

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PQI 2000 – Trabalho de conclusão de curso II

“Caracterização de um reator fotoquímico tubular com escoamento
anular e fonte de radiação axial”

Integrantes:

Felipe Cauhy Rodrigues N°USP: 5947822
Tácito da Silva N°USP: 5946216

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Felipe Cauhy Rodrigues

Tácito da Silva

Antonio Carlos S. C. Teixeira

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
2	OBJETIVOS	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	Processos oxidativos avançados	6
3.1.1	Características Gerais dos Processos Oxidativos Avançados	7
3.1.2	Sistema H ₂ O ₂ /UV	7
3.2	Determinação da distribuição de tempos de residência	8
3.2.1	Tipos de Escoamento	8
3.2.2	Distribuição de Tempos de Residência (DTR)	9
3.2.3	Outras maneiras de determinação da não idealidade do reator	11
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	13
4.1	Espectrofotometria de absorção UV-visível	13
4.1.1	Procedimento de filtragem das amostras de MGLC	13
4.2	Irradiação das amostras de MGLC	14
4.3	Procedimento de preparação das amostras de MGLC	15
4.4	Metavanadato de Amônio	15
4.5	Coleta de dados para determinação da DTR	17
5	RESULTADOS OBTIDOS	18
5.1	Leucocianeto de Verde Malaquita	18
5.2	Pesagem	19
5.3	Síntese do leucocianeto de verde malaquita (MGLC)	20
5.4	Equivalência entre as cubetas	23
5.5	Caracterização do leucocianeto de verde malaquita	24
5.5.1	Uso de água como solvente	24
5.5.2	Uso de etanol como solvente	26
5.5.3	Uso de solução água/etanol como solvente	27
5.6	Curva de calibração para solução 30% de etanol em água	29
5.7	Estudo de traçador fotoquímico alternativo ao MGLC	32
5.7.1	Peróxido de hidrogênio sem tratamento	32
5.7.2	Peróxido de hidrogênio tratado com metavanadato de amônio	35
5.8	Determinação da DTR do reator	37
6	TRATAMENTO DE DADOS	44
6.1	Modelo de CSTR + PFR	49
6.2	Modelo de Tanques em série	51
6.3	Modelo de Dispersão axial	54
6.4	Comparação entre os modelos	56
6.5	Cálculo da conversão através do modelo de dispersão axial	57
7	CONCLUSÕES	59
8	RECOMENDAÇÕES PARA POSSÍVEIS PRÓXIMOS TRABALHOS	60
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

Lista de figuras:

Figura 1 – Sistema de filtragem.....	14
Figura 2 – Cabine para irradiação das amostras.....	14
Figura 3 – Solução de metavanadato de amônio.....	16
Figura 4 – Arranjo experimental.....	17
Figura 5 – Reação de síntese do verde malaquita de leucocianeto.....	18
Figura 6 - Comparação entre solução não irradiada (MGLC, à esquerda) e irradiada (MGLC, à direita) em etanol.....	18
Figura 7 – Peso padrão de 20 mg.....	20
Figura 8 – Precipitado de MGLC.....	23
Figura 9 – Formação de precipitado em solução 1×10^{-5} mol/L de MGLC em água.....	25
Figura 10 – Espectro de absorção do MGLC 1×10^{-5} mol/L em água.....	25
Figura 11 - Espectro de absorbância do MGLC _i 1×10^{-5} mol/L em água.....	26
Figura 12 - Espectro de absorção do MGLC 1×10^{-5} mol/L em etanol irradiado e não irradiado.....	27
Figura 13 – Espectro de absorção do MGLC $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L em solução 30 % de etanol em água.....	29
Figura 14 – Esquema do sistema experimental.....	Error! Bookmark not defined.

Lista de gráficos:

Gráfico 1 – Avaliação da equivalência das cubetas.....	24
Gráfico 2 – Correlação entre concentrações de MGLC _i e absorbância.....	30
Gráfico 3 – Correlação corrigida entre concentrações de MGLC _i e absorbância.....	31
Gráfico 4– Correlação corrigida entre concentrações de MGLC _i e absorbância.....	33
Gráfico 5 – Curva de calibração H ₂ O ₂ tratado com metavanadato de amônio.....	36
Gráfico 6– Curva de calibração H ₂ O ₂ tratado com metavanadato de amônio corrigida.....	37
Gráfico 7 – DTR's com metavanadato sem reação.....	38
Gráfico 8– DTR's sem metavanadato sem reação.....	38
Gráfico 9 - DTRs com metavanadato com reação.....	39
Gráfico 10- DTRs sem metavanadato com reação.....	40
Gráfico 11- DTR com Metavanadato 30 L/h.....	40
Gráfico 12- DTR sem Metavanadato 30 L/h.....	41
Gráfico 13- DTR com Metavanadato 60 L/h.....	41
Gráfico 14- DTR sem Metavanadato 60 L/h.....	42
Gráfico 15- DTR com Metavanadato 90 L/h.....	42
Gráfico 16- DTR sem Metavanadato 90 L/h.....	43
Gráfico 17 – E(t) sem reação sem metavanadato.....	44
Gráfico 18 – E(t) com reação sem metavanadato.....	45
Gráfico 19 – E(t) sem reação com metavanadato.....	45
Gráfico 20 – E(t) com reação com metavanadato.....	46
Gráfico 21 – F(t) sem reação sem metavanadato.....	46
Gráfico 22 – F(t) com reação sem metavanadato.....	47
Gráfico 23 – F(t) sem reação com metavanadato.....	47
Gráfico 24 – F(t) com reação com metavanadato.....	48
Gráfico 25 – Experimental x modelo CSTR+PFR sem reação sem metavanadato.....	49

