



CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA PARA APLICAÇÃO
DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ NO TRATAMENTO
DE EFLUENTES VISANDO O REÚSO**

Fernando Loch

Lajeado, outubro de 2013

Fernando Loch

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA PARA APLICAÇÃO
DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ NO TRATAMENTO
DE EFLUENTES VISANDO O REÚSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Mestre em Ambiente e Desenvolvimento na linha de pesquisa Tecnologia e Ambiente.

Orientadora: Prof. Dr^a. Simone Stülp

Lajeado, outubro de 2013

RESUMO

Este trabalho consiste na análise de três configurações de reatores fotoquímicos aplicados a processos oxidativos avançados através do processo UV/H₂O₂. As configurações desses reatores foram analisadas em três vazões diferentes, 20 L h⁻¹, 25 L h⁻¹ e 30 L h⁻¹. Foram realizadas avaliações hidrodinâmicas através da passagem em fluxo conforme as vazões mencionadas de uma solução 5% de traçador, de corante vermelho *Bordeaux*, que permitiu construir as curvas de distribuição do tempo de residência (DTR) para cada reator. A análise dessas curvas trazem informações importantes quanto ao funcionamento dos reatores, mostrando as limitações de cada configuração, seja por zonas mortas ou dispersões em seu interior. Foram analisadas a descoloração do efluente estudado, efluente sintético com base em seis corantes aliméticos, Corante Amarelo Tartrazina (CI 19140), Corante Amarelo Crepúsculo (CI 15985), Corante Vermelho Bordeaux FCF (CI 42090), Corante Eritrosina (CI 45430), Corante Azul Indigotina (CI 73015) e Corante Azul Brillhante FCF (CI42090). Nessa fase do estudo possibilitou-se uma análise da eficiência qualitativa do sistema, mostrando a remoção de cor em cada uma das configurações de reatores de onde obteve-se valores de 100% nos reatores R₂ e R₃, no 3º e 2º reciclo, respectivamente, o reator R₁, apresentou limitações, necessitando de 4 reciclos. Também realizou-se uma análise energética do reator, afim de determinar custos envolvidos nesse tipo de tratamento. Na análise hidrodinâmica teve-se resultados indicando presença de zonas mortas e curto circuitos nos reatores, sendo que, a variação da vazão possibilita um uso mais eficiente de R₁ em baixa vazão, R₂ em em vazão alta, e R₃ em vazão intermediária e alta. A partir do cálculo de E_{EO}, verifica-se que a eficiência dos tratamentos é de aproximadamente (média) 23,843 kWh m⁻³ para o R₁, 25,932 kWh m⁻³ para o R₂ e 22,065 kWh m⁻³ para o R₃.

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado. Projeto de reatores fotoquímicos. Análise hidrodinâmica. Degradação corantes

ABSTRACT

This work consists of the analysis of three reactors configurations applied to photochemical advanced oxidation processes through process UV/H₂O₂. The settings of these reactors were analyzed at three different flow rates, 20 L h⁻¹, 25 L h⁻¹ and 30 L h⁻¹. Evaluations were carried out hydrodynamic flow through the passage as the flowrate mentioned a 5% solution tracer, *Bordeaux* red dye, allowing construct curves residence time distribution (RTD) for each reactor. The analysis of these curves provide important information regarding the operation of the reactor, showing the limitations of each setting, either by dead zones or dispersions inside. Were analyzed discoloration of effluent studied synthetic wastewater based on six foods dyes, Tartrazine Yellow Dye (CI 19140), FD & Sunset Yellow (CI 15985), FD & C Red Bordeaux FCF (CI 42090), FD Erythrosin (CI 45430), FD blue Indigo Carmine (CI 73015) and Dye Brilliant Blue FCF (CI42090). In this phase of the study allowed an analysis of qualitative efficiency of the system, showing the removal of color in each of the reactors configurations from which we obtained values of 100% in the reactors R₂ and R₃, the 3rd and 2nd recycle, respectively, the reactor R₁, presented limitations, requiring four recycles. It also conducted an analysis of the energy reactor, in order to determine the costs involved in this type of treatment. In hydrodynamic analysis had up results indicating presence of dead zones and short circuits in the reactors, and the variation of the flow enables more efficient use of low flow in R₁, R₂ in high flow, and R₃ in intermediate and high flow. From the calculation E_{EO}, it appears that the treatment efficiency is approximately (average) 23,843 kWh m⁻³ for the R₁, 25.932 kWh m⁻³ for R₂ and 22.065 kWh m⁻³ for R₃.

Keywords: Advanced oxidation processes. Photochemical reactor design. Hydrodynamic analysis. Degradation of dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo UV/H ₂ O ₂	21
Figura 2 – Fluxograma do processo UV/O ₃	22
Figura 3 – Fluxograma do processo UV/H ₂ O ₂ /O ₃	22
Figura 4 – Fluxograma do processo UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	23
Figura 5 – Representação esquemática de um estímulo unitário instantâneo e da respectiva resposta	39
Figura 6 – Diagrama sistemático de balanço de massa de um reator de fluxo em pistão	44
Figura 7 – Representação gráfica das equações de desempenho para reatores pistonado.....	45
Figura 8 – Configuração do reator fotoquímico	51
Figura 9 – Injeção do traçador para ensaios hidrodinâmicos	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curva de calibração do efluente sintético utilizado nos ensaios: Concentração (mg L^{-1}) vs. Absorbância (μA)	49
Gráfico 2 – Curva de calibração do Traçador (Corante Vermelho Bordeaux): Concentração (mg L^{-1}) vs. Absorbância (μA)	53
Gráfico 3 – Porcentagem acumulada de traçador ao longo dos ensaios no reator 1 (R_1)	58
Gráfico 4 – Curva DTR dos ensaios no reator 1 (R_1)	58
Gráfico 5 – Porcentagem acumulada de traçador ao longo dos ensaios no reator 2 (R_2)	62
Gráfico 6 – Curva DTR dos ensaios no reator 2 (R_2)	63
Gráfico 7 – Porcentagem acumulada de traçador ao longo dos ensaios no reator 3 (R_3)	66
Gráfico 8 – Curva DTR dos ensaios no reator 3 (R_3)	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	23
Tabela 2 – Potencial redox de alguns oxidantes	24
Tabela 3 – Valores recomendados para projeto de reatores fotoquímicos	42
Tabela 4 – Reagentes utilizados	46
Tabela 5 – Valores de absorvância para os tratamentos	49
Tabela 6 – Valores de concentração em mg L^{-1}	50
Tabela 7 – Identificação dos reatores e ensaios realizados	51
Tabela 8 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 1 (E_1) no reator 1 (R_1)	55
Tabela 9 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E_2) no (R_1)	56
Tabela 10 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 3 (E_3) no (R_1)	57
Tabela 11 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 1 (R_1)	59
Tabela 12 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 1 (E_1) no reator 2 (R_2)	61
Tabela 13 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E_2) no (R_2)	61
Tabela 14 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 3 (E_3) no (R_2)	62
Tabela 15 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 2 (R_2)	64
Tabela 16 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 1 (E_1) no reator 3 (R_3)	65
Tabela 17 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E_2) no (R_3)	65

Tabela 18 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 3 (E ₃) no reator 3 (R ₃)	66
Tabela 19 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 2 (R ₂)	67
Tabela 20 – Resultados dos ensaios de redução de cor (em %) nos reatores R ₁ , R ₂ e R ₃ para as vazões ensaiadas	69
Tabela 21 – Consumo energético para descoloração do efluente sintético	71
Tabela 22 – Resultados obtidos em experimentos visando o reúso e recomendações do órgão U. S. EPA	72



LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

\bar{t} –	Média da distribuição de tempos de residência
σ_{θ}^2 –	Dispersão axial
A –	Área externa da camisa de quartzo
$A(t)$ –	Área sob a curva DTR
c –	Concentração
$C(t)$ –	Concentração no instante t
$C_{A,0}$ –	Concentração da corrente de entrada
$C_{a,f}$ –	Concentração da corrente de saída
CO_2 –	Gás carbônico
COT –	Carbono orgânico total
D –	Coeficiente de dispersão
d –	Número de dispersão (D/uL)
D_{ET} –	Diâmetro externo (tubo) camisa de quartzo
D_{IR} –	Diâmetro interno do reator
DTR –	Distribuição do tempo de residência
E –	Ensaio
$E(t)$ –	Distribuição de idade do fluido à saída do equipamento
$F_{A,0}$ –	Vazão mássica da corrente de entrada
Fe^{2+} –	Íon ferroso
g –	Gramas
H_2O_2 –	Peróxido de hidrogênio
HCl –	Ácido clorídrico
$HO\bullet$ –	Radicais hidroxil
K –	Kelvin

l –	Comprimento do reator
L –	Litros
N –	Número de reatores em série que o sistema representa
nm –	Nanômetros
NO_2 –	Óxido nítrico
O_2 –	Oxigênio
O_3 –	Ozônio
OH –	Hidróxido
POA –	Processos Oxidativos Avançados
ppb –	Partes por bilhão
ppm –	Parte por milhão
PFR –	Plug-flow reactor
Q –	Vazão
R –	Reator
r_A –	Taxa de reação do reagente
s –	Segundos
t –	Tempo
T –	Tempo teórico de residência (Volume/Vazão)
t_{10} –	Tempo em que 10% do traçador passou pelo reator
t_{50} –	Tempo em que 50% do traçador passou pelo reator
t_{90} –	Tempo em que 90% do traçador passou pelo reator
TDH –	Tempo de detenção hidráulica
t_f –	Tempo em que aparece o primeiro sinal do traçador
TiO_2 –	Dióxido de titânio
TN –	Nitrogênio total
t_p –	Tempo em que o pico da concentração do traçador é observado
u –	Velocidade específica do escoamento
us –	Ultra-som
UV –	Ultravioleta
v –	Velocidade do fluido
V –	Volume
W –	Watts
X_A –	Conversão do reagente A
$X_{A,0}$ –	Conversão na corrente de entrada
$X_{A,f}$ –	Conversão na corrente de saída

ZnO –	Óxido de zinco
η –	Eficiência de remoção
μ –	Micron
ρ –	Densidade do fluido
σ^2 –	Variância



LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Combinação da ação da luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio	27
Equação 2 – Quantidade de peróxido de hidrogênio a ser inserida no sistema	27
Equação 3 – Distribuição de idade do fluido à saída do equipamento	40
Equação 4 – Área sob a curva DTR	40
Equação 5 – Distribuição de idade do fluido à saída do equipamento	40
Equação 6 – Área sob a curva DTR	40
Equação 7 – Média da distribuição de tempos de residência	40
Equação 8 – Média da distribuição de tempos de residência para poucos pontos	41
Equação 9 – Variância	41
Equação 10 – Dispersão expressa por equação diferencial	41
Equação 11 – Coeficiente de dispersão adimensional	41
Equação 12 – Coeficiente de dispersão	41
Equação 13 – Número de dispersão axial para pequenas dispersões	42
Equação 14 – Número de dispersão axial para grandes dispersões	42
Equação 15 – Balanço de massa em termos da conversão de um reagente	45
Equação 16 – Balanço de massa em termos da concentração	45
Equação 17 – Eficiência da remoção de um parâmetro	48
Equação 18 – Método dos mínimos quadrados	52

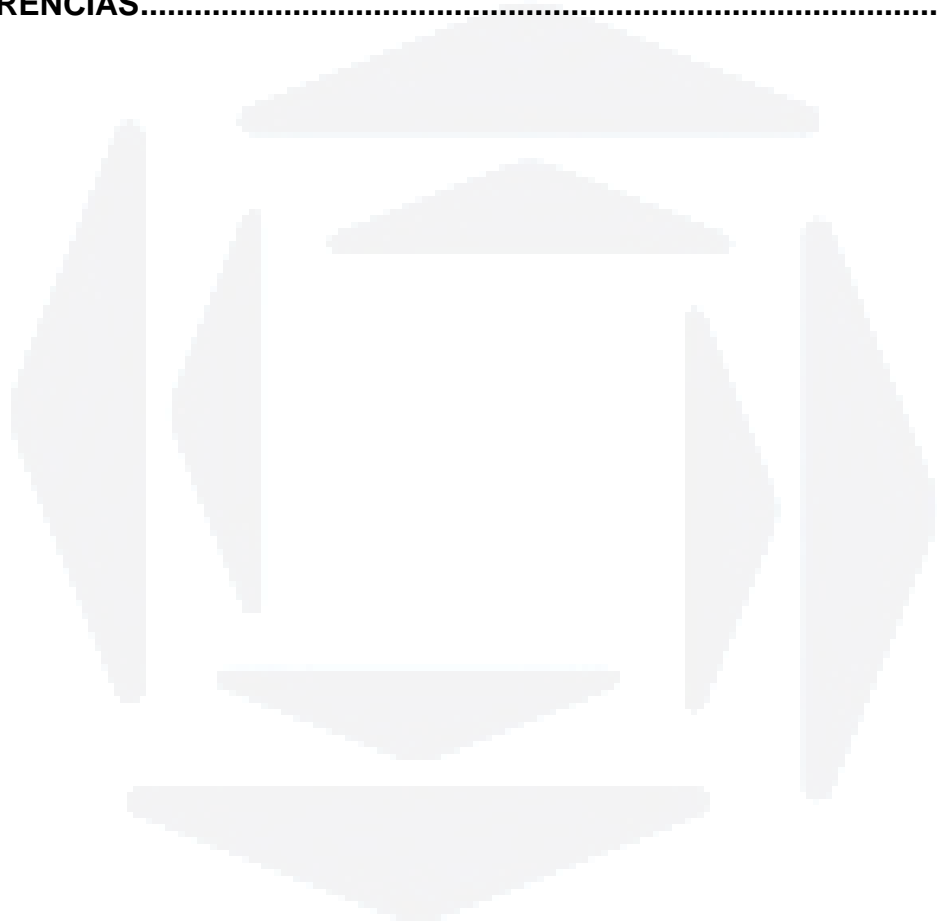
Equação 19 – Porcentagem acumulada de traçador durante o ensaio	56
Equação 20 – Quantidade de energia elétrica necessária para provocar a degradação de uma unidade de massa de um contaminante.....	71



SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Tema	16
1.2 Problema	16
1.3 Hipóteses	16
1.4 Objetivos	17
1.4.1 Objetivo geral	17
1.4.2 Objetivos específicos.....	17
1.5 Justificativa.....	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Características dos corantes alimentícios.....	19
2.2 Processos oxidativos avançados	21
2.2.1 Vantagens e limitações dos POA.....	25
2.2.2 Sistema UV/H ₂ O ₂	26
2.2.2.1 Considerações de projeto de implantação do sistema UV/H ₂ O ₂	27
2.2.2.1.1 Parâmetros interferentes	27
2.3 Reatores fotoquímicos.....	35
2.3.1 Tipos de reatores fotoquímicos	35
2.4 Projeto de reatores fotoquímicos	37
2.4.1 Estudo hidrodinâmico de reatores	37
2.4.1.1 Uso de traçadores em estudos hidrodinâmicos.....	38
2.4.1.2 Método estímulo-resposta.....	38
2.4.1.3 Curva DTR.....	39
2.4.1.4 Critérios para interpretação dos resultados do DTR	42
2.4.2 Parâmetros químicos em reatores.....	43
2.4.2.1 Reator pistonado em estado estacionário	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Reagentes e Soluções	46
3.2 Equipamentos.....	47
3.3 Métodos analíticos	48
3.3.1 Curva de calibração do efluente sintético.....	48
3.3.2 Análise de descoloração	50
3.4 Reator fotoquímico.....	50
3.5 Preparação da solução de traçador.....	52

3.6 Construção da curva de calibração.....	52
3.7 Injeção do traçador	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Ensaio hidrodinâmico	55
4.2 Resultados analíticos.....	69
4.3 Análise energética.....	70
4.4 Possibilidades de reúso	71
5 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS.....	74



1 INTRODUÇÃO

A água é o insumo básico de todos os processos industriais. No Brasil estão as mais extensas bacias hidrográficas do planeta, tornado-o um país privilegiado. Apesar disso, muitas dessas bacias encontram-se distantes dos principais centros populacionais e industriais do país. Segundo Mancuso e Santos (2003), dos 8% da reserva mundial de água doce do país, 80% destes estão na Região Amazônica, e os restantes 20% concentram-se nas regiões onde vivem 95% da população brasileira.

Muitos dos mananciais estão cada vez mais poluídos, seja pela falta de controle, falta de investimentos em coleta, tratamento e disposição final de esgotos e na disposição adequada de resíduos sólidos. Em consequência, a adoção de tarifas vem, gradualmente tornando proibitivo o uso de água potabilizada para processos industriais.

Uma alternativa para a atividade industrial é a utilização de água de reúso, que passou a ser utilizada na década de 80 quando as águas de abastecimento foram se tornando cada vez mais caras, onerando o produto final quando usado no processo de fabricação. Uma gama de processos foi desenvolvido para o reúso da água industrial, tais como os processos oxidativos avançados (POA).

Os POA têm sido utilizados, principalmente, para tratar efluentes com elevada toxicidade e compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade. De forma geral, tais processos consistem na produção de intermediários altamente reativos, sobretudo o radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$), capaz de oxidar a maioria das moléculas orgânicas (ALFANO et al., 2000; ANDREOZZI et al., 1999). Esses radicais livres reagem de 106 a 109

vezes mais rapidamente que outros oxidantes químicos enérgicos, tais como ozônio e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), utilizados em processos de oxidação química convencional (INCE e TEZCANLI, 1999).

