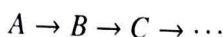


4.5 REAÇÕES CONSECUTIVAS

Finalmente, algumas reações são *reações consecutivas*, de modo que:



A primeira reação é de primeira ordem, então:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A$$

Da mesma maneira, se a segunda reação for de primeira ordem com relação a B , a reação geral será:

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B$$

onde k_2 é a constante da taxa para a reação $B \rightarrow C$. Observe que algum B está sendo formado a uma taxa de $k_1 A$, enquanto outro está sendo destruído a uma taxa de $-k_2 B$. A integração produz

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + B_0 e^{-k_2 t}$$

Essa equação é reintroduzida no Capítulo 7, onde o nível de oxigênio em um riacho é analisado; o déficit de oxigênio é B , sendo aumentado como resultado do consumo de O_2 pelos micro-organismos e diminuído pela difusão de O_2 na água a partir da atmosfera. No entanto, antes que essa reação tenha muito significado, a questão sobre ecossistemas de riachos e transferência de gás deve ser discutida.

SÍMBOLOS

A = quantidade de qualquer constituinte, normalmente massa

r = taxa de reação

k = constante da taxa de reação, logaritmo de base e

k' = constante da taxa de reação, logaritmo

de base 10 (as constantes da taxa de reação têm diferentes unidades, dependendo da ordem da reação)

C = concentração, massa/volume

V = volume

t = tempo

PROBLEMAS

- 4.1 A morte de organismos coliformes a jusante de um ponto de descarga de águas residuárias pode ser descrita como uma reação de primeira ordem. Verificou-se que 30% dos coliformes morrem em oito horas e 55% em 16 horas. Aproximadamente, quanto tempo seria necessário para que 90% morressem? Utilize papel semi-log para resolver este problema.
- 4.2 Um nuclídeo radioativo é reduzido em 90% ao longo de 12 minutos. Qual é sua meia-vida?
- 4.3 Em um processo de primeira ordem, uma tinta azul reage para formar uma tinta roxa. A quantidade de azul no fim de uma hora é de 480 g, e após três horas é de 120 g. Calcule graficamente a quantidade de azul presente inicialmente.
- 4.4 Uma reação de grande significado social é a fermentação do açúcar com levedura. Esta é uma reação (em açúcar) de ordem zero, onde a levedura é um catalisador (que não entra em reação sozinho). Se um frasco de 0,5 litro contém quatro gramas de açúcar e leva 30 minutos para converter 50% do açúcar, qual é a constante correspondente à taxa de reação?

- 4.5 Integre a equação diferencial em que A está sendo formado em uma taxa k_1 e destruído simultaneamente em uma taxa k_2 .

$$\frac{dA}{dt} = k_1A - k_2A$$

- 4.6 Um reator em batelada foi projetado para remover resíduos por adsorção. Os dados são os seguintes:

Tempo (mín.)	Concentração de resíduos (mg/L)
0	170
5	160
10	98
20	62
30	40
40	27

De que ordem a reação parece ser? Calcule graficamente a constante da taxa.

- 4.7 Muitos processos cotidianos podem ser descritos em termos de reatores.
- Dê um exemplo de reação de primeira ordem ainda não descrita no texto.
 - Descreva *em palavras* o que está ocorrendo.
 - Desenhe um *gráfico* descrevendo essa reação.
- 4.8 Uma área de armazenamento de petróleo, abandonada há 19 anos, teve o petróleo derramado pela superfície e saturou o solo numa concentração de, digamos, 400 mg/kg de solo. Uma rede de *fast-food* quer construir um restaurante nesse local e retira amostras do solo para verificar a presença de contaminantes, descobrindo que este ainda contém resíduos de petróleo numa concentração de 20 mg/kg. O engenheiro local conclui que, como o petróleo deve ter sido destruído pelos micro-organismos encontrados no solo num índice de 20 mg/kg a cada ano, em mais um ano o local estará livre de toda contaminação.
- Essa é uma boa conclusão? Justifique sua resposta.
 - Na sua opinião, quanto tempo será necessário para o solo alcançar a contaminação aceitável de 1 mg/kg?
- 4.9 Resíduos radioativos provenientes de um laboratório clínico contêm 0,2 microcurie do cálcio-45 (^{45}Ca) por litro. A meia-vida de ^{45}Ca é de 152 dias.
- Por quanto tempo esses resíduos devem ser armazenados antes de o grau de radioatividade estar abaixo do máximo exigido de 0,01 microcurie/litro?
 - Os resíduos radioativos podem ser armazenados de muitas maneiras, incluindo a injeção em poço profundo e armazenamento acima do nível do solo. A injeção em poço profundo envolve o bombeamento dos resíduos, a milhares de metros abaixo da superfície do solo. A armazenagem acima do nível do solo acontece em construções localizadas em áreas isoladas, que são protegidas a fim de impedir a aproximação de pessoas dos resíduos. Quais seriam os fatores de risco associados a cada um desses métodos de armazenamento? O que poderia dar errado? Em sua opinião, que sistema de armazenamento é mais adequado para tais resíduos?
 - Como um ecologista radical enxerga o uso de substâncias radioativas no campo da saúde, considerando, em particular, o problema de armazenamento e descarte de resíduos radioativos? Tente pensar como um ecologista radical ao responder. Você concorda com a conclusão que traçou?