Gráfico 26 – Experimental x modelo CSTR+PFR com reação sem metavanadato	49
Gráfico 27 – Experimental x modelo CSTR+PFR sem reação com metavanadato	50
Gráfico 28 – Experimental x modelo CSTR+PFR com reação com metavanadato.....	50
Gráfico 29 – Experimental x modelo Tanques em série sem reação sem metavanadato	51
Gráfico 30 – Experimental x modelo Tanques em série com reação sem metavanadato	52
Gráfico 31 – Experimental x modelo Tanques em série sem reação com metavanadato	52
Gráfico 32 – Experimental x modelo Tanques em série com reação com metavanadato	53
Gráfico 33 – Experimental x modelo dispersão axial sem reação sem metavanadato	54
Gráfico 34 – Experimental x modelo dispersão axial com reação sem metavanadato.....	54
Gráfico 35 – Experimental x modelo dispersão axial sem reação com metavanadato.....	55
Gráfico 36 – Experimental x modelo dispersão axial com reação com metavanadato	55

Lista de Tabelas:

Tabela 1 – Valores de potencial de redução para diferentes espécies químicas.....	6
Tabela 2 – Principais sistemas para produção do radical hidroxila.....	7
Tabela 3 – Verificação da balança XS205.....	20
Tabela 4 – Otimização da proporção etanol/água.	28
Tabela 5 – Soluções para construção da curva de calibração.....	30
Tabela 6 - Absorbancia de amostras com diferentes concentrações de peróxido sem tratamento	33
Tabela 7 – Estudo da degradação de solução de H ₂ O ₂ em condições ambiente	35
Tabela 8 - Absorbância de amostras com diferentes concentrações de peróxido tratado com metavandato de amônio	36

1 Introdução

Um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento é, sem dúvida, a poluição ambiental. Este fato decorre de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental. Além disso, é importante ressaltar que o próprio desconhecimento em relação aos malefícios do uso de um número extenso de compostos, ou mesmo procedimentos e/ou atitudes incorretas tiveram grande contribuição para o agravamento do problema.

Felizmente, mudanças estão sendo observadas nos últimos anos. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico de passivos existentes estão sendo utilizados como importante ferramenta no desenvolvimento de tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos e/ou ações ambientalmente corretas. Somado a isso, a adoção de novos conceitos como o desenvolvimento sustentável, e mudanças na legislação, como medidas que restringem a emissão de poluentes, além da implantação de programas educativos tem provocado uma melhoria do cenário como um todo.

O tratamento de efluentes tóxicos é de grande interesse devido ao potencial de impactos que podem ser causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Por isso, é possível notar o aumento do interesse de empresas em buscar alternativas que levem a soluções mais eficazes no tratamento dos contaminantes gerados nos seus processos produtivos.

Parte da preocupação tem origem em interesses sócio-mercado-lógicos, segundo os quais as empresas tentam transmitir uma imagem de responsabilidade ambiental perante a sociedade em busca de um diferencial competitivo. Além deste fato há o aspecto financeiro, pois com as novas diretrizes da política ambiental o não tratamento ou mesmo o tratamento incorreto de efluentes pode acarretar custos elevados para a empresa, sendo estes muitas vezes maiores que os custos envolvidos no tratamento correto dos efluentes.

A remoção de poluentes orgânicos tem se apresentado como um grande desafio tecnológico, pois, não raramente, não é possível realizar esta remoção eficientemente com métodos de tratamento convencionais, o que tem causado o crescimento dos esforços na busca por técnicas eficientes nessa remoção.

Nos últimos 25 anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm tido destaque devido a sua eficiência na remoção de grande número de compostos orgânicos a baixos custos operacionais. Estes métodos têm se mostrado uma importante alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. Estes processos provocam a oxidação dos contaminantes orgânicos através da geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes, que, em quantidade suficiente, provocam a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, os quais são facilmente manipulados ou não são mais considerados contaminantes. A formação destes radicais pode ocorrer de diversas formas que são classificadas em homogêneas ou heterogêneas, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação.

2 Objetivos

Este projeto tem como objetivo dar continuidade ao esforço de caracterização de um reator fotoquímico tubular com escoamento anular e fonte de radiação axial utilizando um traçador com propriedades foto-reativas, realizado pela equipe do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos. O presente trabalho consta das seguintes etapas:

- Caracterização do traçador fotoquímico verde malaquita de leucocianeto;
- Determinação da melhor composição da mistura água/etanol para dissolução do leucocianeto verde malaquita (MGLC);
- Estudo de traçador fotoquímico alternativo ao MGLC.
- Caracterização dos efeitos de mistura e absorção de fótons no reator fotoquímico por meio de comparação entre as medidas de DTR em operação não irradiada, utilizando o método alternativo estudado, para diferentes vazões de escoamento no reator;
- Tratamento dos dados levantados e modelagem matemática do desvio da idealidade;

As pesquisas na área dos processos oxidativos avançados são numerosas, porém em sua grande maioria são pesquisas que estudam a caracterização das reações químicas envolvidas no processo. O projeto de reatores, que possibilitem a aplicação deste método em escala industrial, tem recebido menos atenção. A caracterização do afastamento da idealidade do reator forneceria importantes informações sobre a viabilidade de aplicação de POAs em reatores tubulares com escoamento anular e fonte de radiação axial, bem como auxiliar na modelagem do reator.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Processos oxidativos avançados

Os POAs têm se destacado entre os novos processos desenvolvidos buscando a obtenção de uma maior eficiência no tratamento de efluentes complexos, sendo que empregados com excelentes resultados no tratamento de espécies químicas recalcitrantes.

