reagente “A” é alimentado em um sistema de dois reatores de mistura perfeita em série com concentração de 1 mol/l. Sabendo-se que concentração de “A” na saída do primeiro reator é de 0,5 mol/l, encontre a concentração deste reagente na saída do segundo reator. A reação é de segunda ordem e $V_2/V_1 = 2$.
- P5.4** Uma corrente aquosa contendo 4 mol/l de um reagente “A” alimenta um reator de mistura perfeita seguido por um reator tubular ideal. Encontre a concentração de “A” na saída do reator tubular sabendo que a concentração no interior do reator de mistura é 1 mol/l. A reação é de segunda ordem e a capacidade do reator tubular é três vezes maior que a do reator de mistura.
- P5.5** Um composto tóxico “P” é lançado com concentração de 1 mol/l em uma corrente líquida de uma indústria com vazão de 10 l/min. A cinética de degradação de “P” segue uma cinética simples: $P \rightarrow R$, sendo R um produto não tóxico. A cinética da reação segue o modelo:

$$(-r_p) = \frac{C_p}{0,2 + C_p} \quad (\text{mol/l.min})$$

Sugira um arranjo de reatores para o tratamento desta água residuária com 99% de eficiência utilizando dois reatores de mistura perfeita. Ache os volumes das duas unidades.

- P5.6** Um reator tubular ideal é alimentado com reagente com concentração de 10 mol/l, o qual é convertido seguindo modelo cinético de primeira ordem. O reator é operado com recirculação da fase líquida com razão de recirculação igual a 2 e a conversão obtida é de 90%. Se a recirculação for suprimida qual será a vazão processada para a mesma conversão de 90%?
- P5.7** A conversão para uma reação de primeira ordem irreversível é de 90% em reator tubular ideal, para uma alimentação com concentração inicial de reagente de 10 mol/l. Se dois terços da corrente que sai do reator é recirculado para a corrente de entrada, qual será a concentração do reagente no efluente?
- P5.8** Para dois reatores de mistura perfeita em série, 40% de conversão é obtida no primeiro reator para uma reação de primeira ordem. Qual o volume total de dois reatores necessários para conversão de 80%? Se um único reator de mistura fosse utilizado qual seria o volume?
- P5.9** Um reator deve ser projetado com a finalidade de tratamento de uma água contaminada por um composto tóxico. Estabeleça a relação entre os volumes dos reatores de mistura perfeita e tubular (V_M/V_T) para obtenção de grau de conversão de 90%. Considere:
- Reação de ordem zero
 - Reação de primeira ordem
 - Reação de segunda ordem
 - Reação de ordem genérica "n".
- P5.10** Anidrido acético deve ser hidrolisado em três reatores de mistura perfeita em série, cada um com 1800 cm³ e operados com temperatura constante de 25°C. Qual a conversão (fração hidrolisada) em cada reator sabendo-se que a vazão de alimentação é de 582 cm³/min e que a hidrólise segue modelo de primeira ordem com constante de 0,158 min⁻¹?

P5.11 Um reator tubular ideal é alimentado com reagente com concentração de 20 g/l, o qual é convertido seguindo modelo cinético de primeira ordem. O reator é operado com recirculação da fase líquida com razão de recirculação igual a 1,5 e a conversão obtida é de 85%. Se a recirculação for suprimida qual será a vazão processada para que seja obtida a mesma conversão?

P5.12 Uma determinada reação, a qual segue cinética de primeira ordem, é processada em dois reatores de mistura perfeita de igual volume em série, operando com tempo de detenção hidráulica total de 15 horas, e o grau de conversão do reagente obtido é de 90%. Qual deverá ser o tempo de detenção hidráulica aplicado em reator tubular ideal com recirculação do efluente para obtenção da mesma eficiência sabendo-se que a vazão de recirculação é 3 vezes maior que a vazão de alimentação?

P5.13 Considere uma reação em série: $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ ocorrendo em reator tubular ideal, com conversão de A a R seguindo cinética de primeira ordem e com conversão de R a S, seguindo ordem zero. Deduza as expressões da concentração máxima do intermediário e do tempo de detenção para obtenção desse valor máximo.

P5.14 Considere a seguinte reação:



Defina a melhor forma de contato entre A e B em reatores contínuos e descontínuos considerando a cinética da reação como:

$$\text{a) } r_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B^2 \quad \text{e} \quad r_2 = k_2 \cdot C_R \cdot C_B$$

$$\text{b) } r_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad \text{e} \quad r_2 = k_2 \cdot C_R \cdot C_B^2$$

P5.15 Um reagente A se decompõe da seguinte forma: $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$. O intermediário R deve ser produzido em um reator contínuo alimentado com vazão de 1000 l/h e com concentração de A de 1 mol/l. Sabendo-se que $k_1 = k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$ e que não há qualquer produto na alimentação, responda:

- (a) Qual o volume de um reator tubular ideal que maximizará a concentração do intermediário e qual é essa concentração?
- (b) Qual o volume de um reator de mistura perfeita que maximizará a concentração do intermediário e qual é essa concentração?

P5.16 Em uma reação enzimática, um composto A se transforma em um composto R que se transforma em outro composto S ($A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$). Sabe-se que as reações são de primeira ordem e que a constante de velocidade varia com o pH da seguinte forma:

$$k_1 = 10^{pH-8} \cdot 10^{23}$$

$$k_2 = 10^{pH+1}$$

Sabendo-se que estes dados são válidos para pH entre 2 e 6 e que R é o produto desejado, descubra qual o melhor tipo de reator e qual o melhor pH para a reação. Se for possível alterar o pH ao longo do reator tubular, em qual direção esta variável deveria ser alterada?

CAPÍTULO 6

CINÉTICA DAS REAÇÕES ENZIMÁTICAS

6.1 Enzimas

Enzimas são catalisadores biológicos de natureza protéica, que participam das reações químicas que ocorrem nas células vivas. Atuam acelerando uma reação termodinamicamente possível, sem alterar a constante de equilíbrio e a energia livre da reação. Uma das diferenças básicas entre enzimas e catalisadores químicos sintéticos é a capacidade daquelas em catalisar reações sob condições suaves, em soluções aquosas, a temperaturas normais, reduzindo a possibilidade de alteração de compostos sensíveis ao calor, bem como reduzindo as necessidades energéticas e os efeitos da corrosão do processo.

As enzimas têm sido utilizadas pelo homem muito antes que sua função e natureza, ou mesmo os próprios microrganismos, fossem conhecidos. Somente após o trabalho de Pasteur sobre fermentação alcoólica no final do século passado, no qual foi evidenciada a intervenção de leveduras nesse processo, é que foi considerada a existência de enzimas. Em 1897, Büchner extraiu enzimas de células vivas e demonstrou que o catalisador poderia também funcionar independentemente de qualquer processo vivo. Foi demonstrada a possibilidade de se extrair, isolar e purificar uma enzima específica. Em 1926, Sumner obteve sucesso no isolamento de uma enzima pura. Estudos com a enzima isolada demonstraram que se tratava de uma proteína. Com a compreensão da natureza das enzimas e de seu potencial catalítico, sua utilização tem aumentado bastante, em diversos campos, tais como: produção de alimentos, cervejas, indústrias têxteis, farmacêuticas e na medicina.

Ao contrário dos catalisadores sintéticos comuns, as enzimas apresentam uma elevada especificidade em relação ao substrato e sua utilização reduz a obtenção de subprodutos indesejáveis na reação, diminuindo os custos de separação dos produtos, bem como os problemas de tratamento de efluentes. Esse alto grau de especificidade das enzimas, devido à conformação tridimensional das mesmas, levou Emil Fisher, em 1894, a sugerir a hipótese da chave e fechadura. Esse modelo considera que a enzima possui uma região, chamada sítio ativo, o qual é complementar em tamanho, forma e natureza química à molécula do substrato. Outra hipótese, a da enzima flexível ou do encaixe induzido,

conhecida como hipótese de Koshland, considera que o sítio ativo não precisa pré-existir sob forma geométrica rígida, devendo contudo existir um arranjo espacial preciso e específico dos resíduos de aminoácidos, que é induzido em presença de substrato.

Tanto os catalisadores químicos como os biológicos perdem gradualmente sua atividade ao participar das reações que catalisam. As enzimas, de um modo geral, são mais frágeis, porém à temperatura ambiente, são mais ativas que os catalisadores sintéticos.

A nomenclatura oficial das enzimas é estipulada pela “Enzyme Commission (EC)” e se baseia no tipo de reação envolvida como:

- | | | |
|------|-----------------|--|
| i. | Oxidoredutases: | Reações de oxido-redução |
| ii. | Transferases: | Transferência de grupos funcionais |
| iii. | Hidrolases: | Reações de hidrólise |
| iv. | Liasas: | Adição de ligações duplas |
| v. | Isomerases: | Reações de Isomerização |
| vi. | Ligases: | Formação de ligações com quebra de ATP |

Embora a nomenclatura oficial seja estabelecida pelo EC, não há uma regra aplicada de forma consistente a todas as enzimas. A nomenclatura mais tradicional usa o nome do substrato que a enzima decompõe mais o sufixo ase. Por exemplo:

- Urease: Enzima que catalisa a decomposição da uréia
- Protease: Enzima que catalisa a decomposição de proteínas
- Lipase: Enzima que catalisa a decomposição de lípidos
- Invertase: Enzima que catalisa a inversão da sacarose

A cinética enzimática estuda os fatores que influenciam a velocidade das reações catalisadas por enzimas e as expressões de velocidade que descrevem matematicamente as reações enzimáticas com o objetivo de projeto, simulação e otimização de reatores que utilizam enzimas, ou simplesmente para um maior entendimento de uma reação entre um ou vários substratos e uma enzima.

6.2 Modelos para Reações Simples

De acordo com a hipótese da chave e fechadura, a enzima atua como catalisador ligando-se ao substrato e formando um complexo enzima-substrato. O aspecto molecular da interação entre enzima e substrato não é bem compreendido ainda e esta interação varia

de um complexo para outro. Embora, o complexo enzima-substrato seja uma hipótese de mecanismo de reação, vários estudos usando raios-X e espectroscopia têm revelado a sua existência.

Segundo a hipótese, a forma de ação do complexo se dá pela ligação do substrato a uma região específica da enzima conhecida como sítio ativo. O substrato é uma molécula pequena e se fixa em uma certa região da molécula de enzima, que é uma grande molécula. As forças envolvidas na formação do complexo são, principalmente, as forças de van der Waals e pontes de hidrogênio, as quais são consideradas ligações fracas.

A formação do complexo enzima-substrato é representada pela seguinte reação:



Nessa reação, E representa a enzima, S representa o substrato e ES, o complexo formado.

6.2.1 Modelos Cinéticos de Henri, Michaelis-Menten e Briggs & Haldane

Os modelos para reações simples em cinética enzimática compreendem a conversão de um único substrato por uma enzima. O primeiro modelo matemático de cinética de uma reação enzimática com um substrato simples foi desenvolvido por V.C.R. Henri em 1902. Através de medidas experimentais, foi observado que:

- i. A velocidade de reação é de primeira ordem em relação ao substrato a baixas concentrações, ou seja:

$$r = k_1 \cdot C_S \tag{6.1}$$

Nessa expressão, k_1 é a constante de primeira ordem e C_S a concentração de substrato.

- ii. À medida que se aumenta a concentração de substrato, a ordem da reação decresce continuamente de 1 para zero, ou seja, para altas concentrações de substrato:

$$r = k_0 \tag{6.2}$$

Nessa expressão, k_0 é a constante de ordem zero.

iii. A velocidade de reação é proporcional à quantidade total da enzima presente, ou seja:

$$r = k' \cdot C_{E_0} \quad (6.3)$$

Nessa expressão, k' é a constante de primeira ordem e C_{E_0} a concentração de total de enzima presente.

Com base nestas observações, Henri propôs a seguinte expressão de velocidade:

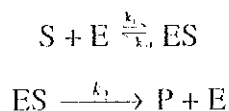
$$r = r_{\max} \frac{C_S}{K_H + C_S} \quad (6.4)$$

Nessa expressão, K_H é a constante cinética de Henri, ou simplesmente constante de Henri e r_{\max} é outra constante cinética, significando a velocidade máxima de reação, proporcional à concentração total de enzima:

$$r_{\max} = k' \cdot C_{E_0} \quad (6.5)$$

O modelo cinético de Henri foi proposto com base em dados experimentais e não foi estabelecida nenhuma explicação teórica para o mecanismo da reação. Tal base teórica foi apresentada posteriormente, em 1913, por Michaelis e Menten.

Como ponto inicial, considerou-se que a enzima E e o substrato S combinam-se para formar o complexo ES, o qual se dissocia no produto P e na enzima não combinada E. O mecanismo pode ser representado pelas equações estequiométricas:



Michaelis e Menten consideraram rápido equilíbrio entre a enzima e o substrato para formar um complexo ES. A constante de dissociação, que é o inverso da constante de equilíbrio, pode ser escrita para a primeira reação, como:

$$k_d = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{C_E \cdot C_S}{C_{ES}} \quad (6.6)$$

No mecanismo proposto, a decomposição do complexo enzima-substrato a produto é considerado irreversível e a etapa mais lenta, isto é, a etapa limitante da velocidade global de reação. Dessa forma, a expressão de velocidade da reação enzimática é derivada da segunda reação, considerando-a elementar, como:

$$r = k_2 \cdot C_{ES} \quad (6.7)$$

Sendo C_{E_0} a concentração total de enzima no sistema, então:

$$C_{E_0} = C_E + C_{ES} \quad (6.8)$$

Ou seja, a concentração total de enzima no sistema é igual a soma das concentrações de enzima na forma livre (C_E) ou complexada (C_{ES}).

Combinando-se as expressões (6.6) e (6.8), chega-se a:

$$C_{ES} = \frac{C_{E_0} \cdot C_S}{(k_{-1}/k_1) + C_S} \quad (6.9)$$

Substituindo (6.9) na expressão de velocidade (6.7), chega-se a:

$$r = \frac{k_2 \cdot C_{E_0} \cdot C_S}{(k_{-1}/k_1) + C_S} \quad (6.10)$$

Nessa expressão, o produto $k_2 \cdot C_{E_0}$ é uma constante denominada velocidade máxima de reação enzimática ou velocidade máxima de conversão do substrato (r_{max}) e a constante de dissociação (k_{-1}/k_1) é conhecida como constante de Michaelis-Menten (K_M). Dessa forma, a expressão cinética (6.10) pode ser escrita como:

$$r = r_{\max} \frac{C_s}{K_M + C_s} \quad (6.11)$$

Essa expressão é similar à expressão obtida por Henri (6.4). Entretanto, as constantes cinéticas (r_{\max} e K_M) possuem significado físico pelo fato da expressão (6.11) ter sido deduzida com base conceitual, enquanto a expressão de Henri foi baseada em experimentos.

O valor de r_{\max} é influenciado apenas pela concentração de enzima no sistema e não sofre influência da concentração do substrato. O valor de K_M corresponde à concentração de substrato que fornece metade da velocidade máxima de reação. Quanto menor o valor de K_M , maior será o deslocamento do equilíbrio da primeira reação do mecanismo para a formação do complexo enzima-substrato, favorecendo, dessa forma, a conversão do substrato. De forma contrária, quanto maior o valor de K_M , mais o equilíbrio se deslocará para a esquerda, no sentido da dissociação do complexo ES. Dessa forma, quanto mais baixo o valor de K_M maior será a afinidade da enzima com o substrato devido ao favorecimento do aparecimento do complexo ES e sua conseqüente dissociação em produto. Quanto maior K_M , menor a afinidade, ou seja, menos produto será formado ou menos substrato será convertido.

A representação gráfica da expressão cinética de Michaelis-Menten é apresentada na Figura 6.1.

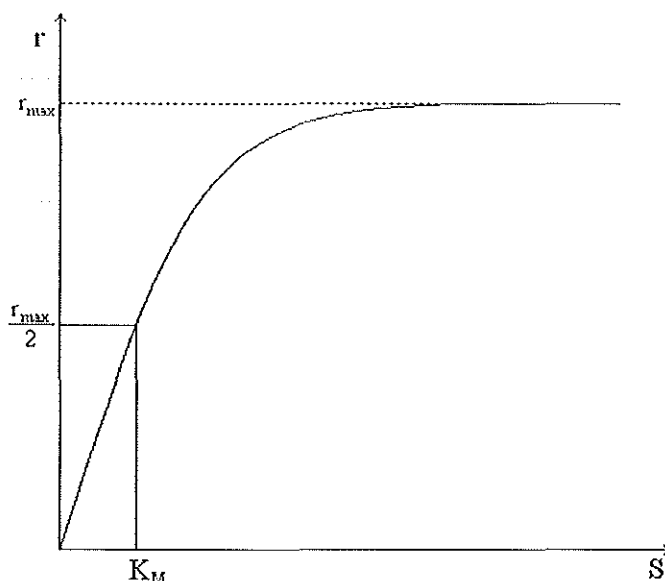


Figura 6.1: Representação esquemática da expressão cinética de Michaelis-Menten.

Através da análise da expressão de Michaelis-Menten (6.11) observa-se que:

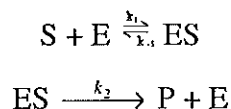
- Se $C_S = K_M \rightarrow r = r_{\max}/2$
- Se $C_S \gg K_M \rightarrow r = r_{\max}$ (reação de ordem zero)
- Se $C_S \ll K_M \rightarrow r = (r_{\max}/K_M) \cdot C_S$ ou $r = k \cdot C_S$ (reação de primeira ordem)

A consideração de equilíbrio muito rápido para a formação do complexo enzima-substrato pode não ser válida em algumas condições ou para algumas reações. Dessa forma, Briggs e Haldane desenvolveram um modelo cinético para degradação do substrato utilizando o princípio do estado quase estacionário, utilizando o mesmo mecanismo proposto por Michaelis e Menten. Ou seja, considerou-se que o complexo formado é muito reativo e, portanto, a variação de sua concentração em função de tempo é nula. A expressão resultante foi a seguinte:

$$r = r_{\max} \frac{C_S}{K_B + C_S} \quad (6.12)$$

Nessa expressão, similar à de Henri e à de Michaelis-Menten, r_{\max} é o produto $k_2 \cdot C_{E_0}$ como na expressão de M-M, mas a constante K_B representa a razão $(k_{-1} + k_2)/k_1$. A diferença em relação a K_M é que a segunda etapa do mecanismo também interfere no valor da constante.

Atividade: Obtenha a expressão cinética de Briggs e Haldane utilizando o princípio do estado estacionário no seguinte mecanismo:



6.2.2 Avaliação dos parâmetros cinéticos nas expressões simples

Apesar das expressões cinéticas apresentadas no item anterior terem a mesma forma hiperbólica, a forma de obtenção e o significado das constantes cinéticas são diferentes em cada expressão. A equação de Michaelis-Menten é mais utilizada devido à sua consistência teórica e ao significado dos parâmetros.

Os parâmetros cinéticos da expressão cinética de Michaelis-Menten podem ser obtidos a partir de experimentos em laboratório, nos quais são obtidos dados de velocidade de reação em função da concentração do substrato conforme apresentado no Capítulo 4. Deve ser enfatizado que o modelo cinético de Michaelis-Menten foi obtido para o caso de um único substrato transformado por uma enzima.

Obtidos os dados experimentais, deve-se escolher uma técnica para estimativa dos dois parâmetros cinéticos r_{\max} e K_M . Com os recursos computacionais atuais pode-se utilizar um método de regressão não linear e, assim, ajustar valores dos parâmetros. Outra forma bastante utilizada é a linearização da expressão cinética. Existem três formas clássicas de linearização apresentadas a seguir:

- Linearização de Lineweaver – Burk

Nesse método, a expressão (6.11) linearizada fica:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \frac{1}{C_S} \quad (6.13)$$

Dessa forma, plotando-se os valores experimentais recíprocos ($1/r$) em função de ($1/C_S$) pode-se obter o valor de r_{\max} pelo coeficiente linear da reta e o valor de K_M através do coeficiente angular, conforme apresentado na Figura 6.2. Esse método de linearização fornece boa estimativa da velocidade máxima (r_{\max}), mas não necessariamente de K_M .

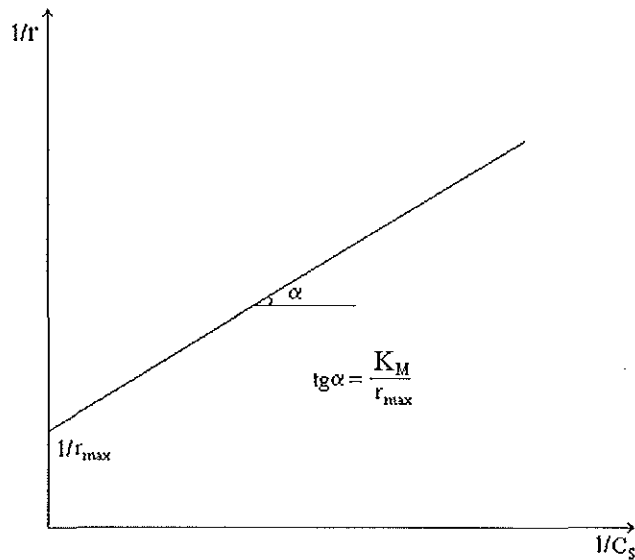


Figura 6.2: Linearização de Lineweaver-Burk para obtenção dos parâmetros cinéticos da expressão cinética de Michaelis-Menten.

- Linearização de Eadie-Hofstee

Nesse método, a expressão (6.11) linearizada fica:

$$r = r_{\max} - K_M \frac{r}{C_S} \quad (6.14)$$

Dessa forma, plotando-se os valores de velocidade de reação (r) em função de (r/C_S) pode-se obter o valor de r_{\max} pelo coeficiente linear da reta e o valor de K_M através do coeficiente angular, conforme apresentado na Figura 6.3. Esse método de linearização está sujeito a grandes erros pelo fato da velocidade de reação estar nos dois eixos.

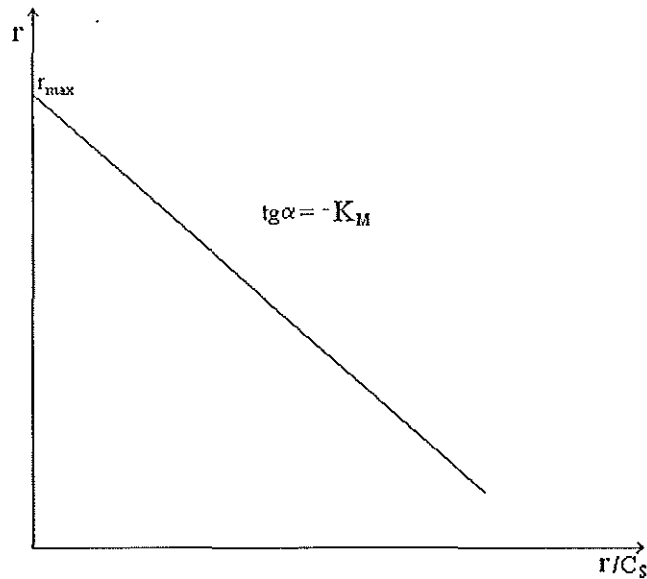


Figura 6.3: Linearização de Eadie-Hofstee para obtenção dos parâmetros cinéticos da expressão cinética de Michaelis-Menten.

- Linearização de Hanes-Woolf

Nesse método, a expressão (6.11) linearizada fica:

$$\frac{C_S}{r} = \frac{K_M}{r_{\max}} + \frac{1}{r_{\max}} C_S \quad (6.15)$$

Dessa forma, plotando-se os valores experimentais da razão entre a concentração de substrato e velocidade de reação (C_S/r) em função da concentração de substrato (C_S) pode-se obter o valor de r_{\max} pelo coeficiente angular da reta e o valor de K_M através do coeficiente linear, conforme apresentado na Figura 6.4. Esse método de linearização permite a estimativa de r_{\max} com maior acurácia.

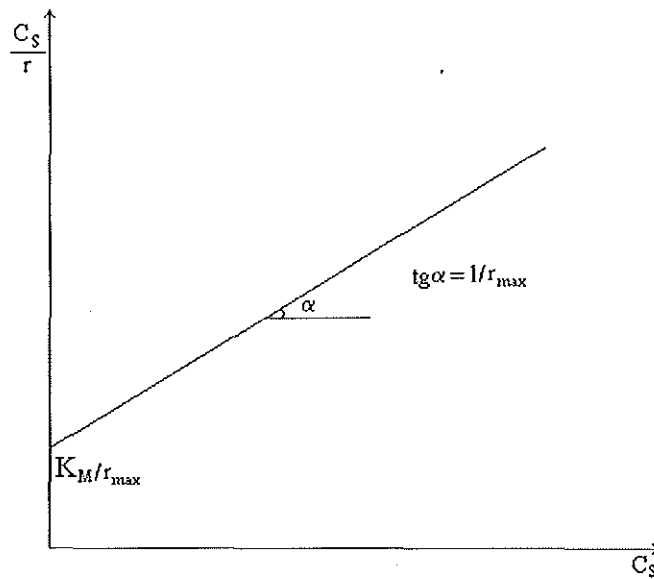


Figura 6.4: Linearização de Hanes-Woolf para obtenção dos parâmetros cinéticos da expressão cinética de Michaelis-Menten.

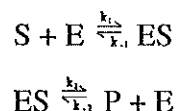
Outra forma de determinar os parâmetros cinéticos da expressão de conversão enzimática de um substrato por uma enzima é integrando a expressão cinética.

Atividade: Esquematizar a forma de obtenção experimental dos parâmetros cinéticos r_{\max} e K_M da expressão de Michaelis-Menten através de sua integração. Faça a programação completa de um experimento em laboratório.

6.3 Modelos para Reações Reversíveis e para Reações Envolvendo Dois Substratos

6.3.1 Reações reversíveis

Muitas reações catalisadas por enzimas, tais como hidrólise de biopolímeros, têm o equilíbrio favorecendo fortemente a formação de produtos tal que as reações podem ser consideradas irreversíveis sob muitas circunstâncias. Em outros casos, tais como conversão de glicose a frutose pela enzima glicose isomerase, as condições de equilíbrio são freqüentemente aproximadas, havendo necessidade de se considerar a reação reversa. Para esses casos, o seguinte modelo é considerado:



Esse modelo tem a mesma seqüência que o modelo proposto por Michaelis-Menten exceto pelo fato de, nesse caso, há formação de ES a partir de reação de conversão do produto P por ação enzimática.

Considerando o princípio do estado estacionário, obtém-se que a expressão de velocidade de degradação do substrato tem a seguinte forma:

$$r = \frac{\left(\frac{r_{\max}}{K_M}\right) \cdot C_S - \left(\frac{r_P}{K_P}\right) \cdot C_P}{1 + \left(\frac{C_S}{K_M}\right) + \left(\frac{C_P}{K_P}\right)} \quad (6.16)$$

Nessa expressão, C_P é a concentração do produto e r_{\max} , r_P , K_M e K_P são constantes cinéticas definidas como:

$$r_{\max} = k_2 \cdot C_{E_0} \quad (6.17)$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (6.18)$$

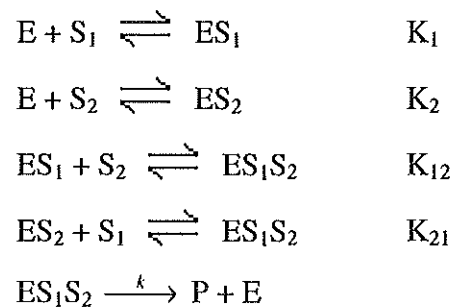
$$K_p = \frac{k_1 \cdot K_M}{k_2} \quad (6.19)$$

$$r_p = \frac{k_1 \cdot r_{ma}}{k_2} \quad (6.20)$$

6.3.2 Reações envolvendo 2 substratos

A grande maioria das reações catalisadas por enzimas envolvem 2 substratos no mínimo. Em muitas, entretanto, um dos substratos é a água, cuja concentração é essencialmente constante e, geralmente, 1000 vezes maior que a concentração do outro substrato.

Em muitas reações com dois substratos parece haver a formação de um complexo ternário com ambos substratos ligados à enzima. Uma possível seqüência é a seguinte:



Nesse mecanismo, K_1 , K_2 , K_{12} e K_{21} são constantes de dissociação.

Considerando equilíbrio nas 4 reações reversíveis do mecanismo proposto, chega-se a:

$$r = r_{max}^* \frac{C_{S1}}{K_M^* + C_{S1}} \quad (6.21)$$

Nessa expressão as constantes cinéticas são expressas como segue:

$$r_{max}^* = \frac{k \cdot C_{Eo} \cdot C_{S2}}{K_{12} + C_{S2}} \quad (6.22)$$

$$K_M^* = \frac{K_{21} \cdot C_{S2} + K_1 \cdot K_{12}}{K_{12} + C_{S2}} \quad (6.23)$$

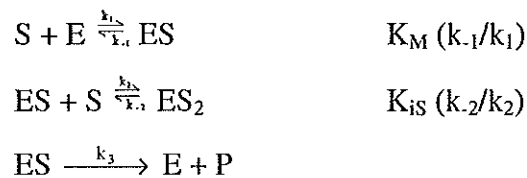
No caso de reação enzimática contendo dois substratos, se a concentração do substrato 2 for mantida constante e a concentração do substrato 1 variar, a reação seguirá a equação de Michaelis-Menten. Entretanto, as constantes cinéticas são dependentes da concentração de um dos substratos.

6.4 Modelos Considerando Inibição da Atividade Enzimática

6.4.1 Inibição pelo substrato

Algumas vezes, quando grande quantidade de substrato está presente, a velocidade da reação catalisada por uma enzima é diminuída pelo excesso do substrato. Esse fenômeno é denominado “Inibição pelo Substrato”.

A relação quantitativa entre concentração de substrato e velocidade de reação pode ser modelada nos casos de inibição por excesso de substrato usando uma aproximação de Michaelis-Menten:



Considerando equilíbrio das reações 1 e 2 ou utilizando o princípio do estado estacionário, chega-se à seguinte expressão de velocidade representando inibição por excesso de substrato:

$$r = r_{\max} \frac{C_S}{K_M + C_S + \frac{C_S^2}{K_{iS}}} \quad (6.24)$$

Este modelo foi proposto por Haldane em 1930 e sua representação gráfica é apresentada na Figura 6.5. Quando a concentração do substrato é muito pequena, K_{iS} é

muito grande e o efeito da inibição não é observado. Entretanto, a altas concentrações de substrato, K_{iS} é muito pequeno e a inibição é dominante.