Nesse contexto, os POA aparecem como alternativa de eficiência constantemente comprovada em pesquisas científicas, porém faz-se necessário cada vez mais, estudos visando sua aplicabilidade a nível industrial. Devido a isso, o presente trabalho visa otimizar o processo de um reator fotoquímico para aplicação à descoloração de efluente proveniente de indústria alimentícia.

1.1 Tema

Os Processos Oxidativos Avançados tem se mostrado uma tecnologia eficiente na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos dos mais diversos tipos de efluentes, proporcionando uma alternativa para o setor industrial aderir ao reúso de águas. A aplicação desses processos a nível industrial requer aprimoramento nos métodos de aumento de escala dos protótipos até então estudados e identificação de parâmetros que possibilitem sua aplicação em larga escala.

1.2 Problema

Os Processos Oxidativos Avançados contribuirão para um desenvolvimento no tratamento de efluentes industriais a fim de permitir o reúso em seus processos produtivos de forma viável nos aspectos econômicos, ambientais e técnicos?

1.3 Hipóteses

Os processos oxidativos avançados estão dentre as tecnologias que possibilitarão o reúso de águas nos processos produtivos industriais.

A complexidade na composição dos efluentes industriais gerados e conseqüentemente o alto custo para seu tratamento, restringem sua implantação em escala real, porém agrega maior importância nas pesquisas buscando uma viabilidade econômica.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

Avaliar e otimizar a implementação de um reator fotoquímico na descoloração/degradação de efluente proveniente de indústria alimentícia a fim de aplicar novamente ao processo produtivo, como possibilidade de reúso.

1.4.2 Objetivos específicos

- Avaliar o dimensionamento de um reator fotoquímico para ser aplicado no tratamento de efluentes industriais, visando o reúso;
- Calcular a eficiência do tratamento em termos energéticos;
- Analisar a eficiência do processo de tratamento aplicado a efluentes sintéticos de indústria alimentícia.

1.5 Justificativa

Diversas publicações tem proporcionado um melhor desenvolvimento dos processos fotoquímicos, possibilitando descrever os sistemas de tratamento de efluentes, porém grande parte desses estudos restringe-se à escala laboratorial. Embora os reatores de mais simples geometria encontram-se com soluções matemáticas satisfatórias, descrições referentes à hidrodinâmica e aumento de escala para aplicação industrial permanecem como um desafio na pesquisa da fotoquímica.

Algumas razões que limitam seu uso em operações de larga escala são: modelos do reator e procedimentos de projeto inadequados; informações insuficientes com respeito aos parâmetros físico-químicos; dimensões dos equipamentos; dificuldades de construção dos equipamentos; operação e manutenção das lâmpadas e também depósitos na parede do reator, o que afeta a absorção da radiação (CASSANO et al., 1995).

Devido às consequências de não homogeneidade entre os volumes de reação irradiados e não irradiados, criados por características particulares de absorção do sistema de reação, torna-se um obstáculo no aumento de escala de reações fotoquímicas.

Espera-se que o desenvolvimento nesta área estimule pesquisadores acadêmicos a considerar a aplicabilidade em grande escala, além de engenheiros industriais a considerar esta tecnologia como um método viável na fotodegradação de compostos orgânicos em escala industrial.



2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os conceitos apresentados neste capítulo referem-se ao tratamento de efluentes industriais contendo corantes alimentícios, aos mecanismos envolvidos nos processos oxidativos avançados (POA) e a metodologias de projeto de reatores. Com isso pretende-se fornecer um levantamento das duas principais áreas de estudo desse trabalho, que são os POA e projetos de reatores.

2.1 Características dos corantes alimentícios

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução nº 387, de 05/8/1999, permite o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios: amarelo tartrazina (CI 19140), amarelo crepúsculo (CI 15985), amaranto (CI 16185), ponceau 4R (CI 16255), eritrosina (CI 45430), vermelho 40 (CI 16035), azul indigotina (CI 73015), azul brilhante FCF (CI 42090), azul patente V (CI 42051), azorrubina (CI 14720) e verde rápido (CI 42053) (BRASIL, 1999).

Os efluentes gerados pela indústria alimentícia são capazes de alterar as características físico-químicas e biológicas dos cursos d'água devido a seu caráter ácido ou básico, elevadas concentrações de sólidos suspensos e fortes colorações, o que leva à depleção do oxigênio dissolvido e modificações da biota local. As fortes colorações ainda atuam de modo a diminuir a capacidade de penetração da radiação ultravioleta no leito receptor (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

Os corantes sintéticos são caracterizados por possuírem anéis aromáticos e um ou mais grupos cromóforos como, por exemplo, os grupamentos antraquinona, azo, nitroso e xantênicos (KUNZ et al., 2002).

Os corantes azoicos fazem parte de uma das classes mais importantes de corantes sintéticos comerciais, devido a sua solubilidade, baixo custo, estabilidade e variedade de cores. Devido a esses fatores, são amplamente utilizados em diversos tipos de indústrias, tais como têxteis, cosméticos, couro, papel e alimentos (ALEBOYEH, 2009).

Os compostos azo são resistentes à degradação aeróbia e em condições anaeróbias, a ligação azo é reduzida gerando aminas aromáticas, que são incolores, mas também podem ser tóxicas e potencialmente cancerígenas (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

Existem muitos compostos que são tóxicos em determinadas concentrações ou que não são biodegradáveis, sendo que, nestes casos, os tratamentos biológicos convencionais se apresentam ineficientes ou inadequados para degradar estes compostos químicos, como é o caso dos corantes azoicos que são muito estáveis (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

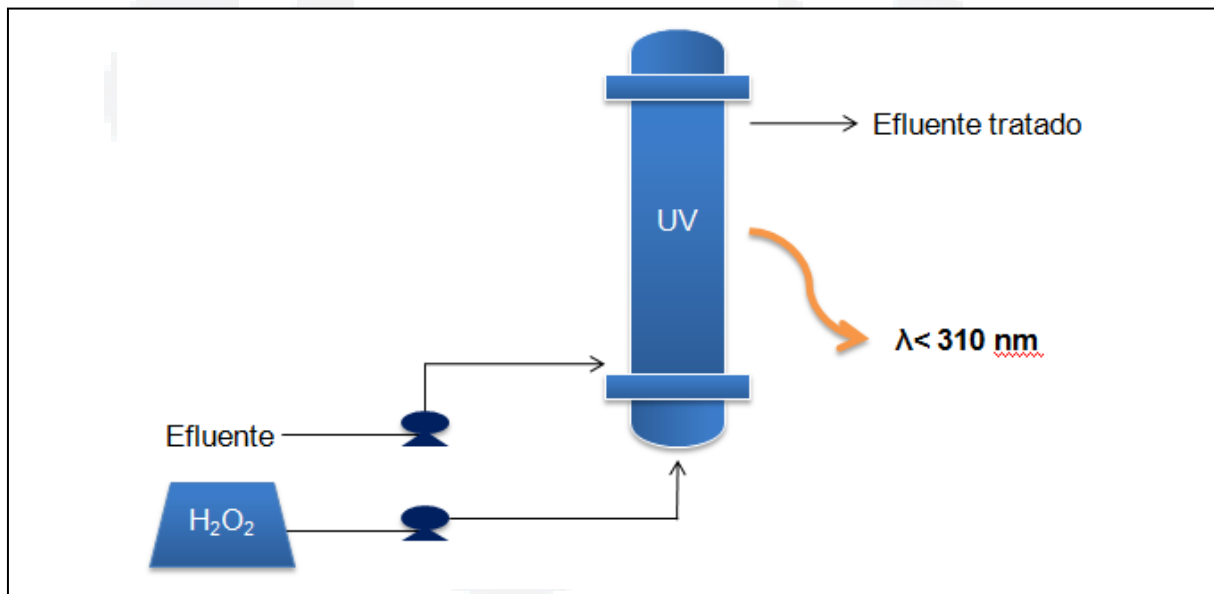
Para estes casos nos quais existe a ineficiência frente ao tratamento biológico, os POA se apresentam como uma alternativa eficaz na descontaminação/degradação de efluentes com carga de poluentes tóxicos biologicamente recalcitrantes. Os POA são uma tecnologia que visa à mineralização dos poluentes orgânicos de modo a transformá-los em substâncias inofensivas ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, diferentemente dos métodos que envolvem apenas separação de fases. Estes métodos são responsáveis pela modificação estrutural química dos poluentes pela atuação de espécies altamente oxidantes, na forma radicalar (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

2.2 Processos oxidativos avançados

Os POA são tratamentos baseados na geração de radicais hidroxil ($\text{HO}\cdot$), que por sua vez caracterizam-se por substâncias altamente oxidantes capazes de transformar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Os radicais hidroxil podem ser obtidos a partir do uso de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação através de luz ultravioleta (UV) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

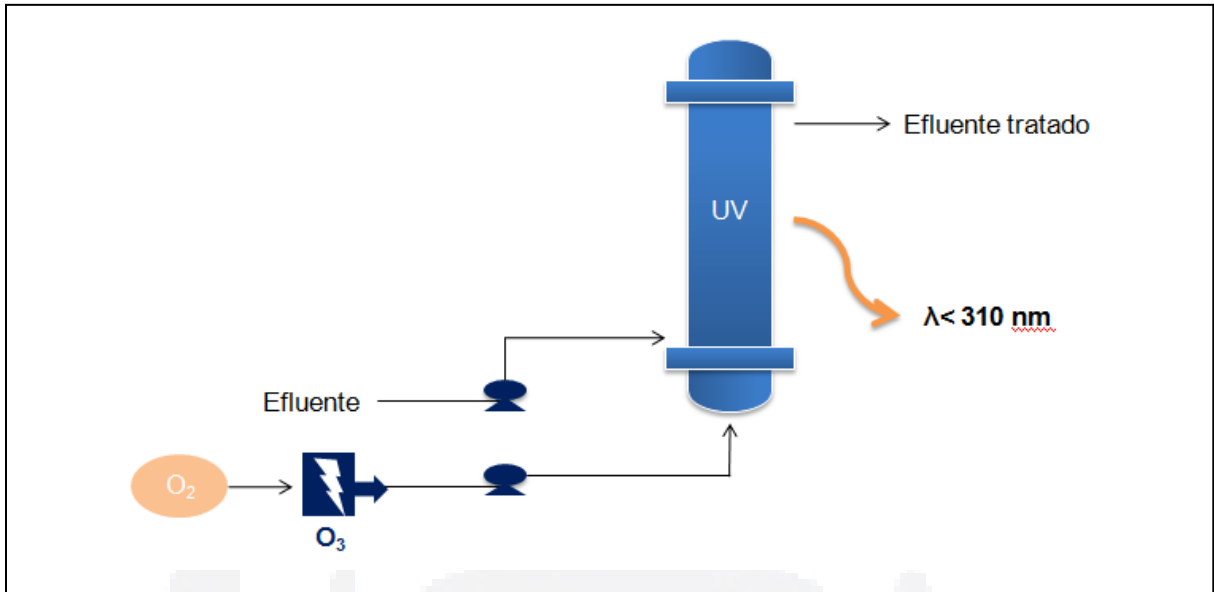
As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os fluxogramas do processo UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, respectivamente.

Figura 1 – Fluxograma do processo UV/ H_2O_2



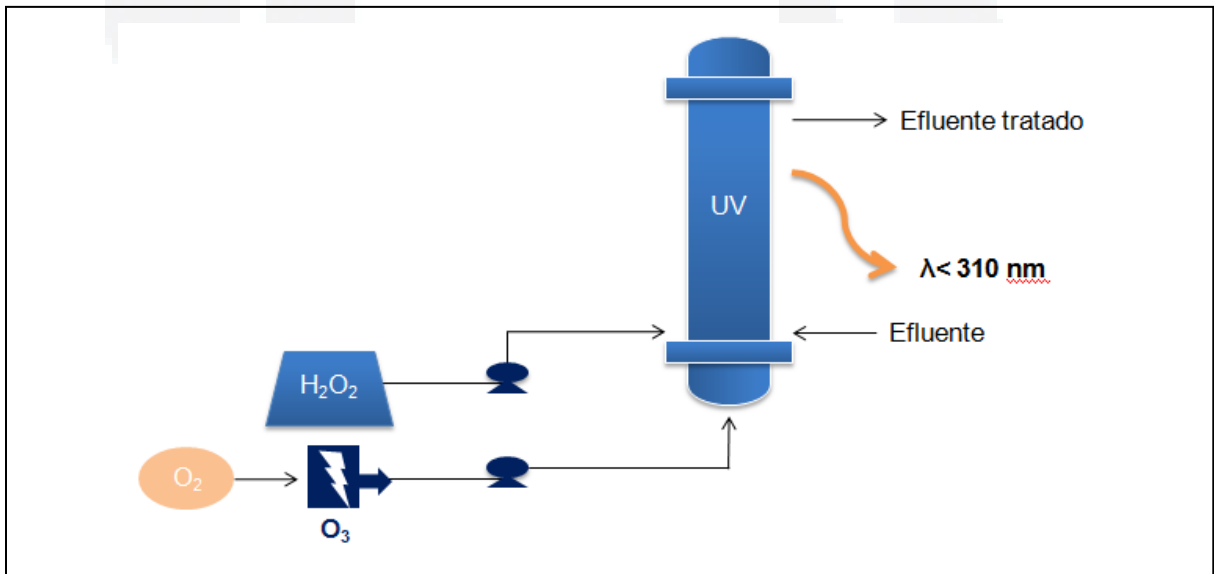
Fonte: NEMP (Núcleo de eletrofotoquímica e materiais poliméricos).

Figura 2 – Fluxograma do processo UV/O₃



Fonte: NEMP.

Figura 3 – Fluxograma do processo UV/H₂O₂/O₃



Fonte: NEMP.

Tabela 2 – Potencial redox de alguns oxidantes

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxil	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato de potássio	1,67
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato de potássio	1,67
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09

Fonte: Domènech; Jardim; Litter (2001, p. 5).

A combinação de H_2O_2 com radiação UV é um dos modos mais simples de se produzir radicais hidroxil (RODRIGUEZ apud TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A principal reação de dissociação de peróxido de hidrogênio que ocorre na presença de radiação UV é a fotólise primária do H_2O_2 .

Segundo Teixeira e Jardim (2004), para cada sistema de POA existem condições ótimas de operação que devem ser estudadas e definidas previamente. As principais variáveis na condução dos processos oxidativos avançados são a dosagem de reagentes, o pH do meio e a temperatura. O tempo de reação, a velocidade de agitação e o comprimento de onda, quando o sistema utiliza radiação, também são fatores importantes.

2.2.1 Vantagens e limitações dos POA

Dentre as principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados contam-se (FREIRE et al., 2000; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; PARRA, 2001; KUNZ; PERALTA-ZAMORA, 2002):

(1) Os Processos Oxidativos Avançados introduzem importantes modificações químicas no substrato, em grande número de casos induzindo a sua completa mineralização (SARRIA et al., 2002; TABRIZI; MEHRVAN, 2004);

(2) A inespecificidade dos processos oxidativos avançados viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado à degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial (SCOTT; OLLIS, 1995; KIWI; PULGRAIN; PERINGER, 1994; PARRA, 2001; GOGATE; PANDIT, 2004);

(3) Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional (TABRIZI; MEHRVAN, 2004);

(4) Os processos avançados são aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentração muito baixa (por exemplo, ppb) (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; GOGATE; PANDIT, 2004);

(5) Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição;

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicabilidade, dentre a que é possível destacar (FREIRE et al., 2000; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001):

(1) Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;

(2) Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;

(3) Há formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos;

(4) Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes.

Embora nem todos os POAs estejam disponíveis em escalas apropriadas, grandes avanços tecnológicos dos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento. Dentro deste contexto, destacam os sistemas UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, foto-Fenton e UV/TiO₂ (EPA, 1998; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001; GOGATE; PANDIT, 2004).

A questão de custos, principalmente devido à energia consumida pelas fontes de radiação, está sendo reconsiderada, devido ao desenvolvimento de tecnologias que visam o aproveitamento da radiação solar (EPA, 1998; SARRIA et al., 2002; BANDALA et al., 2004).

Um inconveniente muitas vezes encontrado nos processos de degradação é a geração de intermediários tóxicos, o que torna necessário o acompanhamento do processo através da realização de testes de toxicidade (PARRA, 2001).

Os POA são indicados para conteúdos de DQO de até 5 gL⁻¹, uma vez que conteúdos mais elevados requerem quantidades muito grandes de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou ainda, de um pré-tratamento (AMDREOZZI et al., 1999; PERA-TITUS et al., 2004).

2.2.2 Sistema UV/H₂O₂

Dentre os vários POA, o processo baseado na combinação da ação da luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) é o mais antigo (LITTER, 2005). Esse processo ocorre em duas etapas principais: formação de radicais hidroxil pela fotólise direta do H₂O₂ (Equação 1), onde há a quebra da molécula em HO• com um rendimento de 2 HO• (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



O sistema UV/H₂O₂ tem se mostrado eficiente na degradação de diversos poluentes. Pode-se destacar aplicações bem-sucedidas desse sistema para o tratamento de corantes (GHODBANE; HAMDAOUI, 2010; MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010), compostos nitroaromáticos (EINSCHLAG et al., 2002), pesticidas (YOUN-JOO; CARRAWAY, 2002). Uma vez que não há adição de outros compostos químicos além do peróxido de hidrogênio, os efluentes tratados podem ser realimentados em diferentes pontos de demanda de água nas instalações industriais sem restrições adicionais, desde que atendam aos objetivos de qualidade necessários.