Os POAs têm sido definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, obtendo destaque entre estas espécies o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que apresenta um elevado poder oxidante ($E^0_{\text{HO/OH}} = +2,8 \text{ V}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), e baixa seletividade, possibilitando o tratamento de um grande número de contaminantes, inclusive tóxicos, em períodos relativamente curtos.

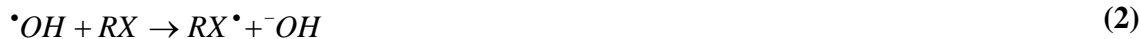
A elevada eficiência destes processos se deve a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e também a fatores cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares. Na Tabela 1 estão citados os valores do potencial de redução para diferentes espécies químicas.

Tabela 1 – Valores de potencial de redução para diferentes espécies químicas.

Espécie	Potencial de Redução* (V, a 25°C)
F_2	3,06
$\bullet\text{OH}$	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
KMnO_4	1,67
Cl_2	1,36

*Referência a eletrodo normal de hidrogênio

A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX, e PhX) pelo radical hidroxila ocorre conforme três diferentes mecanismos: abstração de prótons (1), transferência de elétrons (2) e adição radicalar (3), estes mecanismos estão exemplificados nas equações a seguir:



São conhecidos um grande número de processos que podem ser utilizados para geração do radical hidroxila no local onde irá oxidar os poluentes (*in situ*). Entre os processos possíveis será dada especial atenção ao que envolve o uso de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, que será o processo aplicado durante a etapa experimental deste trabalho de conclusão de curso. A Tabela 2 cita os principais sistemas utilizados para a produção do radical hidroxila.

Tabela 2 – Principais sistemas para produção do radical hidroxila.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /OH ⁻	Sc [*] /H ₂ O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Sc [*] /O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV(Vis)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		

* Semicondutor (ZnO, TiO₂, por exemplo)

3.1.1 Características Gerais dos Processos Oxidativos Avançados

Algumas das principais vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em processos oxidativos avançados são:

- Na maior parte dos casos os processos oxidativos avançados provocam importantes modificações químicas no substrato, induzindo a completa mineralização dos compostos orgânicos;
- Trata-se de um processo não-específico, o que viabiliza a degradação de substratos de variadas naturezas químicas. Dentre estes substratos passíveis de ser tratados destacam-se os contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado por oxidação parcial;
- Podem ser aplicados na redução da concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional;
- São aplicáveis no tratamento de contaminantes em baixas concentrações;
- Os processos oxidativos avançados não geram resíduos, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação. Este é um fator relevante, pois evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição.

Apesar das vantagens apresentadas, os POAs não podem ser aplicados no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Algumas condições limitam a sua aplicação, dentre as quais é possível destacar:

- Nem sempre os processos estão em escala adequada a aplicação de POAs;
- Em alguns casos, os custos podem ser proibitivos, principalmente devido a alta demanda de energia;
- Pode haver a formação de subprodutos tóxicos;
- Existência de restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.

3.1.2 Sistema H₂O₂/UV

A obtenção do radical hidroxila partindo-se de peróxido de hidrogênio envolve a cisão homolítica de uma ligação sigma de elevada energia (O – O, 48,5 kcal mol⁻¹).

O valor da energia requerida para a cisão homolítica da ligação corresponde a radiação ultravioleta com comprimento próximo de 254 nm. A reação, teoricamente, resulta

em dois mols de radical hidroxila para cada mol de fótons absorvidos, conforme representado na equação (4). Porém, devido a baixa difusividade do radical hidroxila em água, parte dos radicais dos formados reage entre si formando, novamente, peróxido de hidrogênio, por isso, o rendimento quântico deve ser considerado (no caso, para H_2O_2 $\Phi_{254\text{nm}} = 0,98$) e, assim, para cada mol de fótons absorvidos forma-se 0,98 mols de peróxido de hidrogênio.



Após a formação do radical hidroxila ocorre uma série de reações de propagação dos radicais livres até a oxidação completa do poluente, que resultará na conversão deste poluente em moléculas de CO_2 e de H_2O .

O processo de oxidação por este sistema pode ter sua eficiência reduzida caso haja presença de sequestradores, que são espécies químicas capazes de capturar os radicais hidroxila fotoquimicamente produzidos. Os exemplos de maior importância são os íons carbonato (CO_3^{2-}), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}). As equações a seguir mostram a formação do radical carbonato, o qual apresenta menor potencial de oxidação, se comparado ao radical hidroxila.



A implantação de processos oxidativos avançados pelo sistema de produção de radicais hidroxila através da irradiação do peróxido de hidrogênio em solução tem sido bastante eficiente na degradação de variados efluentes (como fármacos, fenóis, pesticidas, papeleiros, têxteis), o principal empecilho para a implantação em escala industrial do POA por este sistema é a alta energia associada à decomposição do peróxido.

3.2 Determinação da distribuição de tempos de residência

3.2.1 Tipos de Escoamento

O escoamento ideal pode ocorrer por dois modelos principais de acordo com a literatura: o escoamento de mistura perfeita (CSTR) e o escoamento pistonado (PFR). Embora estes sejam modelos idealizados e os sistemas reais nunca seguirem completamente esses padrões de escoamento, grande parte dos escoamentos encontrados na realidade se aproxima, com erro desprezível, do comportamento ideal. Porém, em alguns casos, o desvio em relação ao ideal pode ser considerável e, assim, o escoamento deve ser classificado como não ideal.