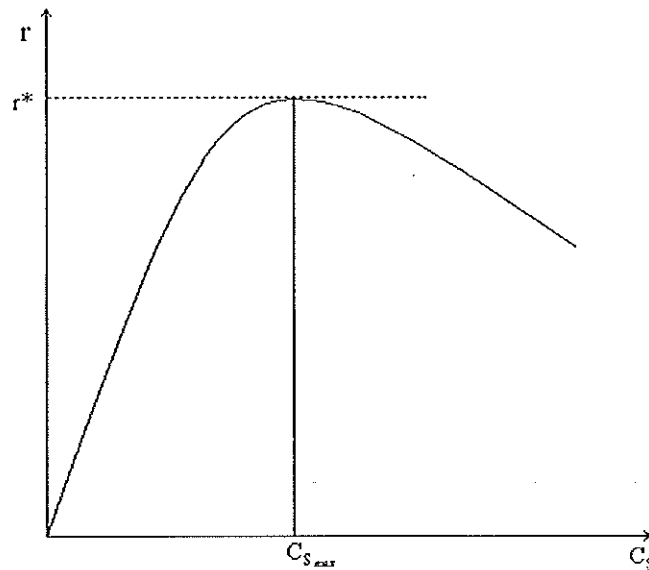


Figura 6.5: Representação esquemática da expressão cinética de inibição por excesso de substrato.

Atividade: Deduzir a expressão matemática que representa a concentração de substrato que resulta na máxima velocidade de reação ($C_{S_{max}}$) em sistemas nos quais ocorre inibição por excesso de substrato. Qual a expressão da velocidade máxima quando há inibição (r^*)?

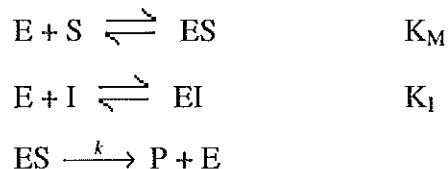
6.4.2 Inibição por outros compostos

Certos compostos podem se ligar às enzimas e reduzir sua atividade. Esses compostos são conhecidos como inibidores da atividade enzimática. As inibições podem ser reversíveis ou irreversíveis. Inibidores irreversíveis, tais como metais pesados (cádmio, mercúrio, chumbo e outros) formam um complexo estável com a enzima e reduzem a atividade enzimática. Este tipo de inibição pode ser revertido somente pelo uso de agentes quelantes tais como EDTA e citrato. Inibidores reversíveis podem se dissociar mais facilmente da enzima após a ligação.

Os modelos cinéticos clássicos, representando reações catalisadas por enzimas na presença de inibidores, são apresentados a seguir.

- Inibição competitiva

O inibidor (I) e o substrato (S) competem pelo sítio ativo da enzima excludentemente. O mecanismo proposto nesse caso é o seguinte:



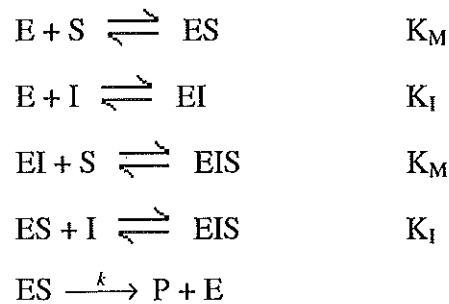
A expressão cinética deduzida a partir do mecanismo proposto é:

$$r = r_{\max} \frac{C_s}{K_M \left(1 + \frac{C_I}{K_I} \right) + C_s} \quad (6.25)$$

Através da equação (6.25), pode-se notar que, quando há inibição competitiva, haverá aumento no valor de K_M enquanto que o valor de r_{\max} não sofrerá alteração. No geral, à medida que se aumenta a concentração do inibidor, a velocidade de conversão do substrato diminuirá devido ao aumento no valor de K_M . Em outras palavras, a afinidade enzima – substrato diminui à medida que se aumenta a concentração do inibidor.

- Inibição não – competitiva

No caso da inibição denominada não – competitiva, o inibidor e o substrato se ligam à enzima em sítios diferentes. Portanto, não competem pelo mesmo sítio ativo da enzima. O complexo formado EIS, entretanto, não gera produto. O mecanismo proposto é:



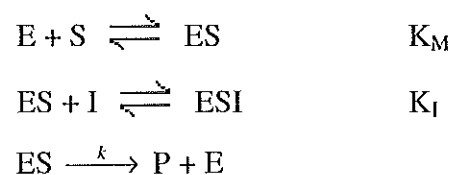
O modelo cinético derivado desse mecanismo resulta em:

$$r = r_{\max} \frac{C_s}{(K_M + C_s) \left(1 + \frac{C_I}{K_I} \right)} \quad (6.26)$$

No caso de inibição não – competitiva haverá redução no valor da velocidade máxima de reação (r_{\max}) enquanto que o valor da constante de Michaelis-Menten permanecerá inalterada. Portanto, à medida que se aumentar a concentração do inibidor, haverá diminuição na velocidade de conversão do substrato devido à diminuição no valor da velocidade máxima.

- Inibição acompetitiva

Nesse caso de inibição, o inibidor não se liga à enzima livre. Ele se ligará somente ao complexo enzima – substrato (ES) já formado. O complexo EIS formado não gera produto de acordo com o mecanismo proposto:



O modelo cinético resulta em:

$$r = r_{\max} \frac{C_s}{K_M + C_s \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)} \quad (6.27)$$

Nesse caso de inibição, as duas constantes cinéticas são alteradas na presença do inibidor. Há diminuição nos valores de r_{\max} e K_M à medida que se aumenta a concentração de inibidor.

- Inibição mista

Esse tipo de inibição envolve todos os outros e é representado matematicamente pela expressão:

$$r = r_{\max} \frac{C_s}{K_M \left(1 + \frac{C_I}{K_{I1}}\right) + C_s \left(1 + \frac{C_I}{K_{I2}}\right)} \quad (6.28)$$

Nessa expressão:

Se K_{I1} for muito grande e K_{I2} for finito \rightarrow Inibição incompetitiva

Se K_{I1} for igual a K_{I2} \rightarrow Inibição não – competitiva

Se K_{I2} for muito grande e K_{I1} for finito \rightarrow Inibição competitiva

Se K_{I1} for diferente de K_{I2} \rightarrow Inibição mista

Atividade: A partir do mecanismo proposto deduza a expressão cinética que representa a velocidade de conversão enzimática de um substrato na presença de um inibidor. Considere:

- (a) Inibição competitiva
 - (b) Inibição não – competitiva
 - (c) Inibição incompetitiva
-

6.5 Outros Fatores que Afetam a Velocidade das Reações Enzimáticas

Muitos outros fatores podem influenciar a atividade catalítica das enzimas, provavelmente por afetar a estrutura ou estado químico das enzimas. Alguns desses fatores são

- pH
- Temperatura
- Forças mecânicas (hidrodinâmica, pressão hidrostática e tensão superficial)
- Agentes químicos (álcool, uréia e H_2O_2)
- Irradiação (luz, som, radiação ionizante)

Em geral, a soma das mudanças no ambiente da enzima deve ser relativamente pequena ou breve, senão ocorrerá desativação da enzima.

6.5.1 Influência do pH

Uma enzima pode conter grupos positivamente ou negativamente carregados em um dado pH. Esses grupos ionizáveis são, aparentemente, parte do sítio ativo. Para a catálise ácida ou básica ser possível, os grupos ionizáveis no sítio ativo devem possuir uma carga particular, isto é, a enzima cataliticamente ativa existe em um estado de ionização somente. Desse modo, a enzima cataliticamente ativa pode ser uma fração pequena ou grande da enzima total presente, dependendo do pH.

A influência do pH na atividade enzimática é esquematizada na Figura 6.6.

6.5.2 Influência da temperatura

As velocidades das reações químicas são influenciadas pela temperatura de forma exponencial, segundo a equação de Arrhenius. Entretanto, em cinética enzimática, o aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura ocorre para uma determinada faixa de temperatura, atingindo um ponto ótimo e decrescendo devido, principalmente, à desnaturação da enzima. O efeito da temperatura sobre a atividade enzimática é apresentado na Figura 6.7.

Para muitas proteínas, a desnaturação começa a ocorrer a 45 – 50°C e é efetiva a 55°C. Um mecanismo físico para explicar este fenômeno é óbvio: à medida que a temperatura aumenta, os átomos na molécula de enzima obtêm maior energia e maior tendência a se mover. Eles podem adquirir energia suficiente para sobrepujar as fracas interações das estruturas de proteínas globulares e a desativação ocorre.

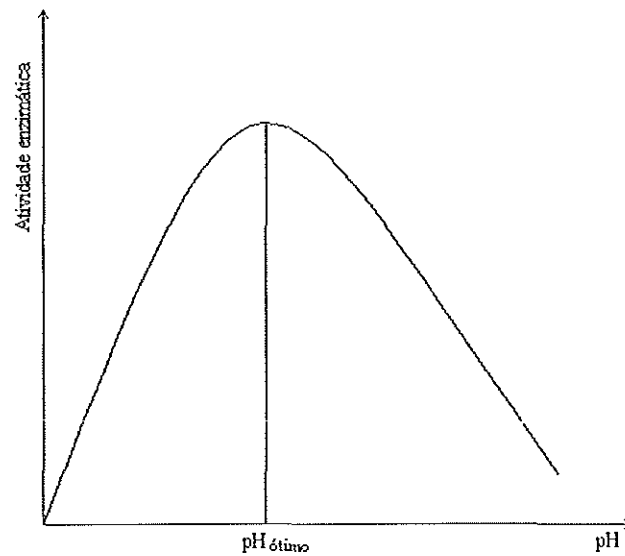


Figura 6.6: Influência do pH sobre a atividade enzimática.

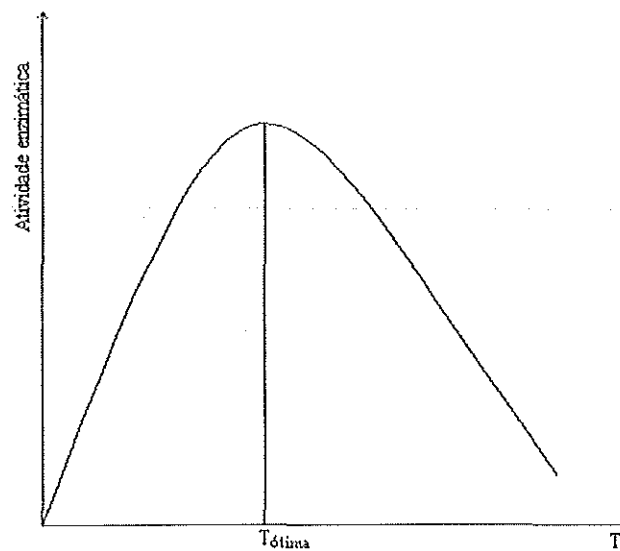


Figura 6.7: Influência da temperatura na atividade enzimática.

6.6 Degradação e Desativação de Enzimas

A desativação de uma enzima é um processo reversível enquanto que a degradação é irreversível. O modelo mais simples de degradação de enzimas considera que uma enzima ativa (E_a) é convertida para uma forma degradada (E_d), sem função catalítica, de acordo com modelo de primeira ordem:

$$r_d = k_d \cdot C_{Ea} \quad (6.29)$$

Nessa expressão, r_d é a velocidade de degradação da enzima e k_d é a constante de degradação. Dessa forma, a concentração de enzima ativa irá decrescer ao longo do tempo de forma exponencial, como:

$$C_{Ea} = C_{Eao} \cdot e^{-k_d \cdot t} \quad (6.30)$$

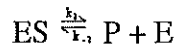
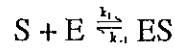
C_{Eao} é a concentração inicial de enzima ativa no sistema, ou seja, a concentração total de enzima com atividade catalítica.

6.7 Bibliografia Básica

- Atkinson, B. & Mavituna, F. (1987) **Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook**, Stockton Press, London.
- Bailey, J.E., & Ollis, D.F. (1986) **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
- Fogler, H.S. (1999) **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Levenspiel, O. (1999) **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Weber Jr, W.J & Digiano, F.A. (1996) **Process Dynamics in Environmental Systems**. John Wiley & Sons, Inc., New York.

6.8 Problemas Propostos

P6.1 Em muitos casos de reações catalisadas por enzimas em sistemas simples (um substrato e uma enzima), o seguinte mecanismo é proposto:



Considerando o princípio do estado estacionário, demonstre que a expressão cinética derivada desse mecanismo tem a forma:

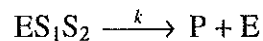
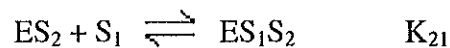
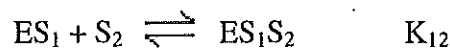
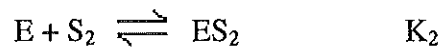
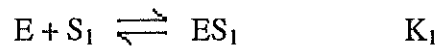
$$r = \frac{\left(\frac{r_{\max}}{K_M}\right) \cdot C_S - \left(\frac{r_p}{K_P}\right) \cdot C_P}{1 + \left(\frac{C_S}{K_M}\right) + \left(\frac{C_P}{K_P}\right)}$$

sendo:

$$r_{\max} = k_2 \cdot C_{E_0} \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad K_P = \frac{k_1 \cdot K_M}{k_2}$$

$$r_p = \frac{k_{-1} \cdot r_{\max}}{k_2}$$

P6.2 Em reações enzimáticas contendo dois substratos, um possível mecanismo é o seguinte:



K_1 , K_2 , K_{12} e K_{21} são constantes de dissociação.

Considerando equilíbrio rápido nas 4 reações reversíveis do mecanismo, demonstre que:

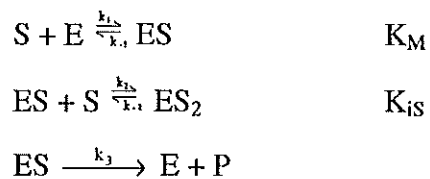
$$r = r_{\max}^* \frac{C_{S1}}{K_M^* + C_{S1}}$$

sendo:

$$r_{\max}^* = \frac{k \cdot C_{E0} \cdot C_{S2}}{K_{12} + C_{S2}}$$

$$K_M^* = \frac{K_{21} \cdot C_{S2} + K_1 \cdot K_{12}}{K_{12} + C_{S2}}$$

P6.3 O mecanismo proposto para reações enzimáticas com excesso de substrato é o seguinte:



K_M e K_{IS} são constantes de dissociação.

Demonstre que a expressão cinética que representa a inibição por excesso de substrato é escrita como:

$$r = r_{\max} \frac{C_S}{K_M + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}}$$

- Considerando equilíbrio rápido nas reações reversíveis.
- Considerando o princípio do estado estacionário.
- Faça uma análise do significado das constantes r_{\max} , K_M , K_{IS}
- Compare a expressão obtida com a obtida por Michaelis-Menten.

P6.4 Esquematize um experimento (ou experimentos) para estimativa das constantes cinéticas da expressão de inibição por excesso de substrato. Considere uma reação enzimática com apenas um substrato e explique detalhadamente como obter as constantes.

P6.5 Esquematize experimentos para obtenção dos parâmetros cinéticos dos modelos de inibição:

- (a) Competitiva
- (b) Não – competitiva
- (c) Acompetitiva

Detalhe a realização de cada experimento e a forma de obtenção dos parâmetros.

P6.6 Um experimento em laboratório foi realizado em um reator descontínuo à temperatura constante de 30°C para determinar a cinética de conversão de um substrato S por uma enzima. Os resultados de velocidade de reação em função da concentração de substrato são apresentados na Tabela.

| | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C_s (g/l) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| r (g/l.min) | 0,033 | 0,050 | 0,060 | 0,067 | 0,071 | 0,075 |

- (a) Qual o modelo cinético ou a expressão de velocidade que melhor representa os pontos obtidos experimentalmente? Quais os valores das constantes cinéticas?
- (b) Outro experimento foi realizado com o mesmo substrato, mesma enzima e nas mesmas condições operacionais. No entanto, adicionou-se um composto reconhecidamente inibidor da atividade enzimática com concentração de 0,5 g/l. Os resultados obtidos foram os seguintes:

| | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C_s (g/l) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| r (g/l.min) | 0,024 | 0,038 | 0,048 | 0,056 | 0,061 | 0,065 |

Comente os resultados obtidos. Qual tipo de inibição ocorreu? Estime as novas constantes cinéticas, inclusive a de inibição.

P6.7 A sacarose é convertida em glicose e frutose pela ação catalítica da enzima denominada invertase. Iniciando a reação com concentração de sacarose (C_{S0}) de 1 mmol/l e concentração inicial de enzima (C_{E0}) de 0,01 mmol/l, os seguintes dados cinéticos foram obtidos em reator descontínuo (batelada):

| | | | | | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|-------|--------|
| C_S (mmol/l) | 0,84 | 0,68 | 0,53 | 0,38 | 0,27 | 0,16 | 0,09 | 0,04 | 0,0018 | 0,006 | 0,0025 |
| Tempo (h) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |

Ache a equação de velocidade que represente adequadamente a cinética dessa reação.

P6.8 Uma enzima E catalisa a transformação de um reagente A em um determinado produto R ($A \rightarrow R$) de acordo com a seguinte expressão de velocidade:

$$(-r_A) = \frac{200 \cdot C_A \cdot C_{E0}}{2 + C_A} \text{ (mol/l.min)}$$

Se for introduzida enzima ($C_{E0} = 0,001$ mol/l) e reagente ($C_{A0} = 10$ mol/l) em reator em batelada, encontre o tempo necessário para a concentração do reagente cair para 0,025 mol/l.

P6.9 Uma enzima converte um determinado composto A em um produto R de acordo com a seguinte expressão cinética:

$$(-r_A) = \frac{0,1 \cdot C_A}{1 + 0,5 \cdot C_A} \text{ (mol/l.min)}$$

Quais os volumes necessários para um reator tubular ideal e para um reator de mistura perfeita para obtenção de grau de conversão de 95% quando alimentados com concentração de A de 2 mol/l e vazão de 25 l/min?

P6.10 Substrato A e enzima E alimentam um reator de mistura perfeita de 6 litros. Os dados de operação, obtidos na entrada e saída do reator, são apresentados na Tabela:

| C_{Eo} (mol/l) | C_{Ao} (mol/l) | C_A (mol/l) | Q (l/h) |
|------------------|------------------|---------------|---------|
| 0,02 | 0,2 | 0,04 | 3,0 |
| 0,01 | 0,3 | 0,15 | 4,0 |
| 0,001 | 0,69 | 0,60 | 1,2 |

Baseado nos dados experimentais, encontre a equação de velocidade para a reação enzimática.

P6.11 Um determinado carboidrato A é decomposto na presença de uma determinada enzima E. Suspeita-se que o carboidrato B influencia esta decomposição de alguma forma. Para estudar este fenômeno, foram feitos experimentos em reator contínuo de mistura de 240 cm^3 e os resultados são apresentados na Tabela:

| C_{Ao} (mol/m ³) | C_A (mol/m ³) | C_{Bo} (mol/m ³) | C_{Eo} (mol/m ³) | Q (cm ³ /min) |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 200 | 50 | 0 | 12,5 | 80 |
| 900 | 300 | 0 | 5 | 24 |
| 1200 | 800 | 0 | 5 | 48 |
| 700 | 33,3 | 33,3 | 33,3 | 24 |
| 200 | 80 | 33,3 | 10 | 80 |
| 900 | 500 | 33,3 | 20 | 120 |

- A partir dos dados experimentais encontre a expressão de velocidade de reação;
- Qual o papel exercido pelo carboidrato B na reação de decomposição?
- Proponha um mecanismo para a reação.

P6.12 Um engenheiro, responsável pela área ambiental de uma indústria, descobriu, por meio de um artigo em revista científica, que um novo processo havia sido desenvolvido por uma Universidade para remoção de um tóxico presente em água residuária gerada pelo processo produtivo de sua indústria. Tratava-se de processo enzimático e foi decidido que o processo químico, utilizado até então na indústria, seria substituído por esse novo processo por motivos econômicos. O processo químico operava com eficiência de 80% na remoção do tóxico e empregava um reator de mistura de 6000 litros. Para economia de implantação, o mesmo reator seria empregado no novo processo só que precedido por um reator tubular. No artigo científico foram obtidas as constantes cinéticas para o modelo de Michaelis-Menten a 25°C, temperatura próxima à da água residuária da indústria. Valores de 1,8 g/l.h e 9,0 g/l foram obtidos para r_{\max} e K_M , respectivamente. Sabendo-se que a água residuária é lançada com vazão de 15 m³/dia, que a concentração média do tóxico na água residuária é de 15 g/l e que a enzima pode facilmente ser obtida no mercado, responda:

- (a) Qual deverá ser o volume do reator tubular que precederá o de mistura para obtenção da conversão de 80% no sistema todo (PFR + CSTR)?
- (b) A utilização somente do reator de mistura existente seria suficiente para obtenção da eficiência desejada?

CAPÍTULO 7

CINÉTICA DAS REAÇÕES MICROBIOLÓGICAS

Uma célula pode ser comparada a um reator químico complexo onde ocorrem mais de mil reações catalisadas por enzimas. O metabolismo celular engloba todas as atividades químicas organizadas que são efetuadas por uma célula compreendendo produção e utilização de energia.

O crescimento celular envolve consumo de nutrientes, os quais fornecerão energia e matérias primas necessárias para síntese de massa molecular. Quando uma quantidade de células é adicionada a uma solução líquida de nutrientes essenciais, com pH e temperatura adequados, as células absorverão tais nutrientes e crescerão, gerando produtos do metabolismo, os quais serão lançados ao meio líquido. Os nutrientes (substratos) fornecem materiais necessários para síntese de material celular e energia para reações biossintéticas de crescimento, além de servirem como aceptores de elétrons em reações de oxi-redução.

A cinética bioquímica estuda as velocidades de crescimento dos microrganismos, as velocidades de consumo de substratos e de formação de produtos. Tais velocidades devem ser expressas em termos matemáticos por modelos que representem adequadamente a dinâmica destes processos.

Diversos parâmetros poderão influenciar a cinética de populações microbianas. Por exemplo, a cinética pode ser afetada pela composição, pH, reologia e temperatura do meio ou pelas características multi-componente, controles internos, adaptabilidade e heterogeneidade das populações celulares. Além disso, as interações entre a massa celular e o ambiente (meio), como transferência de nutrientes, produtos e calor podem influenciar na cinética. Entretanto, não é prático ou possível tentar formular um modelo cinético que inclua todos os aspectos e detalhes envolvidos na relação meio / biomassa e simplificações devem ser feitas a fim de tornar o modelo aplicável.

O sistema mais simples para representação cinética de uma população celular ignora a natureza multi-componente da célula (crescimento balanceado) e a heterogeneidade da população, considerando uma “célula média”. Tais modelos são chamados de não estruturados e não segregados e representam uma visão macroscópica do crescimento microbiano. Desta forma, uma certa estequiometria será aplicada ao processo de crescimento, independente do mecanismo particular ou passos reacionais que o sistema de células emprega para efetuar a reação global de crescimento. Por outro lado, modelos

mais realistas consideram que a célula é composta por diversos componentes diferentes e que a população celular é heterogênea, contendo células com características distintas. Tais modelos estruturados e segregados são extremamente rigorosos e sua aplicação para fins práticos pode ser prejudicada pela sua complexidade. Nesse texto, serão abordados apenas os modelos não estruturados e não segregados, admitindo-se a perspectiva macroscópica de representação cinética da população microbiana.

7.1 Modelos Cinéticos de Crescimento Celular (Crescimento balanceado)

Os modelos cinéticos que consideram crescimento balanceado relacionam velocidades de crescimento celular com a concentração de substrato. Nestes modelos a fase biológica é caracterizada somente por massa celular ou concentração. Por exemplo, pode-se representar a concentração celular em termos de sólidos em suspensão voláteis por unidade de volume (mg SSV.l^{-1}). O substrato considerado é, geralmente, a principal fonte de carbono e/ou energia. Em meios complexos, contendo muitos substratos, deve-se considerar o substrato que limita a velocidade de crescimento celular. Pode-se também expressar a concentração de substrato em termos de demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT) no caso de tais substratos complexos.

7.1.1 Modelo cinético de Monod

Muitos pesquisadores se dedicaram à derivação de expressões cinéticas para descrever o metabolismo bacteriano. Muitas dessas expressões se baseiam no trabalho original de Monod (1950), que pesquisou a fermentação alcoólica de açúcares em sistemas alimentados continuamente. O modelo cinético de Monod é similar a outros modelos como as isotermas de adsorção de Langmuir de 1918 e como o modelo cinético de Michaelis-Menten desenvolvido para reações enzimáticas com um único substrato em 1913.

Os resultados de Monod podem ser resumidos em três equações básicas:

- I. A velocidade bruta de crescimento dos microrganismos é proporcional à velocidade de utilização do substrato;

$$\left(\frac{dC_X}{dt}\right)_c = Y_{X/S} \left(\frac{dC_S}{dt}\right)_u \quad (7.1)$$

Nessa expressão, C_X é a concentração de microrganismos ($M.L^{-3}$, por exemplo: $mg\ SSV.l^{-1}$), C_S é a concentração de substrato ($M.L^{-3}$), t é o tempo e $Y_{X/S}$ é o fator de crescimento ou a produção bruta de bactérias por unidade de massa de substrato ($M\ células / M\ substrato$, por exemplo $g\ SSV.g^{-1}\ DQO$). O índice c representa o crescimento das bactérias e o índice u , a utilização do material orgânico.

II. A velocidade de crescimento dos microrganismos é proporcional à concentração dos mesmos e depende da concentração de substrato como:

$$r_X = \left(\frac{dC_X}{dt}\right)_c = C_X \cdot \mu = \mu_{max} \frac{C_S \cdot C_X}{K_S + C_S} \quad (7.2)$$

Na expressão cinética de Monod, r_X é a velocidade de crescimento celular, μ é a velocidade específica de crescimento celular e μ_{max} e K_S são constantes cinéticas. μ_m é a velocidade máxima de crescimento celular e K_S é a constante de saturação do substrato e tem o valor da concentração de substrato na qual μ atinge metade do seu valor máximo. A representação gráfica da expressão cinética de Monod é apresentada na Figura 7.1.

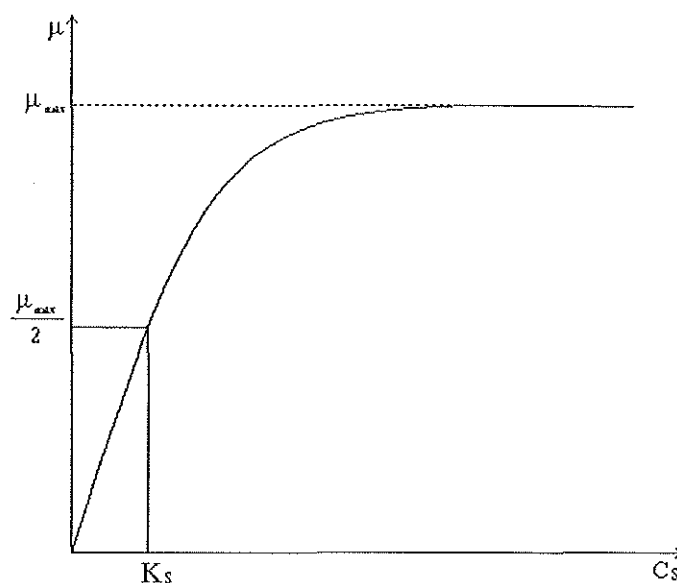


Figura 7.1: Representação gráfica do modelo cinético de Monod.

Pela expressão (7.2) observa-se que, para concentrações elevadas de substrato, a razão $C_S/(C_S+K_S)$ se aproxima da unidade e que, portanto, a velocidade de crescimento se torna independente da concentração de substrato, isto é, o crescimento é um processo de ordem zero. Por outro lado, se a concentração de substrato for muito baixa, isto é, se $C_S \ll K_S$, a velocidade de crescimento se torna proporcional à concentração de substrato, o que caracteriza cinética de primeira ordem.

III. Paralelo ao crescimento de microrganismos devido à atividade anabólica há também decaimento devido à morte de células vivas. A velocidade de decaimento pode ser formulada como um processo de primeira ordem:

$$\left(\frac{dC_x}{dt}\right)_d = -C_x \cdot K_d \quad (7.3)$$

Nessa expressão, K_d é a constante da velocidade de decaimento ou constante de morte celular. O índice d representa o decaimento da massa bacteriana.

7.1.2 - Variações do modelo de Monod

A expressão cinética de Monod pode ser aplicada para uma faixa limitada de concentrações de substratos em algumas situações específicas. Para faixas de concentração de substrato elevadas e para determinadas condições especiais, algumas expressões cinéticas derivadas do modelo de Monod podem ser utilizadas com melhores resultados.

A altas concentrações de substrato pode ser observada inibição do crescimento celular. Andrews (1968) apresentou uma proposta de modelo de inibição do crescimento microbiano por excesso de substrato baseado no modelo proposto para enzimas por Haldane em 1930 (eq. 6.24). Desta forma, um modelo de inibição por excesso de substrato pode representar adequadamente a velocidade específica de crescimento celular como:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{iS}}} \quad (7.4)$$

Essa expressão prevê que, a altas concentrações de substrato, isto é, quando C_S for

muito maior que K_S , haverá diminuição da velocidade específica de crescimento, sendo K_{iS} a constante de inibição por excesso de substrato (Figura 7.2).

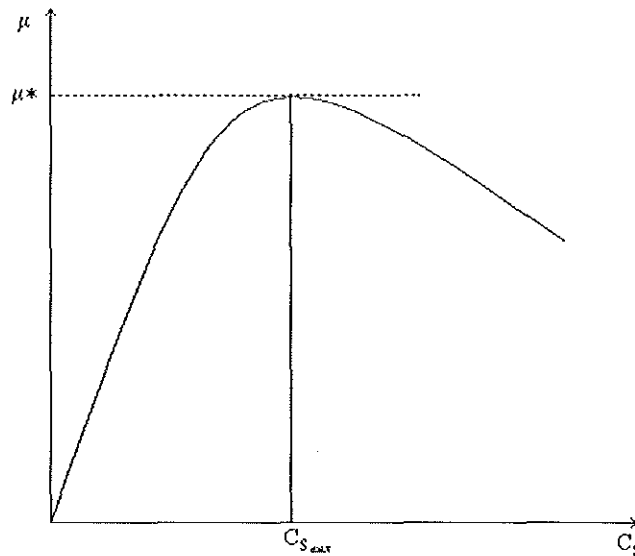


Figura 7.2: Representação esquemática da expressão cinética de inibição por excesso de substrato em sistemas microbianos.