Segundo Subtil (2009), a quantidade de H₂O₂ a ser utilizado nos experimentos pode ser determinado de acordo com a quantidade mássica proporcional à massa de carbono orgânico total presente em um determinado volume de efluente, definida como sendo a razão $\alpha = \frac{C_{H_2O_2}}{COT_0}$. A Equação 2 define a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser inserida no sistema.

$$V_{H_2O_2} = \frac{0,1 \cdot \alpha \cdot COT_0 \cdot V_E}{\rho_{H_2O_2} \cdot Teor_{H_2O_2}} \quad (2)$$

Onde $V_{H_2O_2}$ é o volume de peróxido de hidrogênio [mL];

COT_0 , carbono orgânico no início do experimento [mgC L⁻¹];

V_E , o volume de efluente utilizado [L],

$\rho_{H_2O_2}$, é a densidade da solução de peróxido de hidrogênio [g cm⁻³];

$Teor_{H_2O_2}$, o teor mássico (m/m) da solução de peróxido de hidrogênio [%].

2.2.2.1 Considerações de projeto de implantação do sistema UV/H₂O₂

2.2.2.1.1 Parâmetros interferentes

Vários parâmetros do processo podem afetar a eficiência do processo. Os efeitos destes parâmetros são específicos do efluente ou variam de um sistema de oxidação para outro. As condições ótimas de operação devem ser determinadas

individualmente para cada sistema através de estudos de tratabilidade e/ou testes em bancada (GONÇALVES, 2003).

Em geral, os parâmetros de processo podem ser agrupados nas seguintes categorias:

- Características do efluente;
- Condições operacionais;
- Necessidades de manutenção;
- Objetivos do tratamento.

Características do efluente

- pH

O pH do efluente é um dos parâmetros mais importantes para o sucesso do tratamento, principalmente devido a fatores relacionados à química do peróxido de hidrogênio. Quando a solução de substrato com oxidante está na faixa de pH entre 11 e 12, a taxa de decomposição do peróxido em H_2O e O_2 é máxima. A taxa de fotólise do H_2O_2 também parece ser influenciada pelo pH, sendo mais efetiva em pH alcalino. Para Andreozzi (2003) e Cisneros (2002) isto pode ser atribuído a formação do ânion HO_2^- que apresenta maior coeficiente de absorção molar ($240 M^{-1}cm^{-1}$ em 254 nm) do que o próprio peróxido ($18,6 M^{-1}cm^{-1}$ no mesmo comprimento de onda). Ademais, o pH do efluente controla o equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e ácido carbônico. Este equilíbrio é importante para a eficiência do tratamento, pois os íons carbonatos e bicarbonatos são sequestradores de radicais hidroxil. A diminuição do pH para uma faixa de 4 a 6, desloca o equilíbrio para a formação de ácido carbônico e a consequente redução da concentração de carbonatos e bicarbonatos. Entretanto, em alguns casos, o ajuste do pH pode ser muito caro.

Quando metais estão presentes, o ajuste apropriado do pH torna-se crítico. Dependendo dos metais presentes, o ajuste de pH pode formar

hidróxidos de metais solúveis ou insolúveis, os quais podem exigir equipamento adicional para remoção de sólidos do reator.

- Fundo de absorbância de UV:

A absorbância de UV de fundo é uma medida da translucência do efluente na faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm. Esta é uma característica crítica, pois quanto menor a absorção de fundo, menor a potência de radiação de UV necessária (GONÇALVES, 2003).

- Estrutura química e concentração dos contaminantes:

Alguns contaminantes são facilmente oxidados, outros são refratários ao tratamento e se tornam mais difíceis de remover. Este fato caracteriza a estrutura química do contaminante como um parâmetro decisivo para a eficiência do tratamento.

Os compostos orgânicos com ligações duplas (compostos insaturados como alifáticos e aromáticos) apresentam constantes de velocidade altas para a reação com o HO•.

Segundo Gonçalves (2003), compostos orgânicos saturados (ou seja, compostos orgânicos com uma ligação simples) como dicloroetano, tricloroetano e clorofórmio, possuem menores constantes de velocidade para a reação com o HO•, por serem mais difíceis de destruir. No entanto a fotólise direta ataca estes compostos, sendo especialmente importante, pois diminui o tempo de residência, a dose de UV e a possibilidade de usar catalisador.

- Concentração:

As concentrações dos contaminantes geralmente afetam a potência da radiação (em kW) do tratamento e a eficiência. Isto porque concentrações mais altas exigem maior potência da lâmpada UV e maior dosagem de oxidante e/ou um tempo de retenção maior. Assim, dependendo da complexidade do composto orgânico, a concentração inicial vai afetar a eficiência do tratamento (GONÇALVES, 2003).

- Sequestradores de radicais livres:

São espécies que consomem os radicais livres ($\text{HO}\cdot$, $\cdot\text{OH}_2$, O_2^-) resultando em desperdício de energia do sistema. Os sequestradores mais comuns são: material húmico, íons cloreto, íons carbonato e bicarbonato, nitritos, sulfitos, sulfetos, brometos, cianetos, grupos alquila e álcoois terciários (GONÇALVES, 2003).

- Instabilidade da solução:

Em alguns efluentes, uma pequena mudança no pH, temperatura ou potencial redox pode acarretar a precipitação de compostos químicos inorgânicos de cálcio, ferro, ou manganês. Os precipitados podem cobrir o tubo de quartzo do sistema UV/ H_2O_2 diminuindo a transmitância e a eficiência do sistema (GONÇALVES, 2003).

- Cor:

Compostos orgânicos, como substâncias tânicas e ácidos húmicos, geram cor e podem absorver radiação UV, reduzindo a quantidade de UV disponível para reações de oxidação. O tratamento UV/ H_2O_2 não é satisfatório em águas coloridas (GONÇALVES, 2003).

- Turbidez (causada por):

Sólidos suspensos: tem a tendência a absorver radiação UV e reagir com o oxidante na solução. Altos níveis de sólidos suspensos, tanto da alimentação quanto gerados na oxidação, reduzem a transmissividade de UV, resultando em um decréscimo da eficiência do tratamento, pois podem precipitar e cobrir as lâmpadas de UV (GONÇALVES, 2003).

Sólidos dissolvidos: como carbonato, bicarbonato, nitrito, sulfeto e brometo atuam como sequestrantes de oxidantes.

Metais em seus estados reduzidos, tais como Cr^{3+} e Fe^{2+} , podem ser oxidados, consumindo radical livre e tornando-se mais tóxicos, como o As^{3+} ou serem oxidados para uma forma menos solúvel, como o Fe^{3+} precipitando

da solução, o qual absorve radiação UV ou se deposita nas lâmpadas (GONÇALVES, 2003).

Óleos e graxos: em uma concentração acima de 50 ppm no efluente diminuem a velocidade do tratamento por competirem pelos radicais livres com os contaminantes, além de recobrirem a lâmpada de UV e reduzirem a transmitância (GONÇALVES, 2003).

Condições operacionais

Os parâmetros operacionais podem ser aqueles que são variados durante os estudos em escala piloto e/ou durante o processo para atingir a eficiência desejada no tratamento (GONÇALVES, 2003). Os parâmetros de operação incluem:

- Temperatura:

No sistema UV/H₂O₂, a fotólise do H₂O₂ não é influenciada pela temperatura e a geração de radicais hidroxil parece não ser dependente da temperatura também. No entanto, observou-se um aumento da eficiência do sistema com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque o aumento da temperatura aumenta a energia de ativação do composto, resultando em um aumento da taxa de reação de oxidação.

- Tipo de oxidante e dosagem:

Nas reações de oxidação a base de UV, a taxa de reação é de ordem positiva em relação às concentrações de radical hidroxil. Logo, espera-se que a eficiência de tratamento aumente conforme a dosagem de oxidante aumenta. Entretanto, o aumento da dosagem de oxidante nem sempre aumenta o desempenho do tratamento. Se o peróxido de hidrogênio estiver presente em excesso, pode agir como um sequestrante de radicais livres, diminuindo as concentrações de radical hidroxil, ou pode absorver a energia inibindo a absorção de UV pelos contaminantes para fotólise direta.

- Comprimento de onda da lâmpada de UV e intensidade:

Nos processos oxidativos avançados, a radiação UV é prioritariamente absorvida por um oxidante gerando radicais hidroxil e depois reage com os compostos orgânicos por fotólise direta. A reação da radiação UV com oxidantes para gerar radicais hidroxil depende, em parte, dos comprimentos de onda emitidos pela radiação UV. Por exemplo, o ozônio absorve bem a radiação UV em comprimentos de onda acima de 253,7 nm, o qual corresponderia predominantemente à radiação emitida por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão e baixa intensidade. A absorção de UV pelo peróxido de hidrogênio apresenta picos em 200 nm com lâmpadas de UV de média pressão. Por esta razão, lâmpadas de UV de baixa pressão são mais usadas em sistemas UV/O₃, enquanto lâmpadas de UV de média pressão são normalmente utilizadas em sistemas UV/H₂O₂ para melhorar a geração de radicais hidroxil.

- Adição de catalisador:

A adição de um catalisador pode aumentar a taxa da reação de oxidação. Entretanto, o uso excessivo de partículas sólidas de catalisador no sistema pode diminuir a absorbância de radiação UV.

- Tempo de retenção:

O tempo de retenção é a quantidade de tempo de contato entre os contaminantes juntamente com o oxidante e a radiação UV dentro do reator. O tempo de retenção é uma função da taxa de fluxo dentro do reator e pode ser influenciado pela dosagem de UV e dosagem de oxidante. Quanto maior o tempo de retenção, maior a taxa de remoção dos contaminantes.

- Modo de operação:

Os sistemas de POA podem ser operados em diferentes arranjos. A seleção de um desses arranjos depende da taxa de fluxo do efluente, o tipo de contaminante e a sua concentração e os objetivos do tratamento:

fluxo contínuo → fotólise homogênea e [orgânico] < 10 ppm;

fluxo contínuo com reciclo → [orgânico] > 10 ppm;

batelada → taxas de fluxo de efluente baixas, emprega lâmpadas de UV de média pressão que geram calor e aumentam a temperatura acima dos níveis permitidos e compostos orgânicos mais voláteis podem volatilizar;

batelada com reciclo: reduz a influência da lâmpada na temperatura.

- Transmissividade de UV:

A corrente aquosa que está sendo tratada deve ter uma boa transmissão de radiação UV. Fatores que interferem na transmissividade da radiação UV incluem cor, turbidez e densidade de fluido. Cor e turbidez reduzem a transmissão de UV. Se a solução contém altas concentrações de metais, a turbidez pode aumentar depois do tratamento por causa da formação de precipitados de metais oxidados. Com relação à densidade do fluido, quanto menor, maior a transmissão de UV.

- Fontes de radiação UV

As lâmpadas de UV são feitas de quartzo e preenchidas com vapor de mercúrio a baixa ou média pressão e argônio. Quando o catodo é energizado, a lâmpada de UV de baixa pressão emite a maioria de seus fótons no comprimento de onda 253,7 nm.

Como a radiação UV atenua como uma função da distância no líquido, presume-se que a fotólise ocorra principalmente na superfície do líquido em contato com a lâmpada. Assim, a distância entre a superfície de quartzo da lâmpada e as paredes do reator deve ser dimensionada de forma a permitir que uma fração razoável da radiação UV (> 0,9) seja absorvida.

- Limpeza dos tubos de quartzo

Fator importante devido a incrustação que forma em sua superfície. Utiliza-se uma espécie de raspador, podendo ser manual ou automático, que evitará a formação de uma película.

Existem cinco tipos de lâmpadas disponíveis no mercado com emissões entre 180 e 300 nm:

Lâmpadas de mercúrio de baixa pressão:

- Operam a baixa pressão (10-2 torr);
- Operam com baixas temperaturas (40 °C);
- Maiores tempos de vida (6000 a 10000 horas);
- 90% da emissão ficam em torno de 254 nm;
- Muito eficazes para o sistema UV/O₃, pois o ozônio absorve bem o comprimento de onda em torno de 254 nm;
- Apresentam como vantagens a alta eficiência elétrica, longa vida, menor ocorrência de deposição;
- As desvantagens são baixa eficiência para fotólise direta, principalmente compostos refratários, mais lâmpadas necessárias, alto custo de deposição (por serem mais lâmpadas).

Lâmpadas de mercúrio de média pressão:

- Operam a uma pressão maior que as de baixa pressão;
- Operam com temperaturas mais altas (400 a 600 °C);
- Menores tempos de vida (3000 a 4000 horas);
- Geram um espectro com picos mais fortes em três faixas de comprimentos de onda 360-370 nm, 300-310 nm e 250-270 nm;
- Apresentam como vantagens a necessidade de menos lâmpadas, reações mais rápidas com tempos de retenção menores e oxidação fotoquímica direta de algumas espécies;
- As desvantagens são baixa eficiência elétrica, ocasionando altos custos elétricos; maior susceptibilidade à deposição, por causa da alta temperatura; grande geração de calor.

Lâmpadas de Xenônio:

- Emissão máxima a 230 nm;
- Operam em pulso com duração de 1 microssegundo com intervalos de 1 milissegundo, com picos de intensidade muito maior que de lâmpadas contínuas de mercúrio;
- A radiação UV gerada pode ser aumentada, aumentando a densidade de corrente. A descarga elétrica rapidamente aquece o gás de preenchimento a uma temperatura suficientemente para gerar um plasma que emite radiação característica de um corpo negro (> 13000 K);
- Tempo de vida curto (em torno de 1000 horas);
- Caras;

2.3 Reatores fotoquímicos

Os reatores fotoquímicos podem ser classificados quanto a fonte de radiação, solar ou artificial, presença ou não de catalisadores, ou quanto ao regime hidráulico.

2.3.1 Tipos de reatores fotoquímicos

De acordo com o regime hidráulico, os reatores podem possuir fluxo contínuo ou intermitente, cujo extremo é representado pelos reatores em batelada, nos quais não há alimentação ou descarga enquanto a reação se processa. Nesse caso, a equação do reator é a própria equação da reação que ali ocorre.

Os reatores de fluxo contínuo são representados por dois extremos ideais, sob o ponto de vista da dispersão do fluxo em relação ao eixo longitudinal. Os reatores tubulares, de fluxo de pistão ou plug-flow, caracterizam-se pela teórica ocorrência de dispersão axial nula, ou relação comprimento/largura infinita. Os reatores de mistura completa, ao contrário, são idealizados de forma a ocorrer dispersão infinita. Nos reatores de fluxo de pistão as reações ocorrem de forma ordenada, seção por seção, não apresentando as mesmas propriedades em todos os pontos ao longo de seu comprimento. Nesses reatores as partículas que entram

são descarregadas na mesma sequência, após um tempo médio equivalente ao tempo de detenção hidráulico teórico. Nos reatores de mistura completa a partícula que entra é imediatamente dispersa no reator, que possui a mesma propriedade em todos os pontos, inclusive na saída (GONÇALVES, 2003).

Segundo Gonçalves (2003), em um reator de fluxo de pistão, se for injetado um traçador em sua entrada, ele sairá da mesma maneira após um tempo equivalente à relação entre seu volume e a vazão. Em um reator de mistura completa, se um traçador for injetado na entrada, sua concentração à saída será inicialmente igual à massa total dividida pelo volume do reator e, depois, decrescerá exponencialmente. Os dois métodos mais comuns de injeção de traçadores são a adição em pulso (pontual) e a alimentação escalonada (contínua).

Como ambas as situações são idealizadas, o que ocorre na prática são graus intermediários de dispersão longitudinal, que dependem fundamentalmente da geometria do reator e da velocidade do escoamento. Quanto maior a dispersão, maior a tendência para mistura completa; quanto menor, maior a tendência para o fluxo pistonado.

Teoricamente, os reatores de fluxo de pistão podem ser interpretados como uma série infinita de reatores de mistura completa. Os graus intermediários de dispersão podem ser associados a séries finitas de reatores de mistura completa. Quanto maior o número de reatores na série, maior a tendência para o fluxo de pistão, e vice-versa. As equações que representam esses modelos extremos de reatores idealizados podem ser obtidas por balanço de massa, conforme será visto (GONÇALVES, 2003).

Também há equações experimentais para os chamados reatores com carga parcialmente dispersa, as quais representam todas as situações intermediárias que associam a eficiência da reação desejada com o grau de dispersão longitudinal. No equacionamento a ser desenvolvido, será observado que, para reações que seguem a cinética de primeira ordem, sob condições idênticas, exceto o formato, os reatores do tipo plug-flow conduzem a eficiências mais elevadas, levando à ideia consolidada de que um tratamento, quanto mais compartimentado ou estagiado, mais eficiente. Sabe-se, na prática, que essa interpretação não é assim tão óbvia, as diferenças

podem não ser tão grandes quanto as esperadas teoricamente. No caso de reatores para o tratamento biológico de esgotos, por exemplo, o regime de escoamento pode influenciar na configuração do ecossistema. Além disso, os reatores de mistura completa assimilam melhor as cargas de choque, distribuindo-as por toda a massa líquida e não permitindo a propagação sob a forma de onda (GONÇALVES, 2003).