O escoamento no qual os elementos do fluido atravessam o sistema com a mesma velocidade, movendo-se “alinhas” é o escoamento pistonado. Neste caso o perfil de velocidades é chato não ocorrendo, portanto, mistura axial. Já quando há a mistura completa dos elementos do fluido, obtendo-se, assim, uma composição homogênea no interior do volume, então trata-se do escoamento de mistura perfeita.

Muitos fenômenos de escoamento podem causar desvios em relação ao comportamento ideal. Alguns destes fenômenos são descritos a seguir:

- a) Escoamento preferencial: ocorre quando grande quantidade de elementos do fluido escoam através do equipamento em tempo menor que os outros;
- b) Curto circuito: ocorre quando elementos do fluido escoam através do equipamento sem percorrer todo seu interior;
- c) Zonas mortas: são regiões do equipamento isoladas ou inacessíveis, onde o fluido nelas aprisionado não interage com as regiões ativas;
- d) Reciclo: ocorre quando parcelas do fluido são recirculadas para a entrada ou para o interior do equipamento;
- e) Retromistura: ocorre quando parcelas do fluido apresentam movimento no sentido contrário ao fluxo principal.

3.2.2 Distribuição de Tempos de Residência (DTR)

É possível considerar o fluido como sendo constituído por uma infinidade de elementos, os quais são expostos a variadas forças contrárias e favoráveis ao movimento, assim, pode-se assumir que cada elemento do fluido apresenta comportamento definido dentro do sistema que determina a permanência do mesmo.

O tempo decorrido desde a entrada do fluido até a sua saída é definido como tempo de residência; neste trabalho o reator estudado será o sistema considerado.

A distribuição de tempos de residência (DTR) de um reator é uma característica da mistura que ocorre no interior do reator químico. Não há mistura axial no reator de escoamento pistonado (PFR), e essa omissão reflete-se na DTR que essa classe de reatores apresenta. O CSTR é completamente misturado e possui uma DTR de natureza muito diferente daquela de um reator de escoamento pistonado.

A função distribuição de tempos de residência $E(t)$ é uma função de distribuição probabilística que descreve o tempo despendido pelos diferentes elementos do fluido no interior do reator. O valor de $E(t).dt$ indica a fração de fluido saindo do reator que permaneceu dentro do reator um intervalo de tempo entre t e $t+dt$.

A técnica estímulo-resposta é amplamente utilizada para a obtenção de informações sobre o DTR. A técnica consiste na injeção de uma substância química inerte, molécula ou átomo, chamada de traçador, na entrada do reator no tempo $t=0$, e, então, mede-se a concentração do traçador $C(t)$, no efluente do reator, em função do tempo.

A injeção pode ser feita de várias maneiras, sendo a entrada de tipo pulso e a entrada de tipo degrau as duas mais utilizadas.

O traçador é utilizado para investigar o comportamento de uma substância em um determinado processo físico ou químico, isto é feito através da incorporação do traçador na massa de uma substância.

Os traçadores são utilizados para marcarem fluidos, constituindo importante ferramenta na obtenção de modelos que representem o escoamento. Para que uma substância possa ser usada com traçador ele deve apresentar as seguintes propriedades:

- a) Comportamento hidrodinâmico idêntico ao da substância que pretende estudar;

- b) Possuir uma característica adicional que permita diferenciá-lo da substância que pretende estudar;
- c) O traçador ou esta característica adicional que o distingue não deve existir (se possível) no meio em que o traçador será empregado (baixo *background*);
- d) O método de detecção e de medição do traçador deve ser fácil, de alta eficiência e passível de ser realizado através de equipamento simples e de baixo custo;
- e) O traçador deve ser conservativo, isto é, não deve estar sujeito a perdas indesejáveis durante o trânsito entre o local de injeção e o de coleta, ou ainda, entre o local de coleta e o de medição;
- f) Amostras coletadas para posteriores análises em laboratório devem ter volume reduzido para maior facilidade de transporte e manuseio, e conseqüentemente menor custo;
- g) A composição química do traçador não deve ser tóxica aos seres vivos;
- h) O traçador deve estar disponível no mercado nacional e ter baixo custo.

Um importante parâmetro para a determinação da DTR é o tempo teórico de residência, ou tempo espacial do fluido no sistema com escoamento e densidades constantes (no caso de as vazões de entrada e de saída no sistema serem iguais), e ele é definido por:

$$\tau = \frac{V}{v} \quad (7)$$

Sendo:

τ = Tempo espacial (s);

V = Volume interno do sistema (L);

v = Vazão volumétrica constante (L/s);

A determinação experimental da distribuição de tempos de residência é, na verdade, a determinação da função de distribuição de tempos de residência $E(t)$ que representa a fração de fluido saindo no sistema no tempo. Essa função é definida em função da concentração do traçador no efluente, e tem dimensão $[T^{-1}]$. A seguir a definição matemática da função distribuição de tempos de residência:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (8)$$

Caso a injeção de traçador seja feita pela técnica do pulso, a curva $E(t)$ será obtida diretamente. A curva $E(t)$ deve ser normalizada para que área sob a curva seja unitária devido ao fato de a curva $E(t)$ apresentar probabilístico. A maneira que a normalização deve ser está explicitada a seguir:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (9)$$

A curva obtida é uma ferramenta importante no estudo do escoamento não-ideal.