As expressões para μ^* , a velocidade máxima de crescimento obtida quando há inibição e de $C_{S \text{ Max}}$, a concentração na qual ocorre a velocidade máxima, podem ser obtidas derivando-se a equação (7.4) e igualando a zero:

$$\mu^* = \frac{\mu_{\text{max}}}{1 + 2(K_S/K_{iS})^{0,5}} \quad (7.5)$$

$$C_{S \text{ max}} = (K_S \cdot K_{iS})^{0,5} \quad (7.6)$$

Outras expressões para representar a inibição por excesso de substrato foram apresentadas por Edwards (1970). Foram testados cinco diferentes modelos, aplicados a oito experimentos diferentes. É importante uma leitura deste artigo, pois além dos modelos apresentados, há uma descrição dos mecanismos de inibição por excesso de substrato. De qualquer forma, a expressão (7.4) proposta por Andrews (1968) tem sido a mais utilizada.

Outros modelos consideram que a atividade celular pode ser inibida por produtos do metabolismo no meio, resultando em diminuição da velocidade específica de

crescimento celular (μ). O modelo de Aiba, Shoda e Nagatima, desenvolvido para fermentação alcoólica é representado pela seguinte expressão:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S} \cdot \frac{K_P}{K_P + C_P} \quad (7.7)$$

Nessa expressão, C_P é a concentração de um produto no meio líquido e K_P é a constante de inibição por produtos do metabolismo.

O modelo cinético de Cantois inclui a interferência da concentração celular (C_X) sobre a constante K_S . Tal modelo é representado pela expressão matemática:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{B \cdot C_X + C_S} \quad (7.8)$$

Nessa expressão, B é uma constante cinética.

O modelo cinético de Tessier é representado pela seguinte expressão

$$\mu = \mu_{\max} (1 - e^{-C_S/K_S}) \quad (7.9)$$

O modelo de Moser é representado por:

$$\mu = \mu_{\max} (1 + K_S \cdot C_S^{-\lambda})^{-1} \quad (7.10)$$

Os modelos de inibição, originalmente definidos para cinética enzimática, podem também ser utilizados para representação da cinética microbiana. Nesse caso, entretanto, como nos outros, as constantes cinéticas deixam de ter o significado bem definido que apresentavam no caso do uso de enzima pura. Os modelos, considerando a presença de inibidores no meio, podem ser os seguintes:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S \left(1 + \frac{C_I}{K_I} \right) + C_S} \quad (7.11)$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_s}{(K_s + C_s) \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)} \quad (7.12)$$

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s \cdot \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)} \quad (7.13)$$

As expressões (7.11), (7.12) e (7.13) representam inibições competitiva, não-competitiva e acompetitiva, respectivamente, como visto para enzimas no Capítulo 6. No entanto, o significado dos mecanismos de inibição não é tão claro como estabelecido naquele caso. Nas equações, K_I é a constante de inibição e C_I é a concentração do inibidor.

7.1.3 - Cinética de consumo de substrato

A velocidade de crescimento pode ser relacionada com a velocidade de consumo de matéria orgânica utilizando-se o conceito de coeficiente de rendimento celular ($Y_{X/S}$):

$$r_X = Y_{X/S} r_S \quad (7.14)$$

$$r_X = \mu \cdot C_X \quad (7.15)$$

Nessas expressões, r_X é a velocidade de crescimento dos microrganismos (M microrganismo. $L^{-3}.T^{-1}$, por exemplo mg SSV. $l^{-1}.h^{-1}$), r_S é a velocidade de consumo da matéria orgânica pelos microrganismos (M substrato. $L^{-3}.T^{-1}$, por exemplo mg DQO. $l^{-1}.h^{-1}$), C_X é a concentração de microrganismos (M. L^{-3} , por exemplo: mg SSV. l^{-1}), $Y_{X/S}$ é o fator de crescimento ou a produção bruta de microrganismos por unidade de massa de substrato (M células / M substrato, por exemplo g SSV.g⁻¹ DQO).

Dessa forma, a expressão de Monod pode ser apresentada em função da velocidade de degradação da matéria orgânica como:

$$r_S = \frac{C_X}{Y_{X/S}} \mu_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} = r_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (7.16)$$

Nessa expressão, r_s é a velocidade de consumo de substrato ($M \text{ substrato} \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$, por exemplo $mg \text{ DQO} \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$) e r_{\max} é a velocidade máxima de consumo de substrato ($M \text{ substrato} \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$, por exemplo $mg \text{ DQO} \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$). A velocidade de consumo de substrato pode, também, ser expressa em termos específicos, como $M \text{ substrato} \cdot M^{-1} \text{ células} \cdot T^{-1}$ (por exemplo, $mg \text{ DQO} \cdot mg^{-1} \text{ SSV} \cdot h^{-1}$). Nesse caso, a expressão ficaria da seguinte forma:

$$r'_s = \frac{r_s}{C_x} = \frac{\mu_{\max}}{Y_{x/s}} \frac{C_s}{K_s + C_s} = r'_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (7.17)$$

Nessa expressão, r'_s é a velocidade específica de consumo de substrato e r'_{\max} é a velocidade máxima específica de consumo de substrato.

É conveniente, em alguns casos, a divisão do substrato fornecido à biomassa em três diferentes porções, relativa à sua utilização:

- Assimilação para massa celular;
- Energia para síntese celular;
- Energia para manutenção (não relacionado com reprodução).

Essa divisão pode ser representada esquematicamente como:

$$(\Delta S) = (\Delta S)_{\text{assimilação}} + (\Delta S)_{\text{síntese}} + (\Delta S)_{\text{manutenção}} \quad (7.18)$$

ou

$$\frac{1}{Y_{x/s}} = \left(\frac{1}{Y_{x/s}} \right)_{\text{assimilação}} + \left(\frac{1}{Y_{x/s}} \right)_{\text{síntese}} + \left(\frac{1}{Y_{x/s}} \right)_{\text{manutenção}} \quad (7.19)$$

O valor de $(Y_{x/s})_{\text{assimilação}}$ é praticamente constante e diretamente relacionado à estequiometria.

7.1.4 - Estimativa dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos são muito específicos para uma determinada cultura em um certo meio líquido contendo substratos principais e nutrientes sob determinadas condições ambientais. Através de dados de concentração de substrato e concentração celular obtidos pelo monitoramento de um sistema, podem ser obtidas as velocidades específicas de crescimento (μ) ou de velocidades específicas de consumo de substrato (r_s). Um modelo cinético que adequadamente represente o processo deve então ser ajustado e as constantes cinéticas, estimadas. As técnicas aplicadas para obtenção dos dados cinéticos do modelo de Michaelis-Menten (Capítulo 6) podem ser aplicadas para a estimativa dos parâmetros da equação de Monod.

Atividade: Programe um experimento típico para estimativa dos parâmetros cinéticos μ_{\max} , r_{\max} e K_s . Indique e explique a técnica matemática utilizada para obtenção dos parâmetros.

7.2 Cinética do Crescimento Transiente

Durante um certo intervalo de tempo de cultivo em batelada ou durante a partida ou distúrbios em biorreatores contínuos, a população celular cresce em estado transiente apresentando um comportamento cinético mais complicado. Diferentes tipos de modelos cinéticos podem ser necessários para descrever as diferentes situações do crescimento transiente. A forma mais tradicional de tratamento considera quatro fases de crescimento conforme apresentado na Figura 7.3.

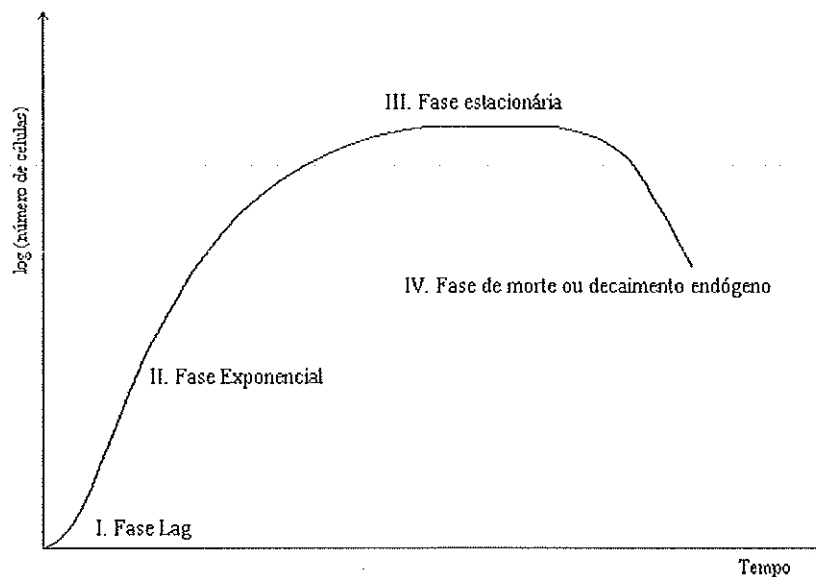


Figura 7.3: Curva típica de crescimento celular para cultivo em batelada.

As características de cada fase do crescimento transiente são apresentadas a seguir.

I. Fase lag

A fase lag depende da variação na composição dos nutrientes, idade e quantidade do inóculo. Trata-se de um período de adaptação das células ao ambiente (meio). A minimização da fase lag deve seguir as seguintes diretrizes:

- A cultura de inóculo deve ser tão ativa quanto possível.
- meio de cultura para crescimento do inóculo deve ser o mais próximo possível do meio real.
- inóculo utilizado deve ser grande (5 – 10% do volume do meio).

II. Fase exponencial

Ao final da fase lag, a população de microrganismos está bem adaptada ao novo ambiente. As células podem, então, multiplicar rapidamente e a massa celular dobrar regularmente com o tempo.

A equação que descreve o crescimento celular nesse período é:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_X \quad (7.20)$$

Integrando essa expressão desde o tempo relativo ao final da fase lag (t_{lag}), quando $C_X = C_{X_0}$, chega-se a:

$$C_X = C_{X_0} \cdot e^{\mu \cdot (t - t_{lag})} \quad (7.21)$$

Atividade: Qual a expressão que representa o intervalo de tempo necessário para duplicação de uma população celular em sistema descontínuo?

III. Fase estacionária

Nesta fase a concentração celular não varia com o tempo, isto é, o número de células que é gerado se iguala ao número de células que morrem. Em outros termos, a velocidade de crescimento celular é igual à velocidade de decaimento endógeno (morte celular).

IV. Fase de morte ou decaimento endógeno

Poucos estudos têm sido realizados nesta fase devido ao fato de, em processos industriais em batelada, haver término antes do início da mesma.

Geralmente considera-se que a população celular decaia exponencialmente, como:

$$C_x = C_{x_s} \cdot e^{K_d \cdot t} \quad (7.22)$$

Nessa expressão, K_d é a constante de morte celular ou constante de decaimento endógeno e C_{x_s} é a concentração celular proveniente do período estacionário.

7.3 Bibliografia Básica

- Andrews, J.F. (1968) A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, **10**: 707-723.
- Atkinson, B. and Mavituna, F. (1983). **Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook**. Stockton Press, London.
- Bailey, J.E. and Ollis, D.F. (1986). **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
- Edwards, V.H. (1970) The influence of high substrate concentration on microbial kinetics. *Biotechnology and Bioengineering*, **12**: 679-712.
- Lawrence, A.W. and McCarty, P.L. (1970). Unified basis for biological treatment design and operation. *Journal of the Sanitary Eng. Division*, **96**(SA3), 757-775.
- Monod J. (1950). La technique de culture continue: theorie et applications. *Ann. Inst. Pasteur*, **79**, 340.

7.4 Problemas Propostos

P7.1 Uma reação microbiológica utilizando bactérias anaeróbias para degradação de água residuária sintética contendo glicose foi realizada em um aparato experimental especificamente para determinação da expressão cinética da reação a 30°C.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela abaixo:

| t (h) | C _S (mg DQO.l ⁻¹) |
|-------|--|
| 0 | 616 |
| 2 | 547 |
| 4 | 483 |
| 6 | 422 |
| 8 | 366 |
| 10 | 313 |
| 12 | 265 |

A concentração de biomassa nos experimentos, medida como SSV, foi de 347,6 mg SSV.l⁻¹.

Qual o modelo cinético que melhor representa esta reação?

P7.2 Resultados de ensaios cinéticos de consumo de açúcares redutores (ART) pela levedura *Saccharomices cerevisae* com o objetivo de produção de etanol são apresentados na Tabela abaixo:

| t (h) | C _{ART} (g.l ⁻¹) | | | | | |
|-------|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 54,63 | 103,64 | 156,78 | 213,64 | 232,76 | 260,82 |
| 1,5 | 54,20 | 102,78 | 150,82 | 205,16 | 223,14 | 247,77 |
| 3,0 | 51,39 | 97,03 | 146,83 | 195,93 | 214,29 | 230,77 |
| 4,5 | 50,27 | 93,12 | 138,06 | 185,97 | 203,77 | 217,74 |
| 6,0 | 47,68 | 90,10 | 129,07 | 175,85 | 192,86 | 204,55 |

Determine o modelo cinético que melhor represente os dados experimentais e estime as constantes cinéticas.

P7.3 Levenspiel propõe o seguinte modelo cinético baseado no modelo de Monod:

$$\mu = \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_I}{K_{\text{INIB}}}\right)^n \frac{C_S}{C_S + K_S \left(1 - \frac{C_I}{K_{\text{INIB}}}\right)^m}$$

C_I é a concentração do inibidor, n e m são constantes.

a. Denominando

$$\mu_{\text{obs}} = \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_I}{K_{\text{INIB}}}\right)^n \quad \text{e} \quad K_{\text{obs}} = K_S \left(1 - \frac{C_I}{K_{\text{INIB}}}\right)^m$$

Demonstre que

- a.1. Quando $n > 0$ e $m = 0$, tem-se um caso de inibição não competitiva.
 a.2. Quando $n = 0$ e $m < 0$, tem-se um caso de inibição competitiva.

b. Faça um arranjo linear da equação cinética de tal forma que seja possível calcular μ_{\max} , K_{INIB} e n com os seguintes dados:

| C_I (g/l) | μ_{obs} (h^{-1}) | K_{obs} (g/l) |
|-------------|--|------------------------|
| 4,37 | 0,415 | 0,230 |
| 29,19 | 0,368 | 0,230 |
| 61,29 | 0,289 | 0,259 |
| 81,30 | 0,141 | 0,223 |

Obs.: Note que K_{obs} é aproximadamente constante.

P7.4 Uma reação microbiológica utilizando bactérias anaeróbias para degradação de água residuária sintética, contendo glicose, foi realizada em um aparato experimental especificamente para determinação da expressão cinética da reação a 30°C. Vários experimentos foram realizados utilizando-se concentrações iniciais diferentes. Os resultados obtidos são apresentados na tabela abaixo. Qual o modelo cinético que melhor representa esta reação?

Valores de concentração de substrato em função do tempo em experimentos com diferentes concentrações iniciais

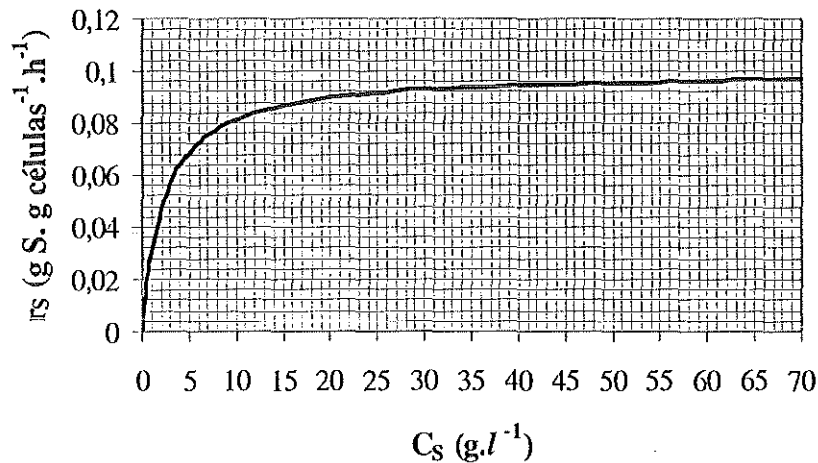
| t (h) | S_b (mg DQO.l ⁻¹) | | | | | |
|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 532 | 1,003 | 1,479 | 1,990 | 2,481 | 3,015 |
| 2 | 509 | 960 | 1,412 | 1,913 | 2,448 | 2,982 |
| 4 | 474 | 916 | 1,378 | 1,880 | 2,381 | 2,949 |
| 6 | 449 | --- | 1,345 | 1,846 | 2,314 | 2,849 |
| 8 | 419 | 830 | --- | 1,746 | 2,230 | 2,782 |
| 10 | 385 | --- | 1,312 | --- | 2,164 | --- |

P7.5 Um estudo cinético objetivou a estimativa dos parâmetros de crescimento de um microrganismo a 30°C em um meio sintético. Os valores da velocidade específica de crescimento obtidos no experimento são apresentados na Tabela abaixo em função da concentração do substrato limitante. Qual o modelo cinético que melhor representa o crescimento da biomassa e qual (is) a (s) constante (s) cinética (s)?

Valores de velocidade específica de crescimento em função da concentração de substrato.

| Concentração de substrato (g.l ⁻¹) | Velocidade específica de crescimento (h ⁻¹) |
|--|---|
| 5,5 | 0,057 |
| 9,8 | 0,089 |
| 14,3 | 0,114 |
| 19,7 | 0,138 |
| 25,1 | 0,156 |
| 30,9 | 0,171 |

P7.6 Um experimento em sistema biológico de tratamento de águas residuárias resultou em dados de velocidade de consumo de substrato em função da concentração de substrato conforme Figura abaixo. Em ensaio anterior, foi observado que 0,2 g de biomassa é gerada por grama de substrato consumido. A partir dos dados obtidos estime o valor das constantes K_S (saturação do substrato) e μ_{max} (velocidade máxima específica de crescimento) do modelo cinético de Monod.



Varição da velocidade de consumo de substrato em função da concentração.

P7.7 Um estudo cinético objetivou a estimativa dos parâmetros de crescimento de um microrganismo a 25°C em um meio sintético. Os valores da velocidade específica de crescimento obtidos no experimento são apresentados na Tabela abaixo em função da concentração do substrato limitante. Qual o modelo cinético que melhor representa o crescimento da biomassa e quais as constantes cinéticas?

Dados obtidos em experimento a 25°C.

| C_s (g.l ⁻¹) | μ (h ⁻¹) | C_s (g.l ⁻¹) | μ (h ⁻¹) |
|----------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1,2 | 0,010 | 12,2 | 0,023 |
| 2,0 | 0,016 | 14,9 | 0,021 |
| 3,6 | 0,022 | 17,3 | 0,020 |
| 6,1 | 0,026 | 20,8 | 0,018 |
| 9,5 | 0,025 | 25,3 | 0,015 |

CAPÍTULO 8

INTRODUÇÃO AO PROJETO DE REATORES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Este capítulo das *Notas de Aula* apresenta aplicações dos conceitos adquiridos ao longo do curso para análise de reatores biológicos para tratamento de águas residuárias. Serão enfocados, principalmente, os reatores contendo células livres (em suspensão). Os sistemas com células imobilizadas ou com biofilmes apresentam análise mais complexa, com necessidade de conceitos mais aprofundados em transferência de massa.

Os dados cinéticos, além de fornecerem informações sobre o crescimento e utilização do substrato por diversas culturas, podem ser úteis para uma análise de um sistema de tratamento. Desta forma, parâmetros cinéticos e operacionais podem ser equacionados para a verificação das relações existentes entre tais parâmetros e, conseqüentemente, da influência da cinética sobre a operação. Esta análise pode ser obtida através de balanços materiais em reatores bioquímicos utilizados para tratamento de águas residuárias.

Para modelação e análise de biorreatores para tratamento de águas residuárias são necessários dois conhecimentos fundamentais: o modelo hidrodinâmico do sistema e o modelo cinético com as constantes determinadas. Os estudos hidrodinâmicos, geralmente realizados com traçadores, informarão sobre o tipo de escoamento e sobre o modelo matemático a ser adotado na análise. Os reatores podem ser descritos por modelos ideais como batelada ideal, mistura perfeita ou reator tubular ideal (os dois últimos contínuos) ou por modelos que vislumbrem o desvio da idealidade como os modelos de N reatores de mistura perfeita em série ou os reatores tubulares com pequena e grande dispersão axial do líquido. Em qualquer caso, o ponto de partida é um balanço material no sistema para um dado substrato, produto ou biomassa.

Os dois parâmetros mais importantes na análise de reatores contendo microrganismos são o tempo de detenção hidráulica (θ_h) e o tempo de retenção celular (θ_c), definidos como:

$$\theta_h = \frac{\text{Volume do reator}}{\text{Vazão volumétrica}} = \frac{V}{Q} \quad (8.1)$$

$$\theta_c = \frac{\text{Concentração de microrganismos no reator}}{\text{Taxa de retirada dos microrganismos}} = \frac{C_x}{\left(\Delta C_x / \Delta t\right)} \quad (8.2)$$

O conceito de tempo de detenção hidráulica foi amplamente discutido no capítulo 3 destas Notas de Aula e utilizado ao longo do curso. O conceito de tempo de retenção celular (tempo de detenção celular, tempo de residência celular ou idade do lodo) é importante para sistemas reacionais contendo microrganismos e indica o tempo de permanência da biomassa no reator ou o tempo de contato entre a biomassa e a água residuária a ser tratada.

A seguir são apresentados alguns exemplos de tratamento de reatores ideais aplicados ao tratamento biológico de águas residuárias.

8.1 Reator de Mistura Perfeita

Para exemplificar inicialmente a obtenção de expressões que correlacionam parâmetros operacionais em reatores biológicos de tratamento de águas residuárias, como θ_h e θ_c , com parâmetros cinéticos, iremos considerar um reator de mistura perfeita ideal contendo células livres sem biomassa na corrente de alimentação e sob condições isotérmicas conforme esquematizado na Figura 8.1.

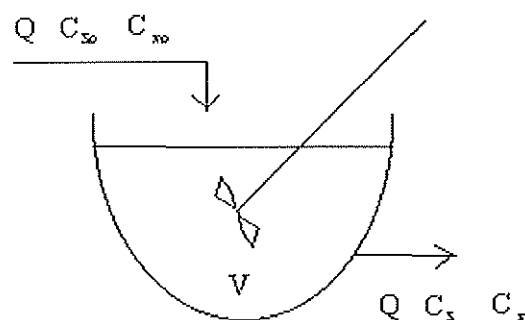


Figura 8.1: Esquema de reator biológico de mistura completa.

O balanço de massa para a biomassa considerando estado estacionário fica:

$$Q.C_{x0} - Q.C_x + (\mu - K_d).C_x.V = 0 \quad (8.3)$$

Como não há biomassa na corrente de alimentação, C_{x0} é igual a zero e o balanço fica como:

$$\mu - K_d = \frac{Q.C_x}{V.C_x} \quad (8.4)$$

Por definição (eq. 8.2), nesse sistema, o tempo de retenção celular será:

$$\theta_c = \frac{V.C_x}{Q.C_x} = \frac{V}{Q} \quad (8.5)$$

Dessa forma, o balanço de massa resulta em:

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu - K_d \quad (8.6)$$

A expressão (8.6) obtida por balanço de massa no reator de mistura completa relaciona parâmetros operacionais (θ_c ou θ_h) com termos cinéticos (μ e K_d) e indica que a velocidade específica líquida de crescimento da massa microbiana é inversamente proporcional ao tempo de retenção celular ou ao tempo de detenção hidráulico. Observe pela expressão (8.5) que, neste caso, o valor de θ_c é igual ao valor de θ_h .

Considerando as expressões (7.14) e (7.15) que relacionam a velocidade específica de crescimento microbiano (μ) com a velocidade de consumo de substrato (r_s), a expressão (8.6) pode ser escrita como:

$$\frac{1}{\theta_c} = \frac{Y_{x/s}}{C_x} . r_s - K_d \quad (8.7)$$

Considerando modelo cinético de Monod (expressão 7.2), a equação (8.7) pode ser escrita como:

$$C_s = \frac{K_s \left(K_d + \frac{1}{\theta_c} \right)}{\mu_{\max} - \left(K_d + \frac{1}{\theta_c} \right)} \quad (8.8)$$

A equação (8.8) mostra que a concentração do substrato no efluente de reatores de mistura perfeita depende de três constantes cinéticas (μ_{\max} , K_s e K_d) e de uma variável de processo (θ_c). Para um determinado despejo, uma microflora específica e uma dada temperatura de operação, os coeficientes cinéticos são constantes. Desta forma, a concentração de substrato efluente será uma função direta de θ_c . A Figura 8.2 apresenta a variação típica da concentração de substrato no efluente do reator em função de θ_c , conforme previsto pela expressão (8.8). Observa-se que há um tempo de retenção celular mínimo (θ_c^{\min}) para que ocorra o metabolismo. Quando o θ_c é menor que o mínimo, a taxa de descarga de lodo supera a taxa de produção líquida (mesmo tendo-se crescimento à velocidade máxima), de modo que a massa de microrganismos tende a desaparecer do sistema. O valor mínimo de θ_c pode ser calculado supondo-se que não haja conversão, isto é, que a concentração de substrato não mude no sistema:

$$\frac{1}{\theta_c^{\min}} = \frac{\mu_{\max} \cdot C_{S_0}}{K_s + C_{S_0}} - K_d \quad (8.9)$$

Nessa expressão C_{S_0} é a concentração de substrato no afluente do reator.

Na Figura 8.2 observa-se que a concentração de substrato no efluente diminui à medida que o tempo de retenção celular aumenta. Portanto, em princípio, há vantagem em aumentar θ_c através da retenção de microrganismos no reator. Mas como isso pode ser feito se no reator estudado o tempo de retenção celular é igual ao tempo de detenção hidráulica? Aqui aparece um problema, pois, na visão de engenharia deveríamos buscar o menor θ_h (otimização) e o maior θ_c possível. No entanto, os dois parâmetros operacionais estão vinculados e não há formas de dissociá-los nesse tipo de reator. Em reatores sem reciclo de sólidos, θ_c é igual ao θ_h e qualquer aumento na retenção de sólidos implicará num aumento proporcional no tempo de detenção hidráulica, podendo resultar em unidades inaceitavelmente grandes. Por este motivo, é conveniente inserir uma unidade de separação de sólidos posterior ao reator e reciclar parte da biomassa. Desta forma o valor de θ_c é

desvinculado de θ_h . Nesta concepção pode-se, portanto, aplicar θ_h mais baixos, mantendo-se alto θ_c . Este tipo de reator com reciclo será estudado no item 8.2 deste Capítulo.

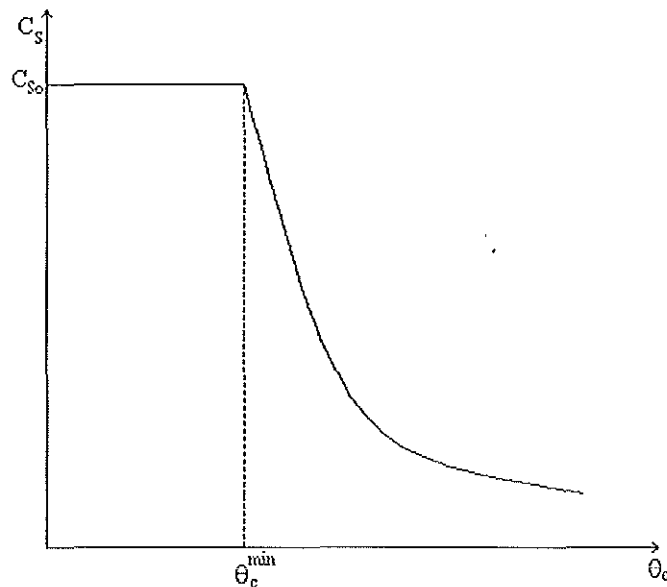


Figura 8.2: Relação entre a concentração de substrato no efluente e tempo de retenção celular em reator de mistura perfeita ideal operando em regime permanente.

Finalmente, um balanço de massa pode ser feito para o substrato no reator estudado em estado estacionário, resultando em:

$$C_x = \frac{Y_{x/s}(C_{s0} - C_s)}{(1 + \theta_c \cdot K_d)} \quad (8.10)$$

Essa expressão indica que um aumento na concentração de substrato afluente (C_{s0}) a um dado θ_h (portanto θ_c e C_s constantes) resultará em aumento no valor da concentração da biomassa no reator.

8.2 Reator de Mistura Perfeita com Reciclo de Biomassa

O reator de mistura com reciclo se aproxima muito de algumas unidades de tratamento biológico como, por exemplo, os sistemas de lodos ativados aeróbios. Com a finalidade de desvincular o tempo de retenção celular do tempo de detenção hidráulica, a

biomassa é separada do meio líquido na saída do reator e recirculada para a corrente de alimentação. Dessa forma, é possível a otimização do sistema com baixos θ_h e elevados θ_c .

Essa operação de separação de sólidos pode ser realizada com a utilização de decantadores (mais comum), filtros, centrífugas ou sistemas com membranas. O esquema de reator de mistura com reciclo é apresentado na Figura 8.3.

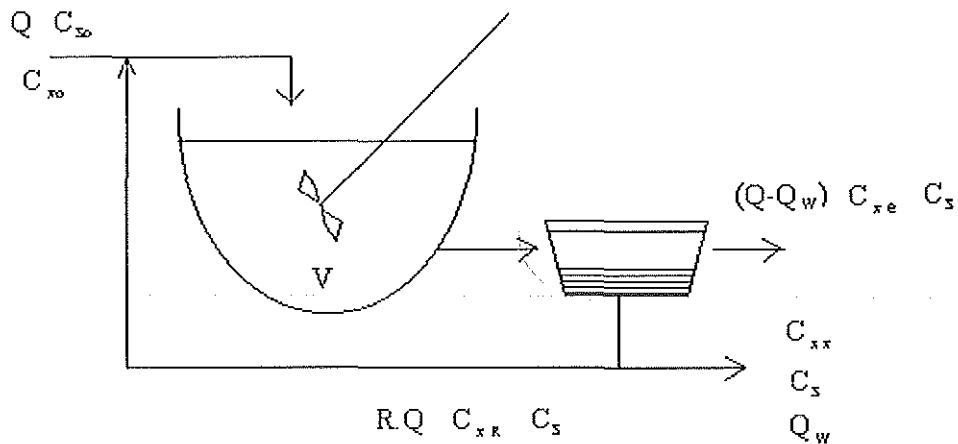


Figura 8.3: Esquema de reator biológico de mistura completa com reciclo de sólidos.