Portanto, a definição das características hidráulicas dos reatores é de fundamental importância para a otimização dos processos que neles ocorrem. Particularmente para os reatores destinados à desinfecção de esgotos, tal influência pode ser considerada decisiva (GONÇALVES, 2003).

2.4 Projeto de reatores fotoquímicos

O projeto de um reator trata com múltiplos aspectos de engenharia, onde trabalha-se visando obter a maximização dos valores para as reações. Deve-se garantir que a reação se processe com maior eficiência para o produto de saída desejado, produzindo o mais alto rendimento do produto, mas gerando o mínimo de custos de operação. Neste cenário, realizar um estudo hidrodinâmico do reator auxiliará na eficiência do sistema (LEVENSPIEL, 2000).

2.4.1 Estudo hidrodinâmico de reatores

Em geral, os parâmetros utilizados no dimensionamento de unidades de tratamento são obtidos empiricamente, através de pesquisas experimentais em escala de laboratório, piloto e protótipo; ou através da experiência acumulada com a operação de unidades em escala natural.

Um dos parâmetros mais importantes no dimensionamento dessas unidades é o tempo médio de detenção hidráulica (TDH). Conceitualmente o TDH representa o tempo médio de permanência do composto a ser tratado em uma unidade de tratamento, alimentada continuamente (LEVENSPIEL, 2000).

2.4.1.1 Uso de traçadores em estudos hidrodinâmicos

Traçadores são substâncias cuja presença no líquido pode ser detectada com precisão e suas características permanecem inalteradas na unidade de tratamento. Os fenômenos de adsorção e reações químicas envolvendo o traçador, não podem ocorrer durante o ensaio (CASTRO, 2010).

Em geral, o traçador ideal é facilmente miscível no líquido e não altera significativamente as características do escoamento do fluido na unidade, nem suas propriedades, tais como, densidade, viscosidade e temperatura. Não afeta a velocidade das reações químicas que ocorrem na unidade.

2.4.1.2 Método estímulo-resposta

Os ensaios com traçadores são do tipo estímulo-resposta, isto é, adiciona-se uma quantidade conhecida de traçador no líquido afluente, no início do ensaio, e mede-se continuamente, ou em intervalos de tempo regular, a concentração do traçador no efluente. Conhece-se portanto, a massa total de traçador adicionada e sua concentração inicial. Obtém-se como resposta, a concentração do traçador no efluente, em função do tempo transcorrido desde o início do ensaio (CASTRO, 2010).

Obtida as condições de escoamento permanente, o traçador pode ser injetado de duas maneiras (CASTRO, 2010):

- Aplicação instantânea (pulso), que consiste em adicionar-se um pequeno volume da solução de traçador, em intervalo de tempo muito curto, na entrada da unidade, passando-se a medir sua concentração na saída;
- Aplicação contínua, que consiste em alimentar a unidade durante um período de tempo pelo menos três vezes maior que o tempo de detenção hidráulico (TDH), com o afluente contendo concentração conhecida do traçador, medindo-se sua concentração na saída a partir do início do teste.

Nos escoamentos não ideais, podem surgir desvios em relação a idealidade, de forma mais ou menos acentuada. As possíveis causas desses desvios estão

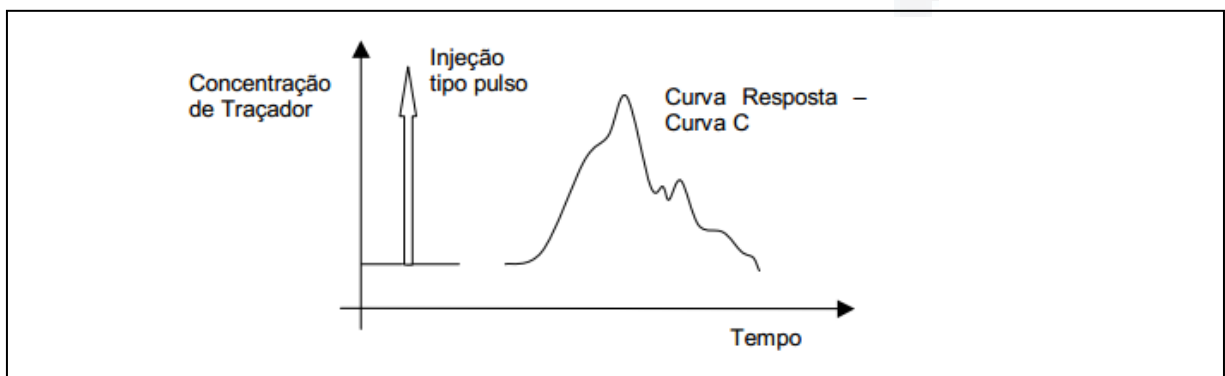
relacionadas com a existência de espaços mortos no interior dos reatores, à recirculação interna, a caminhos preferenciais, a agitações mal feitas (no caso de reatores de mistura), à má colocação de partículas sólidas (no caso de reações e equipamentos com leito fixo) e ao efeito da parede dos reatores sobre o fluxo (CASTRO, 2010; LEVENSPIEL, 2000).

A informação do traçador é usada diretamente ou em conjunto com modelos de escoamento para prever o desempenho de reatores. O mapeamento total da distribuição de velocidades do fluido é feito através da distribuição do tempo de residência (DTR) ou curva C (curva de distribuição de idade de saída), sendo necessário para o completo entendimento do comportamento hidráulico do reator (LEVENSPIEL, 1999).

2.4.1.3 Curva DTR

Se à entrada de um equipamento for aplicada uma injeção tipo pulso, como ilustrado na Figura 5, a resposta do sistema a este sinal é denominada curva C . A curva $C(t)$, normalizada em relação as variáveis concentração e tempo, resulta na curva $E(\theta)$.

Figura 5 – Representação esquemática de um estímulo unitário instantâneo e da respectiva resposta



Fonte: Levenspiel (1999).

$E(t)$ é a função que representa a distribuição de idade do fluido à saída do equipamento. A função $E(t)$ é dado por (LEVENSPIEL, 1999):

$$E(t) = \frac{C(t)}{A(t)} \quad (3)$$

Onde $C(t)$ corresponde a concentração no instante t e $A(t)$ corresponde a integral de área sob a curva, dada pela equação:

$$A(t) = \int C(t) \cdot dt \quad (4)$$

Temos então que:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int C(t) \cdot dt} \quad (5)$$

Porém, quando se dispõe de poucos pontos, o cálculo da Equação pode ser simplificado pela Equação 6.

$$E(t) = \sum_{i=1}^n C_i(t) \cdot \Delta t_i \quad (6)$$

Conforme apresentado acima, para determinar a DTR em um experimento, pode-se realizar testes hidrodinâmicos através da injeção tipo pulso de um traçador, cuja massa é conhecida, à entrada do sistema. A curva $C(t)$ é determinada através da análise das amostras coletadas na saída do sistema em intervalos de tempo que são registrados.

A média da distribuição de tempos de residência constitui parâmetro associado à DTR, conforme definido pela equação abaixo:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C(t) \cdot dt}{\int_0^{\infty} C(t) \cdot dt} \quad (7)$$

Porém, caso se disponha de poucos pontos, pode-se empregar a simplificação apresentada pela Equação 8, para determinação do tempo médio de residência do fluido sendo:

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i \cdot C_i(t) \cdot \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i(t) \cdot \Delta t_i} \quad (8)$$

Outro conceito importante, a variância (σ^2), representa o efeito da dispersão na distribuição. Este parâmetro é estatístico e pode ser calculado pela Equação 9:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 \cdot C_i(t) \cdot \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i(t) \cdot \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (9)$$

O fenômeno da dispersão é descrito matematicamente pela equação diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

Onde: D é o coeficiente de dispersão, que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento. Na Forma adimensional, pode-se ter:

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = \bar{t} \frac{u}{L} \quad (11)$$

e,

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{uL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (12)$$

Onde: D é o coeficiente longitudinal ou axial de dispersão, que caracteriza o grau de mistura durante o escoamento;

u é a velocidade específica do escoamento;

L é o comprimento do reator.

O parâmetro $\left(\frac{D}{uL} \right)$ corresponde ao número de dispersão representado também por d . Este parâmetro se comporta com a variância, sendo que, se o valor de d for próximo a zero, a dispersão é desprezível tendendo a regime de fluxo pistão. Já se o valor de d tender a valores muito grandes, a dispersão é grande o que caracteriza regime de mistura completa (LEVENSPIEL, 2000).

Se um impulso for aplicado a um fluido em movimento, observa-se uma alteração neste impulso devido à dispersão. Para sistemas com pequena dispersão, a curva C obtida é razoavelmente simétrica e o número de dispersão axial pode ser estimado pela Equação 13:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) \quad (13)$$

Porém, segundo Levenspiel (1999) se a dispersão for de grande intensidade, ocorrendo em sistemas abertos, o número de dispersão axial pode ser estimado pela Equação 14:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2d + 8d^2 \quad (14)$$

Onde: \bar{t} é o tempo correspondente a centróide da curva de passagem, descrito na Equação 7, σ^2 é a variância adimensional da curva de passagem, que é um parâmetro estatístico, dada pela Equação 9 e d é o número de dispersão que corresponde ao parâmetro $\left(\frac{D}{uL} \right)$.

2.4.1.4 Critérios para interpretação dos resultados do DTR

As diversas informações de tempo definidas nos ensaios hidrodinâmicos devem ter seu valores dentro das recomendações da U.S. EPA (EPA, 1986).

Tabela 3 – Valores recomendados para projeto de reatores fotoquímicos

Parâmetros	Recomendações EPA	Comentário do DTR
t_f/T	> 0,5	mede o curto circuito no reator. Para um reator PFR, a taxa é 1, aproxima-se de zero, com aumento da mistura.
t_p/T	> 0,9	mede a média do grau de curto-circuito e indica a presença de áreas mortas, estimando o volume efetivo. A taxa é de 1 para reator PFR, e zero com o aumento da mistura.
t_{90}/t_{10}	< 2,0	O valor de 1 é para reator PFR, e 21,9 para mistura ideal. Os reatores PFR bem projetados devem ter índice menor que 2.

Continua...

Tabela 3 – Valores recomendados para projeto de reatores fotoquímicos

Parâmetros	Recomendações EPA	Comentário do DTR
... continuação da Tabela 3:		
\bar{t}/T	$\approx 1,0$	para qualquer reator deveria ser igual a 1, isto implica no uso completo de todo o volume. Para valores significativamente menores que 1, implica em volume efetivo muito menor que o real.
t_{50}/\bar{t}	0,9 a 1,1	o desvio do valor 1 indica o deslocamento lateral da curva normal de distribuição.

O projeto de sistemas de reatores fotoquímicos normalmente tem sido realizado com base em regimes ideais de escoamento. Em situações reais, os padrões de escoamento nesse tipo de unidades podem desviar-se significativamente do ideal, fazendo com que a eficiência hidráulica alcançada pelo tratamento seja inferior à esperada durante a fase de projeto. Os desvios entre os regimes real e ideal de escoamento são causados por vários aspectos, dentre os quais se destacam: curtos-circuitos, recirculações, zonas mortas e misturas (SIQUEIRA; TEIXEIRA, 1999).

2.4.2 Parâmetros químicos em reatores

O projeto de reatores inclui a avaliação dos parâmetros de reação em função do tempo. Nesta ciência, as equações de projeto são desenvolvidas a partir de um balanço de massa no sistema que se deseja projetar, levando-se em conta os parâmetros de reação (LEVENSPIEL, 2000).

2.4.2.1 Reator pistonado em estado estacionário

Os reatores que operam em estado estacionário são os modelos mais apropriados para as finalidades industriais, onde geralmente são processadas grandes quantidades de material. Outra característica de aplicação é quando a taxa de reação é razoavelmente ou extremamente alta. São reatores onde se obtém uma ótima qualidade do produto desejado devido suas condições operacionais (LEVENSPIEL, 2000).

A principal característica desse modelo de reator ideal é que a composição do fluido varia ponto a ponto ao longo do escoamento e a mistura é perfeita na direção perpendicular, ou seja, radialmente (SMITH, 1997).

Na Figura 6 está apresentado esse tipo de reator, onde se têm as seguintes definições:

$C_{A,0}$: concentração da corrente de entrada (massa/volume);

$F_{A,0}$: vazão mássica da corrente de entrada (massa/tempo);

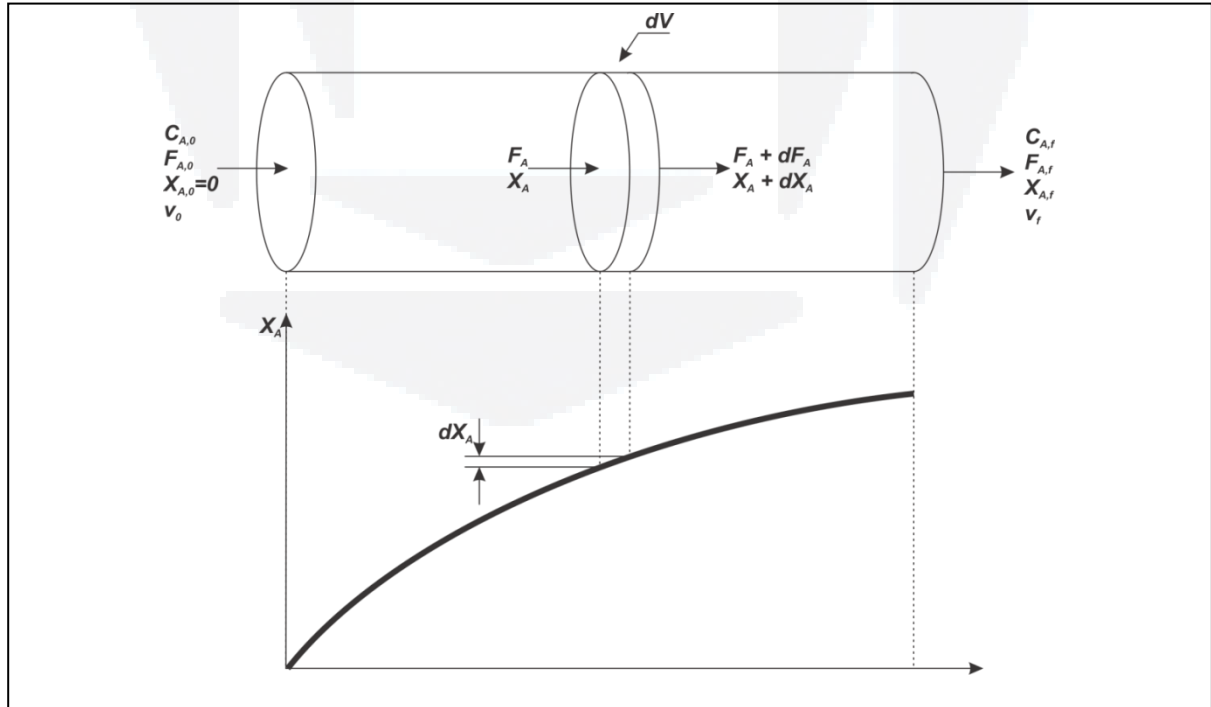
$C_{A,f}$: concentração da corrente de saída (massa/volume);

$F_{A,f}$: vazão mássica da corrente de saída (massa/tempo);

$X_{A,0}$: conversão na corrente de entrada;

$X_{A,f}$: conversão na corrente de saída.

Figura 6 – Diagrama sistemático de balanço de massa de um reator de fluxo em pistão



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Levenspiel, 2000.

Seja o caso de um reator do tipo pistonado no estado estacionário. Realizando um balanço de massa em um elemento de controle dentro do reator, a

equação de projeto fica, em termos da conversão de um reagente A (LEVENSPIEL, 2000):

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \frac{\bar{t}}{C_{A,0}} = \int_0^{X_{A,f}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (15)$$

Onde: \bar{t} : tempo de residência dentro do reator;

X_A : conversão do reagente A;

$-r_A$: taxa de reação do reagente.

ou, a mesma equação de projeto em termos da concentração:

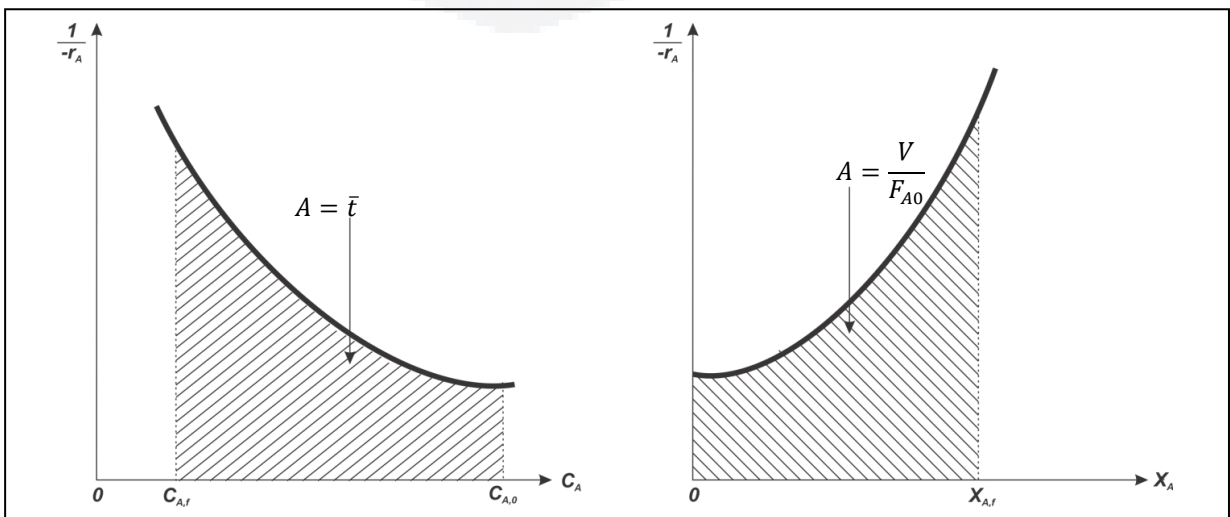
$$\tau = - \int_{C_{A,0}}^{C_{A,f}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (16)$$

Sendo: C_A : concentração do reagente A.