Outro parâmetro importante na descrição das curvas de DTR é o tempo médio, t_m . Este parâmetro é comum a todas as variáveis que são definidas por uma distribuição estatística, sendo definido por:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (10)$$

Pode-se usar, para o cálculo das integrais em questão, quando se tem um conjunto discreto de pontos obtidos experimentalmente, o método dos trapézios. Usando esse método e partindo da equação 8, o tempo médio de residência será calculado por:

$$t_m = \frac{\sum_i t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i C_i \cdot \Delta t_i} \quad (11)$$

3.2.3 Outras maneiras de determinação da não idealidade do reator

Outra maneira de expressar a DTR é pela função $F(t)$. Essa função é definida como a função soma ou função acumulativa do tempo de residência que resulta da integração da curva $E(t)$ no tempo:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (12)$$

A equação acima indica a fração de fluido que permanece dentro do reator por um tempo inferior ou igual a t . Fazendo a derivada da equação, obtém-se:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (13)$$

Esta é uma relação interessante conceitualmente, de tal modo que é possível usar a função $F(t)$ da mesma maneira que a DTR na modelagem de reatores químicos.

Há ainda outra forma de apresentação da função de distribuição de tempos de residência. Ela pode ser apresentada adimensionalizada, sendo necessário para isso, definir-se o parâmetro Θ como:

$$\Theta = \frac{t}{\tau} = \frac{t \cdot v}{V} \quad (14)$$

Uma função adimensional $E(\Theta)$ pode ser definida como:

$$E(\Theta) = \tau \cdot E(t) \quad (15)$$

Podendo ser plotada como função de Θ . Considerando o volume do reator V , a quantidade Θ representa o número de volumes V de fluido que escoaram através do reator no tempo t .

A utilização da função de distribuição adimensionalizada se deve ao fato de que esta função possibilita a comparação direta entre as características do escoamento dentro de reatores de diferentes tamanhos. Por exemplo, para reatores tubulares operando em regime laminar e cuja dispersão axial não seja grande, pode-se esperar que o pico de $E(\Theta)$, ocorra entre $\Theta = 0,5$ e $\Theta = 1,0$, que são os resultados esperados para um reator tubular laminar e para um PFR, respectivamente.

4 Metodologia experimental

4.1 Espectrofotometria de absorção UV-visível

Para aquisição dos espectros de absorbância das soluções preparadas foi utilizado o espectrofotômetro de bancada Varian Cary 50, existente no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos. Para evitar distúrbios nos dados coletados foram adotados os seguintes procedimentos ao utilizar esse equipamento:

Verde malaquita de leucocianeto:

1. Varredura de comprimentos de onda de 200 a 800 nm;
2. Utilização do solvente presente na solução a ser analisada como branco;
3. Utilização de cubetas de quartzo;
4. Limpeza com água destilada das cubetas após cada uso independentemente da solução a ser analisada;.
5. Filtragem da solução na presença de precipitado (exceto quando se quer detectar precipitado).

H₂O₂ com metavanadato de amônio:

1. Leitura no comprimento de onde de 450 nm;
2. Utilização de água de torneira como solução a ser analisada;
3. Utilização de cubetas de quartzo;
4. Limpeza com água destilada das cubetas após cada uso independentemente da solução a ser analisada;.

H₂O₂ sem metavanadato de amônio:

1. Leitura no comprimento de onde de 255 nm;
2. Utilização de água de torneira como solução a ser analisada;
3. Utilização de cubetas de quartzo;
4. Limpeza com água destilada das cubetas após cada uso independentemente da solução a ser analisada;

4.1.1 Procedimento de filtragem das amostras de MGLC

Amostras que possuem precipitado sofrem o efeito de espalhamento de luz quando realizada a leitura do espectro de absorção, causando assim distúrbios nos dados coletados. Para evitar estes distúrbios as soluções contendo precipitado devem ser filtradas antes de sua análise no espectrofotômetro Varian Cary 50 utilizando o sistema ilustrado a seguir:

Figura 1 – Sistema de filtragem



O procedimento de filtragem consiste em coletar um pequeno volume da amostra com a seringa, encaixar o filtro (Millipore GV Millex em polietileno com membrana Durapore 0,22 U de poro, 13 mm de diâmetro) na seringa, e pressionar o êmbolo da seringa, filtrando a solução diretamente na cubeta em que esta será analisada.

Deve-se ressaltar que quando a intenção é detectar a presença de precipitado em uma amostra através do fenômeno de espalhamento de luz o procedimento de filtragem da amostra não é obviamente aplicado.

4.2 Irradiação das amostras de MGLC

Para irradiar as amostras a serem analisadas foi montada uma cabine fechada, onde uma lâmpada OSRAM HNS 11 W OFR (emissão em 253,7 nm) foi fixada. As amostras a serem irradiadas foram dispostas abaixo da lâmpada, de maneira a manter um padrão de irradiação. Quando necessário comparar irradiações é importante utilizar o mesmo tipo e tamanho de vidraria, e também a mesma quantidade de solução, além de posicionar as amostras em posições de irradiação equivalente, já que todas estas variáveis influenciam na quantidade de luz absorvida pela amostra e conseqüentemente na reação fotoquímica ocorrida.

Figura 2 – Cabine para irradiação das amostras.