REFERÊNCIAS

DESJARDINS, J. *Environmental ethics*. Belmont, CA: Wadsworth Publishing, 1995.

SALE, K. Deep ecology and its critics. *The Nation*, v. 14, p. 670-5, May 1988.

Tabela 5.2 Resumo do desempenho do reator ideal

Ordem da reação	CSTR		
	Reator único	<i>n</i> Reatores	Reator de vazão a pistão
Zero	$V = \frac{Q}{k}(C_0 - C)$	$V = \frac{Q}{k}(C_0 - C_n)$	$V = \frac{Q}{k}(C_0 - C)$
Primeira	$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right)$	$V = \frac{Qn}{k} \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{1/n} - 1 \right]$	$V = \frac{Q}{k} \ln \frac{C_0}{C}$
Segunda	$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \frac{1}{C}$	complexa	$V = \frac{Q}{k} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$

Observação: material destruído; *V* = volume do reator; *Q* = taxa de vazão; *k* = constante da reação; *C*₀ = concentração de afluentes; *C* = concentração de efluentes; *n* = número de reatores CSTR em série.

A conclusão do exemplo acima é um conceito muito importante utilizado em muitos sistemas de engenharia ambiental. De forma geral, para ordens de reação maiores que ou iguais a um, o reator de vazão a pistão ideal sempre irá superar o reator completamente misturado. Este fato é uma ferramenta poderosa no projeto e funcionamento de sistemas de tratamento.

SÍMBOLOS

- C* = concentração em qualquer tempo *t*

*C*₀ = concentração em *t* = 0

F = fração de um marcador que deixou o reator em qualquer tempo *t*

A = total (massa) de um marcador no reator, em qualquer tempo *t*
- Q* = taxa de vazão

V = volume do reator

k = constante da taxa de reação

t = tempo de permanência

PROBLEMAS

5.1 Uma fábrica de corantes tem águas residuárias extremamente coloridas com uma vazão de 8 mgd. Uma sugestão foi utilizar meios biológicos para tratar essas águas residuárias e remover a cor, e um estudo-piloto é realizado. Utilizando um reator em batelada, os seguintes dados resultam em:

Tempo (horas)	Concentração de corante (mg/L)
0	900
10	720
20	570
40	360
80	230

Uma lagoa de aeração (reator em batelada) será utilizada. De que tamanho deve ser a lagoa para que atinja um efluente de 50 mg/L?

- 5.2 Um decantador tem uma vazão afluente de 0,6 mgd. Possui 12 pés de profundidade e uma área de superfície de 8.000 pés quadrados. Qual é o tempo de residência hidráulico?
- 5.3 Um tanque de lodos ativados, 30 × 30 × 200 pés, é projetado como reator de vazão a pistão, com uma DBO afluente de 200 mg/L e vazão de 1 milhão de galões por dia.