Assim, possuindo dados cinéticos confiáveis da taxa de reação dos elementos envolvidos, pode-se projetar o tamanho do reator necessário para atingir um determinado grau de conversão no produto.

Na Figura 7 tem-se a representação gráfica das equações de desempenho para reatores pistonados.

Figura 7 – Representação gráfica dzas equações de desempenho para reatores pistonados



Fonte: Adaptado pelo autor com base em Levenspiel, 2000.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados para a realização dos experimentos. Entre os equipamentos estão tanto os utilizados para análises como os reatores construídos. Descreve-se ainda as metodologias analíticas empregadas para a análise de algumas substâncias que fazem parte do sistema.

3.1 Reagentes e Soluções

Na Tabela 4 são apresentados os reagentes utilizados no processo de degradação e nos métodos de análise.

Tabela 4 – Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula química	Marca	Concentração (mg L ⁻¹)
Peróxido de Hidrogênio P.A.	H ₂ O ₂	FMAIA	30·10 ³
Corante Amarelo Tartrazina (CI 19140)	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	Duas Rodas	5
Corante Amarelo Crepúsculo (CI 15985)	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	Duas Rodas	5
Corante Vermelho Bordeaux FCF (CI 42090)*	-	Duas Rodas	5

Continua...

Tabela 4 – Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula química	Marca	Concentração (mg L ⁻¹)
... continuação da Tabela 4:			
Corante Eritrosina (CI 45430)	C ₂₀ H ₁₄ Na ₂ O ₅	Duas Rodas	5
Corante Azul Indigotina (CI 73015)	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	Duas Rodas	5
Corante Azul Brilhante FCF (CI42090)	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃	Duas Rodas	5

*mistura de 95% de Amaranto (CI 16185) e 5% de Azul Brilhante

3.2 Equipamentos

Para a realização do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- pHmetro 827 pH Lab Metrohm
- Condutímetro 856 Conductivity Module Metrohm
- Espectrofotômetro UV/Vis Cary 100 Bio Varian
- Bomba peristáltica AWG 5000 ABS Provitec
- Reator em célula de vidro com diâmetro interno de 70 mm e camisa de quartzo com 50 mm de diâmetro externo, tendo um comprimento útil de 90 mm.
- Reator em célula de vidro com diâmetro interno de 60 mm e camisa de quartzo com 40 mm de diâmetro externo, tendo um comprimento útil de 100 mm.
- Reator em célula de vidro com diâmetro interno de 70 mm e camisa de quartzo com 40 mm de diâmetro externo, tendo um comprimento útil de 90 mm.
- Lâmpada vapor de mercúrio HQL 400 W Osram

- Reator para lâmpada vapor de mercúrio 400 W
- Recipiente plástico 2 L
- Tubos de ensaio
- Seringa plástica 5 mL
- Mangueiras silicone 3/8"

3.3 Métodos analíticos

Durante a realização dos experimentos foram coletadas amostras das soluções para acompanhamento do processo de degradação. Assim são descritas as metodologias analíticas empregadas.

A eficiência de remoção (η) dos parâmetros avaliados, foi determinada de acordo com a Equação 17:

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (17)$$

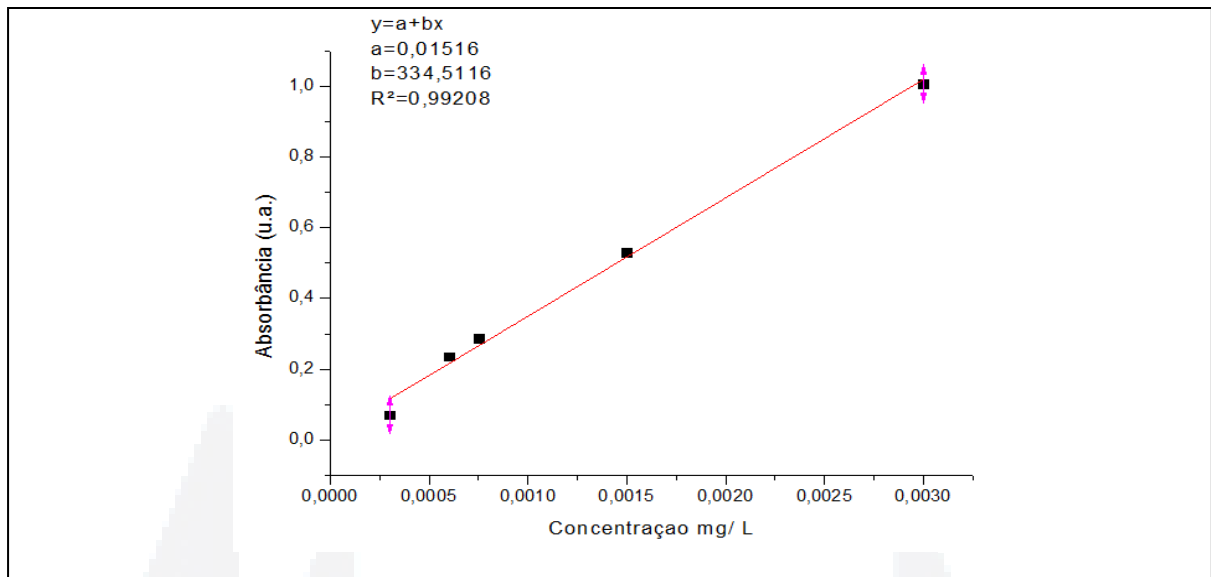
Onde: C_i é a concentração do parâmetro no efluente bruto (sem tratamento prévio);

C_f é a concentração do parâmetro no efluente tratado, em cada condição estabelecida.

3.3.1 Curva de calibração do efluente sintético

Para a construção da curva de calibração do efluente sintético utilizado nos ensaios, realizou-se cinco diluições da solução concentrada onde foram lidas as respectivas absorbâncias em um espectrofotômetro. Os dados foram plotados em um gráfico de Concentração (mg L^{-1}) vs. Absorbância (u.a.), conforme Gráfico 1. A partir da distribuição dos pontos no gráfico, procurou-se determinar a equação de regressão linear ($y = a + bx$) pelo ajuste de curvas com o auxílio do método dos mínimos quadrados.

Gráfico 1 – Curva de calibração do efluente utilizado nos ensaios: Concentração (mg L⁻¹) vs. Absorbância (u.a.)



A Tabela 5 apresenta os valores de absorbância para os ensaios realizados com efluente sintético.

Tabela 5 – Valores de absorbância (ABS) para os tratamentos

ABS (u.a.)	Bruto	1º Reciclo	2º Reciclo	3º Reciclo	4º Reciclo
R ₁ E ₁	0,6362	0,2567	0,0782	0,0046	0,0027
R ₁ E ₂	0,6362	0,2546	0,1332	0,0550	0,0672
R ₁ E ₃	0,7034	0,2590	0,2449	0,0582	0,0278
R ₂ E ₁	0,8185	0,0279	0	0	0
R ₂ E ₂	0,7487	0,0572	0,0086	0	0
R ₂ E ₃	0,7031	0,1320	0,0140	0	0
R ₃ E ₁	0,8386	0,0019	0,0005	0,0006	0
R ₃ E ₂	0,8386	0,0386	0	0	-
R ₃ E ₃	0,6431	0,0665	0,0003	0	-

A partir da equação da curva de calibração apresentada no Gráfico 1, utilizou-se os valores de absorbância mostrados na Tabela 5 obtendo-se os valores de concentração para cada ensaio. Esses resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de concentração (c) em mg L⁻¹

c (mg L ⁻¹)	Bruto	1º Reciclo	2º Reciclo	3º Reciclo	4º Reciclo
R ₁ E ₁	1,856·10 ⁻³	7,220·10 ⁻⁴	1,884·10 ⁻⁴	0	0
R ₁ E ₂	1,856·10 ⁻³	7,157·10 ⁻⁴	3,528·10 ⁻⁴	1,190·10 ⁻⁴	1,555·10 ⁻⁴
R ₁ E ₃	2,057·10 ⁻³	7,289·10 ⁻⁴	6,867·10 ⁻⁴	1,286·10 ⁻⁴	3,778·10 ⁻⁵
R ₂ E ₁	2,401·10 ⁻³	3,808·10 ⁻⁵	0	0	0
R ₂ E ₂	2,192·10 ⁻³	1,256·10 ⁻⁴	0	0	0
R ₂ E ₃	2,056·10 ⁻³	3,492·10 ⁻⁴	0	0	0
R ₃ E ₁	2,461·10 ⁻³	0	0	0	0
R ₃ E ₂	2,461·10 ⁻³	7,007·10 ⁻⁵	0	0	-
R ₃ E ₃	1,877·10 ⁻³	1,534·10 ⁻⁴	0	0	-

3.3.2 Análise de descoloração

A descoloração do efluente foi acompanhada por espectrofotometria na região do UV-visível. As amostras foram varridas de 200 a 900 nm utilizando-se um espectrofotômetro UV/Vis Cary 100 Bio Varian. O software Excel[®] foi utilizado para a integração numérica dos espectros, e as respectivas áreas foram utilizadas como uma medida indireta da cor.

O processo está baseado na lei de Beer Lambert definida como uma relação exponencial entre a transmissão de luz através de uma substância e a concentração da substância, assim como também entre a transmissão e a longitude do corpo que a luz atravessa.

3.4 Reator fotoquímico

Foram construídos três reatores fotoquímicos (R₁, R₂ e R₃) com as características apresentadas na Tabela 7. Para cada configuração de reator, realizou-se 3 baterias de ensaios (E₁, E₂ e E₃).

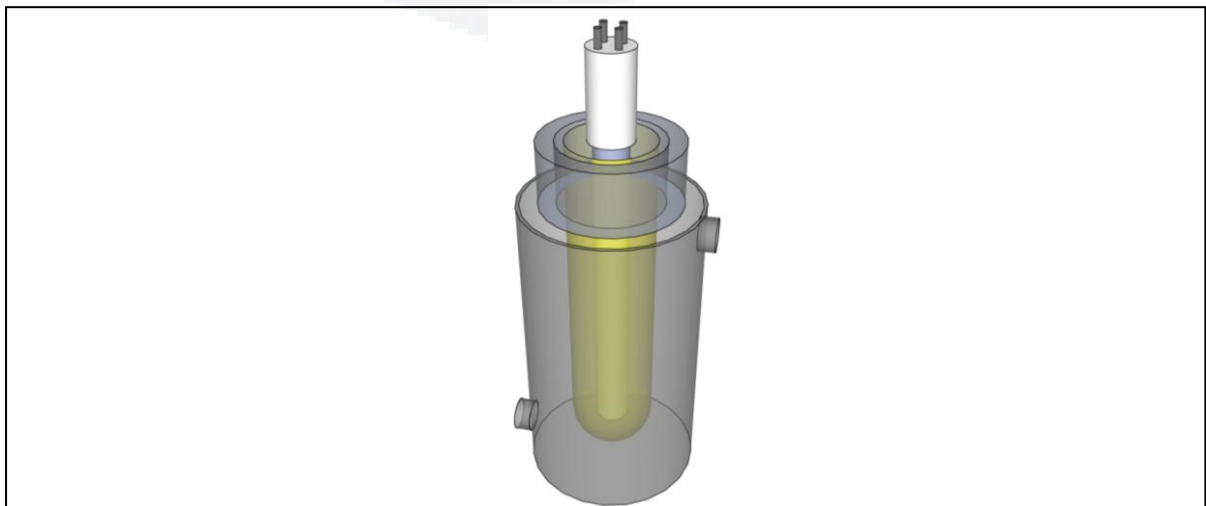
Tabela 7 – Identificação dos reatores e ensaios realizados

ID Ensaio	Informações das células						
	L (mm)	D_{IR} (mm)	D_{ET} (mm)	V (mL)	Q (mL s ⁻¹)	T (s)	u (mm s ⁻¹)
R ₁ E ₁					5,55	33,9	2,95
R ₁ E ₂	100	70	50	188,49	6,94	27,1	3,68
R ₁ E ₃					8,33	22,6	4,42
R ₂ E ₁					5,55	46,7	2,14
R ₂ E ₂	100	70	40	259,18	6,94	37,3	2,68
R ₂ E ₃					8,33	31,1	3,22
R ₃ E ₁					5,55	28,3	3,54
R ₃ E ₂	100	60	40	157,08	6,94	22,6	4,42
R ₃ E ₃					8,33	18,9	5,30

Identificação das variáveis: L é o comprimento (em direção ao fluxo) útil do reator; D_{IR} é o diâmetro interno do reator; D_{ET} é o diâmetro externo da camisa de quartzo; V é o volume útil do reator; Q é a vazão do sistema; T é o tempo teórico de residência; u é a velocidade do fluido.

Na Figura 8 é apresentada a configuração do reator fotoquímico utilizado. A área de contato da lâmpada com o fluido é de 157,08 cm² no R₁, 125,66 cm² no R₂ e 125,66 cm² no R₃. Para todos os ensaios utilizou-se lâmpada de vapor de mercúrio de 400 watts.

Figura 8 – Configuração do reator fotoquímico



Fonte: NEMP.

3.5 Preparação da solução de traçador

A solução utilizada como traçador foi preparada a partir do Corante Vermelho Bordeaux, em concentração 5%. Essa condição foi estabelecida a partir de ensaios preliminares afim de determinar as melhores condições para execução dos experimentos.

3.6 Construção da curva de calibração do corante

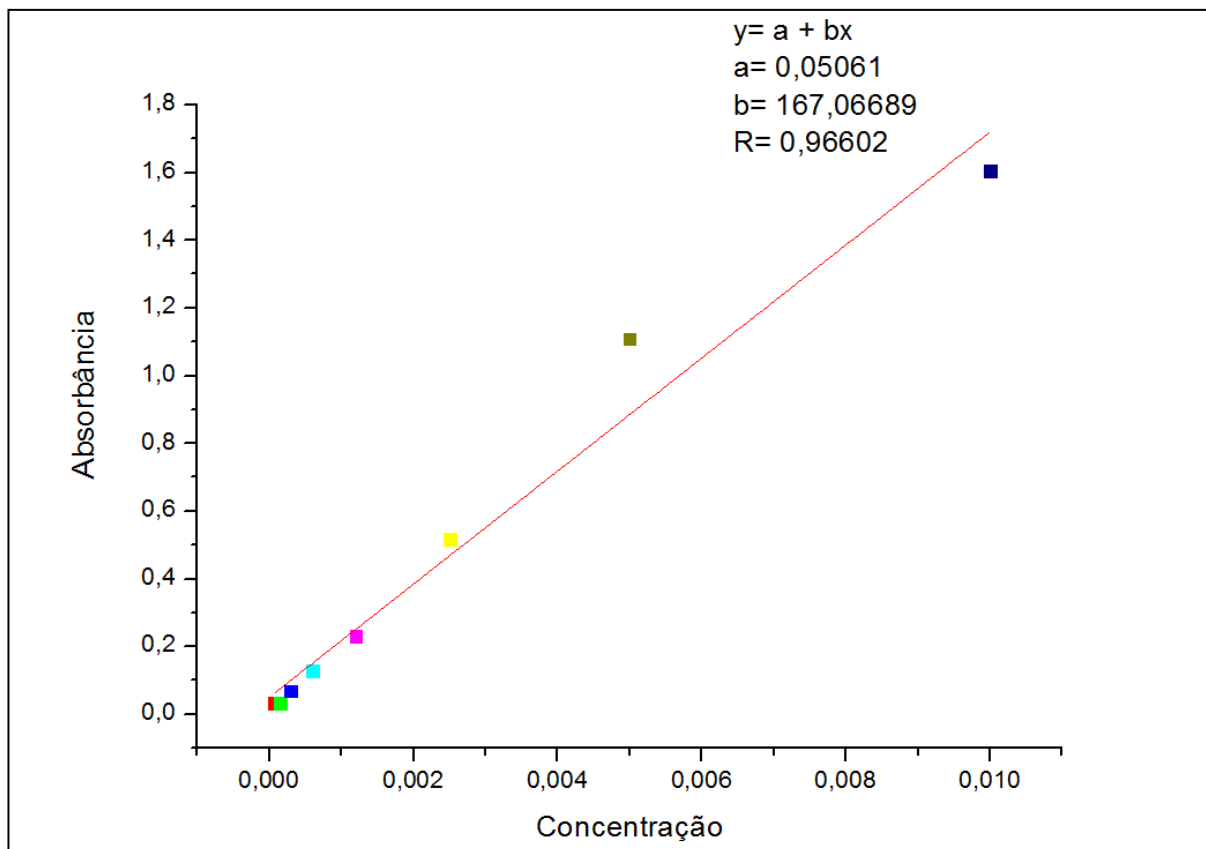
Para a confecção da curva de calibração, preparou-se uma solução de Corante Vermelho Bordeaux de concentração 5%. A partir da solução de concentração preparada, foram feitas 8 diluições com o objetivo de preparar as soluções padrões da curva de calibração do traçador. As soluções diluídas foram levadas a um espectrofotômetro, onde foram lidas as respectivas absorbâncias. Para calibrar o equipamento, foi utilizada uma solução padrão de corante.