4.3 Procedimento de preparação das amostras de MGLC

Para alcançar a melhor homogeneidade entre as amostras preparadas e evitar desvios devido a falhas durante a preparação destas, foram estabelecidos alguns procedimentos a serem adotados:

1. Realizar a lavagem da vidraria antes de utilizá-la para evitar contaminação da solução por resíduos de outras soluções e de detergentes.
2. Utilizar balões volumétricos para preparação e armazenagem das soluções, diminuindo assim os efeitos de evaporação do etanol;
3. Manter os balões volumétricos que possuem soluções de MGCL envoltos em papel alumínio, criando um ambiente de iluminação reduzida, evitando assim a conversão do MGLC em $MGLC_i$ pela irradiação da luz ambiente;
4. Utilização de agitador magnético, sem aquecimento, para auxílio na dissolução do MGLC (calor pode induzir a conversão de MGLC em $MGLC_i$).

4.4 Metavanadato de Amônio

Um método encontrado para a identificação de peróxido de hidrogênio em pequenas quantidades foi a utilização de solução de metavanadato de amônio. A solução de metavanadato de amônio é amarela e quando entra em contato com peróxido de hidrogênio reage formando um composto de cor avermelhada o qual possui pico de absorção a 450 nm.

A preparação da solução de metavanadato de amônio utilizado foi realizada de acordo com o seguinte procedimento retirado da literatura (Teixeira, Cláudia P.A. Barêa):

- Aquecer 1,75g de vanadato de amônio em um béquer, utilizando uma chapa de aquecimento a 50°C.
- Adicionar, lentamente, 16,1 mL de ácido sulfúrico a 9M.
- Continuar aquecendo com agitação constante, até que todo o vanadato de amônio estiver em solução e não houver partículas do mesmo.
- Esfriar a solução (a cor deverá ser vermelho escuro).
- Diluir toda a amostra a 250mL em um balão volumétrico, com água destilada.
- Armazenar a solução até seu uso.

Figura 3 – Solução de metavanadato de amônio

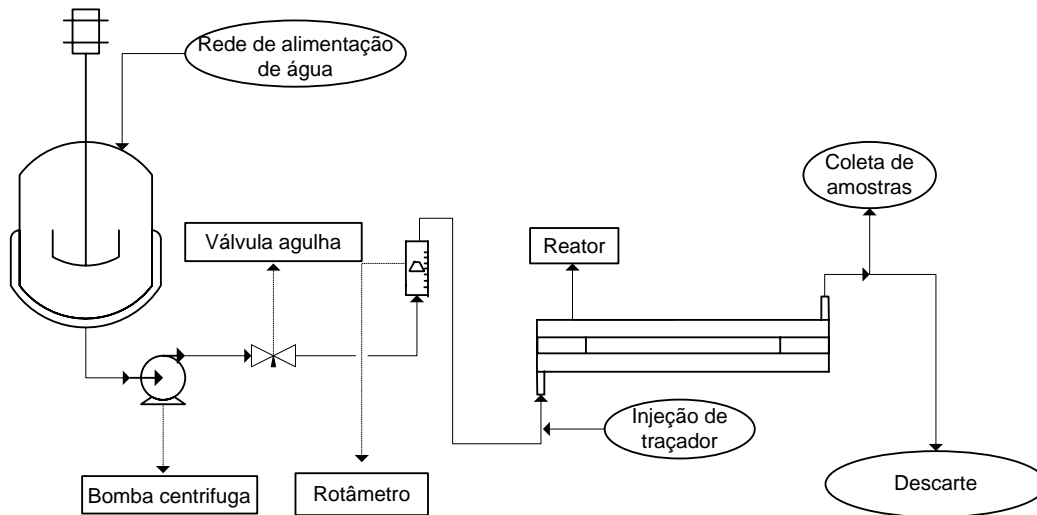


A preparação das amostras a serem analisadas no espectrofotômetro foi realizada adicionando-se 1 ml da solução a ser analisada a 1 ml da solução de metavanadato de amônio e completando-se o volume de 10 ml com água destilada.

4.5 Coleta de dados para determinação da DTR

Para realizar a coleta de dados para determinação da DTR no reator foi utilizado o arranjo experimental abaixo:

Figura 4 – Arranjo experimental



Um tanque foi utilizado para atenuar a variação de vazão da rede de alimentação. Um sistema composto por uma bomba centrífuga, uma válvula agulha e um rotâmetro de faixa de operação 0 a 120 L/h foram utilizados para controlar a vazão no reator. A injeção de traçador foi realizada com auxílio de seringa e agulha logo na entrada do reator. A coleta de amostras foi realizada manualmente com o auxílio de vials.

Foi utilizado como traçador 1 ml de peróxido de hidrogênio 30% e foram realizados experimentos nas vazões de 30, 60 e 90 L/h, com e sem irradiação. Para cada vazão foram adotados os diferentes tempos de amostragem abaixo:

30 L/h:

- Intervalos de 15 segundos de 0 a 3 minutos
- Intervalos de 20 segundos de 3 a 6 minutos
- Intervalos de 30 segundos de 6 a 9 minutos
- Intervalos de 60 segundos de 9 a 20 minutos

60 L/h:

- Intervalos de 15 segundos de 0 a 3 minutos
- Intervalos de 20 segundos de 3 a 6 minutos
- Intervalos de 30 segundos de 6 a 8 minutos
- Intervalos de 60 segundos de 8 a 17 minutos

90 L/h:

- Intervalos de 5 segundos de 0 a 1 minutos
- Intervalos de 10 segundos de 1 a 3 minutos
- Intervalos de 20 segundos de 3 a 4 minutos
- Intervalos de 30 segundos de 4 a 6 minutos
- Intervalos de 60 segundos de 6 a 15 minutos