Da mesma forma que para o reator sem reciclo de sólidos, o balanço de massa para biomassa no sistema todo resulta em:

$$\frac{1}{\theta_c} = \mu - K_d \quad (8.11)$$

Neste caso, entretanto, o tempo de detenção hidráulica é independente do tempo de retenção celular, o qual é definido como:

$$\theta_c = \frac{V \cdot C_x}{Q_w \cdot C_{xx} + (Q - Q_w) \cdot C_{xe}} \quad (8.12)$$

Observe na expressão (8.12) que o tempo de retenção celular é, neste caso, manipulável, através do ajuste da vazão de descarte de sólidos (lodo biológico), denominada Q_w .

Nos sistemas com reciclo de sólidos deverá haver descarga contínua ou semicontínua de massa de microrganismos (lodo de excesso). A taxa de descarga deve ser

igual à velocidade líquida de produção de biomassa, de modo que a massa no sistema mantenha um valor constante, compatível com a carga orgânica (de substrato) que nele entra. De acordo com a expressão (8.11) a taxa de descarga é igual ao inverso do tempo de retenção celular em estado estacionário.

Outra forma de se aumentar o tempo de retenção celular no sistema é a utilização de células imobilizadas em algum suporte inerte como obtido nos filtros anaeróbios ou mesmo auto-imobilizadas na forma de grânulos como observado em reatores de manta de lodo e fluxo ascendente. Nestes sistemas, entretanto, a análise cinética torna-se mais complexa, pois os fenômenos de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida biológica influenciam de forma efetiva as velocidades globais de conversão da matéria orgânica.

O balanço de massa global para o substrato (S) resulta na seguinte expressão:

$$C_x = \frac{Y_{x/s}(C_{s0} - C_s)\theta_c}{(1 + \theta_c \cdot K_d)\theta_h} \quad (8.13)$$

Comparando-se a expressão (8.13) com a (8.10), obtida para reator de mistura sem reciclo, pode-se observar que as mesmas são similares a menos de um fator θ_c/θ_h , que influenciará a concentração da biomassa no reator com reciclo de sólidos.

Dois parâmetros operacionais de fundamental importância em sistemas com reciclo de sólidos são a razão de reciclo (R) e a vazão de descarte do lodo de excesso (Q_w). As expressões para estes dois parâmetros podem ser obtidas através de balanço material para biomassa no sistema de separação. Nesse caso, considerando-se a concentração de biomassa no efluente (C_{xe}) muito pequena, a expressão para r e Q_w ficam como:

$$R = \frac{1 - (\theta_h/\theta_c)}{\beta - 1} \quad (8.14)$$

$$Q_w = \frac{Q}{\beta} \cdot \frac{\theta_h}{\theta_c} \quad (8.15)$$

Nessas expressões, β é a eficiência do sistema separador de sólidos, definida como:

$$\beta = \frac{C_{xx}}{C_x} \quad (8.16)$$

Atividade: Obtenha, através de balanços materiais em reator biológico de mistura perfeita com reciclo de sólidos, as expressões (8.11) a (8.16).

As equações de desempenho obtidas pelo balanço material serão úteis para projeto, simulação, análise e otimização de unidades de tratamento biológico de águas residuárias.

8.3 Reator Tubular Ideal com Reciclo de Biomassa

O balanço em reator biológico tubular ideal é mais complexo que o balanço em reator de mistura perfeita. Neste caso, a concentração da biomassa deve ser considerada homogênea ao longo do reator e uma concentração média deve ser utilizada.

O esquema de reator tubular com reciclo é apresentado na Figura 8.4.

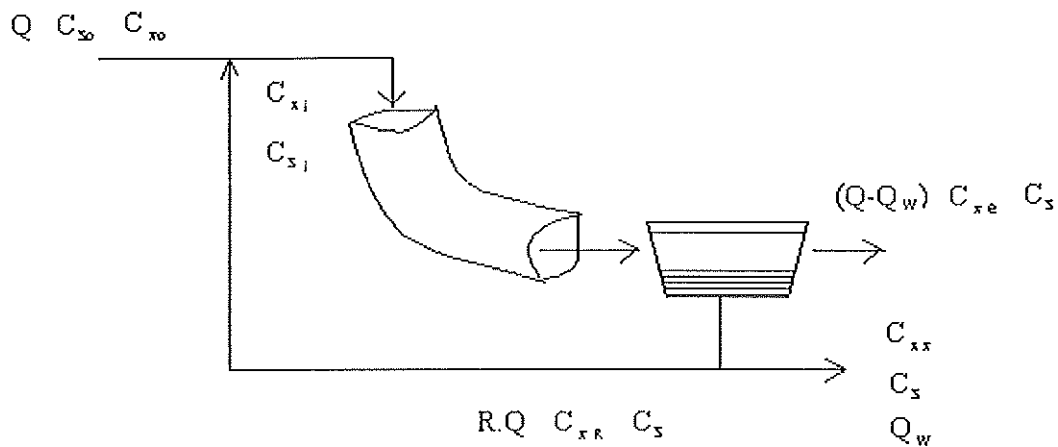


Figura 8.4: Esquema de reator biológico tubular ideal com reciclo de biomassa.

As equações de desempenho para esta configuração de reator são obtidas por balanços materiais para biomassa e substrato no reator, no separador e na entrada do sistema, no ponto de encontro das correntes afluentes e de reciclo.

As expressões obtidas são:

$$\frac{1}{\theta_c} = \bar{\mu} - K_d \quad (8.17)$$

O valor da velocidade específica de crescimento ($\bar{\mu}$) é um valor médio ao longo de todo o sistema. Considerando o modelo cinético de Monod, $\bar{\mu}$ é definido como:

$$\bar{\mu} = \mu_{\max} \frac{\left[\frac{C_{Si} - C_S}{\ln\left(\frac{C_{Si}}{C_S}\right)} \right]}{\left[\frac{C_{Si} - C_S}{\ln\left(\frac{C_{Si}}{C_S}\right)} \right] + K_S} \quad (8.18)$$

A expressão para a concentração média de biomassa (\bar{C}_x) fica:

$$\bar{C}_x = \frac{Y_{X/S}(C_{S0} - C_S)\theta_c}{(1 + \theta_c \cdot K_d)\theta_h} \quad (8.19)$$

Essa expressão é similar à expressão (8.13) obtida para reator de mistura perfeita com reciclo, sendo θ_h definido em função da vazão inicial do sistema (Q) e θ_c definido por:

$$\theta_c = \frac{\int C_x dV}{(Q - Q_w) \cdot C_{xe} + Q_w \cdot C_{xx}} \quad (8.20)$$

Considerando-se uma concentração de biomassa média ao longo do reator, a definição de θ_c fica:

$$\theta_c = \frac{\bar{C}_x \cdot V}{(Q - Q_w) \cdot C_{xe} + Q_w \cdot C_{xx}} \quad (8.21)$$

A expressão para a vazão de descarte de lodo (Q_w) fica:

$$Q_w = Q \cdot \frac{\left(\frac{\theta_h}{\theta_c}\right) - \left(\frac{C_{xe}}{C_x}\right)}{\left(\frac{C_{xx}}{C_x}\right) - \left(\frac{C_{xe}}{C_x}\right)} \quad (8.22)$$

Se a concentração de biomassa na corrente efluente (C_{xe}) for muito pequena, chega-se a:

$$Q_w = \frac{Q \cdot \theta_h}{\beta \cdot \theta_c} \quad (8.23)$$

Nessas expressões, β é a eficiência do sistema separador de sólidos, definida como:

$$\beta = \frac{C_{xx}}{C_x} \quad (8.24)$$

Essas expressões são análogas às expressões (8.15) e (8.16) para reator de mistura.

No reator tubular, a razão de recirculação é adotada utilizando-se como primeira aproximação a razão de recirculação empregada em reator de mistura. O balanço no ponto de confluência das correntes de entrada e de reciclo resulta em:

$$R = \frac{C_{So} - C_{Si}}{C_{Si} - C_S} \quad (8.25)$$

Atividade: Obtenha, através de balanços materiais em reator biológico tubular ideal com reciclo de sólidos, as expressões (8.17) a (8.25).

8.4 Bibliografía Básica

- Atkinson, B. and Mavituna, F. (1983). **Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook**. Stockton Press, London.
- Bailey, J.E. and Ollis, D.F. (1986). **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York.
- Fogler, H.S. (1999) **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Levenspiel, O. (1999) **Chemical Engineering Reactor**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Mihelcic, J.R. (1999) **Fundamentals of Environmental Engineering**. John Wiley & Sons, New York.

8.5 Problemas Propostos

P8.1 Uma água residuária lançada com vazão de $450 \text{ m}^3/\text{h}$ deve ser tratada em reator de mistura com reciclo com eficiência de 90%. A concentração de matéria orgânica na água residuária, expressa como DQO, apresenta valor médio de 310 mg/l e a concentração de biomassa no interior do reator deverá ser mantida em 1500 mg SSV/l . Os estudos cinéticos forneceram os seguintes resultados: $\mu_{\max}=0,85 \text{ dia}^{-1}$, $K_S=42 \text{ mg/l}$, $Y_{\text{obs}}=0,40 \text{ mgSSV/mgDQO}$ e $K_d=0,072 \text{ dia}^{-1}$.

Calcule o volume do reator, a razão de reciclo e a vazão de retirada do excesso de lodo.

P8.2 Uma água residuária lançada com vazão de $450 \text{ m}^3/\text{h}$ deve ser tratada em reator tubular com reciclo com eficiência de 90%. A concentração de matéria orgânica na água residuária, expressa como DQO, apresenta valor médio de 310 mg/l e a concentração de biomassa no interior do reator deverá ser mantida em 1500 mg SSV/l . Os estudos cinéticos forneceram os seguintes resultados: $\mu_{\max}=0,85 \text{ dia}^{-1}$, $K_S=42 \text{ mg/l}$, $Y_{\text{obs}}=0,40 \text{ mgSSV/mgDQO}$ e $K_d=0,072 \text{ dia}^{-1}$.

Calcule o volume do reator, a razão de reciclo e a vazão de retirada do excesso de lodo.

P8.3 Através de balanço de massa em reator de mistura completa com crescimento microbiano sem recirculação de biomassa demonstre que:

$$C_s = \frac{K_s}{\theta_h \cdot \mu_{\max} - 1} \quad , \quad C_x = Y_{x/s} \left(C_{s0} - \frac{K_s}{\theta_h \cdot \mu_{\max} - 1} \right) \quad \text{e} \quad r_x = \frac{C_x}{\theta_h}$$

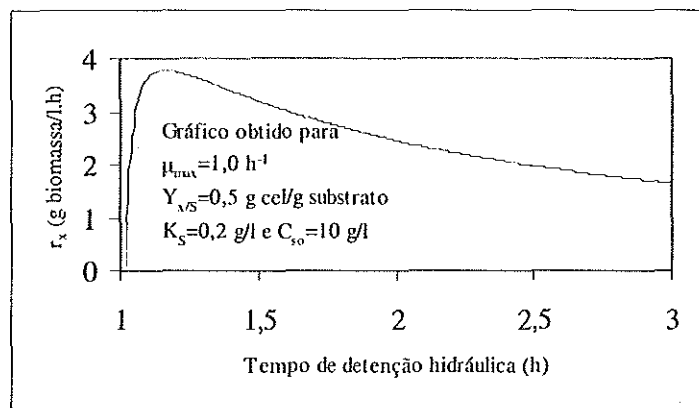
Note que foi considerado modelo cinético de Monod, que a concentração de biomassa na alimentação foi considerada nula e que a constante de morte celular (K_d) foi desconsiderada nesse balanço.

Sabemos que, há um valor de θ_h mínimo a ser aplicado neste sistema, abaixo do qual haverá arraste de biomassa do sistema e, conseqüentemente, não haverá tratamento. Nesse sistema, a velocidade de produção de biomassa (r_x) aumenta à

medida que aumenta o tempo de detenção hidráulica, passando por valor máximo e decrescendo a seguir (ver gráfico).

Qual a expressão que expressa o θ_h correspondente à máxima produção celular? No caso do gráfico abaixo, qual o valor deste θ_h ?

É interessante notar que, r_x máximo ocorrerá próximo ao tempo de detenção hidráulica mínimo, abaixo do qual haverá arraste de biomassa. Dessa forma, r_x máximo ocorrerá perto de ponto de instabilidade operacional.



P8.4 A utilização de reatores anaeróbios contendo células livres para o tratamento de águas residuárias é muito complicada, pois a separação das células para retorno ao reator não é muito fácil. Atualmente, com o maior desenvolvimento de tecnologias dos sistemas separadores, estes processos estão sendo viabilizados e já podem ser aplicados em escala real. Uma água residuária industrial, lançada com vazão de $500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ deve ser tratada em reator biológico anaeróbio de mistura completa com reciclo de biomassa por meio de sistema inovador de membranas, utilizado para separação dos microrganismos, o qual permite a concentração da biomassa que retorna ao reator em $25 \text{ g SSV} \cdot \text{l}^{-1}$. A concentração de matéria orgânica na água residuária apresenta valor médio de $2000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, medida como DQO, e a concentração de biomassa no interior do reator deverá ser mantida em $3000 \text{ mg SSV} \cdot \text{l}^{-1}$. Em ensaios cinéticos específicos, observou-se que a matéria orgânica é degradada pelos organismos anaeróbios seguindo modelo cinético de Monod com $r'_{\max} = 0,33 \text{ mg DQO} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ SSV} \cdot \text{h}^{-1}$ e $Y_{X/S} = 0,18 \text{ mg SSV} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ DQO}$. Em estudos preliminares em reator de bancada foi obtido também que o tempo de retenção celular mínimo a ser aplicado deverá ser de 1 dia e que a constante de decaimento endógeno pode ser considerada desprezível.

Calcule o volume do reator, o tempo de detenção hidráulica, o tempo de retenção celular, a razão de reciclo, a vazão de retirada do excesso de lodo e a produção diária de lodo para que uma eficiência de 90% seja obtida.

CAPÍTULO 9

CARACTERIZAÇÃO DO ESCOAMENTO NÃO IDEAL EM REATORES

Até o Capítulo 8 das *Notas de Aula*, o tratamento dado aos reatores se baseou unicamente em escoamentos ideais, considerando os dois extremos da idealidade como a mistura perfeita e o escoamento pistonado. Como já enfatizado em outros capítulos, o estabelecimento da idealidade tem como objetivo principal facilitar as rotinas de obtenção das equações de desempenho e projeto de reatores. No entanto, para descrever um reator real será necessário, muitas vezes, o estabelecimento do padrão de escoamento nas unidades, gerando análises mais precisas e equações de desempenho mais realistas.

Nesse capítulo serão apresentadas as bases para análise de escoamentos não ideais em reatores, tomando como base, geralmente, os padrões ideais de escoamentos. A questão do desvio da idealidade foi abordada de forma básica no Capítulo 5 dessas *Notas de Aula*, com apresentação dos modelos de reatores ideais de mistura em série e do reator tubular ideal com recirculação. Nesses modelos, o termo N (número de reatores de mistura em série) e R (razão de recirculação no reator tubular ideal) indicavam os desvios da idealidade. Por exemplo, quanto maior o valor de N , mais o reator se distanciava da mistura perfeita e se aproximava do tubular ideal. No caso do parâmetro R ocorria o contrário, com o sistema migrando de tubular ideal ($R = 0$) para a mistura perfeita ($R \rightarrow \infty$). Essa análise será, nesse capítulo, aprofundada, inclusive com desenvolvimento de técnicas experimentais para definição do padrão de escoamento nos reatores.

É importante enfatizar que, além de fornecer modelos mais realistas para o projeto de reatores, a análise hidrodinâmica pode informar sobre anomalias de escoamentos em unidades em escala de laboratório, piloto ou mesmo em escala real. Isso torna a avaliação do desvio da idealidade interessante não só em estudos fundamentais, como também para avaliação de reatores em operação em grande escala.

9.1 Conceitos Básicos

O padrão de escoamento em um reator irá determinar o modelo que representa o desempenho global do sistema e que servirá como base para projeto, aumento de escala, simulação e otimização. Além disso, o equacionamento obtido para descrever o

desempenho do reator poderá ter utilidade para balizamento de rotinas de operação ou simplesmente para obtenção de parâmetros cinéticos para alimentação de novos procedimentos de projeto e aumento de escala.

Para que se descreva adequadamente os reatores não ideais três conceitos são usados: a distribuição do tempo de residência (DTR), a qualidade da mistura e o modelo usado para descrever o sistema. A qualidade da mistura engloba o estado de agregação do material que escoar e o grau de mistura obtida no tanque reacional.

O grau de mistura obtido e a qualidade da mistura estão relacionados com a ocorrência de zonas mortas, curto-circuito e caminhos preferenciais. Essas anomalias de escoamento ocorrem com certa frequência em reatores reais e podem ser quantificadas em estudos hidrodinâmicos, com a determinação da curva DTR.

A primeira aproximação para qualquer modelo ideal deve ser, obviamente, a idealidade. Dessa forma, como já explicitado anteriormente, os reatores de mistura perfeita e tubular ideal serão sempre as referências para a quantificação e qualificação dos desvios.

Atividade: Discuta sobre os padrões de escoamento esperados para os seguintes reatores para tratamento de águas residuárias:

- i. Reator de lodos ativados aeróbio
- ii. Reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB)
- iii. Reatores aeróbios ou anaeróbios de leito fixo
- iv. Reatores aeróbios ou anaeróbios de leito expandido
- v. Lagoas de estabilização
- vi. Reatores operados em batelada seqüencial

9.2 Hidrodinâmica em Reatores Descontínuos - Tempo de Mistura

O estudo hidrodinâmico em reatores descontínuos não segue o mesmo padrão que os estudos realizados em sistemas contínuos, pois não há fluxos de entrada e saída e, conseqüentemente, não é válido o conceito de tempo de residência ou tempo de detenção hidráulica. Desse modo, não há sentido também em falar em Distribuição de tempo de

Residência (DTR). O padrão de escoamento em reatores operados em batelada é dado pelo tipo de agitação empregada.

A avaliação hidrodinâmica simples em reatores descontínuos se resume na determinação do tempo de mistura, o qual denota o tempo necessário para a composição no reator atingir um certo nível de homogeneidade. Nesse caso, a caracterização visa simplesmente informar sobre o nível de mistura atingido e sobre o tempo necessário para que se atinja este nível. Esse tempo é dependente das propriedades do meio líquido, como viscosidade e densidade, do tipo de misturador utilizado (podem ser utilizados propulsores mecânicos ou agitação com o uso de bombas, entre outros) e das características geométricas do tanque.

O tempo de mistura pode ser obtido experimentalmente pela introdução de alguma perturbação no sistema, a qual será avaliada ao longo do tempo. A resposta temporal a esta perturbação será utilizada para obtenção do tempo de mistura. O traçador utilizado para esta perturbação pode ser um sal, um ácido, uma base ou um corante. O ideal é que os dados sejam coletados “on-line”, pois as variações são, geralmente, muito rápidas, principalmente em sistemas em escala de bancada.

Para exemplificar um estudo de tempo de mistura em reator em batelada, será apresentado método utilizando um ácido sulfúrico como traçador em reator agitado por propulsor mecânico e contendo suporte inerte (espuma de poliuretano) para imobilização da biomassa. Os métodos e dados foram obtidos da Tese de Doutorado “Tratamento de Água parcialmente Solúvel em Reator Anaeróbio em Batelada Sequencial Contendo Biomassa Imobilizada e Agitação Mecânica: Análise da Influência da Intensidade de Agitação e do tamanho da Biopartícula” de Samantha Cristina de Pinho, defendida do Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento em 2004.

O reator utilizado, com volume total de 5,5 litros, é apresentado nas Figuras 9.1 e 9.2. O cesto para colocação do suporte para imobilização da biomassa tinha um orifício central de 7 cm, onde foi introduzido o eixo de agitação com 3 impelidores de 6 cm de diâmetro cada espaçados por 6 cm de distância entre eles.

Foram realizados ensaios para a obtenção do tempo de mistura no reator variando-se a frequência de agitação na faixa entre 100 e 1000 rpm. Com o reator cheio de água, foi feita a perturbação do sistema com a adição rápida (estímulo pulso) de 1 ml de H₂SO₄ (3 M). O pH do sistema foi monitorado com um medidor de pH conectado a um computador, cujo eletrodo foi fixado na tampa do reator.

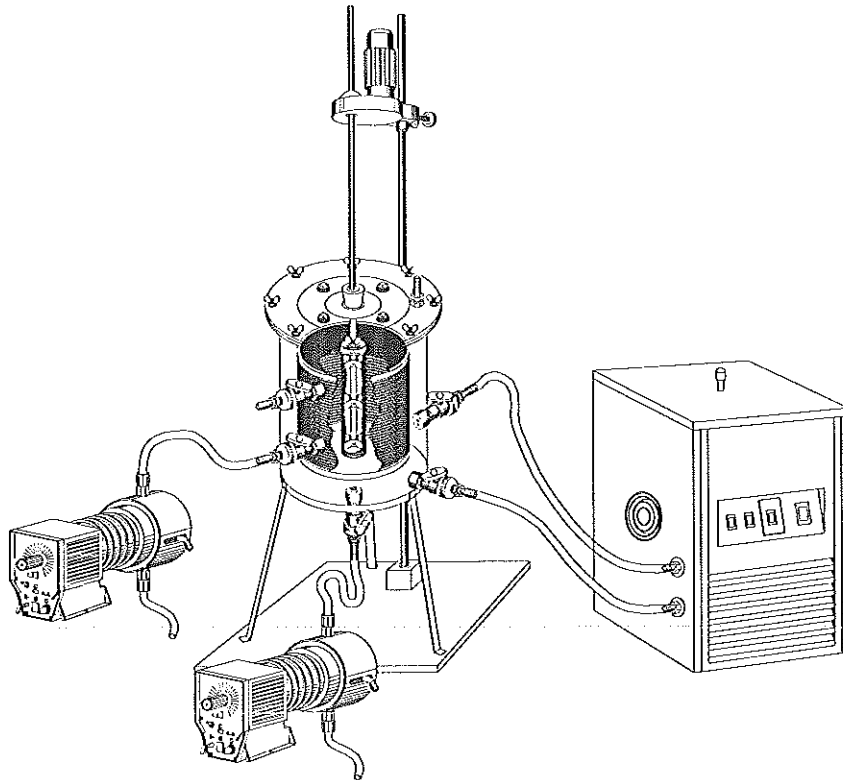


Figura 9.1: Reator anaeróbio operado em bateladas seqüenciais.

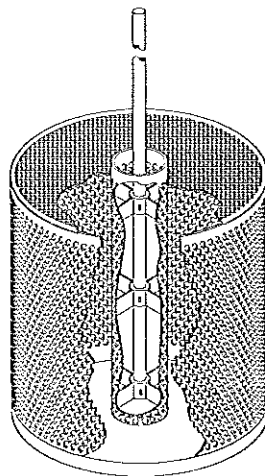


Figura 9.2: Detalhe do cesto que contém a biomassa.

O tempo de mistura foi estimado pela variação do pH com o tempo, considerando-se resposta de primeira ordem, como:

$$\frac{d(C_f - C)}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_f - C) \quad (9.1)$$

Na expressão (9.1) C é a concentração no tempo t , C_f é a concentração final do traçador, τ é constante do modelo de 1ª ordem e t é o tempo. No caso específico do estudo apresentado, C corresponde ao valor do pH.

Integrando-se a Equação (9.1) para $C=C_0$ quando $t=t_0$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_f - C}{C_f - C_0}\right) = -\frac{1}{\tau}(t - t_0) \quad (9.2)$$

Em muitos casos, o tempo t_0 é igual a zero. No entanto, muitas vezes há um atraso no registro da resposta e t_0 pode ser considerado como o tempo de atraso da resposta.

Admitindo-se como tempo total de mistura (t_{mist}) o tempo necessário para que o valor de $(C_f - C)$ seja igual a 99,9% de $(C_f - C_0)$ tem-se que:

$$t_{mist} = 6,91 \cdot \tau \quad (9.3)$$

Uma das respostas obtidas neste trabalho para um propulsor tipo turbina com lâminas planas é apresentada na Figura 9.3. O tempo de mistura foi, portanto, calculado a partir destes dados obtidos, sendo, aproximadamente, 70 s.

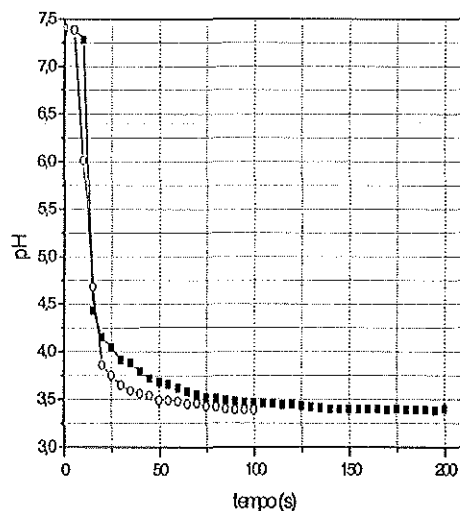


Figura 9.3: Resposta do pH obtida para propulsor tipo turbina com lâminas planas na intensidade de agitação de 600 rpm. Ensaio realizado em duplicata.

Atividade: Programe um experimento para determinação do tempo de mistura em reator descontínuo, com a utilização de sal como traçador e com medidas temporais de condutividade. Desenvolva o equacionamento para a estimativa.

9.3 Curvas de Distribuição de Tempo de Residência (DTR)

Se fosse possível conhecer o escoamento de um reator contínuo “por dentro”, seria também possível que um mapeamento da distribuição de velocidades dentro do tanque, inclusive com definição das regiões de zona estagnada, com determinação dos caminhos preferenciais e zonas de curto circuito. No entanto, o acesso experimental a esses dados é muito difícil e pouco prático. Dessa forma, a caracterização hidrodinâmica deve se ater em aspectos práticos e ser direcionada para a obtenção de informações realmente necessárias. As curvas de distribuição de tempo de residência (DTR) constituem importante ferramenta nesse sentido.

Os elementos de fluido em reatores podem caminhar por diferentes rotas, permanecendo tempos diferentes dentro do tanque. Essa resposta, na corrente efluente, é denominada de distribuição de tempo de residência.

De forma geral, as curvas DTR informam qual o tempo de permanência no reator

de moléculas individuais de fluido que escoam. No entanto, a utilidade destas curvas vai além disso. Modelos de reatores e dados sobre anomalias de escoamento podem ser obtidos a partir desta ferramenta.

As curvas DTR são usualmente obtidas em ensaios de estímulo-resposta, nos quais uma perturbação é dada na corrente afluenta ao reator e a resposta a essa perturbação é medida na corrente efluente. Assim, uma resposta temporal é obtida e, após análise, pode servir como meio para caracterização hidrodinâmica do reator.

Atividade: Imagine um reator alimentado continuamente. Em determinado momento, certa quantidade limitada de um traçador (pode ser um corante) é lançada na corrente afluenta por um curto período de tempo. A concentração desse traçador é, então, avaliada em função do tempo na corrente efluente desde o momento da injeção. Considerando que o traçador é material inerte e não sofre reação, indique graficamente (Concentração x tempo) como será a curva-resposta a este estímulo para:

- (a) Reator de mistura perfeita
- (b) Reator tubular ideal
- (c) Reator não ideal com escoamento desconhecido

9.4 Técnicas Experimentais de Determinação de Curvas DTR

Como já visto no item anterior, as curvas DTR são obtidas pela injeção de um composto inerte (traçador) na corrente afluyente em determinado tempo ($t = 0$) e pela medida da concentração desse traçador na corrente efluente em função do tempo.

Além de ser espécie não reativa, o traçador deverá ter outras propriedades, como: facilidade de detecção, propriedades físicas similares à do fluido que alimenta o reator, solubilidade alta no fluido, além de não poder ser adsorvido em superfícies dentro do reator. Traçadores comuns são corantes, materiais radiativos, sais, ácidos e bases.

Dois métodos de injeção de traçador são classicamente utilizados: pulso ou degrau e serão apresentados nos itens seguintes.

9.4.1 Injeção pulso

A injeção é considerada como pulso quando uma quantidade de traçador é injetada repentinamente em curto espaço de tempo na corrente de alimentação do reator. A concentração do traçador na corrente efluente é, então, medida ao longo do tempo, obtendo-se a denominada curva C. Essa curva é a resposta desejada para o ensaio hidrodinâmico. A partir desta curva todo o tratamento para avaliação da distribuição do tempo de residência é realizado.

O maior problema relacionado com a injeção tipo pulso está na própria forma de injeção, pois o tempo para introdução do traçador deve ser desprezível em relação ao tempo de detenção hidráulica esperado para o reator. Além disso, a dispersão do traçador deve ser mínima do ponto da injeção até a entrada do reator.

Para tratamento adequado dos dados obtidos de concentração de traçador no efluente em função do tempo (curva C) inicialmente vamos considerar um intervalo de tempo (Δt) suficientemente pequeno para que se possa considerar a concentração de traçador que sai na corrente (C) efluente como constante. Dessa forma, a quantidade de traçador (M) que sai do reator nesse intervalo de tempo é:

$$\Delta M = C(t).Q.\Delta t \quad (9.4)$$

Na equação (9.4), Q é a vazão volumétrica e t é o tempo.

Dividindo-se a equação (9.4) pela quantidade total de material que foi injetado no reator (M_o), temos:

$$\frac{\Delta M}{M_o} = \frac{C(t).Q}{M_o} \Delta t \quad (9.5)$$

A relação $(\Delta M/M_o)$ é a fração do material que atravessa o reator com tempo de residência entre $t + \Delta t$.

Para uma injeção tipo pulso, a função distribuição de tempo de residência (E) é definida como:

$$E(t) = \frac{Q.C(t)}{M_o} \quad (9.6)$$

A função DTR é expressa em $[T^{-1}]$ e descreve o tempo gasto por diferentes elementos de fluidos dentro do reator. Assim, combinando a equação (9.5) e (9.6), chega-se a:

$$\frac{\Delta M}{M_o} = E(t).\Delta t \quad (9.7)$$

O valor de todo o material injetado no reator (M_o) pode ser obtido pela soma da quantidade do material entre tempo igual a zero e infinito. Dessa forma, escrevendo a equação (9.4) na forma diferencial, chega-se a:

$$dM = C(t).Q.dt \quad (9.8)$$

Integrando a equação (9.8) de zero a infinito, temos:

$$M_o = \int_0^{\infty} Q.C(t).dt \quad (9.9)$$

Substituindo a equação (9.9) na (9.6) e considerando a vazão constante, chega-se a:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t).dt} \quad (9.10)$$

O denominador de equação (9.10) é a área sob a curva C. Outra maneira de interpretar a função DTR é forma integral, como:

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t).dt \quad (9.11)$$

A equação (9.11) representa a fração de material que deixa o reator com tempo de permanência entre t_1 e t_2 .