Os dados foram plotados em um gráfico de Concentração (mg L^{-1}) vs. Absorbância (uA), conforme Gráfico 2. A partir da distribuição dos pontos no gráfico, procurou-se determinar a equação de regressão linear ($y = a + bx$) pelo ajuste de curvas com o auxílio do método dos mínimos quadrados, obtendo-se a relação mostrada pela Equação 18.

$$C = a + b \cdot ABS \quad (18)$$

Onde C está para a concentração das soluções e ABS está para a absorbância correspondente.

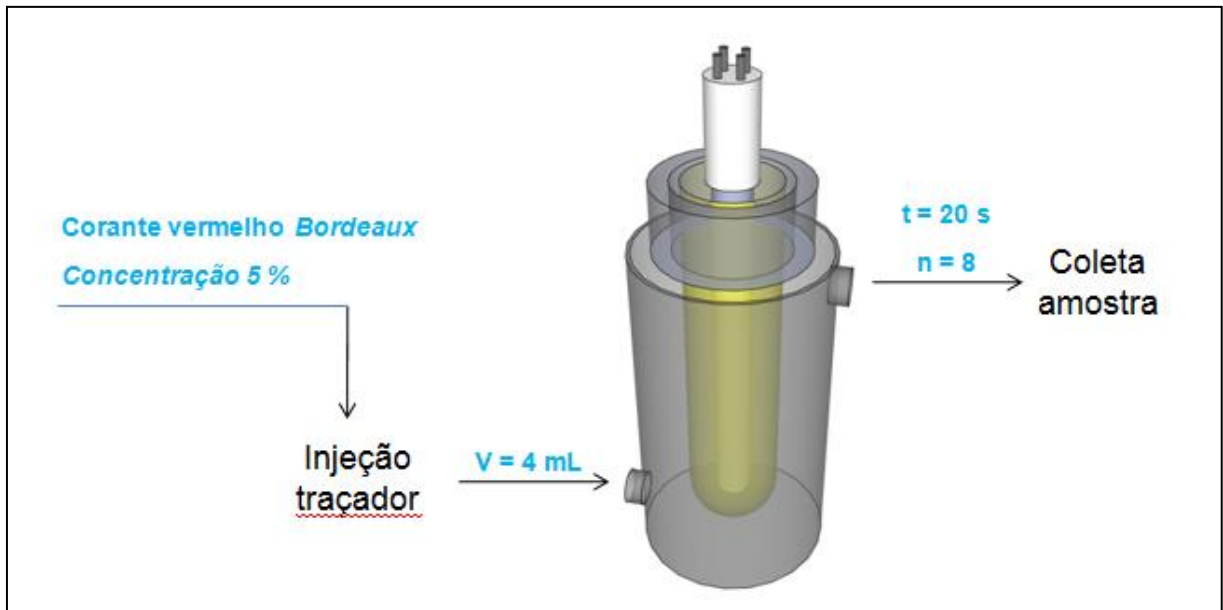
Gráfico 2 – Curva de calibração do Traçador (Corante Vermelho Bordeaux): Concentração (mg L^{-1}) vs. Absorbância (μA)



3.7 Injeção do traçador

Para a realização dos experimentos, utilizou-se a injeção de traçador do tipo pulso no tempo $t = 0$. Com o sistema em funcionamento e estabilizado, injetou-se 4 mL de solução no fluxo de tratamento da célula e em tempos pré-estabelecidos (a cada 20 segundos) coletou-se amostras num total de 8 para cada ensaio. Esse procedimento foi realizado em triplicata. A Figura 9 apresenta o esquema do procedimento realizado.

Figura 9 – Injeção do traçador para ensaios hidrodinâmicos



Fonte: NEMP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios hidrodinâmicos realizados nos três reatores e o estudo de degradação dos corantes contidos no efluente sintético via processo oxidativo avançado – UV/H₂O₂.

4.1 Ensaios hidrodinâmicos

Para os três reatores foram realizados ensaios afim de definir os valores necessários para as análises hidrodinâmicas. A Tabela 8 apresenta os valores iniciais para os ensaios no R₁.

Tabela 8 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 1 (E₁) no reator 1 (R₁).

Reator 1 – R ₁ : L = 100 mm; D _{IR} = 70 mm; D _{ET} = 50 mm; V = 188,49 mL; A = 157,08 cm ² .				
Ensaio 1 – E ₁ : Q = 5,555 mL s ⁻¹ ; T = 33,9 s; u = 2,95 mm s ⁻¹ .				
t _i (s)	c _i (mg mL ⁻¹)	t _i · c _i	t _i ² · c _i	Acum. (%)
0	0,0095	0,000	0,000	0,00
20	0,0208	0,417	8,332	2,19
40	0,0706	2,823	112,936	17,01
60	0,0889	5,335	320,072	45,00
80	0,0560	4,477	358,185	68,50
100	0,0244	2,442	244,225	81,32
120	0,0185	2,219	266,278	92,97
140	0,0096	1,340	187,580	100,00
Σ	0,2983	19,053	1497,608	

A porcentagem acumulada de traçador em cada observação é definida conforme a Equação 19.

$$j = \frac{\sum_{i=1}^j t_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n t_i \cdot c_i} \cdot 100 \quad (19)$$

Onde: $j \leq n$

n : número total de observações.

A variável (t_i) indica os intervalos de tempo em que foram realizadas as coletas de amostras. Esses intervalos foram definidos em ensaios pré-liminares a fim de garantir a visualização total do efeito do traçador no sistema. Considerou-se para isso o mínimo de três vezes o tempo de residência teórico.

Para cada amostra coletada foi realizada análise de espectrofotometria e utilizado o comprimento de onda de 521 nm a fim de determinar a concentração de corante em determinado instante (C_i). Para isso utilizou-se a equação da curva de regressão linear ($y = a + bx$), da solução de traçador, conforme Gráfico 2.

Da Tabela 8, as colunas $t_i \cdot c_i$ e $t_i^2 \cdot c_i$ são calculadas para inserção nas equações de análise hidrodinâmica.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados iniciais para os ensaios E_2 e E_3 , respectivamente, utilizando o reator 1 (R_1).

Tabela 9 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E_2) no reator 1 (R_1)

Reator 1 – R_1 : L = 100 mm; D_{IR} = 70 mm; D_{ET} = 50 mm; V = 188,49 mL; A = 157,08 cm ² .				
Ensaio 2 – E_2 : Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 27,1 s; u = 3,68 mm s ⁻¹ .				
t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0101	0,000	0,000	0,00
20	0,0185	0,369	7,382	2,17
40	0,0455	1,819	72,758	12,87
60	0,0891	5,348	320,907	44,34
80	0,0567	4,539	363,154	71,05

Continua...

Tabela 9 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E_2) no reator 1 (R_1)

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
Reator 1 – R_1 : L = 100 mm; D_{IR} = 70 mm; D_{ET} = 50 mm; V = 188,49 mL; A = 157,08 cm ² . Ensaio 2 – E_2 : Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 27,1 s; u = 3,68 mm s ⁻¹ .				
... continuação da Tabela 9:				
100	0,0185	1,846	184,564	81,91
120	0,0125	1,496	179,557	90,71
140	0,0113	1,578	220,957	100,00
Σ	0,2621	16,996	1349,279	

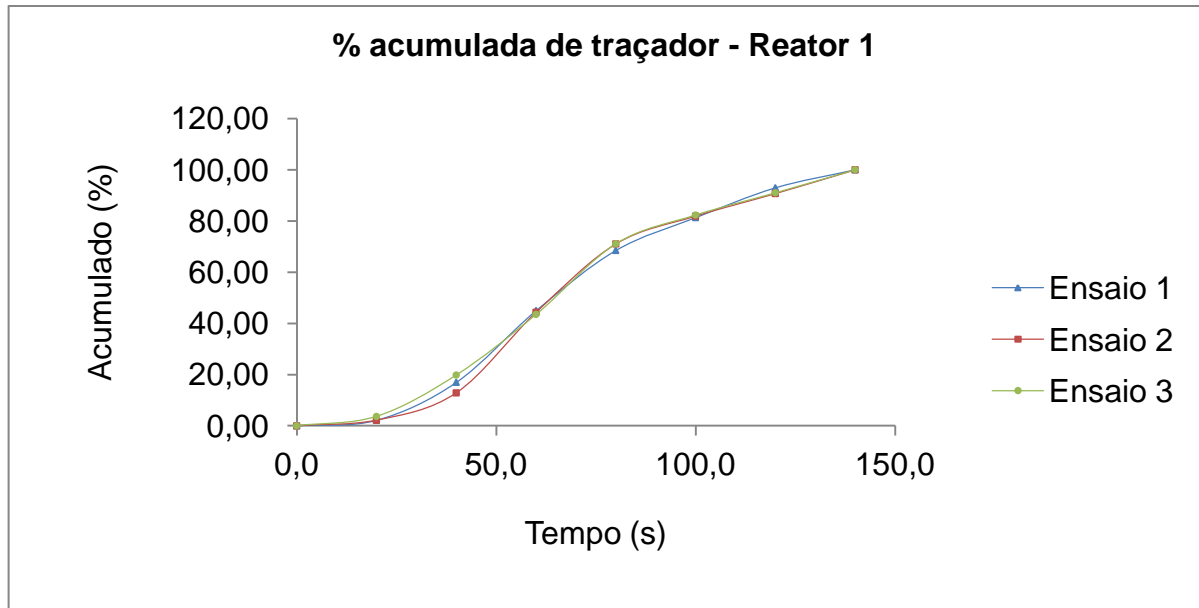
Tabela 10 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 3 (E_3) no reator 1 (R_1)

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
Reator 1 – R_1 : L = 100 mm; D_{IR} = 70 mm; D_{ET} = 50 mm; V = 188,49 mL; A = 157,08 cm ² . Ensaio 3 – E_3 : Q = 8,333 mL s ⁻¹ ; T = 22,6 s; u = 4,42 mm s ⁻¹ .				
0	0,0102	0,000	0,000	0,00
20	0,0263	0,525	10,509	3,67
40	0,0579	2,316	92,647	19,85
60	0,0565	3,389	203,312	43,52
80	0,0494	3,949	315,958	71,11
100	0,0161	1,606	160,614	82,33
120	0,0104	1,245	149,355	91,02
140	0,0092	1,285	179,955	100,00
Σ	0,236	14,316	1112,349	

O Gráfico 3 apresenta a porcentagem acumulada de traçador no decorrer dos ensaios E_1 , E_2 e E_3 , realizados em R_1 , os valores da ordenada foram definidos conforme a Equação 19 e são apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10. Verifica-se no gráfico, que a partir do momento da aplicação do traçador ($t = 0$) tem-se uma estabilização até o momento em que ocorre um aumento gradual da porcentagem de traçador acompanhando o fluxo no interior do reator. Esse fluxo tende a uma

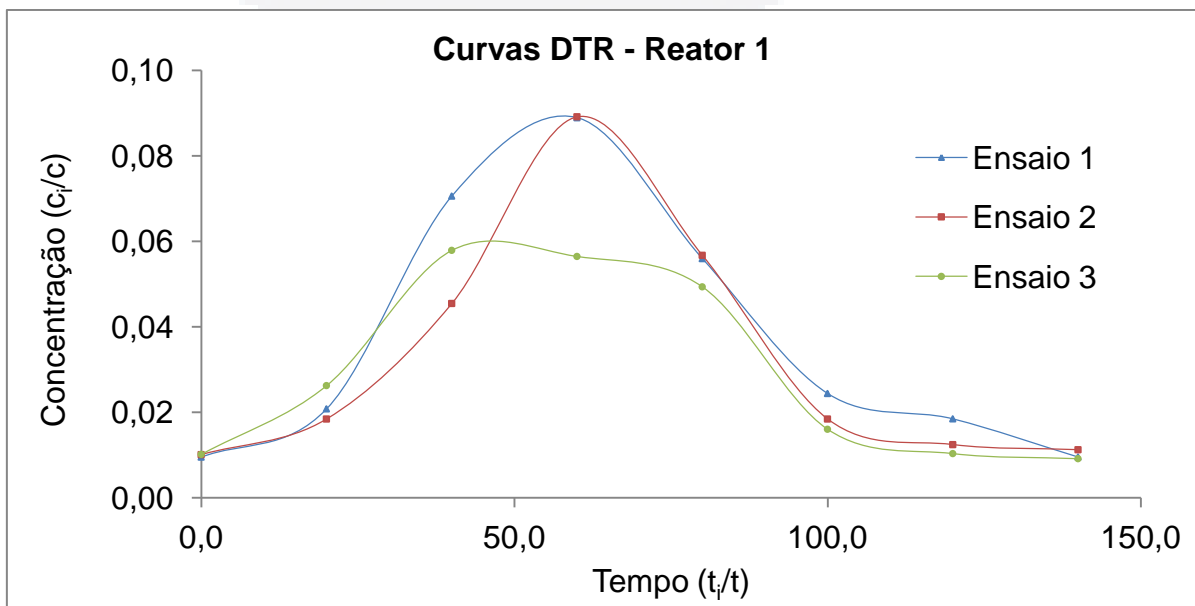
estabilização até sua total passagem. A partir desses dados pode-se definir os valores dos parâmetros t_{10} , t_{50} e t_{90} , ou seja, o momento em que 10%, 50% e 90% do traçador, respectivamente, passam pelo reator.

Gráfico 3 – Porcentagem acumulada de traçador ao longo dos ensaios no reator 1 (R_1).



O Gráfico 4 apresenta as curvas DTR no R_1 , para as três condições analisadas.

Gráfico 4 – Curva DTR dos ensaios no reator 1 (R_1).



Equações das curvas DTR dos ensaios R₁E₁, R₁E₂, R₁E₃, respectivamente:

$$y = -5 \cdot 10^{-13}x^6 + 9 \cdot 10^{-11}x^5 + 1 \cdot 10^{-8}x^4 - 4 \cdot 10^{-6}x^3 + 0,0002x^2 - 0,0027x + 0,0096$$

$$R^2 = 0,9982$$

$$y = -3 \cdot 10^{-12}x^6 + 1 \cdot 10^{-9}x^5 - 2 \cdot 10^{-7}x^4 + 1 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,0002x^2 - 0,0021x + 0,0103$$

$$R^2 = 0,981$$

$$y = -3 \cdot 10^{-13}x^6 + 8 \cdot 10^{-11}x^5 - 1 \cdot 10^{-9}x^4 - 1 \cdot 10^{-6}x^3 + 7 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0001x + 0,01$$

$$R^2 = 0,976$$

Observa-se no Gráfico 4, que para o experimento com maior vazão (E₃), houve a formação de um platô, indicando recirculação do traçador no interior do reator, não ideal para um sistema configurado para operar com fluxo pistonado. No E₂ percebe-se uma suavidade no pico da curva, mostrando pouca evidência de curto-circuito. Outro fato é que os picos ocorrem em valores próximos nos dois primeiros experimentos, por esta razão espera-se que os tempos médios de residência de E₁ e E₂ sejam próximos. A baixa dispersão também pode ser ressaltada.

A Tabela 11 traz os resultados hidrodinâmicos através de uma gama de variáveis analisadas.

Tabela 11 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 1 (R₁)

Reator 1 – R ₁ : L = 100 mm; D _{IR} = 70 mm; D _{ET} = 50 mm; V = 188,49 mL; A = 157,08 cm ² .			
Q = 5,555 mL s ⁻¹ ; T = 33,9 s; u = 2,95 mm s ⁻¹ Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 27,1 s; u = 3,68 mm s ⁻¹ Q = 8,333 mL s ⁻¹ ; T = 22,6 s; u = 4,42 mm s ⁻¹			
Parâmetros	E ₁	E ₂	E ₃
\bar{t}	63,9	64,8	60,7
σ^2	941,1	943,5	1031,7
N	4	4	4
D/uL	0,09	0,08	0,10
σ_{θ}^2	0,23	0,22	0,28
d	0,12	0,11	0,14

Continua...

Tabela 11 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 1 (R₁)

Reator 1 – R ₁ : L = 100 mm; D _{IR} = 70 mm; D _{ET} = 50 mm; V = 188,49 mL; A = 157,08 cm ² .				
		Q = 5,555 mL s ⁻¹ ; T = 33,9 s; u = 2,95 mm s ⁻¹	Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 27,1 s; u = 3,68 mm s ⁻¹	Q = 8,333 mL s ⁻¹ ; T = 22,6 s; u = 4,42 mm s ⁻¹
Parâmetros	E ₁	E ₂	E ₃	
...continuação da Tabela 11:				
t_f	10,0	7,0	5,0	
t_{10}	33,0	37,0	29,0	
t_p	60,0	60,0	40,0	
t_{50}	64,0	64,0	65,0	
t_{90}	114,0	120,0	120,0	

Da Tabela 11, o índice de dispersão de Morril teve valores acima de dois, esta é a característica de fluxo em pistão, mas os valores de projeto sugeridos são abaixo de dois (Levenspiel, 2000). O melhor resultado desse parâmetro teve-se em E₂.