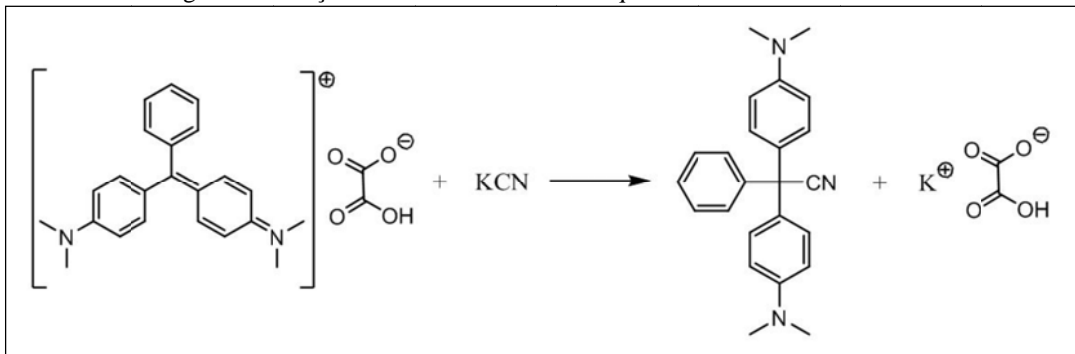
Após a coleta das amostras era medido o espectro destas sem nenhum tratamento (255 nm) e o espectro utilizando o método do metavanadato de amônia (450 nm).

5 Resultados obtidos

5.1 Leucocianeto de Verde Malaquita

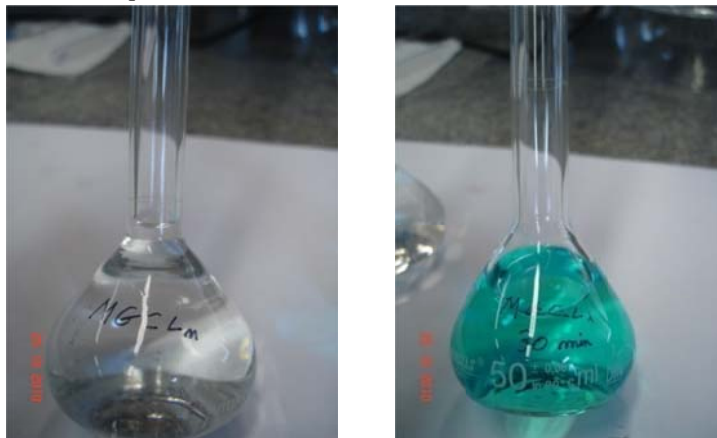
O leucocianeto verde malaquita é um composto obtido através da reação entre acetato de verde malaquita e o cianeto de potássio, sendo a reação envolvida ilustrada na figura:

Figura 5 – Reação de síntese do verde malaquita de leucocianeto.

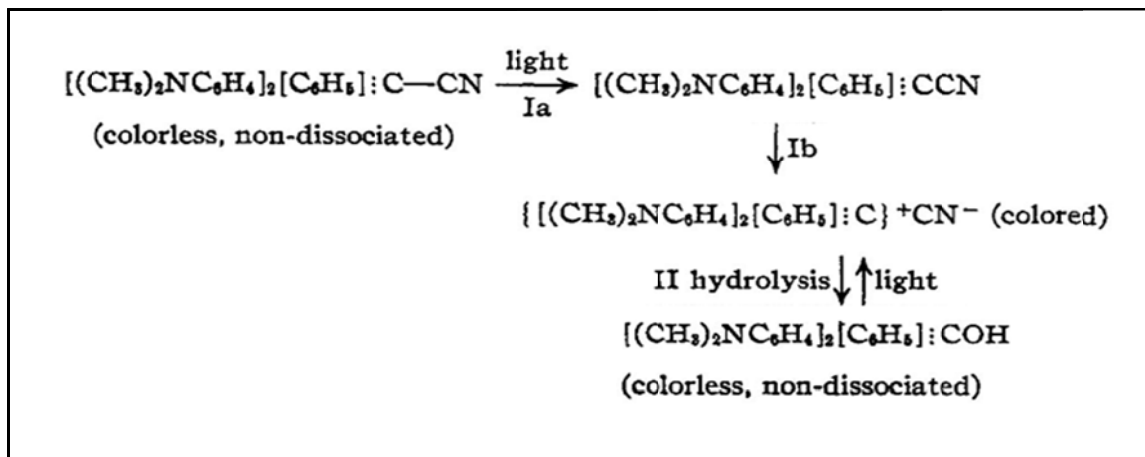


O leucocianeto de verde malaquita (MGLC) é indicado como actinômetro de precisão para a região do ultravioleta por Harrys e Kaminsky (1935) e Calvert e Rechen (1952). O MGLC reage quando irradiado produzindo um composto facilmente detectável por espectrofotometria, mesmo em baixas concentrações, gerando uma solução de coloração azulada com pico de absorção próximo a 620 nm, sendo que estas características permitem seu uso como um traçador para determinação da DTR de reatores fotoquímicos.

Figura 6 - Comparação entre solução não irradiada (MGLC, à esquerda) e irradiada (MGLC, à direita) em etanol.



O mecanismo das reações fotoquímicas envolvidas neste processo é sugerido por Harris e Kaminsky (1935a), conforme reações abaixo:



Pode ser observado que o mecanismo proposto possui uma etapa na qual o composto colorido formado após a irradiação é, na ausência de luz, hidrolisado formando um composto incolor. Durante o trabalho não foi observada perda de coloração da solução quando esta era deixada em ambiente escuro por razoáveis períodos de tempo (24 horas), portanto foi possível concluir que em condições normais de pH e temperatura esta etapa do processo é muito lenta e não influencia os resultados deste trabalho.