Se considerarmos um tempo entre zero e infinito, será englobado todo o material injetado no reator e a fração de material que permaneceu no reator nesse intervalo de tempo é igual a 1, resultando em:

$$\int_0^{\infty} E(t).dt = 1 \quad (9.12)$$

Como será visto posteriormente, essa forma de representação será muito útil e conveniente para o tratamento dos dados obtidos com a curva resposta.

Uma representação típica da curva E é apresentada na Figura 9.4. A área sob a curva tem valor igual à unidade (equação 9.12) e a fração que sai do reator com tempo menor que t_1 é dada por:

$$\int_0^{t_1} E(t).dt \quad (9.13)$$

A fração de material que sai na corrente efluente com tempo maior que t_1 (ver Figura 9.4) é representado por:

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t).dt = 1 - \int_0^{t_1} E(t).dt \quad (9.14)$$

A curva E, obtida a partir da curva resposta C, é a base para a quantificação do desvio da idealidade do reator em estudo. A partir desta curva, muitas informações poderão

ser obtidas como: o tempo médio de residência ou tempo médio de detenção hidráulica, o modelo matemático que melhor descreve o comportamento hidrodinâmico do reator, as conversões esperadas no reator para um dado sistema reacional com modelo cinético conhecido, além de permitir a identificação de anomalias de escoamento como zonas estagnadas, recirculação interna e caminhos preferenciais (curtos circuitos).

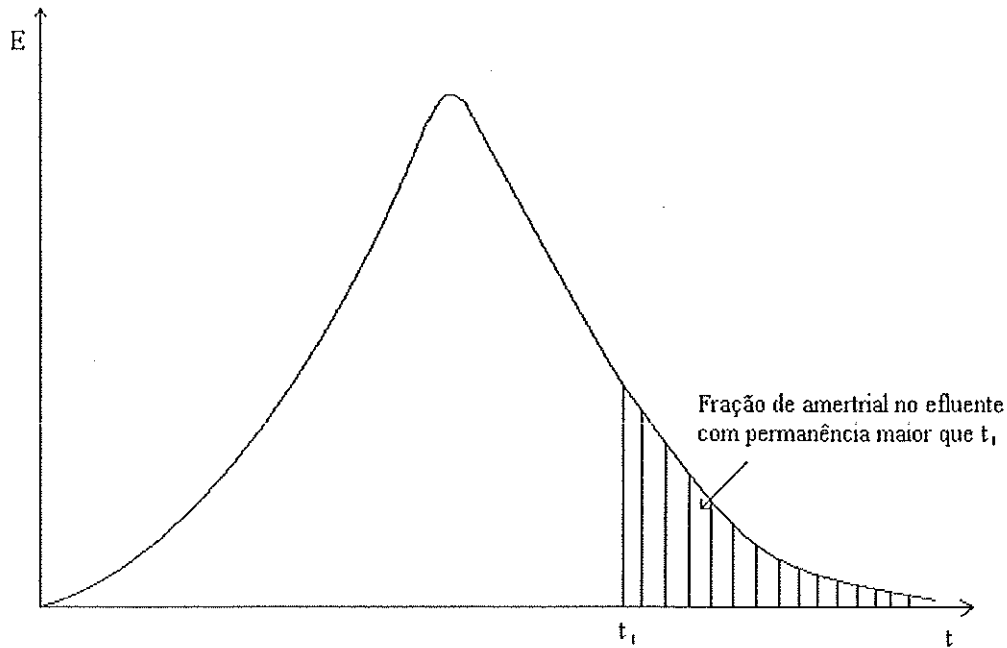


Figura 9.4: Curva de distribuição do tempo de residência (DTR) ou curva E para um líquido escoando em um tanque.

Uma primeira informação que pode ser obtida da curva-resposta ($C \times t$) é o tempo de residência médio (ou tempo de detenção hidráulica médio), como:

$$\bar{\theta}_n = \frac{\int_0^{\infty} t.C(t).dt}{\int_0^{\infty} C(t).dt} \quad (9.15)$$

ou

$$\bar{\theta}_n = \frac{\int_0^{\infty} t.E(t).dt}{\int_0^{\infty} E(t).dt} = \int_0^{\infty} t.E(t).dt \quad (9.16)$$

O tempo de detenção hidráulica médio, obtido nos ensaios hidrodinâmicos, deve ser igual ao tempo de detenção hidráulica (θ_h) definido nos capítulos anteriores. A diferença entre um e outro aparecerá quando houver anomalias de escoamento ou dispersão do escoamento.

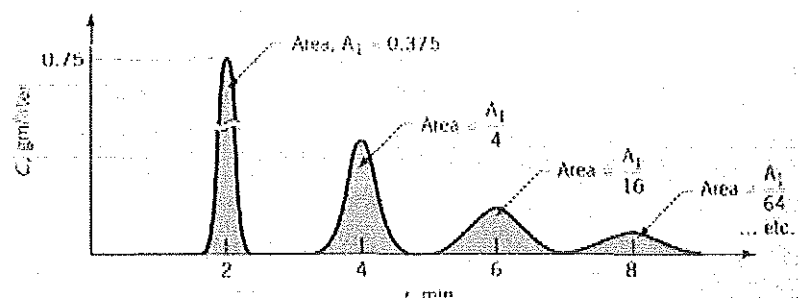
As anomalias de escoamento podem ser obtidas, muitas vezes, por simples observação das curvas DTR. Por exemplo, quando o pico principal da curva ocorre antes do tempo de detenção hidráulica esperado, pode ser indicativo de reator com zonas mortas ou com caminhos preferenciais. Isso ocorre comumente em reatores de leito fixo. Curvas DTR com vários picos podem indicar recirculação externa do fluido. Longas caldas nas curvas DTR podem indicar retenção do traçador dentro do reator, muitas vezes por adsorção em paredes e materiais suporte. Isso pode comprometer o tratamento dos dados, levando a análises incorretas.

Atividade: A Tabela abaixo representa a resposta contínua a uma injeção tipo pulso em um tanque utilizado como reator. Calcule o tempo médio de detenção hidráulica do fluido no tanque e construa a curva de distribuição de tempo de residência (curva E).

| | | | | | | | | |
|---------|---|---|----|----|----|----|----|----|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| C (g/l) | 0 | 3 | 5 | 5 | 4 | 2 | 1 | 0 |

Atividade: Um tanque de 860 litros é utilizado para contato gás-líquido. O gás é inserido na base do tanque, enquanto o líquido é inserido em contracorrente a 5 l/s. Um estudo hidrodinâmico foi realizado para que se tivesse uma idéia do tipo de escoamento no tanque. Para isso, foram injetados 150 g de um traçador na forma de pulso e a curva-resposta está apresentada abaixo.

- O experimento foi realizado corretamente? Isso pode ser checado conferindo-se se a massa de traçador recuperada foi a mesma injetada.
- Qual o tempo de detenção hidráulica médio no tanque?
- Qual o volume líquido no tanque?
- Construa a curva E.
- O que está ocorrendo qualitativamente com o escoamento nesse tanque?



Outras informações podem ser obtidas das curvas DTR como a variância da curva (σ^2) que indica a dispersão da distribuição. Quanto maior o valor da variância, maior a dispersão da distribuição. Dessa forma, a variância da curva é parâmetro chave para obtenção de modelos hidrodinâmicos que representem o escoamento não ideal, como será visto posteriormente no Capítulo 10. A variância da curva DTR é calculada como:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{\theta}_h)^2 \cdot E(t) \cdot dt \quad (9.17)$$

Outro parâmetro importante que pode ser obtido da curva DTR é o grau de assimetria da distribuição (s^3), denominado de “skewness” e definido como:

$$s^3 = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - \bar{\theta}_h)^3 \cdot E(t) \cdot dt \quad (9.18)$$

O grau de assimetria (s^3) indica se a distribuição é desviada para uma direção ou para outra em relação à média.

Outra função DTR importante para os estudos hidrodinâmicos é a função E_{Θ} (adimensional) definida como:

$$E_{\Theta} = \bar{\theta}_h \cdot E \quad (9.19)$$

Essa função é sempre apresentada em função do parâmetro Θ definido como a razão entre o tempo e o tempo de detenção hidráulica médio:

$$\Theta = \frac{t}{\bar{\theta}_h} \quad (9.20)$$

A função E_{Θ} é principalmente utilizada para que as características de escoamento em reatores de diferentes capacidades possam ser comparadas diretamente.

Da mesma forma que para $E(t)$, também é válida para $E(\Theta)$ a relação:

$$\int_0^{\infty} E(\Theta) \cdot d\Theta = 1 \quad (9.21)$$

A função E_0 será importante para o ajuste de modelos que representam o desvio da idealidade como será visto posteriormente no Capítulo 10 destas *Notas de Aula*.

Atividade: Uma amostra de traçador foi injetada como pulso em um reator a 47°C e a concentração efluente foi medida como função do tempo, resultando nos seguintes dados:

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|-----|-----|-----|----|
| t (min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 |
| C (g/m ³) | 0 | 1 | 5 | 8 | 10 | 8 | 6 | 4 | 3 | 2,2 | 1,5 | 0,6 | 0 |

As medidas representam a concentração exata nos tempos em que foram tomadas e não um valor médio entre as várias amostragens.

- Construa os gráficos de C em função do tempo e a curva E.
- Determine as frações de material que deixam o reator que permaneceram dentro dele entre 3 e 6 minutos.
- Determine as frações de material que deixam o reator que permaneceram dentro dele entre 7,75 e 8,25 minutos.
- Determine as frações de material que deixam o reator que permaneceram dentro dele 3 minutos ou menos.
- Determine o tempo médio de detenção hidráulica.
- Determine a variância da curva DTR.

9.4.2 Injeção degrau

A injeção tipo pulso consiste na introdução de corrente de traçador na alimentação, a qual é mantida durante todo o experimento. A curva-resposta será, conseqüentemente, sempre crescente até que se atinja a concentração de traçador aplicada. Assim, em tempo t menor que zero, a concentração do traçador é igual a zero e, em tempo maior ou igual a zero, a concentração do traçador é diferente de zero e mantida constante.

A vantagem da utilização da função degrau é que a quantidade de traçador inserida na corrente de alimentação não precisa ser conhecida como no caso da injeção pulso. No entanto, no caso da injeção degrau haverá maior gasto com material utilizado como traçador. Outra desvantagem é a forma de tratamento dos dados que envolvem diferenciação, como será visto posteriormente, o que pode levar a erros na análise.

A curva-resposta obtida em ensaio com injeção tipo degrau é apresentada esquematicamente na Figura 9.5. Essa curva é utilizada para gerar uma curva normalizada, como no caso do pulso, mas aqui denominada curva **F**, construída a partir da relação:

$$F = \frac{C}{C_{\max}} \quad (9.22)$$

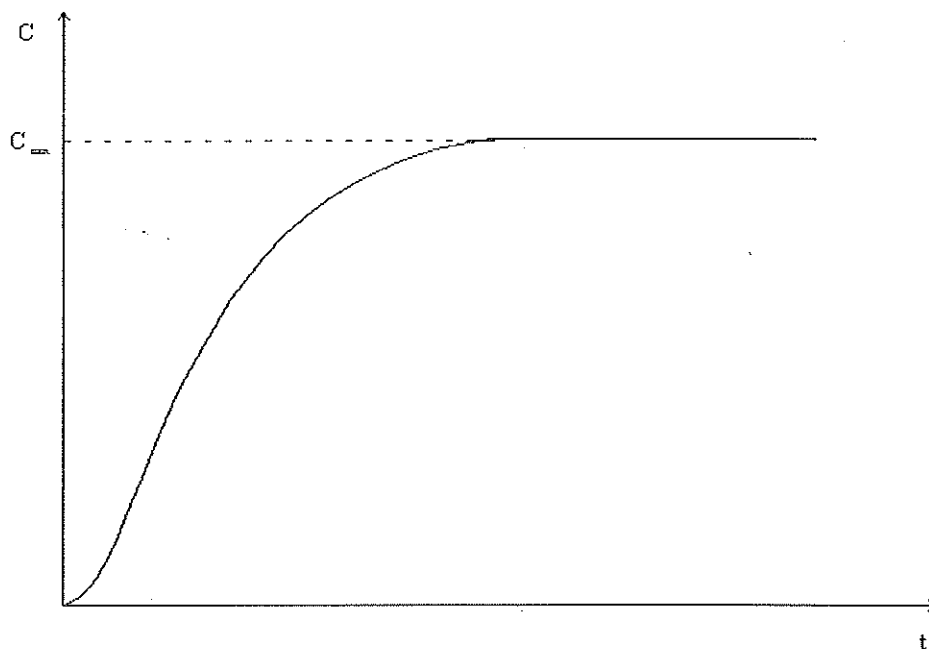


Figura 9.5: Curva-resposta típica à perturbação tipo degrau.

A curva **F**, apresentada esquematicamente na Figura 9.6, não é manipulada diretamente para obtenção dos dados hidrodinâmicos do reator. Na prática, a curva **F** é transformada na curva DTR (curva **E**), gerando uma resposta idêntica à obtida quando a injeção se dá na forma de pulso.

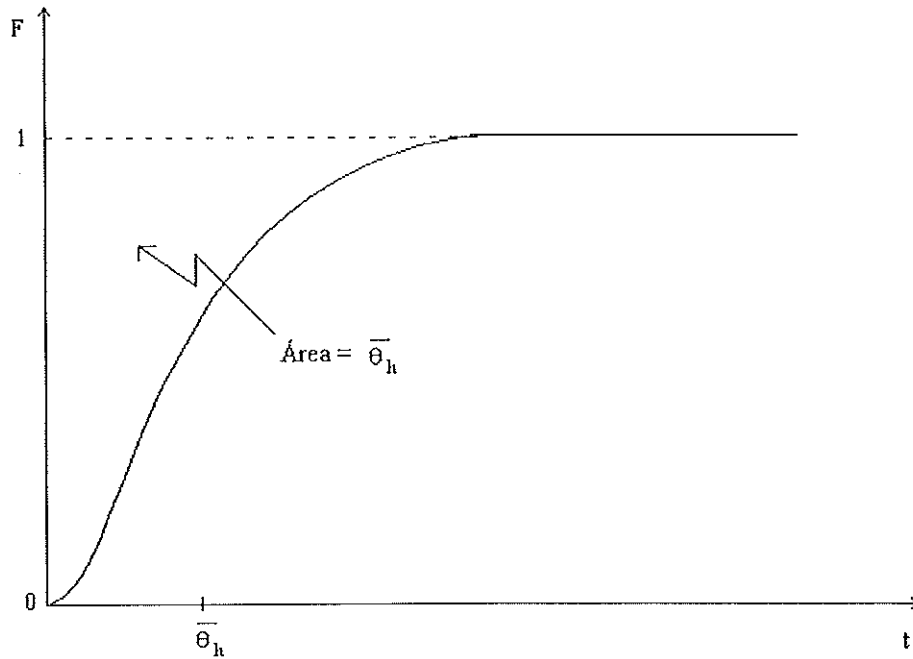


Figura 9.6: Curva F obtida em ensaio com perturbação degrau

Para que as funções E e F sejam relacionadas adequadamente é necessário que se relacione a concentração na saída do tanque (C_t) com a concentração na corrente de entrada (C_o) por meio da integral de convolução. Essa ferramenta parte da análise de uma pequena fração da curva de concentração em função do tempo, resultante da injeção tipo pulso, relacionando-a com uma pequena fração da curva-resposta, obtida na saída do tanque. Com essa análise chega-se a (ver pp. 270-273, Levenspiel, 1999):

$$C(t) = \int_0^t C_o (t - t') \cdot E(t') dt' \quad (9.23)$$

No caso de injeção tipo degrau, C_o é constante e a expressão (9.23) pode ser escrita como:

$$C(t) = C_o \int_0^t E(t') dt' \quad (9.24)$$

Dividindo-se a expressão (9.24) por C_o , chega-se a:

$$\frac{C(t)}{C_o} = \int_0^t E(t') dt' \quad (9.26)$$

Na equação (9.26), o termo $[C/C_0]$ é igual à função F (ver equação 9.22). Então:

$$F = \int_0^t E \cdot dt \quad (9.27)$$

ou

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (9.28)$$

Dessa forma, a curva E (curva DTR) pode ser obtida a partir de ensaio com injeção tipo degrau e o procedimento de tratamento e análise passa a ser o mesmo apresentado previamente para injeção tipo pulso.

9.4.2 Informações sobre conversão em reatores não ideais a partir de curvas DTR

Para que se possa avaliar o comportamento geral do reator é necessário que se tenha conhecimento sobre:

- a cinética da reação
- a curva DTR do fluido no reator
- a característica da mistura no reator
- o estado de agregação do fluido no reator

De acordo com o estado de agregação, o fluido pode ser considerado como macro ou micro-fluido. No primeiro caso, as moléculas são mantidas agrupadas em agregados ou pacotes, enquanto que, o micro-fluido é caracterizado por moléculas livres que escoam sem se agregar. No caso de águas residuárias, o mais comum é que se encontrem sistemas com micro-fluidos, pois, na maioria das vezes, as águas residuárias possuem baixa viscosidade, próxima à da água. No entanto, em sistemas com alta concentração de material particulado pode haver formação de agregados e o estado de macro-fluido pode representar melhor o sistema.

A característica de mistura no reator diz respeito à forma de mistura (precoce ou tardia). Para que se entenda melhor o que isso quer dizer podemos considerar dois

sistemas: o primeiro composto por reator tubular ideal seguido por reator de mistura perfeita em série e o segundo pelo aparato contrário. No primeiro caso há mistura precoce e, no segundo, há a mistura posterior. O conhecimento da característica de mistura pode influenciar o desempenho do reator, conforme já visto no Capítulo 5 destas *Notas de Aula*.

Se o reator estudado for ideal (tubular ou mistura completa), as conversões são obtidas diretamente das equações de desempenho desenvolvidas no Capítulo 3 destas *Notas de Aula*. No entanto, quando há desvio da idealidade, a curva DTR pode ser utilizada diretamente para previsão da conversão no reator. Esse procedimento pode ser considerado como primeira aproximação, pois o ideal é que modelos sejam obtidos a partir das curvas DTR para que uma análise mais precisa seja realizada. Além disso, em tratamento de águas residuárias as interações são muito complexas e essa análise não tem grande importância.

Para exemplificar o procedimento de previsão de conversão a partir de curvas DTR, será considerado um macro-fluido com elementos de volume bem defendidos e independentes uns dos outros de tal forma que, em cada um ocorra reação como em pequenos reatores em batelada. Dessa forma, a composição média na corrente de saída do reator deverá levar em conta o fator cinético e a distribuição do tempo de residência (DTR). Ou seja, a concentração do reagente na corrente de saída do reator será igual à somatória da concentração do reagente remanescente em um elemento com tempo de permanência entre t e $t + dt$ e a fração da corrente de saída com mesmo tempo de permanência. Assim, chega-se a:

$$\left(\frac{\bar{C}_A}{C_{Ao}} \right)_{\text{saída}} = \int_0^{\infty} \left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right)_{\text{elemento}} \cdot E \cdot dt \quad (9.29)$$

ou

$$\bar{X}_A = \int_0^{\infty} (X_A)_{\text{elemento}} \cdot E \cdot dt \quad (9.30)$$

Nas expressões (9.29) e (9.30), as expressões obtidas em cada elemento de volume são as mesmas obtidas para reatores em batelada (ver Capítulo 3) dependendo da ordem da reação. Dessa forma, tendo-se a curva DTR e a cinética, pode-se prever a conversão em um reator não ideal.

Atividade: A Tabela abaixo representa a resposta contínua a uma injeção tipo pulso em um tanque utilizado como reator, no qual se processa uma reação de decomposição de um reagente A seguindo cinética de primeira ordem com constante de $0,307 \text{ min}^{-1}$. Encontre a fração não convertida do reagente em reator real e compare com a fração não convertida em reator tubular ideal. Discuta os resultados.

| | | | | | | | | |
|---------|---|---|----|----|----|----|----|----|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| C (g/l) | 0 | 3 | 5 | 5 | 4 | 2 | 1 | 0 |

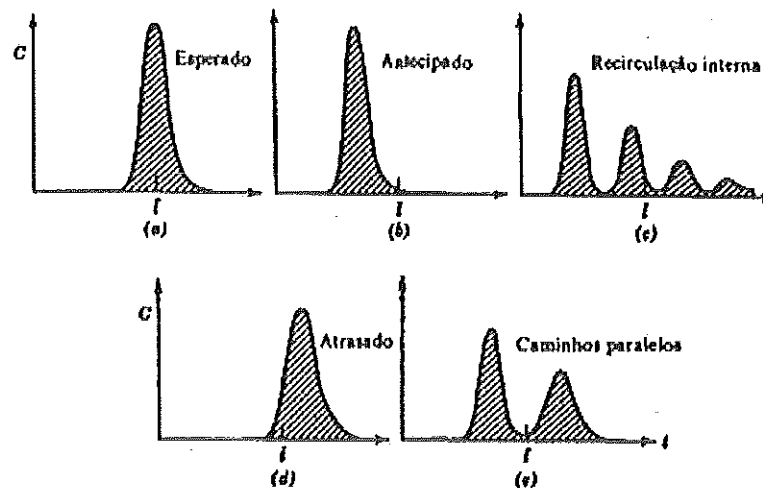
Para o caso de cinética de primeira ordem (como visto na atividade anterior) é possível que se faça a previsão de eficiência em reatores com escoamento não ideal. Isso é possível, pois a conversão é independente da concentração e conseqüentemente o grau de mistura não é importante. Para reações com ordem diferente de 1, entretanto, será necessário o desenvolvimento de modelos que levem em consideração a mistura das

moléculas dentro do reator.

Nesse ponto torna-se importante que se faça uma advertência: A curva DTR não é uma completa descrição da estrutura para um reator particular ou para um sistema de reatores. Isso quer dizer que a obtenção da curva DTR não é suficiente para análise completa de um reator. A obtenção de modelo que descreva adequadamente o escoamento não ideal do reator e a qualidade da mistura (grau de segregação) é necessária para que se caracterize o reator corretamente. Esse é o tópico abordado no Capítulo 10 destas *Notas de Aula*.

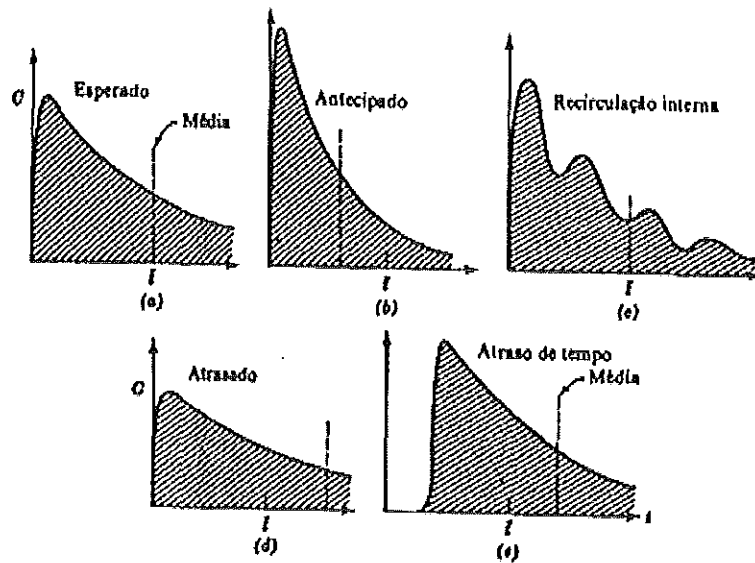
9.4.3 Identificação de anomalias do escoamento pelas curvas DTR

Como já apresentado anteriormente, as curvas DTR podem ser utilizadas para identificação de anomalias de escoamento. Isso pode ser feito apenas por inspeção visual da curva-resposta, sem necessidade de quantificação (Figuras 9.7 e 9.8). Embora qualitativa, esta análise pode fornecer informações de extrema relevância para a análise do reator.



- (a) curva no lugar correto;
- (b) aparecimento prematuro do traçador indicando canalização ou regiões de estagnação no reator;
- (c) recirculação do fluido no reator;
- (d) traçador aparece mais tarde que o esperado (pode ser erro na medida da vazão, erro no volume disponível, ou o traçador não é inerte como deveria ser);
- (e) canalização por dois caminhos paralelos

Figura 9.7: Anomalias de escoamento em reatores que se aproximam do tubular



- (a) curva no lugar correto;
- (b) aparecimento prematuro do traçador indicando canalização ou regiões de estagnação no reator;
- (c) recirculação do fluido no reator;
- (d) traçador aparece mais tarde que o esperado (pode ser erro na medida da vazão, erro no volume disponível, ou o traçador não é inerte como deveria ser);
- (e) tempo morto da instrumentação.

Figura 9.8: Anomalias de escoamento em reatores que se aproximam de mistura completa

Atividade de análise: (Somente para Pós-Graduação)

Faça uma análise crítica do seguinte artigo:

Jimenez B, Noyola A, Capdeville B, Roustan M, Faup G (1988) Dextran Blue Colorant as a Reliable Tracer in Submerged Filters. *Water Research*, 22(10): 1253-1257.

9.5 Bibliografia Básica

Bailey, J.E., & Ollis, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1986.

Fogler, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

Levenspiel, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3^a edição. Edgard Blücher, São Paulo, 2000.

Smith, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York, 1981.

9.6 Problemas Propostos

P9.1 Problemas do Capítulo 11 do Levenspiel (2000)

CAPÍTULO 10

MODELOS PARA REATORES NÃO IDEAIS

Nesse capítulo serão apresentados os modelos mais utilizados para representação dos desvios da idealidade em reatores, os quais são obtidos a partir de informações de curvas DTR, cuja forma de obtenção e análise foi apresentada no Capítulo 9 destas *Notas de Aula*. O referencial de estudo é o escoamento ideal e os modelos propostos tentam representar adequadamente os desvios da idealidade nas unidades reais.

10.1 Modelagem de Reatores a Partir de Informações de Curvas DTR

As curvas DTR permitem que se obtenham modelos para os reatores reais, contemplando os desvios da idealidade.

Os modelos que representam os desvios da idealidade devem ser simples o suficiente para que sejam realmente aplicáveis em projeto, aumento de escala, simulação e otimização de reatores. Para isso, os limites da idealidade (mistura completa e escoamento pistonado) são os referenciais para desenvolvimento desses modelos.

Neste texto serão apresentados dois modelos simples e uniparamétricos, os quais podem ser úteis para representar o desvio dos modelos ideais: o de dispersão longitudinal e o de tanques de mistura completa em série. Estes dois modelos são equivalentes e podem ser aplicados para escoamentos turbulentos em tubos, escoamentos laminares em tubos muito longos (alta relação entre comprimento e diâmetro do tubo), escoamento em leitos empacotados (reatores heterogêneos), entre outros.

A escolha do modelo a ser utilizado depende de muitas variáveis, inclusive da familiaridade do pesquisador envolvido com um determinado tipo de modelo. O modelo escolhido deve combinar simplicidade matemática e realismo físico. De acordo com Fogler (1999), há uma “certa dose de arte” no desenvolvimento de um modelo para um reator em particular e alguns direcionamentos devem ser seguidos, a saber:

- i. O modelo deve ser de fácil solução matemática.
- ii. O modelo deve descrever de forma realista as características de um reator real.
- iii. O modelo não deve ter mais que dois parâmetros ajustáveis. A seguinte frase define bem esta restrição: “Com quatro parâmetros, ajusta-se um elefante; com cinco pode-se incluir a cauda”.

Antes de apresentar os dois mais importantes e mais usados modelos uniparamétricos, é interessante se fazer uma breve discussão sobre os modelos compartimentados que são aqueles que tratam o reator, como o próprio nome diz, como vários compartimentos distintos. Esse tipo de modelo pode considerar três compartimentos distintos (região de escoamento pistonado, região de escoamento completamente misturado e região de zona estagnada - ou zona morta). Esses compartimentos podem ser arranjados de várias formas para que se represente adequadamente o escoamento no reator. A atividade seguinte exemplifica este tipo de modelagem.

Atividade: Um determinado reator de tanque agitado de 6 m^3 fornece conversão de 75% para determinada reação de primeira ordem. No entanto, um estudo hidrodinâmico realizado identificou que a mistura não era efetiva com o propulsor utilizado e um modelo em compartimentos foi utilizado para modelar o reator com duas zonas, uma reacional perfeitamente agitada com 2 m^3 e uma zona morta (estagnada) de 4 m^3 . Qual será a conversão obtida no reator se a anomalia for sanada com a instalação de agitador adequado?

10.2 Modelo de Dispersão Longitudinal

O modelo de dispersão longitudinal se baseia inicialmente no modelo de escoamento tipo pistonado, que ocorre em reatores tubulares ideais. Na idealidade não há dispersão alguma no sentido longitudinal, o que faz com que o escoamento seja denominado de “pistão”. No entanto, nos casos reais a dispersão do escoamento é um fato e é esse o parâmetro utilizado nesse modelo para quantificar o desvio da idealidade. Quanto maior a dispersão, mais o modelo se afasta do tubular ideal.

A dispersão longitudinal, portanto, é o único parâmetro deste modelo e tem esse nome para que não se faça confusão com a difusão molecular. O coeficiente de dispersão (**D**) tem unidade de $[L^2.T^{-1}]$ e representa o quanto o escoamento se desvia da idealidade. Valores nulos de **D** indicam escoamento ideal (pistonado) e o reator pode ser modelado como tubular ideal. Caso contrário, o modelo deve levar em consideração esta dispersão como será apresentado a seguir.

Para o desenvolvimento do modelo de dispersão longitudinal, considera-se inicialmente que o fenômeno envolvido pode ser comparado ao fenômeno da difusão molecular representada pela Lei de Fick, como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10.1)$$

Na equação (10.1), \mathcal{D} é o coeficiente de difusão molecular em uma determinada direção “x”.