A relação $\frac{t_f}{T}$ indicou alguma evidência de curto-circuito. Esse fato não é suportado pelo $\frac{t_p}{T}$ sendo maior que 0,9. Os valores de $\frac{t_{50}}{\bar{t}}$ que devem variar entre 0,9 e 1,1 estão bem próximos, apresentando pequeno deslocamento lateral da curva normal de distribuição, principalmente no E₁, onde teve-se um valor mais deslocado e $\frac{\bar{t}}{T}$ estão significativamente acima de 1, representando que o volume efetivo é maior que o real.

A partir da análise das informações da curva DTR, o reator R₁ apresenta limitações nos critérios hidrodinâmicos, que podem ser observados na presença de suposta recirculação no experimento E₃. Este reator apresentou melhor eficiência em vazões intermediárias.

Tabela 12 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 1 (E_1) no reator 2 (R_2)

Reator 2 – R_2 : $L = 100$ mm; $D_{IR} = 70$ mm; $D_{ET} = 40$ mm; $V = 259,18$ mL; $A = 125,66$ cm².
Ensaio 1 – E_1 : $Q = 5,555$ mL s⁻¹; $T = 46,7$ s; $u = 2,14$ mm s⁻¹.

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0142	0,000	0,000	0,00
20	0,0620	1,239	24,788	7,84
40	0,0568	2,272	90,894	22,20
60	0,0450	2,700	162,019	39,27
80	0,0391	3,129	250,336	59,05
100	0,0270	2,703	270,269	76,14
120	0,0168	2,015	241,832	88,88
140	0,0126	1,759	246,239	100,00
Σ	0,2734	15,818	1286,378	

Tabela 13 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E_2) no reator 2 (R_2)

Reator 2 – R_2 : $L = 100$ mm; $D_{IR} = 70$ mm; $D_{ET} = 40$ mm; $V = 259,18$ mL; $A = 125,66$ cm².
Ensaio 2 – E_2 : $Q = 6,944$ mL s⁻¹; $T = 37,3$ s; $u = 2,68$ mm s⁻¹.

t_i (s)	c_i (mg·mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0097	0,000	0,000	0,00
20	0,0701	1,403	28,055	8,72
40	0,0700	2,801	112,030	26,14
60	0,0508	3,049	182,935	45,11
80	0,0458	3,661	292,917	67,88
100	0,0180	1,799	179,892	79,07
120	0,0169	2,030	243,556	91,69
140	0,0095	1,335	186,935	100,00
Σ	0,2909	16,078	1226,319	

Tabela 14 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 3 (E₃) no reator 2 (R₂)

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0104	0,000	0,000	0,00
20	0,0703	1,406	28,120	8,71
40	0,0903	3,612	144,471	31,09
60	0,0511	3,065	183,919	50,08
80	0,0277	2,214	177,085	63,80
100	0,0211	2,108	210,844	76,86
120	0,0149	1,792	215,017	87,96
140	0,0139	1,943	272,002	100,00
Σ	0,2996	16,140	1231,458	

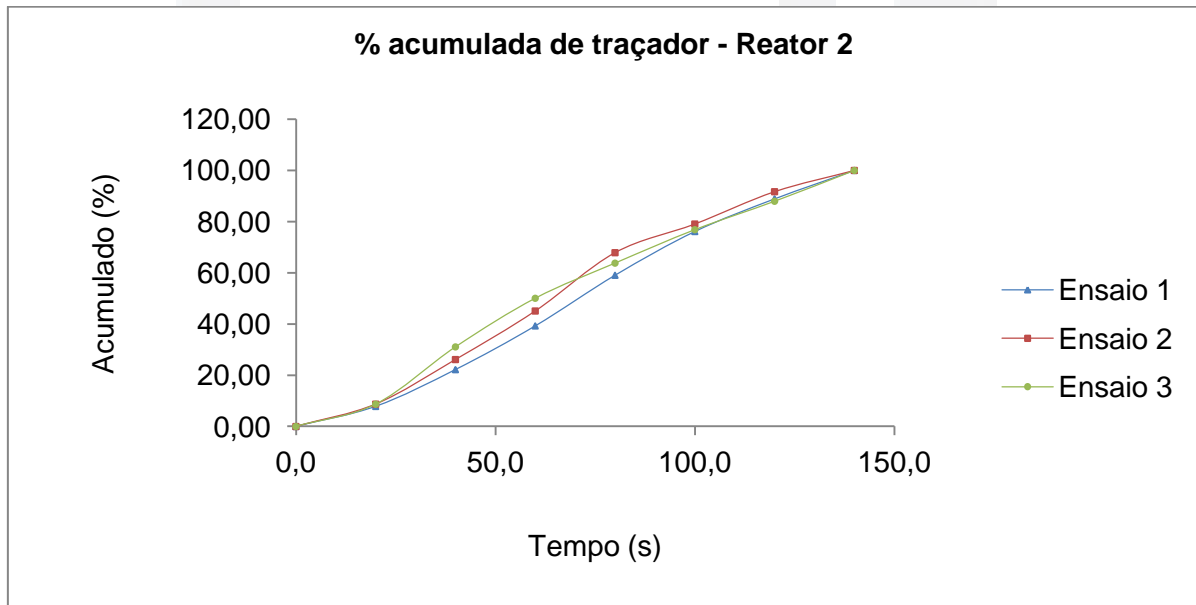
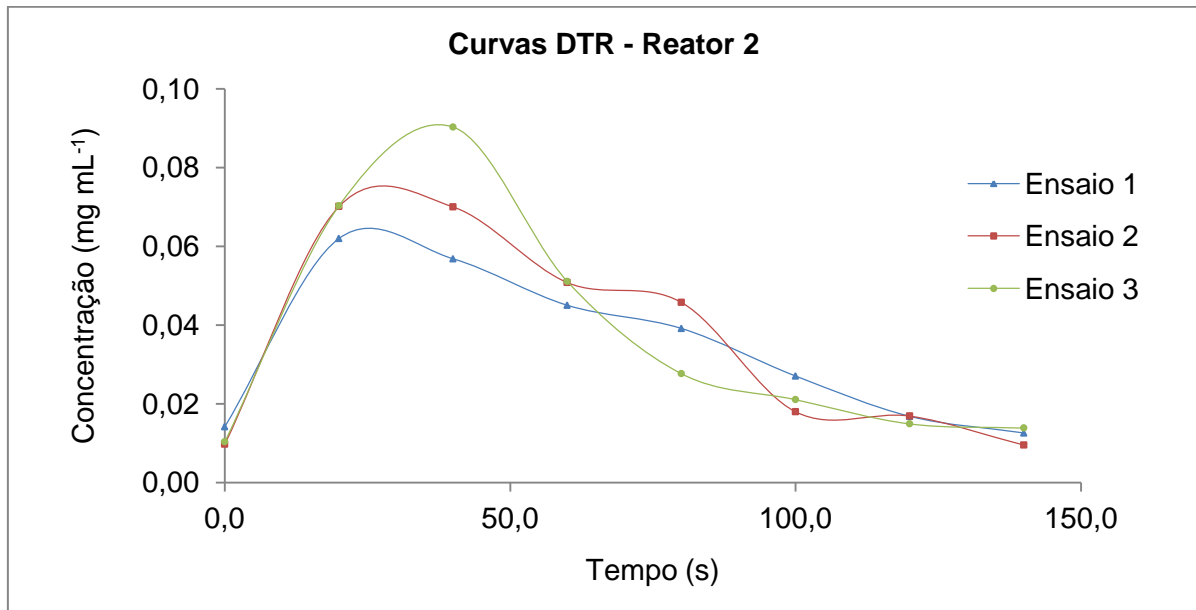
Gráfico 5 – Porcentagem acumulada de traçador ao longo dos ensaios no reator 2 (R₂)

Gráfico 6 – Curva DTR dos ensaios no reator 2 (R₂)

Equações das curvas DTR dos ensaios R₂E₁, R₂E₂, R₂E₃, respectivamente:

$$y = -4 \cdot 10^{-13}x^6 + 2 \cdot 10^{-10}x^5 - 4 \cdot 10^{-8}x^4 + 4 \cdot 10^{-6}x^3 - 0,0002x^2 + 0,0056x + 0,0141$$

$$R^2 = 0,9988$$

$$y = -1 \cdot 10^{-12}x^6 + 5 \cdot 10^{-10}x^5 - 9 \cdot 10^{-8}x^4 + 8 \cdot 10^{-6}x^3 - 0,0003x^2 + 0,0076x + 0,0096$$

$$R^2 = 0,9817$$

$$y = 2 \cdot 10^{-12}x^6 - 1 \cdot 10^{-9}x^5 + 2 \cdot 10^{-7}x^4 - 1 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0003x^2 + 0,001x + 0,0103$$

$$R^2 = 0,9972$$

O Gráfico 6 apresenta a curva DTR dos ensaios realizados no R₂, e pode-se visualizar a baixa eficiência dos ensaios E₁ e E₂, principalmente pela existência de cauda e picos menores no final das curvas, indicando presença de zona morta no reator. Já o ensaio E₃ apresentou uma homogeneidade melhor da mistura, devido a vazão maior proporcionar uma melhor mistura.

Tabela 15 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 2 (R₂)

Reator 2 – R ₂ : L = 100 mm; D _{IR} = 70 mm; D _{ET} = 40 mm; V = 259,18 mL; A = 125,66 cm ² .			
Q = 5,555 mL s ⁻¹ ; T = 46,7 s; u = 2,14 mm s ⁻¹ Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 37,3 s; u = 2,68 mm s ⁻¹ Q = 8,333 mL s ⁻¹ ; T = 31,1 s; u = 3,22 mm s ⁻¹			
Parâmetros	E ₁	E ₂	E ₃
\bar{t}	57,8	55,3	53,9
σ^2	1358,0	1161,1	1208,3
N	2	3	2
D/uL	0,13	0,13	0,14
σ_{θ}^2	0,41	0,38	0,42
d	0,20	0,19	0,21
t_f	4,0	4,0	5,0
t_p	20,0	20,0	40,0
t_{10}	24,0	21,0	21,0
t_{50}	71,0	65,0	60,0
t_{90}	122,0	117,0	124,0

Da Tabela 15 observa-se que, a relação $\frac{t_f}{T}$ indica a presença de curto circuito em todos os ensaios, tal fato é verificado também em $\frac{t_p}{T}$ indicando a presença de zona morta no interior do reator E₁ e E₂. Em E₃, observou-se uma melhora dessa situação, devido a maior vazão e conseqüentemente melhor mistura. O reator 2 apresentou ineficiência para baixas vazões e alguma melhora com o aumento da vazão.

Tabela 16 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 1 (E₁) no reator 3 (R₃)

Reator 3 – R₃: L = 100 mm; D_{IR} = 60 mm; D_{ET} = 40 mm; V = 157,08 mL; A = 125,66 cm².
Ensaio 1 – E₁: Q = 5,555 mL s⁻¹; T = 28,3 s; u = 3,54 mm s⁻¹.

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0146	0,000	0,000	0,00
20	0,1134	2,269	45,377	16,16
40	0,0709	2,838	113,511	36,37
60	0,0470	2,821	169,234	56,45
80	0,0318	2,547	203,780	74,59
100	0,0109	1,087	108,657	82,33
120	0,0096	1,153	138,400	90,54
140	0,0095	1,328	185,879	100,00
Σ	0,3078	14,042	964,839	

Tabela 17 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 2 (E₂) no reator 3 (R₃)

Reator 3 – R₃: L = 100 mm; D_{IR} = 60 mm; D_{ET} = 40 mm; V = 157,08 mL; A = 125,66 cm².
Ensaio 2 – E₂: Q = 6,944 mL s⁻¹; T = 22,6 s; u = 4,42 mm s⁻¹.

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0149	0,000	0,000	0,00
20	0,0775	1,550	30,992	10,54
40	0,0840	3,359	134,364	33,39
60	0,0521	3,124	187,466	54,64
80	0,0296	2,369	189,486	70,75
100	0,0162	1,619	161,935	81,77
120	0,0113	1,355	162,550	90,98
140	0,0095	1,326	185,621	100,00
Σ	0,2950	14,701	1052,412	

Tabela 18 – Informações hidrodinâmicas iniciais do ensaio 3 (E₃) no reator 3 (R₃)

Reator 3 – R₃: L = 100 mm; D_{IR} = 60 mm; D_{ET} = 40 mm; V = 157,08 mL; A = 125,66 cm².
Ensaio 3 – E₃: Q = 8,333 mL s⁻¹; T = 18,9 s; u = 5,30 mm s⁻¹.

t_i (s)	c_i (mg mL ⁻¹)	$t_i \cdot c_i$	$t_i^2 \cdot c_i$	Acum. (%)
0	0,0126	0,000	0,000	0,00
20	0,1121	2,242	44,846	12,85
40	0,0639	2,558	102,315	27,51
60	0,0583	3,496	209,776	47,54
80	0,0501	4,007	320,538	70,50
100	0,0274	2,742	274,214	86,21
120	0,0092	1,106	132,704	92,55
140	0,0093	1,301	182,089	100,00
Σ	0,3429	17,452	1266,482	

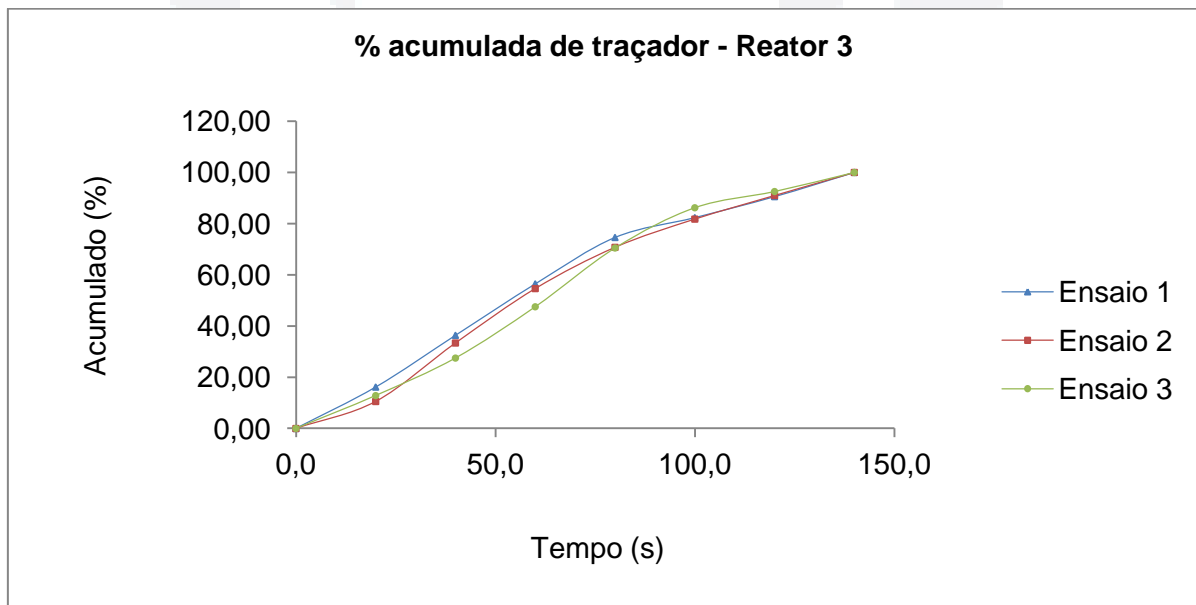
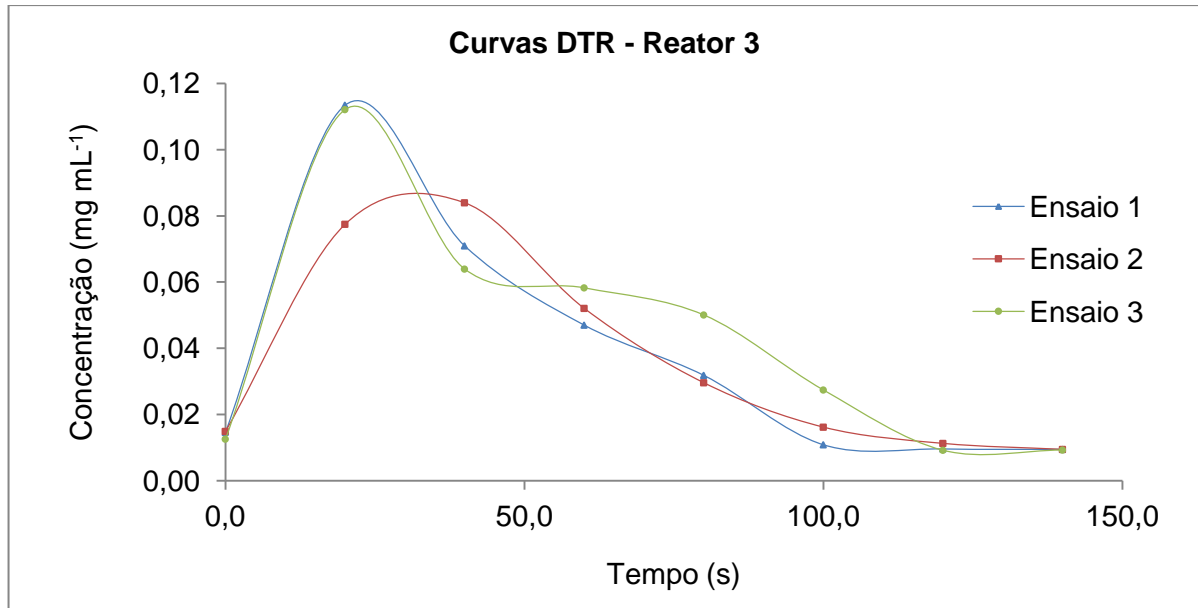
Gráfico 7 – Porcentagem acumulada de traçador ao longo dos ensaios no reator 3 (R₃)

Gráfico 8 – Curva DTR dos ensaios no reator 3 (R₃)

Equações das curvas DTR dos ensaios R₃E₁, R₃E₂, R₃E₃, respectivamente:

$$y = -3 \cdot 10^{-12}x^6 + 1 \cdot 10^{-9}x^5 - 2 \cdot 10^{-7}x^4 + 2 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,0009x^2 + 0,016x + 0,0146$$

$$R^2 = 1$$

$$y = -8 \cdot 10^{-13}x^6 - 3 \cdot 10^{-10}x^5 + 5 \cdot 10^{-8}x^4 - 3 \cdot 10^{-6}x^3 - 1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0042x + 0,0149$$

$$R^2 = 0,9986$$

$$y = -3 \cdot 10^{-12}x^6 + 2 \cdot 10^{-9}x^5 - 3 \cdot 10^{-7}x^4 + 2 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,001x^2 + 0,0177x + 0,0127$$

$$R^2 = 0,9982$$

O Gráfico 8 apresenta a curva DTR do R₃ e observa-se que nos três ensaios ocorreram caudas e um platô na zona intermediária do E₃, indicando a retenção e recirculação do traçador.