- a. Se a remoção de DBO for uma reação de primeira ordem, e a constante da taxa for $2,5 \text{ dias}^{-1}$, qual é a concentração de DBO do efluente?
- b. Se o sistema acima funciona como um reator completamente misturado, qual deve ser o seu volume (para a mesma reação de DBO)? Quão maior ele é, em porcentagem, em relação ao volume de um reator de vazão a pistão?
- c. Se o sistema de vazão a pistão foi construído e descobriu-se que tem uma concentração de efluente de $27,6 \text{ mg/L}$, o sistema poderia ser caracterizado como uma série de reatores completamente misturados. Quantos são? ($n = ?$)
- 5.4 A gerente da fábrica deve tomar uma decisão. Ela precisa reduzir uma concentração de sal no tanque com capacidade de 8.000 galões (30.283 litros) de 30.000 mg/L para 1.000 mg/L . Ela pode fazer isso de duas maneiras.
- a. Pode começar expelindo o sal com água, mantendo o tanque bem misturado, enquanto joga água limpa dentro dele com uma mangueira (sem sal) com uma vazão de 60 galões por minuto (com um efluente de 60 galões por minuto, obviamente).
- b. Pode esvaziar um pouco da água salina e encher novamente com muita água limpa a fim de obter 1.000 mg/L . A vazão máxima em que o tanque será esvaziado é de 60 galões por minuto e a vazão máxima de água limpa é de 100 galões por minuto.
1. Se ela pretende realizar esta tarefa no tempo mais curto possível, que alternativa escolherá?
2. Jeremy Rifkin destaca que o conceito mais difundido dos tempos modernos é a *eficiência*. Tudo deve ser realizado de forma a gastar o mínimo de energia, esforço e, acima de tudo, tempo. Ele observa que estamos perdendo nossa perspectiva sobre o tempo, particularmente se pensarmos sobre tempo de forma digital (como os números digitais em um relógio), em vez de forma analógica (ponteiros em um relógio convencional). Com os dígitos não podemos ver onde estamos e para onde estamos indo; perdemos, assim, toda a perspectiva de tempo. Por que, então, a gerente da fábrica desejaria esvaziar o tanque no tempo mais curto? Porque ela está tão preocupada com o tempo? A questão de ter tempo (e de não desperdiçá-lo) torna-se um valor difundido em nossas vidas, algumas vezes oprimindo nossos outros valores. Escreva uma redação de uma página sobre como você valoriza o tempo em sua vida e como esse valor influencia seus outros valores.
- 5.5 A reação de primeira ordem é empregada na destruição de determinado tipo de micro-organismo. O ozônio é utilizado como desinfetante, e a reação encontrada é

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

onde C = concentração de micro-organismos, bactérias/mL
 k = constante da taxa, $0,1 \text{ min}^{-1}$
 t = tempo, min.

O sistema atual utiliza um tanque completamente misturado e há uma ideia de destruí-lo para criar uma série de tanques completamente mistos.

- a. Se o objetivo é aumentar a porcentagem de destruição de micro-organismos de 80% para 95%, quantos reatores CSTR em série são necessários?
- b. Destruímos rotineiramente micro-organismos e não pensamos nada a respeito disso. Porém, será que os micro-organismos têm o mesmo direito de existir que os organismos maiores, como as baleias, por exemplo? Ou como as pessoas? Deveríamos oferecer proteção moral para os micro-organismos? Um micro-organismo pode algum dia se tornar uma espécie ameaçada? Como parte desta tarefa, escreva uma carta para o editor do jornal de sua escola em nome de Bactéria Coliforme, um típico micro-organismo que, cansado de não receber proteção e consideração iguais na sociedade humana, está exigindo direitos para as bactérias. Que argumentos filosóficos podem ser usados para argumentar a favor dos direitos das bactérias? Não componha uma carta frívola. Considere a questão de forma séria, porque ela reflete sobre todo o problema da ética ambiental.

- 5.6 Um reator completamente misturado com o volume V_e a taxa de vazão Q , apresenta uma reação de ordem zero, $dA/dt = k$, em que A é o material que está sendo produzido e k é a constante da taxa. Obtenha uma equação que permitia um cálculo direto do volume exigido do reator.
- 5.7 Um biorreator contínuo completamente misto utilizado para cultivar penicilina funciona como um sistema de ordem zero. A substância que entra, glicose, é convertida em vários fermentos orgânicos. A taxa de vazão para este sistema é de 20 litros por minuto, e a constante da taxa de conversão é 4 mg/(min-L). A concentração de glicose afluyente é 800 mg/L e a efluente deve conter menos que 100 mg/L. Qual é o menor reator capaz de produzir essa conversão?
- 5.8 Digamos que você projetará um tanque de cloração para matar micro-organismos no efluente de uma estação de tratamento de águas residuárias. É necessário atingir 99,99% de neutralização em uma vazão de águas residuárias de 100 m³/hora. Considere que a desinfecção é uma reação de primeira ordem com constante de taxa de 0,2 min⁻¹.
- Calcule o volume do tanque se o tanque de contato for um reator CSTR.
 - Calcule o volume do tanque se o tanque de contato for um reator de fluxo de pistão.
 - Qual é o tempo de permanência dos dois reatores?
- 5.9 Um reator completamente misturado, funcionando em um estado estacionário, tem uma vazão de entrada de 4 L/min e uma concentração “pegajosa” de vazão de entrada de 400 mg/L. O volume é 60 litros; a reação é de ordem zero. A concentração pegajosa no reator é de 100 mg/L.
- Qual é a constante da taxa de reação?
 - Qual é o tempo de retenção hidráulica?
 - Qual é a concentração pegajosa da vazão de saída (efluente)?