De maneira análoga pode-se considerar que o mecanismo de escoamento na direção axial em um reator seja bem representado por expressão similar à (10.1), como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10.2)$$

Nesse caso, o parâmetro **D** é denominado de coeficiente de dispersão longitudinal ou axial, o qual caracteriza o grau de mistura do escoamento.

A equação (10.2) pode ser apresentada em forma adimensional, definindo os adimensionais Θ , definido anteriormente pela expressão (9.20) e o adimensional z , relacionado com a posição longitudinal. Esses adimensionais são definidos pelas equações

(10.3) e (10.4):

$$\Theta = \frac{t}{\theta_h} = \frac{t \cdot u}{L} \quad (10.3)$$

$$z = \frac{(u \cdot t + x)}{L} \quad (10.4)$$

Assim, a expressão (10.2) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial \Theta} = \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (10.5)$$

Nas expressões (10.3), (10.4) e (10.5), L é o comprimento do reator, u é a velocidade do fluido e $(D/u \cdot L)$ é o adimensional denominado número de dispersão, o qual mede a extensão da dispersão axial. Quando este parâmetro tende a zero, o reator tende a tubular ideal (plug-flow) e quando tende a infinito, o escoamento tende a mistura perfeita.

Este modelo pode ser adequadamente empregado para reatores com escoamento próximo ao tubular ideal, como reatores contendo recheio ou com altas relações comprimento por diâmetro.

10.2.1 Dispersão de pequena intensidade $[(D/u \cdot L) < 0,01]$

Se a dispersão da curva resposta é pequena, o formato da curva não muda muito em relação ao distúrbio tipo pulso aplicado. Nesse caso, a solução da equação (10.5) não é difícil, pois a curva é simétrica e é representada pela família de curvas gaussianas (curva de distribuição normal), como:

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\pi \cdot (D/u \cdot L)}} \exp \left[-\frac{(1 - \Theta)^2}{4(D/u \cdot L)} \right] \quad (10.6)$$

Dessa forma, em termos do adimensional E_Θ , a solução fica:

$$E_{\Theta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi(D/u.L)}} \exp\left[-\frac{(1-\Theta)^2}{4(D/u.L)}\right] \quad (10.7)$$

O parâmetro característico dessa curva é o número de dispersão que pode ser obtido pelo cálculo da variância da curva, conforme apresentado no Capítulo 9, como:

$$\sigma^2 = 2\left(\frac{D.L}{u^3}\right) \quad (10.8)$$

ou

$$\sigma_{\Theta}^2 = 2\left(\frac{D}{u.L}\right) \quad (10.9)$$

Sendo σ^2 definido pela expressão (9.17) e σ_{Θ}^2 definido como:

$$\sigma_{\Theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\theta_h^2} = \int_0^{\infty} (\Theta - 1)^2 . E(\Theta) . d\Theta \quad (10.10)$$

10.2.2 Dispersão de grande intensidade [(D/u.L) > 0,01]

No caso de grande dispersão do escoamento o tratamento dos dados passa a ser mais complexo, pois a curva-resposta não é simétrica, deformando-se à medida que o traçador atravessa o reator.

Nesse caso torna-se importante se conhecer as condições de contorno do sistema, pois dependendo dessas condições a solução do modelo obtido pela curva-resposta pode ser diferente. As condições de contorno podem ser de tanque aberto ou de tanque fechado. A condição de tanque aberto indica que a dispersão longitudinal é a mesma dentro ou fora das condições de contorno, ou seja, o escoamento é o mesmo dentro ou fora das condições de contorno. No caso de tanque fechado, o escoamento fora das condições de contorno é diferente do escoamento dentro do reator, sendo “plug-flow” fora do reator, com coeficiente de dispersão igual a zero.

Essas diferentes condições de contorno serão obtidas dependendo do tipo e forma

de experimento realizado.

Para o caso de tanque fechado não é possível se obter uma expressão analítica para a curva E e uma solução numérica deve ser obtida. Outra forma de obtenção da expressão é pela avaliação exata da variância como:

$$\sigma_{\Theta,tf}^2 = 2\left(\frac{D}{u.L}\right) - 2\left(\frac{D}{u.L}\right)^2 [1 - e^{-u.L/D}] \quad (10.11)$$

Na equação (10.11) “tf” significa “tanque fechado”.

No caso de se considerar vaso aberto, a solução analítica não é tão complexa e pode ser representada pelas seguintes equações:

$$E_{\Theta,ta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi.(D/u.L)}} \exp\left[-\frac{(1-\Theta)^2}{4.\Theta.(D/u.L)}\right] \quad (10.12)$$

$$\sigma_{\Theta,ta}^2 = 2\left(\frac{D}{u.L}\right) + 8\left(\frac{D}{u.L}\right)^2 \quad (10.13)$$

Nas equações (10.12) e (10.13) “ta” significa “tanque aberto”.

É interessante e útil notar que o número de dispersão é um produto de dois termos, a intensidade de dispersão e um fator geométrico, como:

$$\frac{D}{u.L} = \left(\frac{D}{u.d}\right)\left(\frac{d}{L}\right) \quad (10.14)$$

Na expressão (10.14), d pode ser o diâmetro do tubo ou o diâmetro da partícula do material que recheia o reator.

O número de dispersão pode ser obtido em ábacos em função das propriedades do fluido (número de Schmidt - Sc) e da dinâmica do escoamento (número de Reynolds - Re), definidos como:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho.\mathcal{D}} \quad (10.15)$$

$$Re = \frac{d_t \cdot u \cdot \rho}{\mu} \quad (10.16)$$

$$Re_p = \frac{d_p \cdot u \cdot \rho}{\mu} \quad (10.17)$$

Nas equações (10.15) a (10.17), Sc é o número de Schmidt, Re é o número de Reynolds, Re_p é o número de Reynolds de partícula, μ é a viscosidade do fluido, ρ é a densidade do fluido, d_t é o diâmetro do tubo, d_p é o diâmetro da partícula, u é a velocidade do fluido e \mathcal{D} é o coeficiente de difusão molecular.

Os ábacos podem ser encontrados em Levenspiel (1999) ou em Fogler (1999).

Atividade: Calcule o número de dispersão para os dados do experimento apresentados na Tabela abaixo. Note que a curva não é simétrica e considere que a condição de tanque fechado pode ser aplicada adequadamente.

| | | | | | | | | |
|---------|---|---|----|----|----|----|----|----|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| C (g/l) | 0 | 3 | 5 | 5 | 4 | 2 | 1 | 0 |

10.3 Modelo de Tanques de Mistura Completa em Série

O modelo de tanques de mistura em série pode ser utilizado como alternativa ao modelo de dispersão longitudinal, com resultados práticos idênticos. Nesse modelo o parâmetro é o número de reatores de mistura completa em série, denominado neste texto de N .

Este modelo foi desenvolvido no Capítulo 5 destas *Notas de Aula* e neste item será apresentada a forma de obtenção do parâmetro N a partir das curvas DTR. Para o desenvolvimento do modelo geral serão considerados três (3) reatores de mistura perfeita de igual volume em série.

O balanço de massa para o traçador conservativo no primeiro tanque de mistura perfeita (regime transiente) resulta em:

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = -Q.C_1 \quad (10.18)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{1}{\theta_{h1}} dt \quad (10.19)$$

A integração da equação (10.19) resulta em:

$$\frac{C_1}{C_0} = e^{-t/\theta_{h1}} \quad (10.20)$$

O balanço de massa para o segundo reator resulta em:

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = Q.C_1 - Q.C_2 \quad (10.21)$$

Substituindo a equação (10.20) na (10.21):

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = Q.C_0.e^{-t/\theta_{h1}} - Q.C_2 \quad (10.22)$$

A solução da equação diferencial ordinária de primeira ordem (10.22) resulta em:

$$C_2 = \frac{C_o \cdot t}{\theta_{h2}} \cdot e^{-t/\theta_{h2}} \quad (10.23)$$

Para o terceiro reator o procedimento é o mesmo, resultando em:

$$C_3 = \frac{C_o \cdot t^2}{2 \cdot \theta_{h3}^2} \cdot e^{-t/\theta_{h3}} \quad (10.24)$$

Nesse ponto já se pode vislumbrar uma equação geral do sistema de reatores em série. Para isso, será considerada a expressão (9.10) que, para o reator 3, pode ser escrita como:

$$E(t) = \frac{C_3(t)}{\int_0^{\infty} C_3(t) \cdot dt} \quad (10.25)$$

Assim, substituindo a expressão (10.24) na (10.25) chega-se a:

$$E(t) = \frac{t^2}{2 \cdot \theta_{h3}^3} \cdot e^{-t/\theta_{h3}} \quad (10.26)$$

Generalizando a expressão (10.26) para N reatores em série com igual volume e, conseqüentemente, com tempos de detenção hidráulica iguais (θ_{hi}), chega-se a:

$$E(t) = \frac{t^{N-1}}{(N-1)! \theta_{hi}^N} \cdot e^{-t/\theta_{hi}} \quad (10.27)$$

Lembrando a relação entre E(t) e E_{θ} (expressão 9.19) e sabendo-se que o tempo de detenção hidráulica total é o tempo de detenção em cada reator dividido pelo número de tanques, chega-se a:

$$E_{\theta} = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad (10.28)$$

Quando N for igual a 1, obviamente o reator é de mistura perfeita ideal. Qualquer valor maior que 1 indica o desvio da idealidade, chegando ao escoamento tubular ideal quando N tender a infinito.

Para a obtenção do número de tanques em série (N), será necessário o cálculo da variância da curva resposta. A variância adimensional é definida pela expressão (10.10). Assim, substituindo (10.28) em (10.10), chega-se a:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{N^N}{(N-1)!} \left[\frac{(N+1)!}{N^{N+2}} \right] - 1 \quad (10.29)$$

Finalmente chega-se a:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N} \quad (10.30)$$

Assim N pode ser obtido por:

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{\bar{\theta}_h^2}{\sigma^2} \quad (10.31)$$

Atividade: Calcule o número de tanques em série para os dados do experimento apresentados na Tabela abaixo.

| | | | | | | | | |
|---------|---|---|----|----|----|----|----|----|
| t (min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| C (g/l) | 0 | 3 | 5 | 5 | 4 | 2 | 1 | 0 |

10.4 Balanço Material em Reatores Utilizando os Modelos que Contemplam o Desvio da Idealidade

Os modelos obtidos em ensaios hidrodinâmicos podem ser usados para previsão de conversão, projeto, simulação, otimização, entre outros usos, como foi desenvolvido para reatores ideais no Capítulo 3 destas *Notas de Aula* e, de forma mais avançada, desenvolvido no Capítulo 5.

O conhecimento do escoamento real gerará modelos que contemplem com mais precisão o escoamento no reator, gerando uma rotina de cálculo mais realista seja qual for a finalidade.

10.4.1 Equacionamento para modelo de N-CSTR em série

este equacionamento foi desenvolvido completamente no Capítulo 5 para reações de primeira ordem, chegando-se a:

$$\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} = (1 + k_1 \theta_{hi})^N \quad (5.3)$$

ou

$$\theta_{HT} = N \theta_{hi} = \frac{N}{k_1} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (5.4)$$

Assim, conhecendo-se agora o valor de N por meio de experimentos estímulo-resposta, pode-se utilizar as equações de desempenho (5.3) e (5.4) com propriedade.

Para outras ordens de reação a solução não é simples e procedimentos gráficos podem ser adotados conforme apresentado por Levenspiel (1999).

10.4.1 Equacionamento para modelo de dispersão longitudinal

O equacionamento para o modelo de dispersão tem o mesmo ponto de partida do equacionamento para reator tubular ideal, apresentado no Capítulo 3. A diferença

fundamental é que devem ser incluídos no balanço termos de entrada e saída por dispersão no elemento de volume.

Assim, a equação de balanço em regime permanente para uma reação de ordem n , fica:

$$u \frac{dC_i}{dx} - D \frac{d^2C_i}{dx^2} + k \cdot C_i^n = 0 \quad (10.32)$$

ou

$$\frac{D}{u \cdot L} \frac{d^2C_i}{dZ^2} - \frac{dC_i}{dZ} - k \cdot \bar{\theta}_h \cdot C_i^n = 0 \quad (10.33)$$

Na expressão (10.33) $Z = x/L$.

Para reação de primeira ordem a equação (10.33) tem a seguinte solução analítica:

$$\frac{C_i}{C_{i0}} = 1 - X_i = \frac{4a \exp\left(\frac{1}{2} \frac{u \cdot L}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{2} \frac{u \cdot L}{D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \frac{u \cdot L}{D}\right)} \quad (10.34)$$

Sendo:

$$a = \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \bar{\theta}_h \cdot (D/u \cdot L)} \quad (10.34a)$$

Para pequenos desvios do reator tubular ideal o número de dispersão é muito pequeno e a equação (10.34) torna-se:

$$\frac{C_i}{C_{i0}} = \exp\left[-k \cdot \bar{\theta}_h + \left(k \cdot \bar{\theta}_h\right)^2 \frac{D}{u \cdot L}\right] \quad (10.35)$$

Para reações de ordem superior a equação (10.33) não tem solução analítica e ábacos que representam a solução numérica podem ser utilizados como apresentado por

Levenspiel (1999).

Pode-se observar que, mesmo modelos de desvio da idealidade considerados simples como os dois aqui apresentados são de manipulação não muito fácil. Por esse motivo os modelos de reatores ideais ainda são muito utilizados na área de tratamento de águas residuárias.

Atividade: A reação de primeira ordem $A \rightarrow B$ é realizada em reator tubular de 10 cm de diâmetro com 6,36 m de comprimento. A constante cinética de reação foi estimada como $0,25 \text{ min}^{-1}$ e os resultados do ensaio hidrodinâmico realizado no reator é apresentado na Tabela abaixo

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|-----|-----|-----|----|
| t (min) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 |
| C (g/m ³) | 0 | 1 | 5 | 8 | 10 | 8 | 6 | 4 | 3 | 2,2 | 1,5 | 0,6 | 0 |

Calcule a conversão esperada utilizando:

- (a) O modelo de N-CSTR em série
- (b) O modelo de dispersão longitudinal (tanque fechado)
- (c) Tubular ideal
- (d) Mistura perfeita ideal (CSTR)

Atividades de análise: (Somente para Pós-Graduação)

Faça uma análise crítica do seguinte artigo:

Nardi, I. R., M. Zaiat, and E. Foresti. (1999) Influence of the Tracer Characteristics on Hydrodynamic Models of Packed-Bed Bioreactors. *Bioprocess Engineering*, 21(5) :469-476.

Faça uma análise crítica da seguinte Dissertação de Mestrado:

Hanisch, W. S. (1995) Modelagem Hidrodinâmica de Reatores Anaeróbios de escoamento Ascendente e Manta de Lodo (UASB). Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, Eduardo Cleto Pires (Orientador). São Carlos, SP.

10.5 Bibliografia Básica

Bailey, J.E., & Ollis, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1986.

Fogler, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

Levenspiel, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3^a edição. Edgard Blücher, São Paulo, 2000.

Smith, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York, 1981.

10.6 Problemas Propostos

P10.1 Problemas dos Capítulos 13 e 14 do Levenspiel (2000).

CAPÍTULO 11

ANÁLISE DE BIORREACTORES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO BIOMASSA IMOBILIZADA

No Capítulo 8 destas *Notas de Aula* foi apresentada uma introdução à análise de reatores aplicados ao tratamento de águas residuárias. Foram utilizados os conceitos de idealidade de reatores e de cinética de crescimento microbiano e de consumo de substratos para que análises racionais pudessem ser feitas.

Foi demonstrado que os dois parâmetros-chave para projeto de reatores, os tempos de detenção hidráulica (θ_h) e de retenção celular (θ_c), caminham em sentidos contrários quando se busca a otimização do processo. O tempo de detenção hidráulica deve ser o menor possível para que unidades mais compactas sejam projetadas enquanto que o tempo de retenção celular deve ser o mais alto possível para que eficiências adequadas sejam atingidas. Assim, a desvinculação de θ_c e θ_h torna-se obrigatória.

Uma das formas de desvinculação de θ_c e θ_h , a recirculação da biomassa, foi apresentada e analisada no Capítulo 8. Outra forma de otimização do processo é a utilização de biomassa aderida em algum material suporte ou mesmo auto-imobilizada como ocorre com os grânulos em reatores de manta de lodo e escoamento ascendente. No entanto, este tipo de reator, denominado heterogêneo por possuir fase líquida e sólida bem distintas, apresenta análise bem mais complexa que a necessária para reatores homogêneos. Nesse caso, além das velocidades de consumo de substratos e de crescimento microbiano, devem ser consideradas as velocidades de transferência de massa do meio líquido até os organismos na superfície e no interior dos biofilmes.

Os reatores contendo biomassa imobilizada têm sido muito empregados no tratamento de águas residuárias sendo atualmente largamente utilizados em grande escala como os reatores anaeróbios de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB), os filtros aeróbios e anaeróbios, os reatores de leito expandido granular (EGSB), entre outros. No entanto, análise e projeto destes reatores são feitos com bases empíricas que, na maioria das vezes, não levam em consideração o formalismo necessário para a análise., o que pode resultar em unidades sub ou super dimensionadas.

Esse capítulo procura abordar o formalismo clássico para tratamento de reatores contendo biomassa aderida, contemplando os fenômenos de transferência de massa e a cinética do processo.

11.1 Imobilização de Microrganismos

Um benefício da imobilização de células é a obtenção de concentrações celulares mais altas que em sistemas com células livres. Algumas células crescem somente fixadas a uma superfície; para estes tipos de células, a imobilização é uma necessidade e não uma opção. As células imobilizadas podem, também, ser usadas como bases para eletrodos específicos e para controlar a morfologia da célula e reologia do meio. Com a utilização de células imobilizadas, o reator pode ser operado continuamente sem que ocorra arraste de microrganismos e, até mesmo, mutação genética. Em muitos casos, estes sistemas permitem a separação contínua de produtos e remoção de inibidores de reação. Além disso, os processos utilizando células imobilizadas são menos sensíveis à presença de materiais tóxicos e inibidores que os processos utilizando biomassa suspensa.

No caso de reatores contínuos, a motivação principal para a utilização de células imobilizadas é estender o tempo de atuação da função catalítica das células sobre uma reação desejada ou sobre uma seqüência de reações. O nível mais simples de catálise fornecido pelas células imobilizadas é a atividade de uma ou várias enzimas sem qualquer envolvimento de cofatores. Neste caso, a célula imobilizada serve como uma enzima imobilizada, sendo utilizada a fim de minimizar custos de tratamento e processamento em sistemas utilizando enzimas imobilizadas. Outra vantagem dos sistemas com células imobilizadas sem crescimento celular sobre os que utilizam enzimas é a possibilidade de se catalisar uma seqüência de reações envolvendo utilização e regeneração de cofatores. O nível de maior complexidade catalítica é configurado quando as células são metabolicamente ativas, ocorrendo reações de manutenção e biossíntese e havendo crescimento e divisão celular.

No caso específico de processos anaeróbios, o suporte para aderência de microrganismos tem sido utilizado como ferramenta importante para enriquecer o reator com determinados microrganismos de interesse ou para evitar a permanência de alguns microrganismos indesejáveis. As relações de aderência em materiais são extremamente complexas e a análise das variáveis torna-se complicada. No entanto, o estudo de aderência em materiais distintos para uma determinada água residuária pode ser a primeira etapa para o projeto do reator. Isso ainda parece distante de acontecer na prática de projetistas, mas está provado em várias publicações que a adequada escolha do suporte pode ser decisiva para o sucesso ou fracasso de um reator.

Leitura Complementar:

Leia os seguintes artigos sobre imobilização de biomassa anaeróbia:

Verrier, D., Mortier, B. and Albagnac, G. (1987) Initial Adhesion of Methanogenic Bacteria to Polymers. *Biotechnology Letters*, **9**(10) :735-740.

Ortega, F.S., Rocha, K. M., Zaiat, M. e Pandolfelli, V. C. (2001) Aplicação de espumas Cerâmicas Produzidas via “Gelcasting” em Biorreator para Tratamento de Águas Residuárias. *Cerâmica*, **47**(304) :199-203.

11.2 Principais variáveis na análise de reatores heterogêneos

Em sistemas reacionais, muitas variáveis podem afetar a velocidade global de reação. Em sistemas heterogêneos, as velocidades de transferência de massa são muito importantes, pois materiais movem-se de uma fase para outra. Nesses casos, as velocidades de transferência de massa e as velocidades das reações bioquímicas devem ser avaliadas para verificação da etapa limitante. O grande problema é a avaliação das variáveis que afetam cada uma das etapas e, conseqüentemente, a velocidade global de reação. De acordo com Smith (1981), a seqüência de etapas para conversão de reagentes a produtos em sistemas heterogêneos é a seguinte:

- i) Transporte de reagentes do meio líquido para a interface fluido-sólido;
- ii) Transporte intraparticular dos reagentes;
- iii) Adsorção de reagentes em sítios no interior da partícula;
- iv) Reações químicas/bioquímicas, convertendo reagentes adsorvidos em produtos adsorvidos;
- v) Desorção dos produtos adsorvidos;
- vi) Transporte de produtos do interior para a superfície externa do catalisador;
- vii) Transporte de produtos da interface fluido-sólido para o meio líquido.

Em processos utilizando células imobilizadas é importante a quantificação das limitações à transferência de massa para que reatores que apresentem melhor desempenho possam ser projetados. Esse desempenho está diretamente relacionado com a minimização destas limitações, pois a velocidade global de reação nestes sistemas sólido-líquido podem ser reduzidas devido a transferência de massa na fase líquida e sólida. Entretanto, as limitações à transferência de massa podem, também, aumentar a velocidade de reação em alguns casos. Essa condição pode acontecer quando há presença de substâncias inibitórias no meio ou quando a velocidade de reação depende de alguma propriedade afetada pela formação de produto, tal como pH.

A interação entre transporte de massa e reações bioquímicas pode ser bem visualizada para um sistema plano em meio líquido escoando como apresentado na Figura 11.1. Uma camada de líquido estagnada é formada na superfície da biopartícula. Esta camada representa uma resistência à transferência de massa e sua localização espacial depende da velocidade de reação e das características fluido-mecânicas ao redor da biopartícula. Longe do catalisador, a concentração de substrato e outras variáveis de processo têm valores característicos da mistura reacional. Estas são composições que se medem por métodos analíticos convencionais.

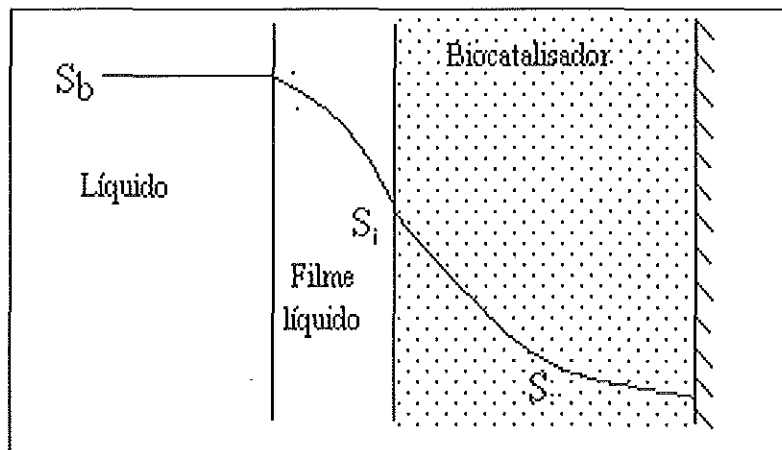


Figura 11.1: Esquema representativo da interação entre transporte de massa e reação bioquímica em um biocatalisador plano. S_b é a concentração de substrato no meio líquido, S_i é a concentração de substrato na interface sólido-líquido e S é a concentração de substrato dentro do biocatalisador.

Devido ao consumo de substrato dentro da matriz com células imobilizadas e conseqüente formação de produtos no local, originam-se gradientes de concentração entre

a solução e o interior da matriz. O substrato deve ser transportado da solução para a superfície externa da matriz através da camada líquida estagnada. Se a solução está estagnada, este transporte ocorre por difusão molecular. Se existir mistura ou escoamento da solução de substrato, haverá contribuição do transporte convectivo para a movimentação do substrato da solução para a superfície externa. Se o suporte para a imobilização não contiver células no seu volume interno ou se o substrato não puder penetrar no seu interior, o transporte de massa externo será o único considerado. Entretanto, em vários sistemas, as células são distribuídas no interior do suporte havendo, portanto, a necessidade de difusão do substrato da superfície para o interior onde ocorrerão as reações. Neste tipo de situação, os processos de difusão intraparticular conjuntamente com transferência de massa externa devem ser considerados.

Assim, para que se caracterize completamente um reator heterogêneo não basta que se conheça a hidrodinâmica e a expressão cinética. Nesse caso, é necessário, também, que um balanço seja feito para as partículas contendo o biocatalisador para que os fenômenos físicos de transferência de massa sejam devidamente correlacionados com as velocidades de transformações bioquímicas.

11.3 Análise dos Fenômenos em Reatores Contendo Biomassa Imobilizada

Como já explicitado anteriormente, a análise de reatores heterogêneos passa pela análise dos fenômenos físicos de transferência de massa que ocorrem nas biopartículas, com o objetivo de relacioná-los com as reações bioquímicas. Essa análise é aplicada em conjunto com a análise global do reator, considerando-se o padrão hidrodinâmico do mesmo. Nesse caso, a cinética do processo não é tão simples de se obter como nos sistemas heterogêneos, pois os métodos empregados devem levar em consideração os fenômenos físicos de transferência de massa. Se isso não ocorrer, os parâmetros obtidos não serão reais e são denominados aparentes por embutirem, além do processo de conversão, os processos físicos de transferência.

Nesse ponto, alguns termos devem ser definidos para melhor entendimento global de todo o processo, como:

Cinética de células livres ou em suspensão → parâmetros cinéticos obtidos em sistemas contendo células livres, como apresentado no Capítulo 7 destas *Notas de Aula*.

Cinética intrínseca → parâmetros cinéticos obtidos em sistemas com células imobilizadas, mas desconsiderando os fenômenos de transferência de massa. É importante ressaltar que os parâmetros cinéticos intrínsecos são geralmente diferentes dos parâmetros obtidos com células livres devido, principalmente, à conformação espacial dos microrganismos em um suporte.

Cinética aparente → parâmetros cinéticos que levam em consideração as limitações por transferência de massa. Nesse caso, os parâmetros obtidos são válidos apenas para o caso específico das condições experimentais adotadas no método de obtenção.

Com finalidade didática, os fenômenos serão tratados independentemente e correlacionados posteriormente.

11.3.1 Transferência de massa líquido-sólido

A velocidade de transferência de massa na fase líquida (N_e), através da camada líquida estagnada, pode ser representada como:

$$N_e = k_s a_s (C_{sb} - C_{si}) \quad (11.1)$$

Nessa expressão, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, a_s é a área interfacial para transferência de massa, C_{sb} é a concentração de substrato na fase líquida e C_{si} é a concentração de substrato na interface líquido-sólido.

O valor de k_s tende a aumentar à medida que se aumenta a velocidade superficial do líquido (v_s) em um reator de leito fixo contendo biopartículas. Isto ocorre devido a diminuição da película estagnada ao redor da partícula à medida que a v_s aumenta. Com a diminuição da película estagnada, haverá menor resistência à transferência de massa externa e conseqüente aumento de k_s .

A velocidade superficial pode ser avaliada considerando-se a área líquida da seção transversal do reator, também denominada por velocidade intersticial. Nesse caso, a porosidade do leito (ϵ) deve ser considerada e v_s deve ser calculada como:

$$v_s = \frac{Q}{\varepsilon \cdot A} \quad (11.2)$$

Em muitos textos, porém, a velocidade superficial é calculada considerando-se a área total da seção transversal do reator como:

$$v_o = \frac{Q}{A} \quad (11.3)$$

Nas expressões (11.2) e (11.3), Q é a vazão volumétrica de líquido, ε é a porosidade do leito e A é a área da seção transversal do reator.

A influência de v_s sobre a velocidade de reação pode ser tal que, a altos valores deste parâmetro, a velocidade global de reação torna-se constante devido à minimização da resistência externa à transferência de massa.

O coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_s) é função principalmente, das propriedades físicas do líquido, das características geométricas das partículas e da velocidade superficial de líquido (v_s). Este coeficiente é fortemente associado com a efetividade do contato líquido-sólido. O valor de k_s tem sido estimado por várias técnicas, a saber: dissolução de sólidos levemente solúveis; reações químicas com resistência insignificante à transferência de massa na fase líquida; reações eletroquímicas; troca de íons seguida por uma reação instantânea irreversível e adsorção dinâmica.

Atividade: Elabore experimentos e procedimentos para estimativa de k_s em um reator de leito fixo.

Os valores de k_s são, geralmente, correlacionados em função das propriedades físicas do líquido, v_s e características geométricas das biopartículas. As correlações são obtidas empiricamente ou através de considerações teóricas. Existem três formas tradicionais de se correlacionar k_s em função de adimensionais:

$$\text{Sh} = \alpha \cdot \text{Re}_p^{*\beta} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (11.4)$$

$$\epsilon \cdot J_D^* = \alpha \cdot \text{Re}_p^{*\beta} \quad (11.5)$$

$$J_D = \alpha \cdot \text{Re}_p^\beta \quad (11.6)$$

Nessas expressões, α e β são constantes, Sh é o número de Sherwood que relaciona a transferência de massa por convecção com a transferência difusional na fase líquida, Sc é o número de Schmidt que relaciona as transferências de quantidade de movimento e massa, J_D é o fator de Colburn para transferência de massa, Re_p^* é o número de Reynolds de partícula baseado na área da seção transversal total do reator e Re_p é o número de Reynolds de partícula baseado na área da seção transversal líquida do reator. Essas grandezas adimensionais são definidas como:

$$\text{Sh} = \frac{k_s \cdot d_p}{D_L} \quad (11.7)$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \quad (11.8)$$

$$\text{Re}_p^* = \frac{v_o \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L} \quad (11.9)$$

$$\text{Re}_p = \frac{v_s \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L} \quad (11.10)$$

$$J_D^* = \text{Sh} \cdot (\text{Sc})^{-1/3} \cdot (\text{Re}_p^*)^{-1} \quad (11.11)$$

$$J_D = Sh.(Sc)^{-1/3} .(Re_p)^{-1} \quad (11.12)$$

Nessas expressões, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, d_p é o diâmetro da biopartícula, D_L é a difusividade do substrato na fase líquida, μ_L é a viscosidade do líquido, ρ_L é a densidade do líquido, v_o é a velocidade superficial de líquido considerando a área da seção total do reator e v_s é a velocidade superficial de líquido considerando a área da seção líquida do reator.