Tabela 19 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 3 (R₃)

Reator 3 – R ₃ : L = 100 mm; D _{IR} = 60 mm; D _{ET} = 40 mm; V = 157,08 mL; A = 125,66 cm ² .			
Q = 5,555 mL s ⁻¹ ; T = 28,3 s; u = 3,54 mm s ⁻¹			
Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 22,6 s; u = 4,42 mm·s ⁻¹			
Q = 8,333 mL s ⁻¹ ; T = 18,9 s; u = 5,30 mm s ⁻¹			
Parâmetros	E ₁	E ₂	E ₃
\bar{t}	45,6	49,8	50,9
σ^2	1053,5	1084,0	1103,3

Continua...

Tabela 19 – Resultados hidrodinâmicos dos ensaios no reator 3 (R₃)

Reator 3 – R ₃ : L = 100 mm; D _{IR} = 60 mm; D _{ET} = 40 mm; V = 157,08 mL; A = 125,66 cm ² .			
Q = 5,555 mL s ⁻¹ ; T = 28,3 s; u = 3,54 mm s ⁻¹ Q = 6,944 mL s ⁻¹ ; T = 22,6 s; u = 4,42 mm·s ⁻¹ Q = 8,333 mL s ⁻¹ ; T = 18,9 s; u = 5,30 mm s ⁻¹			
Parâmetros	E ₁	E ₂	E ₃
... continuação da Tabela 19:			
<i>N</i>	2,0	2,0	2,0
<i>D/uL</i>	0,16	0,14	0,14
σ_{θ}^2	0,51	0,44	0,43
<i>d</i>	0,25	0,22	0,21
<i>t_f</i>	1,0	2,0	2,0
<i>t_p</i>	20,0	40,0	20,0
<i>t₁₀</i>	13,0	15,0	19,0
<i>t₅₀</i>	53,0	55,0	63,0
<i>t₉₀</i>	118,0	117,0	110,0

Observa-se na Tabela 19, que para os três ensaios tem-se um *N* igual a 2, também percebe-se um aumento da dispersão e variância conforme aumenta a vazão ensaiada. A relação $\frac{t_f}{T}$ foi baixa em todos os ensaios nesse reator, indicando a presença de curto circuito, porém a relação $\frac{t_p}{T}$ indica uma baixa existência de zona morta. Considera-se o R₃ eficiente principalmente nas duas vazões iniciais.

Os ensaios hidrodinâmicos apresentaram características importantes para a análise dos reatores, o R₁ mostrou-se com melhor desempenho em vazões menores, assim como R₃, também ressalta-se que com o aumento da vazão houve recirculação nos reatores. O R₂ apresentou desempenho melhor no ensaio com maior vazão, sendo destacado a baixa homogeneidade da mistura em vazões menores.

Com características de lâmina de 10 mm e área em contato com irradiação de 157,08 cm², o R₁ apresentou melhor desempenho nos ensaios E₁ e E₂. No ensaio E₃, percebe-se a formação de um platô, causado pela recirculação do traçador. Os

valores de N , número representativo de reatores em série, confirmam a eficiência do reator para os dois primeiros ensaios.

O R_2 apresentou sinais de curto circuito para os três ensaios. Com características de 15 mm de lâmina e 125,66 cm² de área em contato com irradiação, teve melhor desempenho em vazão alta, no E_3 .

O R_3 , tendo uma lâmina de 10 mm e área de contato com irradiação igual do R_2 , apresentou o melhor rendimento com vazão intermediária, ou seja, no E_2 . Percebe-se a presença de curto-circuito em todos os ensaios. Quanto à representação de reatores em série, N ficou constante.

A presença de zonas mortas nos reatores pode estar relacionada as entradas perpendiculares (90°) do fluido. Em estudo hidrodinâmico de reator anular, Thethê et al., (2009) propuseram entrada em 45° do fluido, proporcionando uma melhor qualidade da mistura e diminuindo a incidência de zonas mortas.

Os resultados hidrodinâmicos alcançados neste estudo apresentam conformidades com os valores mencionados por EPA, (1986) e EPA, (1998) em seus manuais de dimensionamento.

4.2 Resultados analíticos

Nesta seção são apresentados os resultados analíticos das análises de redução de cor. Todos os ensaios, ocorreram em triplicatas, a Tabela 19 apresenta os resultados para os reatores analisados.

Tabela 20 – Resultados dos ensaios de redução de cor (em %) nos reatores R_1 , R_2 e R_3 para as vazões ensaiadas

Redução Cor (%)	R_1			R_2			R_3		
	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3	E_1	E_2	E_3
1º Reciclo	64,00	55,54	34,41	95,32	88,36	79,91	100,0	95,15	94,44
2º Reciclo	92,83	81,56	75,19	100,0	99,32	97,90	100,0	100,0	100,0
3º Reciclo	99,40	95,17	88,48	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4º Reciclo	100,0	97,17	99,15	100,0	100,0	99,72	-	-	-

Nas análises de redução de cor, percebe-se uma maior eficiência para o R₃, que obteve 100% de redução no 2º reciclo, nas três vazões estudadas. O R₁ que apresenta características de lâmina igual a R₃ (10 mm), mostrou-se ineficiente, necessitando 4 reciclos. Já o R₂, apresentou redução de 100% no 3º reciclo, porém com lâmina de 15 mm.

Nesse contexto, os reatores R₁ e R₂ apresentaram resultados satisfatórios nos ensaios de redução de cor.

Nesse estudo pode-se concluir que para a remoção de cor a eficiência maior ocorreu nos reatores com uma camisa de quartzo menor, que apesar de proporcionar uma área de contato menor, aproxima mais a lâmina do líquido do contato com a irradiação. A lâmina de líquido no reator interfere, apresentando melhor desempenho em lâminas menores, o que era esperado, porém para o estudo realizado, observou-se que para R₂ e R₃ necessitou-se de um segundo reciclo para aproximar dos 100% de remoção de cor, e nesse, obteve-se uma pequena diferença dos dois reatores.

Em estudo com reator de volume 77 mL, Salgado (2009) alcançou resultados de descoloração de um efluente sintético de indústria têxtil alcançando 100% em cinco minutos. Também com aplicação do processo UV/H₂O₂, utilizando reator tubular, Alves (2012), obteve resultados da ordem de 96% de descoloração.

Em estudos anteriores realizados com os mesmos procedimentos deste trabalho, utilizando reator de volume útil de 630 mL, em vazão de 18 L h⁻¹, Marmitt; Pirotta; Stülp (2010), obtiveram redução de 96,4% de descoloração no comprimento de onda de absorção máxima (628 nm) para o sistema UV/H₂O₂, indicando resultados favoráveis de descoloração quando da utilização deste tratamento.

4.3 Análise energética

A partir dos dados apresentados anteriormente nas Tabelas 5 e 6, aplicando-se a Equação 20, tem-se a quantidade de energia elétrica necessária para provocar a degradação de uma unidade de massa de um contaminante (BOLTON, 2001).

$$E_{EM} = \frac{P}{F \cdot \lg\left(\frac{c_i}{c_f}\right)} \quad (20)$$

Onde: P é a potência nominal do sistema, em kW;

F é a vazão do sistema, em $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$;

c_i e c_f são a concentração inicial e final, em mg L^{-1} .

Tabela 21 – Consumo energético para descoloração do efluente sintético

Reator	R ₁			R ₂			R ₃		
	E ₁	E ₂	E ₃	E ₁	E ₂	E ₃	E ₁	E ₂	E ₃
kWh m ⁻³	27,274	22,308	21,948	33,740	23,472	20,585	-	25,479	18,652

A partir do cálculo de E_{EO} , verifica-se que a eficiência dos tratamentos é de aproximadamente (média) 23,843 kWh m⁻³ para o R₁, 25,932 kWh m⁻³ para o R₂ e 22,065 kWh m⁻³ para o R₃.

Em ensaio de fotodegradação envolvendo corante alimentício vermelho Bordeaux em reator de 6 litros com reciclo e lâmpada de 250 watts, Silva (2008) obteve remoção de 99% em 2,5 horas de ensaio com uma eficiência energética de 52,0833 kWh m⁻³.

Mohammad (2011) obteve eficiência de 9,23 kWh m⁻³ para a degradação de Malachite Green, 12,57 kWh m⁻³ para C.I. Acid Red 27 e 34,80 kWh m⁻³ para Methyl Orange.

4.4 Possibilidades de reúso

Estudos em reatores do NEMP proporcionaram resultados satisfatórios para a aplicação de efluente proveniente de indústria alimentícia em reúso. Essas informações foram verificadas por Marmitt; Stülp (2010), Marchini; Machado; Stülp (2011). Os resultados alcançados nos respectivos estudos são apresentados na Tabela 22 e comparados com as recomendações para água de reúso da U. S. EPA (lavagem de pisos e irrigação de áreas verdes industriais).

Tabela 22 – Resultados obtidos em experimentos visando o reúso e recomendações do órgão U. S. EPA

Parâmetro	Unidade	U. S. EPA	NEMP ⁽¹⁾
pH	-	6 – 9	6,9
Condutividade	mS cm ⁻¹	SE	4,2
Cor	Hazen	≤ 15	Incolor *
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	SE	2,3
TOC	mg L ⁻¹	SE	8,7
DQO	mg L ⁻¹	≤ 25	19,42 ⁽²⁾

⁽¹⁾ Marchini; Machado; Stülp (2011).

⁽²⁾ Marmitt; Stülp (2010).

* Comprovada pela avaliação visual, ensaios de turbidez e espectrofotometria UV/Vis.

A partir dos resultados e das avaliações realizadas, o reúso do efluente é possibilitado e ainda pode ser melhorado mediante algumas recomendações de alteração nos reatores, dentre as quais destaca-se a relação altura e diâmetro do reator e entrada do efluente em 45°. Essas características proporcionam uma melhor eficiência do fluxo no interior da célula, diminuindo a presença de zonas mortas e curto-circuitos.

5 CONCLUSÕES

O reator 3 atingiu 100% de descoloração já no 2º reciclo e com eficiência energética de $22,065 \text{ kWh m}^{-3}$, diferenciando dos demais reatores estudados. A questão hidrodinâmica mostrou indícios de zona morta e curto circuito em todos os reatores, indicando a possibilidade de melhorias nos mesmos. Para o R₁ e R₃ é indicado seu uso em vazões menores, da ordem de 20 L h^{-1} , para o R₂ sugere-se o uso em vazões maiores de 25 a 30 L h^{-1} , devido ao fato de ter apresentado uma baixa qualidade da mistura para pequenas vazões, afetando diretamente sua eficiência.

Diante das exigências cada vez mais rígidas para a qualidade de tratamento dos efluentes industriais, os processos oxidativos avançados aparecem como uma alternativa para o setor industrial. Os resultados obtidos permitem concluir que o processo UV/H₂O₂, através das configurações de reatores estudados, tem sua aplicabilidade em reúso conforme recomendações de qualidade da água da U.S. EPA.

Este estudo, mesmo com as simplificações feitas, possibilitou obter informações importantes em relação ao projeto hidrodinâmico de reatores. Tais informações são pouco encontradas atualmente, pois dimensionamentos de sistemas de tratamento envolvendo POA ainda são pouco divulgados.

REFERÊNCIAS

- ALEBOYEH, A.; OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H.; **J. Hazard. Mater**, 162, 2009.
- ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v. 58, p. 199-230, 2000.
- ALVES, A. **Estudo da descoloração e degradação de corantes azo mediante processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂**. Dissertação de Mestrado, USP, 2009.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MARROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MARROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v.37, n. 5, p. 993-1004, 2003.
- BANDALA, E. R.; ARANCIBIA-BULNES, C. A.; OROZCO, S. L.; ESTRADA, C. Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. **Solar Energy**. V. 77, p. 503-512, 2004.
- BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure Appl. Chem.**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.
- BRASIL. ANVISA. **Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999**. Aprova o Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas Funções e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 5: Balas, Confeitos, Bombons, Chocolates e Similares.
- CARETTI, C.; LUBELLO, C. Wastewater disinfection with PAA and UV combined treatment: a pilot plant study. **Water Reserch**, v. 37, n. 10, p. 2365-2371, 2003.

CASSANO, A. E.; MARTIN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, n. 7, p. 2155-2201, 1995.

CASTRO F. M. S. **Determinação de variáveis hidrodinâmicas em reator UASB com nova proposta de configuração do separador de fases**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CISNEROS, Rosario López; ESPINOZA, Abel Gutarra; LITTER, Marta I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**. v.48, n.4, p 393-399, jul. 2002.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F., LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. (Org.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, cap. 1. La Plata: Rede CYTED, 2001.

EINSCHLAG, F. S. G.; LOPEZ, J.; CARLOS, L.; CAPPARELLI, A. L.; BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. Evaluation of the efficiency of photodegradation of Nitroaromatics applying the UV/H₂O₂ technique. **Environmental Science Technologie**, v. 36, n. 18, p. 3936-3944, 2002.

EPA. **Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection**. 1986.

EPA HANDBOOK. **Advanced Photochemical Oxidation Processes**. 1998.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.

GHODBANE, H.; HAMDAR, O. Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes. **Chemical Engineering**, v. 160, n. 1, p. 226-231, 2010.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. **Advanced Environmental Research**. V.8, (3-4), p. 501-551, 2004a.

GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003, 438 p. : il. Projeto PROSAB.

INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 183-190, 1999.

KIWI, J., PULGRAIN, C., PERINGER P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. **Applied Catalysis. B: Environmental**. V. 3, p. 335-341, 1994.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan. /fev. 2002.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2000.

LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **Earth and Environmental Science**, v. 2, p. 325-366, 2005.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. São Paulo: Manole, 2003. 550 p.

MARCHINI, A. E.; MACHADO, V. R.; STÜLP, S. Avaliação preliminar do potencial de reúso de efluente gerado em indústria de alimentos degradados por via fotoquímica. **Tecno-Lógica**, v. 15, n. 2, p.67-72, 2011.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MOHAMMAD A. B.; HAMED E.; NASSER M.; MOHAMMAD S. Influence of the chemical structure of organic pollutants on photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: kinetic analysis and evaluation of electrical energy per order (E_{EO}). **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 6, n. 4, 2011.

PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water**: catalytic and technological aspects. Lusanne, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL.

PERA-TITUS, M. P.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B**. V.47, p.219-256, 2004.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA M. I. C.; RODRIGUES K. A.; SAMPAIO G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Eng. Sanit. Ambient.* 2009, vol.14, n.1, pp. 1-8.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**. V. 76, p. 301–315, 2002.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**. V. 14, (2), p. 88-103, 1995.

SILVA, C. P. da; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária Ambiental** 13(1):73-77, 2008.

SIQUEIRA, R. N.; TEIXEIRA, E. C. **Avaliação de diversos indicadores de eficiência hidráulica como ferramenta para a análise do desempenho de UTAE**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 1999.

SMITH, R. K. **Handbook of environmental analysis**. Genium Publishing Corporation, 3 rd ed., New York, 1997.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 3, 2009, p. 169-180.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal of Environmental Science And Health**. Part A. V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados: caderno temático**: Campinas: Unicamp, Instituto de Química, 2004. 83 f. Apostila, v. 3.

THETHÊ, L. O.; DOS SANTOS, A. C. C.; PIRES, C. A. M. **Avaliação hidrodinâmica de um reator anular**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2009.

YOUN-JOO A.; CARRAWAY, E. R. PAH degradation by UV/H₂O₂ in perfluorinated surfactant solutions. **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 309-314, 2002.