Welty et al. (1984) apresentam várias correlações para previsão de k_s em reatores de leito fixo. Para Re_p variando de 10 a 2500, é sugerida a correlação

$$J_D^* = 1,17.(Re_p)^{-0,415} \quad (11.13)$$

Para baixas velocidades superficiais de líquido apresenta-se a correlação:

$$\varepsilon.J_D^* = 1,09.Re_p^{*-1} \quad (11.14)$$

Essa expressão considera que, a baixas v_s , o valor de k_s não se altera e deve ser utilizada para sistemas operando com Re_p^* entre 0,0016 e 55, com Sc entre 165 e 70600 e com ε variando de 0,35 a 0,75. Para Re_p^* superiores, entre 55 e 1500 e Sc entre 165 e 10690, é sugerida a seguinte expressão:

$$\varepsilon.J_D^* = 0,25.Re_p^{*-0,31} \quad (11.15)$$

Welty et al. (1984) sugerem uma expressão para previsão de k_s em sistemas com Re_p^* variando de 90 e 4000, como:

$$\varepsilon.J_D^* = 2,06.Re_p^{*-0,575} \quad (11.16)$$

Bennett & Myers (1978) apresentam a seguinte correlação para previsão de k_s em sistemas com leito fixo:

$$J_D^* = 1,90.(Re_p^{**})^{-0.50} \quad (11.17)$$

Essa expressão apresentou desvio padrão de 18% para cinco tipos diferentes de partículas e pode ser aplicada para qualquer Re_p^{**} que é definido como:

$$Re_p^{**} = \frac{v_s \cdot \rho_L \cdot d_p}{(1 - \varepsilon) \cdot \mu_L} \quad (11.18)$$

Sisson & Pitts (1979) apresentam correlação aplicável para Re_p^* menor que 350:

$$J_D^* = 1,82.(Re_p^*)^{-0.51} \quad (11.19)$$

Para Re_p^* maiores que 350, a correlação proposta é:

$$J_D^* = 0,989.(Re_p^*)^{-0.41} \quad (11.20)$$

Perry & Chilton (1985) compilaram várias correlações propostas para estimativa de k_s e selecionaram as mais utilizadas que resultaram em melhores resultados. Para uma faixa de Sc entre 0,6 e 1400, as seguintes correlações são recomendadas:

$$J_D = 5,7.(Re_p^{**})^{-0.78} \quad (11.21)$$

$$J_D = 177.(Re_p^{**})^{-0.44} \quad (11.22)$$

A expressão (11.21) é válida para Re_p^{**} variando de 0 a 30 e a expressão (11.22) deve ser utilizada para Re_p^{**} entre 30 e 10000.

De acordo com Perry & Chilton (1985), as correlações mais utilizadas e que permitem a estimativa de k_s com maior acurácia são as seguintes:

$$J_D = (0,81 \pm 0,05).(Re_p)^{-0.50} \quad (11.23)$$

Essa expressão é válida para Re_p na faixa entre 5 e 500.

$$J_D = (0,6 \pm 0,1) \cdot (Re_p)^{-0,43} \quad (11.24)$$

Essa expressão é válida para Re_p maiores que 50 e menores que 2000.

De acordo com Welty et al. (1984), a concordância entre as correlações apresentadas por vários pesquisadores é pobre, o que é esperado devido às dificuldades experimentais. É provável que a dispersão entre as correlações de transferência de massa seja resultado das tentativas de torná-las, quase totalmente, inclusivas.

11.3.2 Transferência de massa intraparticular

A velocidade de transferência de massa intraparticular (N_i) é dada por expressão análoga à lei de Fick como:

$$N_i = -D_e \frac{dC_s}{dy} \quad (11.25)$$

Nessa expressão, D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula e C_s é a concentração do substrato dentro da biopartícula em uma dada posição y .

A velocidade de difusão raramente pode ser determinada pela simples correlação entre a difusividade no meio líquido e a redução da área seccional devido à fase sólida. Há várias razões para isso (Smith, 1981):

- A tortuosidade, a distribuição ao acaso e o arranjo interconectado das regiões porosas tornam difícil a determinação do comprimento de difusão.
- A difusão no material sólido pode ser influenciada pelas paredes do poro.
- A substância pode ser transportada, no interior do sólido, por adsorção ou desorção dentro do poro ou por migração de um sítio adjacente na superfície.

Além da D_e ser afetada pelas propriedades físicas do suporte, há a interferência da concentração de biomassa na matriz. Geralmente, a presença de células diminui tal coeficiente.

A difusividade efetiva de substrato em uma partícula sólida (D_e) determina o transporte de massa dentro do biocatalisador. Sem o conhecimento deste parâmetro, o projeto e o aumento de escala de reatores heterogêneos não podem ser realizados com confiança. Idealmente, D_e deve ser estimada a partir de amostras obtidas diretamente dos poros dos sólidos. Entretanto, tais experimentos são extremamente caros e consomem muito tempo. De forma alternativa, medidas indiretas de D_e são utilizadas. Tais medidas são realizadas em sistemas diferentes dos utilizados em processos e, posteriormente, os dados são extrapolados para as condições de interesse.

Silveston (1986) apresenta duas técnicas simples usualmente utilizadas. O primeiro método permite estimar a difusividade efetiva pela medida do fluxo difusivo através de uma placa contendo o catalisador. Tal placa é conhecida como célula de difusão e o método é denominado “transporte em estado estacionário”. O segundo método analisa a difusão no sólido e a contra-difusão através de medidas em estado transiente. Nesta técnica, um tubo contendo o catalisador é submetido a um pulso da solução a ser estudada e uma resposta é obtida através de análise por cromatógrafo ligado em linha. Nesse caso, D_e pode ser estimada indiretamente a partir da curva resposta obtida. Esse método é conhecido por “método do pulso” e representa melhor a condição do catalisador no reator, mas é, consideravelmente, caro e demorado.

De acordo com Westrin & Axelsson (1991), dois métodos principais são utilizados para estimativa de D_e . O primeiro método consiste em medidas em estado estacionário. Dois compartimentos perfeitamente agitados são separados por uma célula de difusão como apresentado por Silveston (1986). O segundo método consiste em medidas em estado transiente. A difusão de substratos nas partículas sólidas é monitorada pela variação de concentração no meio líquido.

Uma regra bastante aceita considera a difusividade de um substrato em biofilmes anaeróbios como sendo 80% do valor da difusão do substrato em água (Droste & Kennedy, 1986).

As difusividades efetivas são, geralmente, utilizadas como parâmetros de ajuste em modelos de utilização de substrato. Os coeficientes determinados dessa maneira são muito imprecisos, pois há grande incerteza quanto aos parâmetros cinéticos utilizados em tais modelos. A grande variação nos coeficientes de difusividade efetiva observada na literatura se deve a diferentes condições de crescimento da biomassa e preparação da biopartícula.

11.3.3 Modelação dos Fenômenos de Transferência de Massa e Reações Bioquímicas

Na modelação geral de reatores heterogêneos é de extrema importância que os fenômenos físicos de transferência sejam combinados com os fenômenos bioquímicos de conversão. Para isso, além do balanço global no reator, considerando o regime hidrodinâmico, será necessário um balanço na biopartícula onde ocorre a reação. O primeiro balanço depende unicamente das características hidrodinâmicas do sistema, enquanto o segundo depende das condições reacionais e de transferência de massa, além da forma da biopartícula.

Uma forma comum de se tratar os reatores heterogêneos é considerá-los como sistemas pseudo-homogêneos. Assim, o balanço de massa global no reator é feito da mesma forma que em um reator homogêneo e já visto nos capítulos anteriores. A diferença está no termo reacional que deve ser modificado por um fator que relacione os fenômenos bioquímicos e físicos. Esse fator é denominado fator de efetividade (η), definido fisicamente como a razão entre a velocidade de consumo de substrato observada, r_{obs} e a velocidade obtida se não houvesse resistência à transferência de massa avaliada com o valor da concentração de substrato na fase líquida, $r_s|_{C_s=C_{sb}}$:

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r_s|_{C_s=C_{sb}}} \quad (11.26)$$

A velocidade de utilização de substrato observada (r_{obs}) é igual ao transporte de massa extra e intra particular:

$$r_{obs} = \frac{A_p}{V_p} \left[-D_e \left(\frac{dC_s}{dy} \right)_{y=y_i} \right] = k_s a (C_{sb} - C_{si}) \quad (11.27)$$

Nessa expressão, A_p é a área superficial da biopartícula, V_p é o volume da partícula, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, a é a área interfacial para transferência de massa, C_{sb} é a concentração de substrato na fase líquida, C_{si} é a concentração de substrato na interface líquido-sólido, D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula, C_s é a concentração do substrato dentro da biopartícula em uma dada posição y e y_i é a posição na interface líquido-sólido.

A velocidade que seria obtida se não houvesse gradiente de concentração é expressa em função da concentração de substrato na fase líquida e pode seguir modelo cinético tipo Monod, primeira ordem, ordem zero ou outro modelo adequado.

Se os processos de transferência de massa são muito rápidos em relação às reações bioquímicas, η é igual a 1. Entretanto, quando há influência de tais processos de transferência na velocidade global de reação, η é menor que 1. Em casos de velocidades de reação muito rápidas em relação às velocidades de transferência de massa, o valor de η tende a zero. Nessa situação, a reação é confinada apenas na superfície externa do catalisador. Portanto, a avaliação do fator de efetividade é de extrema importância para avaliação da velocidade global de reação.

Para avaliação do fator de efetividade, um balanço de massa em uma biopartícula deve ser realizado combinando os processos de transferência e reacionais. Este balanço visa obter expressões que correlacionem a concentração no interior da partícula (C_s) e a concentração na interface (C_{si}) com os coeficientes de transferência de massa, com os parâmetros cinéticos intrínsecos e com as características geométricas da partícula. Dessa forma, pode-se determinar uma expressão para R_{obs} e, conseqüentemente, para η .

Considerando uma partícula esférica de raio R_p , o balanço de massa resulta em:

$$\frac{d^2C_s}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_s}{dr} = \frac{r_s}{D_e} \quad (11.28)$$

Nessa expressão, C_s é a concentração de substrato em uma determinada posição radial r , r_s é velocidade de reação e D_e é a difusividade efetiva de substrato na partícula. Considerando resistência à transferência de massa na fase líquida e na fase sólida, essa equação é resolvida com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0; \quad \frac{dC_s}{dr} = 0 \quad (11.28a)$$

$$r = R_p; \quad \left[-D_e \left(\frac{dC_s}{dr} \right)_{r=R_p} \right] = k_s \cdot (C_{sb} - C_{si}) \quad (11.28b)$$

A equação (11.28) pode ser resolvida considerando-se vários modelos cinéticos para o consumo de substrato. Entretanto, quando se utiliza o modelo cinético de Monod, a avaliação de η é difícil pelo fato de r_s apresentar uma forma não linear, sendo necessário um método numérico. Para a resolução de tal equação torna-se conveniente a adimensionalização dos parâmetros. Dessa forma, resultam números adimensionais de grande importância para avaliação dos processos de transferência de massa combinados com as reações bioquímicas. Um desses parâmetros é o módulo de Thiele (ϕ) definido como:

$$\phi = \left(\frac{V_p}{A_p} \right) \sqrt{\frac{r_{\max}}{K_s \cdot D_e}} \quad (11.29)$$

Nessa expressão, D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula, e V_p e A_p são o volume e a área superficial da biopartícula, respectivamente. As constantes r_{\max} e K_s são a velocidade máxima de consumo de substrato e a constante de saturação de substrato, respectivamente, da expressão cinética de Monod, apresentada no Capítulo 7:

$$r_s = r_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \quad (7.16)$$

O módulo de Thiele representa a razão entre a velocidade de reação de primeira ordem e a velocidade de difusão. Portanto, é um parâmetro que permite avaliar a extensão do fenômeno difusivo em relação à velocidade reacional.

Para cinética de primeira ordem, o módulo de Thiele fica obviamente em função da constante cinética k_1 , como:

$$\phi = \left(\frac{V_p}{A_p} \right) \sqrt{\frac{k_1}{D_e}} \quad (11.30)$$

Outro número adimensional bastante importante é o número de Biot (Bi), definido, para partícula esférica, como:

$$Bi = \frac{k_s \cdot R_p}{D_e} \quad (11.31)$$

Nessa expressão, k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, D_e é a difusividade efetiva de substrato e R_p é o raio da biopartícula.

O número de Biot relaciona a velocidade de transporte de massa na camada líquida estagnada ao redor da partícula com a velocidade de difusão intraparticular.

Finalmente, através da resolução da equação (11.28), pode-se obter o valor da velocidade observada (R_{obs}) definida pela equação (11.27) e, conseqüentemente, uma expressão para o fator de efetividade (η), como:

$$\eta = f(\phi, Bi, C_{sb}) \quad (11.32)$$

Portanto, para avaliação dos efeitos dos fenômenos de transferência de massa sobre as velocidades globais de reação é extremamente necessário a estimativa dos parâmetros cinéticos intrínsecos e dos coeficientes de transferência de massa.

Considerando-se uma partícula esférica e modelo reacional de primeira ordem, chega-se à seguinte expressão:

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\operatorname{tgh}(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \left\{ \frac{Bi}{[3\phi / \operatorname{tgh}(3\phi)] + Bi - 1} \right\} \quad (11.33)$$

Quando Bi for muito grande, isto é, quando a velocidade de transferência no filme externo for grande, o segundo termo dessa expressão será próximo à unidade e o fator de efetividade só dependerá de ϕ . Nesse caso, apenas a resistência intraparticular influenciará η e, conseqüentemente, a velocidade global de reação.

A resistência à transferência de massa na fase líquida pode ser minimizada pelo aumento de v_s , enquanto que a difusão na fase sólida pode ser parcialmente superada pelo decréscimo do tamanho da biopartícula.

Atividade: Faça o balanço de massa para um substrato em uma partícula esférica considerando apenas limitação intraparticular e cinética de primeira ordem. Obtenha as expressões do fator de efetividade e da concentração de substrato em função do raio da partícula.

Atividade: Faça o balanço de massa para um substrato em uma partícula esférica considerando apenas limitação intraparticular e cinética de ordem zero. Obtenha as expressões do fator de efetividade e da concentração de substrato em função do raio da partícula. Note que, nesse caso, o substrato pode se esgotar antes de chegar no centro da biopartícula. Assim, existe um raio crítico (R_c), o qual pode ser determinado analiticamente. Obtenha também essa expressão.

Atividade: Faça o balanço de massa para um substrato em uma partícula esférica considerando limitação extra e intraparticular e cinética de primeira ordem. Obtenha as expressões do fator de efetividade (11.33) e da concentração de substrato em função do raio da partícula.

11.4 Avaliação da Extensão dos Fenômenos de Transferência de Massa

A influência das resistências à transferência de massa sobre a velocidade global de reação pode ser avaliada por um grupo de parâmetros adimensionais que relacionam as resistências interna e externa, além da velocidade de reação.

Para avaliar a extensão da resistência de massa na fase líquida em relação à resistência difusiva, pode ser utilizado o número de Biot (Bi) conforme definido pela expressão (11.31). De acordo com Bailey & Ollis (1986), se Bi for da ordem de 100 ou maior, os efeitos de resistência externa não serão significativos.

De acordo com Charpentier (1986), a resistência à transferência de massa líquido-sólido é limitante se a desigualdade for satisfeita:

$$\frac{10 \cdot d_p \cdot r_{obs}}{C_{Sb}} > k_s \quad (11.34)$$

Nessa expressão, d_p é o diâmetro da biopartícula, C_{Sb} é a concentração de substrato na fase líquida, r_{obs} é a velocidade de utilização de substrato observada e k_s é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

Para avaliar os efeitos da resistência de massa intraparticular em relação às velocidades de reações bioquímicas, pode-se utilizar o módulo de Thiele definido pela expressão (11.30). Entretanto, os parâmetros cinéticos intrínsecos são, geralmente, desconhecidos tornando difícil a avaliação de ϕ . Para superar estes problemas, Bailey & Ollis (1986) propõe que se utilize o módulo de Thiele observado (ϕ_{obs}), definido como:

$$\phi_{obs} = \frac{r_{obs}}{D_e \cdot C_{Sb}} \left(\frac{V_p}{A_p} \right)^2 \quad (11.35)$$

Nessa expressão, r_{obs} é a velocidade de consumo de substrato observada, C_{Sb} é a concentração de substrato na fase líquida, D_e é a difusividade efetiva de substrato na biopartícula e V_p e A_p são o volume e a área superficial da biopartícula, respectivamente.

Se ϕ_{obs} for menor que 0,3, a velocidade limitante será a reação bioquímica e a resistência intraparticular será desprezível. Entretanto, a velocidade de difusão será a limitante do processo quando ϕ_{obs} for maior que 0,3. Estes critérios, apresentados por

Bailey & Ollis (1986) para sistemas contendo enzimas imobilizadas, podem ser estendidos para os processos utilizando microrganismos imobilizados, conforme apresentado por Bringi & Dale (1990).

Leitura Complementar:

Leia os seguintes artigos sobre determinação de parâmetros cinéticos intrínsecos em sistemas anaeróbios para tratamento de águas residuárias:

Vieira, L.G.T.; Zaiat, M.; Foresti, E, and Hokka, C.O. (1996) Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilized Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnology Techniques*, **10**: 635-638.

Zaiat, M.; Vieira, L.G.T.; and Foresti, E (1997) Intrinsic Kinetic Parameters of Substrate Utilization by Immobilized Anaerobic Sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, **53**: 220-225.

Atividades de análise:

Faça uma análise crítica dos seguintes artigos:

Ryu, D.D.Y.; Kim, H.S.; Hisaharu, T. (1984) Intrinsic Fermentation Kinetic Parameters of Immobilized Yeast Cells. *J. Fermentation Technology*, **62**: 255-261.

Droste, R.L. & Kennedy, K.J. (1986) Sequential Substrate Utilization and Effectiveness Factor in Fixed Biofilms. *Biotechnology and Bioengineering*, **28**: 1713-1720.

11.5 Bibliografia Básica

- Charpentier, J.-C. Mass Transfer in Fixed Bed Reactors. In: **Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-Up** (Edited by A. Gianeto and P.L. Silveston), p. 289-349, Hemisphere Publishing Co., Washington, 1986.
- Bailey, J.E., & Ollis, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1986.
- Bennett, C.O. & Myers, J.E. **Fenômenos de Transporte: Quantidade de Movimento, Calor e Massa**, Trad. Eduardo Walter Leser e colaboradores, McGraw-Hill, São Paulo, 1978.
- Bringi, V. & Dale, B.E. Experimental and Theoretical Evidence for Convective Nutrient Transport in an Immobilized Cell Support. *Biotechnology Progress*, **6**: 205-209, 1990.
- Fogler, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd edition. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
- Levenspiel, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3^a edição. Edgard Blücher, São Paulo, 2000.
- Perry, R.H. & Chilton, C.C. **Chemical Engineers Handbook**. 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1985.
- Silveston, P.L. Effective Diffusivity and Structure of Porous Catalysts. In: **Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-Up** (Edited by A. Gianeto and P.L. Silveston), p. 228-256, Hemisphere Publishing Co., Washington, 1986.
- Sisson, L.E. & Pitts, D.R. **Fenômenos de Transporte**. Trad. de Adir M. Luiz, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- Smith, J.M. **Chemical Engineering Kinetics**. 3rd edition. McGraw-Hill, New York, 1981.
- Welty, J.R.; Wicks, C.E.; Wilson, R.E. (1984) **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 3rd edition, John Wiley & Sons, New York.
- Westrin, B.A. & Axelsson, A. Diffusion in Gel Containing Immobilized Cells: A Critical Review. *Biotechnology and Bioengineering*, **38**: 439-446, 1991.

11.6 Atividades Práticas

CASO 1

Um reator anaeróbio de leito fixo em escala de bancada foi avaliado para tratamento de água residuária sintética contendo glicose como fonte principal de carbono e energia.

Dados do reator: Comprimento: 1 m
Diâmetro: 0,05 m
Capacidade: 1991 ml
Porosidade do leito: 40%

Dados do suporte: Suporte para imobilização da biomassa: espuma de poliuretano
Partícula cúbica: 0,5 cm de aresta

Dados da Operação: Tempo de detenção hidráulica: 8 h (com base no volume líquido)
Temperatura: 30°C
 $C_{so} = 2090$ mg/l (como DQO)

Dados cinéticos: Cinética de primeira ordem
Parâmetro intrínseco: $k_1: 0,98$ h⁻¹ (Vieira *et al.*, 1996)

Dados de transferência de massa: $D_e: 0,75 \times 10^{-5}$ cm²/s - glicose em EP (Vela *et al.*, 1999)

Resultados experimentais: $C_{sf} = 41$ mg/l (como DQO) - em estado estacionário

Perguntas

- Qual a previsão teórica de desempenho do reator se for considerado como tubular ideal?
- Qual a previsão teórica de desempenho do reator se for considerado como mistura perfeita?
- Estime a relação entre a DQO na interface sólido-líquido com a DQO no volume líquido (bulk).
- Trace o perfil de concentração de matéria orgânica (como DQO) dentro da biopartícula.
- Analise qual foi o fenômeno limitante para a conversão da matéria orgânica nesse caso.

Referências dos parâmetros

Vieira, L.G.T.; Zaiat, M.; Foresti, E. and Hokka, C.O. (1996) Estimation of Intrinsic Kinetic Parameters in Immobilized Cell Systems for Anaerobic Wastewater Treatment. *Biotechnology Techniques*, **10**: 635-638.

Vela F.J., Gianotti E.P., Zaiat M., Foresti E. (1999) Estimation of substrate effective diffusivities in anaerobic bioparticles. *Environmental Technology*, **20**:1163–1170.

CASO 2

Um reator anaeróbico de leito fixo deve ser projetado em escala piloto para tratamento de uma água residuária municipal (esgoto sanitário).

Dados de entrada para projeto:

| Parâmetro | Valor | Fonte |
|------------------------------------|---|--------------------------|
| C_{so} (DQO) | 350 mg.l ⁻¹ | Caracterização do esgoto |
| Q | 20 l.h ⁻¹ | Fixado para projeto |
| Suporte | Espuma de poliuretano | Baseado em experimentos |
| Porosidade do leito (ϵ) | 0.4 | Fixado para projeto |
| k_1 | 7.51×10^{-5} l.mg VSS ⁻¹ .h ⁻¹ | Experimental |
| D_e^* | 4.97×10^{-3} cm ² .h ⁻¹ | Perry & Chilton (1985) |
| D_L^* | 4.97×10^{-3} cm ² .h ⁻¹ | Perry & Chilton (1985) |
| μ_L | 0.0089 poise | Experimental |
| ρ_L | 1.19 g.ml ⁻¹ | Experimental |

* Valor estimado como média de valores para difusão de compostos com massa molecular entre 1000 e 100000.

Considerações:

- (i) Reator tubular ideal
- (ii) Não há estratificação da biomassa ao longo do reator (parâmetro cinético é constante ao longo do reator)
- (iii) Vazão constante
- (iv) Concentração de biomassa a ser atingida no estado estacionário: 15 g/l
- (v) Eficiência em remoção da matéria orgânica a ser obtida: 90%

Perguntas

- (a) Avalie a influência da velocidade superficial do líquido sobre o volume do reator projetado.
- (b) Avalie a influência do tamanho de partícula sobre o volume do reator projetado.
- (c) Projete o reator, informando as seguintes características:
 - Diâmetro do reator
 - Comprimento do reator
 - Volume total
 - TDH
 - Velocidade superficial de líquido (v_s)
 - Tamanho da biopartícula (considere esférica)
- (d) Aumente a escala do reator para tratamento de esgoto sanitário para cidade de 200.000 habitantes.

Referência dos parâmetros

Perry, R.H. & Chilton, C.C. (1985). *Chemical Engineers Handbook*. 50th ed., McGraw-Hill, New York.

NORMAS PARA A ELABORAÇÃO DO RELATÓRIO DAS ATIVIDADES PRÁTICAS DO CAPÍTULO 11

TÍTULO DA ATIVIDADE

Alunos: João da Silva e José A. de Oliveira

Introdução

O relatório das atividades práticas do Capítulo 11 deverá conter no máximo **20 páginas** utilizando papel A4 com margens de 2 cm na direita, superior e inferior. A margem esquerda deve ser de 3 cm. A letra deverá ser Times New Roman 12 e o espaçamento entre linhas de 1,5, o alinhamento justificado e a tabulação 1,25. O título deverá ser centralizado e escrito em letras maiúsculas em negrito. Abaixo do título devem vir os nomes completos dos alunos alinhados à esquerda.

O texto deverá conter a seguinte estrutura: **Introdução (estabelecimento do problema com fundamentação teórica), Desenvolvimento das Equações do Modelo, Resultados, Análise dos Resultados, Referências Bibliográficas**. Os títulos de seção de primeiro nível (por exemplo: Introdução) deverão ser alinhados à esquerda com as primeiras letras maiúsculas e em negrito. Deve ser deixado um espaço acima e um espaço abaixo do título de seção de primeiro nível. Os títulos de seção de segundo nível deverão ser alinhados à esquerda com apenas a primeira letra maiúscula. O título secundário deverá ser grifado e com um espaço antes e nenhum espaço depois. As páginas devem ser numeradas (números em fonte TNR com tamanho 10 no canto superior à direita).

As referências bibliográficas devem ser citadas no texto pelo nome dos autores seguido do ano de publicação. Exemplo: Silva e Costa (1996) desenvolveram... ou Os resultados confirmam dados obtidos na literatura (Silva e Costa, 1996). Quando houver mais que três autores, deve ser usado *et al.* Apenas na citação de texto. Na lista de referências devem aparecer os nomes de todos os autores. Modelo de citação de livro é apresentado no final deste texto.

Desenvolvimento das Equações do Modelo

Esta seção deve conter todo o desenvolvimento matemático.

Resultados

Os resultados devem ser apresentados em tabelas e gráficos.

Análise dos Resultados

Os resultados devem ser analisados e discutidos profundamente.

Referências Bibliográficas

Bailey DD, Ollis, DF. (1986) Biochemical Engineering Fundamentals. 2nd edition. New York: McGraw-Hill.

CAPÍTULO 12

TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS*

Um dos tópicos mais importantes na análise de reatores aeróbios é a transferência de oxigênio do meio gasoso para o meio líquido e, conseqüentemente, para disponibilização para os microrganismos. Essa transferência torna-se mais importante quando reatores heterogêneos, contendo células imobilizadas, são empregados.

As principais finalidades da aeração e agitação em sistemas biológicos aeróbios são o suprimento adequado de oxigênio para os microrganismos e a homogeneização do meio e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de transferência de massa.

A transferência de oxigênio em biorreatores pode ser conseguida por meio da dispersão do gás no meio líquido (aeração por ar difuso) ou por meio de turbilhonamento do meio líquido (aeração mecânica).

Neste capítulo serão abordados os fundamentos da transferência de oxigênio em meio líquido e a aplicação em reatores para tratamento de águas residuárias.

12.1 Principais Etapas de Transferência de Oxigênio em meio Líquido

Em muitos sistemas aeróbios, a velocidade de transferência de oxigênio para as células é o fator limitante, o qual determina a velocidade de conversão biológica. A disponibilidade de oxigênio para os microrganismos depende da solubilidade e da transferência de massa, bem como da velocidade com que o oxigênio dissolvido é utilizado. O oxigênio, por ser pouco solúvel em água, torna-se freqüentemente o fator limitante em processos aeróbios.

As principais etapas de transporte de oxigênio são ilustradas na Figura 12.1, na qual se identificam oito possíveis estruturas resistivas à transferência de massa, conforme relatado em Bailey e Ollis (1986).

As resistências consideradas nos sistemas trifásicos estão:

1 - no filme gasoso dentro da bolha, entre o seio do gás na bolha e a interface gás-líquido;

* Texto baseado e adaptado, em grande parte, da Tese de Doutorado do Prof. Dr. Ajadir Fazolo. Fazolo, A. 2003. 198 p. Determinação de Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa em Reator Radial Aeróbio-Anóxico Alimentado com esgoto Sanitário Tratado em Reator Anaeróbio. Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- 2 - na interface gás-líquido;
- 3 - no filme líquido próximo a interface gás-líquido, entre essa interface e o meio líquido;
- 4 - no meio líquido;
- 5 - no filme entre o meio líquido e a interface líquido-sólido (resistência externa);
- 6 - na interface líquido-sólido;
- 7 - na fase sólida (resistência interna);
- 8 - nos sítios de reação bioquímica (dentro dos microrganismos).

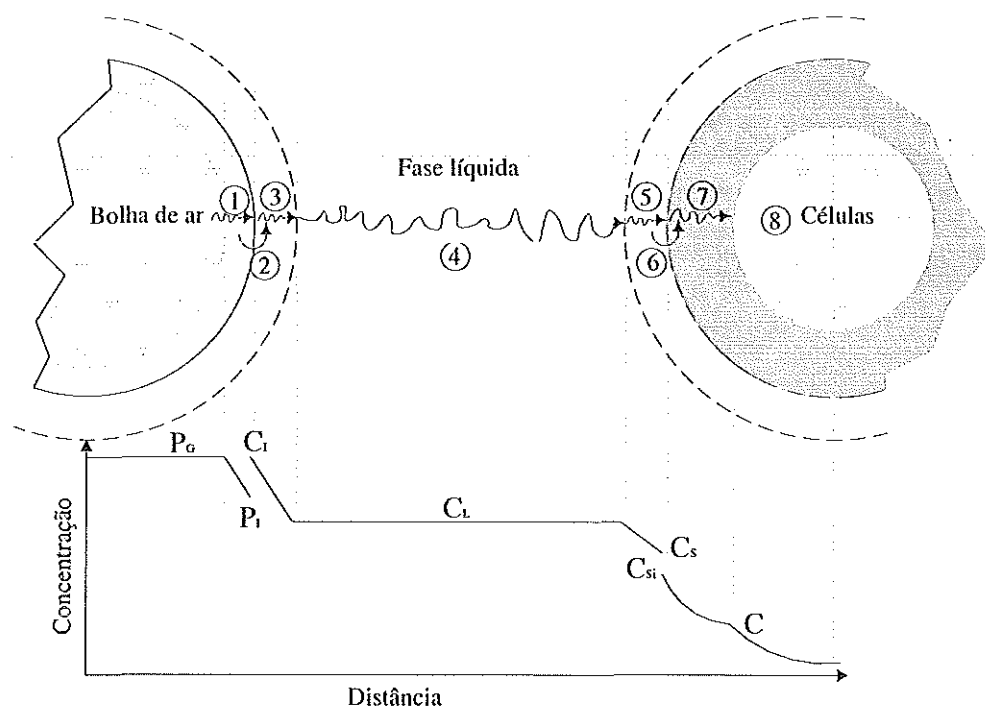


Figura 12.1: Diagrama esquemático das etapas envolvidas no transporte de oxigênio desde a bolha de ar até o interior da célula. Adaptado de Bailey e Ollis (1986).

A magnitude relativa dessas resistências depende da hidrodinâmica da bolha de gás, da solubilidade do oxigênio, da temperatura, da atividade celular, da composição da solução e de fenômenos interfaciais, entre outros. Geralmente a principal resistência é a da interface gás-líquido, sendo a determinante no processo global de transferência. Dessa forma, nos próximos itens, serão apresentadas as formalizações matemáticas que descrevem as transferências de oxigênio gás-líquido, líquido-sólido e intraparticular, com ênfase para o primeiro fenômeno.

12.2 Transferência de Oxigênio Gás-Líquido

As bases fundamentais para o entendimento dos fenômenos de transferência de gases na interface ar-água foram propostas no início do século passado, com a contribuição de vários pesquisadores, entre eles Nernst (1904), que lançou a hipótese da existência de um filme estacionário na superfície do líquido quando em contato com um gás.

Posteriormente, por meio de experimentos nos quais uma bolha de ar migrava para os extremos de um tubo de vidro contendo água pré-desaerada, Adeney e Becker (1919) propuseram uma forma matemática básica que descreve a velocidade com que gases pouco solúveis se solubilizam na água. Segundo esse modelo, a velocidade de transferência gasosa por unidade de área normal ao fluxo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a concentração de gás dissolvido:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_L \cdot (C^* - C_L) \quad (12.1)$$

Na expressão (12.1), J é o fluxo de massa ou velocidade de transferência por unidade de área; $[M].[L]^2.[T]^{-1}$; A é a área de interface gás-líquido para transferência de massa; $[L]^2$; m é a massa de gás dissolvido, $[M]$; t é o tempo, $[T]$; C^* é a concentração de saturação do gás no meio líquido, $[M].[L]^{-3}$; C_L é a concentração do gás dissolvido no meio líquido, $[M].[L]^{-3}$ e K_L é o coeficiente global de transferência gasosa, $[L].[T]^{-1}$.

Atualmente, várias teorias conceituais procuram descrever os fenômenos de troca entre gás e líquido junto à interface, destacando-se a Teoria dos Dois Filmes (Lewis e Whitman, 1924), a Teoria da Penetração (Higbie, 1935), a Teoria da Renovação Superficial (Danckwerts, 1951) e a Teoria de Altas Agitações (Kishinevsky e Serebrinasky, 1955).

A teoria dos dois filmes é a mais simples e a mais utilizada e, em pelo menos 95% das situações encontradas, os resultados obtidos são essencialmente os mesmos que aqueles obtidos através de teorias mais complexas. Dessa forma, esta teoria será a abordada neste texto.

A teoria dos dois filmes como hoje é conhecida foi apresentada por Lewis e Whitman (1924) e constituiu-se numa síntese das descobertas realizadas por vários pesquisadores daquela época.

Nesse modelo, a interface gás-líquido é visualizada como sendo composta de dois

filmes, um situado na fase gasosa e o outro na fase líquida, os quais atuam como estruturas restritivas às trocas entre gás e líquido. As massas líquida e gasosa externas aos filmes são consideradas completamente misturadas, o que torna os gradientes de concentração desprezíveis nessas fases. Por outro lado, os filmes são praticamente livres de correntes de convecção e, conseqüentemente, a transferência de soluto através deles se dá por difusão molecular.

Os autores consideraram que a difusão através do filme gasoso ocorre a uma velocidade proporcional à diferença entre as concentrações (ou pressões parciais) do soluto na interface e no seio da fase gasosa, e a difusão pelo filme líquido é igualmente controlada pela diferença entre a concentração do gás na interface e no meio líquido.

Como os filmes superficiais são considerados muito finos, a quantidade de soluto contida neles é desprezível se comparada com a quantidade que se difunde através deles. Assim, todo o soluto que passa através de um filme é praticamente o mesmo que passa pelo outro, e os dois filmes podem ser considerados como duas resistências em série.

Lewis e Whitman (1924) consideraram que o perfil de concentração no interior dos filmes é linear e admitiram ainda a existência de um equilíbrio instantâneo na interface gás-líquido entre a pressão parcial (P_1) e a concentração (C_1) do gás.

Admitindo-se as considerações feitas por Lewis e Whitman (1924), podem-se obter relações para o fluxo de massa através da fase gasosa (eq. 12.2), e fase líquida (eq.12.3):

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_G \cdot (P_G - P_1) \quad (12.2)$$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_L \cdot (C_1 - C_L) \quad (12.3)$$

As equações (12.2) e (12.3) não têm muita aplicação prática, uma vez que a concentração (C_1) e a pressão parcial (P_1) na interface são de difícil mensuração. Por conveniência, então, são empregados coeficientes globais de transferência de massa, baseados na diferença entre a pressão parcial no meio gasoso (P_G) e a concentração no meio líquido (C_L). A relação entre os coeficientes globais e os coeficientes individuais em cada fase pode ser obtida quando a relação de equilíbrio é linear, isto é, quando as concentrações são baixas e seguem a lei de Henry.

Assim, as concentrações podem ser relacionadas nas fases gasosa e líquida da

seguinte forma:

$$P_G = H \cdot C^* \quad (12.4)$$

$$P^* = H \cdot C_L \quad (12.5)$$

$$P_1 = H \cdot C_1 \quad (12.6)$$

Nessas expressões, C^* é a concentração de oxigênio dissolvido na massa líquida em equilíbrio com a pressão parcial P_G , e P^* é a pressão parcial de oxigênio numa mistura gasosa em equilíbrio com uma fase líquida que possui concentração de oxigênio igual a C_L .

Dessa forma, substituindo as equações (12.4) e (12.6) na equação (12.2) e igualando com a equação (12.3), tem-se:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_G \cdot H(C^* - C_1) = k_L(C_1 - C_L) \quad (12.7)$$

De onde a concentração na interface pode ser explicitada:

$$C_1 = \frac{k_G \cdot H \cdot C^* + k_L \cdot C_L}{k_L + k_G \cdot H} \quad (12.8)$$

Utilizando-se o valor de C_1 da equação (12.8) na equação (12.7), obtém-se a equação que correlaciona os coeficientes de transferência individuais com o coeficiente de transferência global referente à fase líquida:

$$K_L = \frac{1}{\frac{1}{H \cdot k_G} + \frac{1}{k_L}} \quad (12.9)$$

$$J = K_L \cdot (C^* - C_L) \quad (12.10)$$

Por um procedimento semelhante, chega-se a uma equação que expressa a relação entre a resistência global, referenciada com a fase gasosa, e as individuais de acordo com:

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}} \quad (12.11)$$

$$J = K_G \cdot (C^* - C_L) \quad (12.12)$$

Para gases que apresentam baixa solubilidade, como o oxigênio, os valores de H são relativamente grandes (aproximadamente 32). Então, da equação (12.9) pode-se verificar que $K_L \approx k_L$. Isso significa que praticamente toda a resistência à transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida se deve ao filme estacionário do lado líquido.

Substituindo-se dm/dt por $d(V \cdot C_L)/dt$, sendo V o volume relativo ao líquido, a equação (12.10) pode ser reescrita como:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L \cdot \frac{A}{V} (C^* - C_L) = K_{L,a} (C^* - C_L) \quad (12.13)$$

Nessa expressão, a é a área interfacial gás-líquido por unidade de volume líquido $[L]^{-1}$ e $K_{L,a}$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa $[T]^{-1}$. Esse coeficiente é o parâmetro mais importante na caracterização do processo de transferência de massa em um reator aeróbio.

A concentração de saturação de oxigênio dissolvido é função principalmente da temperatura e da composição do meio líquido. Em condições de equilíbrio, as velocidades de absorção de oxigênio no meio líquido e de liberação de oxigênio para o meio gasoso são iguais. Dessa forma, pode-se relacionar a concentração na saturação (C^*) com a concentração na fase gasosa (C_G), como:

$$C^* = k_D \cdot C_G \quad (12.14)$$

Na expressão (12.14), k_D é o coeficiente de distribuição, apresentado na Tabela 12.1 para o oxigênio.

Tabela 12.1: Valores do coeficiente de distribuição para o oxigênio

| Temperatura (°C) | k_D |
|------------------|--------|
| 0 | 0,0493 |
| 10 | 0,0398 |
| 20 | 0,0337 |
| 30 | 0,0296 |

Dados de Pöél (1979) apresentados por von Sperling (1996)

A concentração de oxigênio na fase gasosa pode ser obtida considerando-se gás ideal, como:

$$C^* = k_D \cdot d_v \cdot (P_a - P_v) \cdot \frac{MM}{R \cdot T} \quad (12.15)$$

Na expressão (12.15), d_v é a fração volumétrica do oxigênio na atmosfera (0,21), MM é a massa molecular do oxigênio, P_a é a pressão atmosférica, P_v é a pressão de vapor da água (Tabela 12.2), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em K.

Tabela 12.2: Valores de pressão de vapor da água

| Temperatura (°C) | P_v (Pa) |
|------------------|------------|
| 0 | 611 |
| 10 | 1230 |
| 20 | 2330 |
| 30 | 4240 |

Dados apresentados por von Sperling (1996)

O valor da concentração de saturação pode ser obtido por várias correlações apresentadas na literatura, geralmente em função da temperatura e obtidas para “água limpa”. von Sperling (1996) apresenta uma Tabela com valores de C^* em função da temperatura e da altitude na página 184.

12.3 Transferência de Oxigênio Líquido-Sólido

Para um reator totalmente misturado, a concentração média de oxigênio na fase

líquida (C_L) pode ser tomada como constante, não havendo inicialmente gradientes de concentração no seio da massa. Devido ao consumo contínuo de oxigênio na superfície da fase sólida, a sua concentração será menor do que na fase líquida, devendo, por isso, ser transportado para a interface líquido-sólido por processos difusivos e advectivos.

Admitindo-se que a variação na concentração de oxigênio ocorra apenas no filme líquido estagnado próximo à superfície sólida, o formalismo é exatamente o mesmo apresentado no Capítulo 11 destas *Notas de Aula*, Item 11.3.1.

12.4 Transferência de Oxigênio Intraparticular

A resistência ao transporte do oxigênio da interface líquido-sólido até os microrganismos consumidores imobilizados em uma matriz porosa é denominada resistência interna e segue o mesmo formalismo apresentado no Capítulo 11 destas *Notas de Aula*, Item 11.3.2.

A maioria dos modelos existentes, denominados modelos difusão-reação, descreve esse processo de transporte fundamentando-se nas leis de difusão de Fick e nas cinéticas de reação de ordem zero, primeira ordem ou nas equações do tipo Monod. Considera-se que as células estão distribuídas uniformemente em biofilme com espessura constante e que o substrato só pode chegar aos microrganismos por processo de difusão, que é caracterizado por expressão análoga à lei de Fick.

Muitas vezes, a difusividade efetiva do oxigênio em biofilmes e flocos é considerada, em termos médios, como correspondente a 80% do valor da difusividade em água. O valor de D_e para oxigênio em biofilmes está por volta de $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

12.5 Consumo de Oxigênio pelos Microrganismos

Durante a operação de reatores biológicos aeróbios, ocorre a transferência de oxigênio desde a fase gasosa até onde estão os microrganismos, os quais consomem o oxigênio efetivamente dissolvido.

O balanço de massa completo para o oxigênio é dado pela equação que segue:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a (C^* - C_L) - Q_{O_2} \cdot C_x \quad (12.16)$$

O método dinâmico consiste na obtenção dos dados de $K_{L,a}$ em experimentos com eletrodo de oxigênio imerso no meio líquido. Em ensaio típico abiótico, sem a presença de microrganismos, inicialmente injeta-se nitrogênio gasoso na entrada de ar do reator para a remoção do oxigênio da fase líquida, até ser registrada a concentração próxima de zero. Em seguida, interrompe-se a alimentação de nitrogênio e injeta-se vazão de ar constante, até que a concentração de oxigênio dissolvido se estabilize. Assim, integrando-se a equação (12.13) chega-se a:

$$\ln\left(1 - \frac{C_L}{C^*}\right) = -K_{L,a}t \quad (12.22)$$

ou

$$C_L = C^*.(1 - e^{-K_{L,a}t}) \quad (12.23)$$

Dessa forma, pode-se obter o valor de $K_{L,a}$ por ajuste linear (equação 12.22) ou por regressão não linear (equação 12.23).

Este tipo de experimento deve ser realizado com eletrodos de resposta rápida, os quais permitem a obtenção da resposta final em poucos segundos. De acordo com Schmidell *et al.* (2001), uma sonda razoavelmente rápida permite obtenção de 90% da resposta em 20 segundos.

O atraso no sinal de resposta registrado pelo eletrodo pode ser levado em consideração nos estudos, corrigindo o valor de $K_{L,a}$ obtido. Para isso, Aiba *et al.* (1973) propuseram que o sinal da sonda (C_p) varie com o tempo da seguinte forma:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p.(C_L - C_p) \quad (12.24)$$

Nessa expressão, k_p é a constante de atraso do eletrodo.

Integrando a equação (12.24) e substituindo a expressão de C_L (12.23), chega-se a:

$$C_p = C^* \left(1 + \frac{K_{L,a}}{k_p - K_{L,a}} e^{-k_p t} - \frac{k_p}{k_p - K_{L,a}} e^{-K_{L,a} t} \right) \quad (12.25)$$

Ajustando-se essa expressão (12.25) aos dados experimentais (C_p x t), pode ser obtido um valor mais correto para K_{La} . Para isso é necessário se conhecer o valor de k_p , que pode ser obtido em ensaio degrau, injetando-se um líquido saturado com oxigênio no meio com concentração de oxigênio igual a zero. A resposta esperada para o eletrodo, nesse caso, é a seguinte:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p \cdot (C^* - C_p) \quad (12.26)$$

Dessa forma, o valor de k_p pode ser obtido pelo experimento ou pelos dados do fabricante. Por exemplo, se 90% da resposta for obtida em 20 s ($C_p/C^* = 0,9$ para $t = 20$ s), o valor de k_p será de $0,12 \text{ s}^{-1}$, aplicando-se a expressão (12.26). No entanto, para valores de k_p muito maiores que os valores de K_{La} , pode-se utilizar a expressão (12.23) sem necessidade de correção da resposta do eletrodo.

Na presença de microrganismos, a forma de obtenção do K_{La} pelo método dinâmico é um pouco diferente já que a velocidade de respiração (Q_{O_2}) também pode ser estimada e, ao mesmo tempo, interfere na determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio.

Nesse caso, para realização do ensaio, a aeração deve ser interrompida, registrando-se a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido pelo consumo dos microrganismos, até atingir determinado valor. Nesse ponto, a aeração deve ser reativada e a variação da concentração de oxigênio dissolvido até o equilíbrio com a fase gasosa deve ser acompanhada. A resposta típica a esse ensaio é apresentada na Figura 12.2.

No trecho sem aeração pode ser obtido o valor de Q_{O_2} por meio da equação (12.16) simplificada como:

$$\frac{dC_L}{dt} = -Q_{O_2} \cdot C_x \quad (12.27)$$

Esse ensaio deve ser realizado em curto intervalo de tempo, de tal forma que se possa considerar C_x constante. Assim, o produto $Q_{O_2} \cdot C_x$ pode ser obtido pela integração da equação (12.27) como:

$$C_L = C_L^o - Q_{O_2} \cdot C_x \cdot (t - t_o) \quad (12.28)$$

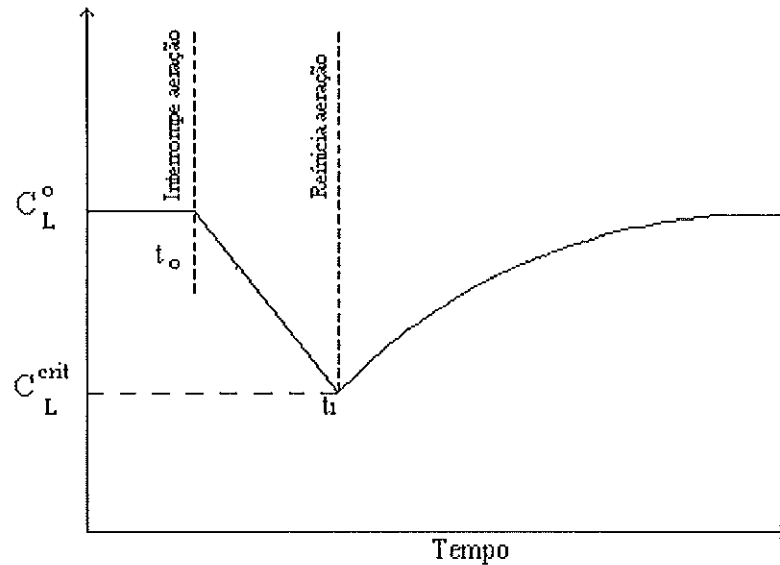


Figura 12.2: Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (Q_{O_2}) e do coeficiente volumétrico global de transferência de oxigênio ($K_L a$) pelo método dinâmico.

O valor do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ($K_L a$) pode ser obtido pelo segundo trecho a curva obtida, após reinício da aeração. Para isso, aplica-se a expressão (12.16) rearranjada como:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a \left(C^* - \frac{Q_{O_2} \cdot C_x}{K_L a} \right) - K_L a \cdot C_L \quad (12.29)$$

Considerando-se o estado estacionário no patamar que antecede a interrupção da aeração ($C_L = C_L^o$), a equação (12.16) fica:

$$C_L^o = C^* - \frac{Q_{O_2} \cdot C_x}{K_L a} \quad (12.30)$$

Assim, a equação (12.29) pode ser escrita como:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a \cdot (C_L^o - C_L) \quad (12.31)$$

Integrando-se a equação (12.31) para o segundo trecho da curva (a partir de t_1), chega-se a:

$$\ln\left(\frac{C_L^o - C_L}{C_L^o - C_L^{crit}}\right) = -K_L a \cdot (t - t_1) \quad (12.32)$$

Assim, pode-se obter o valor de $K_L a$ por regressão linear plotando-se a reta representada na equação (12.32).

Nessa análise realizada não se levou em consideração o atraso na resposta do eletrodo como foi feito no ensaio abiótico. Nesse caso, o problema é um pouco mais complexo e a abordagem pode ser vista em Schmidell *et al.* (2001).

12.7 Estimativa da Potência Aplicada pela Aeração

Para tanques agitados existem várias correlações, as quais correlacionam a potência transmitida pela agitação e pela aeração. Algumas dessas correlações podem ser encontradas em Schmidell *et al.* (2001).

Nos reatores em que não há agitação mecânica, a introdução de ar é responsável pela aeração e a mistura no sistema. A expressão mais utilizada nesse caso considera que a potência introduzida no sistema origina-se de duas fontes: i) da expansão isotérmica da corrente de gás através da coluna e, ii) da energia cinética do gás injetado no reator. Geralmente a contribuição da segunda fonte pode ser desconsiderada, por ser estimada em menos de 1,5% da potência introduzida. Assim, a potência aplicada pela aeração (P) pode ser calculada como:

$$P = Q_{ar} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_b}{p_t} \quad (12.33)$$

Nessa equação, Q_{ar} é a vazão de ar; R a constante universal dos gases; T , a temperatura (K); p_b , a pressão na base do reator e p_t é a temperatura no topo.

Uma forma alternativa de representar a potência introduzida por volume unitário de reator é denominada densidade de potência, geralmente expressa em W/m^3 .

Atividade: Uma forma alternativa de se estimar K_{La} e Q_{O_2} é por meio de balanço de oxigênio na fase gasosa e líquida do reator. Considere um reator de volume V que esteja sendo aerado, podendo-se medir os teores de oxigênio nas correntes de entrada e saída do gás, e estabeleça o equacionamento para estimativa de K_{La} e Q_{O_2} .

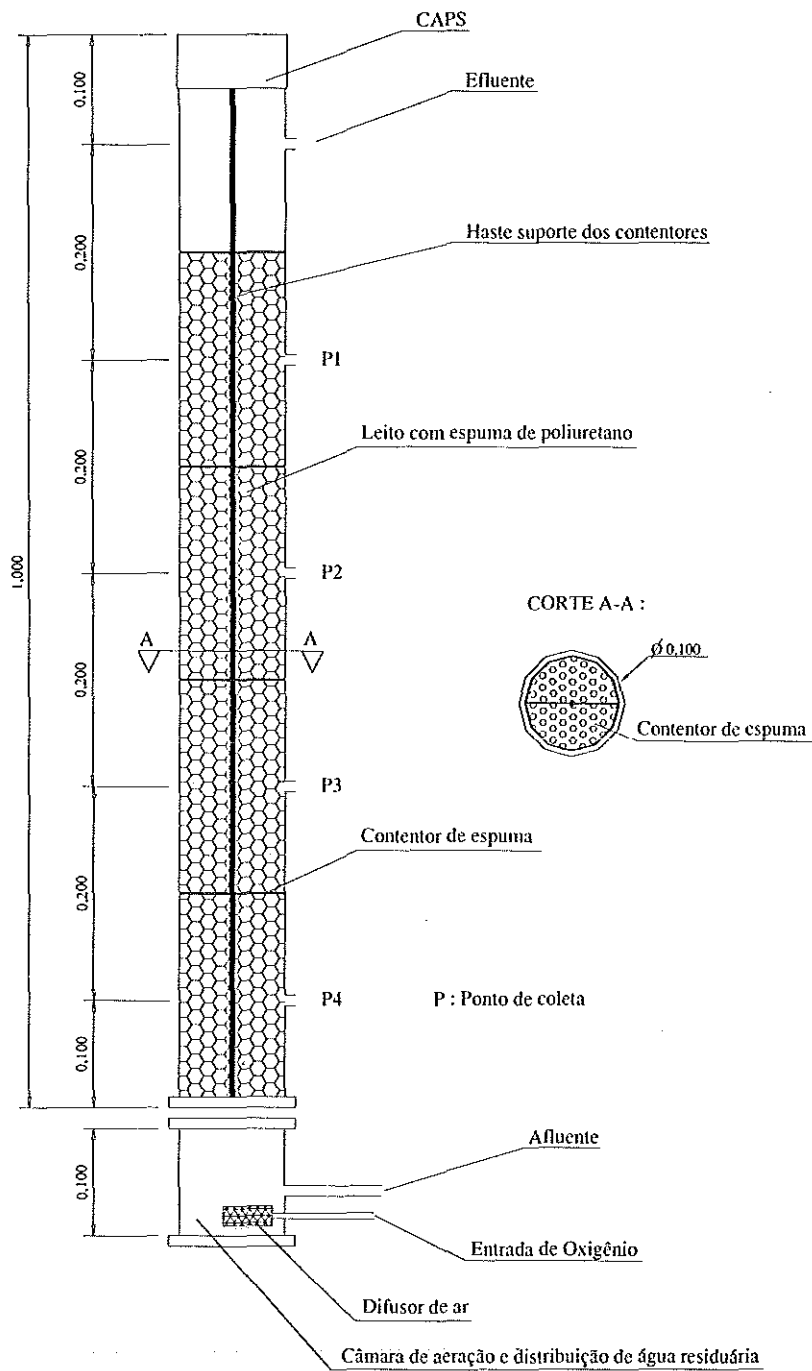
Atividade de análise:

Faça uma análise crítica da seguinte Tese de Doutorado:

Fazolo, A. (2003) Determinação de Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa em Reator Radial Aeróbio-Anóxico Alimentado com esgoto Sanitário Tratado em Reator Anaeróbio. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, Marcelo Zaiat (Orientador). São Carlos, SP.

12.8 Bibliografia Básica

- Adeney, W.E. & Becker, H.G. The Determination of the Rate of Solution of Atmosfera Nitrogen and Oxigen by Water: Part I. *Philosophical Magazine*. S.G., **38**: 317-337, 1919.
- Aiba, S., Humphrey, A.E, Millis, N.F. **Biochemical Engineering**. 2nd edition. University of Tokio Press, Tokio, 1973.
- Bailey, J.E., & Ollis, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1986.
- Danckwerts, P.V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absortion. *Industrial and Enginnering Chemistry*, **43**:1460-1467, 1951.
- Higbie R. On the Adsorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Period of Exposure. *Transactions, American Institute of Chemical Engineers*, **31**: 365-390, 1935.
- Kishinevsky, M.K.H. & Serebrinasky, V.T. The Mechanism of Mass Transfer at the Gas-Liquid Interface with Vigorous Stirring. *Journal Applied Chemistry*, **29**:29-33, 1955.
- Lewis, W.K. & Whitman, W.G. Principles of Gas Absorption-Absorption Symposium, *Industrial and Engineering Chemistry*, **16**: 1215-1220, 1924.
- Nernst, W. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in Heterogenen Systemen. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **47**: 52-55, 1904.
- Pirt, S.J. **Principles of Microbe and Cell Cultivation**. Blackwell Scientific Publications, 1975.



MEDIDAS DO DESENHO EM METROS (m)

Figura 12.3: Esquema do reator aeróbio de leito fixo.

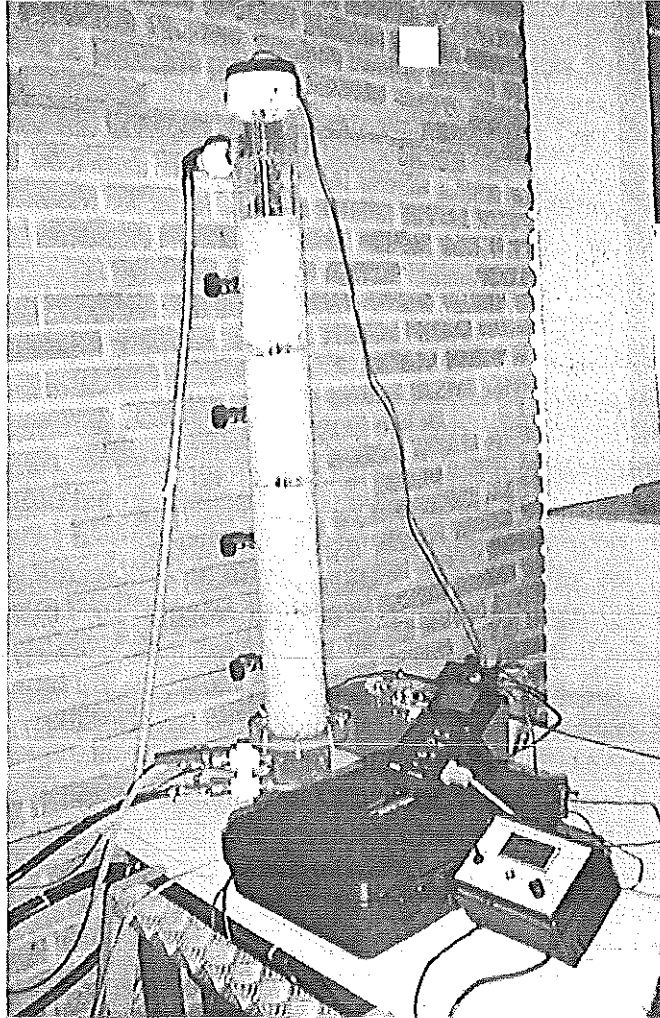


Figura 12.4: Foto do Reator Aeróbio de Leito Fixo.

Tabela 12.3 – Condições dos experimentos realizados em reator aeróbio de leito fixo.

| Q_{ar} (l/min) | v_{ar} (cm/s) | P_g/V_o (W/m ³) | $K_L a$ (h ⁻¹) |
|---------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1,0 | 0,72 | | |
| 2,0 | 1,44 | | |
| 3,0 | 2,16 | | |
| 4,0 | 2,88 | | |
| 5,0 | 3,60 | | |
| 6,0 | 4,32 | | |
| 7,0 | 5,05 | | |
| 8,0 | 5,77 | | |
| 9,0 | 6,49 | | |

NORMAS PARA A ELABORAÇÃO DO RELATÓRIO DAS ATIVIDADES PRÁTICAS DO CAPÍTULO 12

TÍTULO DA ATIVIDADE

Alunos: João dos Santos e Domenico Jesus

Introdução

O relatório das atividades práticas do Capítulo 11 deverá conter no máximo **20 páginas** utilizando papel A4 com margens de 2 cm na direita, superior e inferior. A margem esquerda deve ser de 3 cm. A letra deverá ser Times New Roman 12 e o espaçamento entre linhas de 1,5, o alinhamento justificado e a tabulação 1,25. O título deverá ser centralizado e escrito em letras maiúsculas em negrito. Abaixo do título devem vir os nomes completos dos alunos alinhados à esquerda.

O texto deverá conter a seguinte estrutura: **Introdução (estabelecimento do problema com fundamentação teórica), Apresentação do Método Dinâmico com Equacionamento, Resultados, Análise e Discussão dos Resultados, Referências Bibliográficas**. Os títulos de seção de primeiro nível (por exemplo: Introdução) deverão ser alinhados à esquerda com as primeiras letras maiúsculas e em negrito. Deve ser deixado um espaço acima e um espaço abaixo do título de seção de primeiro nível. Os títulos de seção de segundo nível deverão ser alinhados à esquerda com apenas a primeira letra maiúscula. O título secundário deverá ser grifado e com um espaço antes e nenhum espaço depois. As páginas devem ser numeradas (números em fonte TNR com tamanho 10 no canto superior à direita).

As referências bibliográficas devem ser citadas no texto pelo nome dos autores seguido do ano de publicação. Exemplo: Silva e Costa (1996) desenvolveram... ou Os resultados confirmam dados obtidos na literatura (Silva e Costa, 1996). Quando houver mais que três autores, deve ser usado *et al.* Apenas na citação de texto. Na lista de referências devem aparecer os nomes de todos os autores. Modelo de citação de livro é apresentado no final deste texto.

Apresentação do Método Dinâmico com Equacionamento

Esta seção deve conter as bases para o método dinâmico e o respectivo equacionamento.

Resultados

Os resultados devem ser apresentados em tabelas e gráficos.

Análise e Discussão dos Resultados

Os resultados devem ser analisados e discutidos profundamente.

Referências Bibliográficas

Bailey DD, Ollis, DF. (1986) Biochemical Engineering Fundamentals. 2nd edition. New York: McGraw-Hill.