5.2 Pesagem

Devido às baixas concentrações das soluções preparadas, para evitar a necessidade de grandes volumes de solvente, ou de muitas etapas de diluição, é importante poder pesar a menor massa possível do soluto. Para isto foi utilizada a balança de precisão XS205 da Mettler Toledo, presente no laboratório do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos.

As pesagens foram feitas em cima de papel para facilitar a transferência para os balões volumétricos onde as soluções eram preparadas.

Como células de carga de microbalanças são muito sensíveis e o ambiente onde a microbalança XS205 esta instalada não é um ambiente próprio para instalação e uso deste tipo de equipamento, a pesagem poderia ser uma fonte de erro nos dados coletados. Portanto para verificar a precisão das pesagens efetuadas pela balança XS205 em seu local de instalação foi realizada a aferição com auxílio de uma massa padrão de 20 mg.

Figura 7 – Peso padrão de 20 mg.



Para verificação da balança foram realizadas várias pesagens da massa padrão de 20 mg obtendo-se a tabela:

Tabela 3 – Verificação da balança XS205.

Pesagem	Valor pesado (mg)	Valor tarado (mg)	Desvio (mg)
1	20,00	0,00	0,00
2	20,01	0,00	-0,01
3	20,00	0,00	0,00
4	20,01	0,00	-0,01
5	19,99	0,00	0,01
6	20,00	0,00	0,00
7	19,99	0,00	0,01
8	20,00	0,00	0,00
9	19,99	0,00	0,01
10	20,00	0,00	0,00
11	20,00	0,00	0,00
12	20,00	0,00	0,00
Media	20,00		
Desvio padrão	0,01		

Analisando os resultados obtidos na verificação da balança XS205 percebe-se que tanto o desvio padrão quanto o maior desvio pontual foi de $\pm 0,01$ mg. Para a aplicação neste trabalho, um erro dessa ordem de grandeza é insignificante e pode ser desprezado, sendo que 0,01 mg de desvio na pesagem causaria um desvio de $\pm 2,8 \cdot 10^{-8}$ mol/L na concentração de um solução de 1 litro.

5.3 Síntese do leucocianeto de verde malaquita (MGLC)

Uma metodologia para a síntese do MGLC é sugerida por Calvert e Rechen (1952):

I. Reagentes:

- Oxalato de verde de malaquita (solução aquosa a 1%);
- Cianeto de potássio (KCN) (solução saturada);
- Ácido clorídrico (HCl) (solução aquosa a 1%);
- Amônia (NH₄OH) (solução aquosa a 1%);

- Acetona (anidro);
- Ácido acético glacial (HAc) (anidro);
- Metanol (MeOH) (anidro);
- Acetato de etila (AcOEt) (anidro).

II. Equipamentos:

- Banho de gelo;
- Agitador magnético;
- Balões de fundo redondo ou chato (2);
- Balões volumétricos (1 L);
- Rotavapor R-215 Buchi;
- Equipamento para filtração à pressão reduzida (bomba de vácuo, kitassatos, funil de Büchner, papéis de filtro e conexões de silicone);
- Dessecador.

III. Procedimentos:

1ª Etapa: Preparo da solução de oxalato de verde malaquita

1. Dissolver 10 g do acetato em 500 mL de água destilada em um béquer;
2. Transferir o volume para um balão volumétrico de 1 L;
3. Completar o volume até o menisco com água destilada.

2ª Etapa: Preparo da solução saturada de KCN

1. Dissolver, em um béquer de 100 mL, 6 g de KCN anidro em água destilada gelada.
2. Armazenar em geladeira.

3ª Etapa: Formação e cristalização do MGLC

1. Transferir 930 mL da solução de oxalato de verde malaquita a um béquer de 2L;
2. Adicionar a solução de KCN preparada;
3. Filtrar a solução e coletar o precipitado, lavando-o com água destilada.

4ª Etapa: Purificação I

1. Em banho de gelo, dissolver o precipitado em HCl 1%, agitando vigorosamente por uma hora;
2. Neutralizar cautelosamente com solução de NH₄OH 1%;
3. Filtrar a solução e coletar o precipitado, lavando-o com água destilada;
4. Deixar secar ao ar.

5ª Etapa: Purificação II

1. Dissolver o produto da purificação I em 300 mL de acetona;
2. Filtrar;
3. Ao filtrado, adicionar 150 mL de metanol acidificado com gotas de ácido acético glacial;
4. Remover rapidamente 350 mL da mistura por destilação;
5. Resfriar o restante;
6. Quando completar a cristalização, filtrar e lavar os cristais com 10 mL de metanol frio (guardar o filtrado).

6ª Etapa: Purificação III

1. Preparar 500 mL de solução 50% MeOH/AcOEt;
2. Preparar ambiente sob iluminação reduzida;
3. Dissolver 2g do produto obtido na purificação 2 em 100 mL da solução preparada na etapa 1.;
4. Adicionar 30 mL MeOH, 1 mL de acetona e várias gotas de HAc glacial;
5. Remover ca. 105 mL rapidamente por destilação.
6. Resfriar o restante;
7. Quando completar a cristalização, filtrar e lavar os cristais com metanol frio (guardar o filtrado).

7ª Etapa: Purificação IV

1. Repetir os procedimentos de (3) a (7) da purificação III com o cristal obtido ao fim da mesma.

8ª Etapa: Recuperação de produto

1. Destilar os filtrados coletados;
2. Resfriar o volume restante;
3. Após a cristalização, filtrar e lavar os cristais com metanol frio.

É importante ressaltar que as etapas que envolvem a manipulação de cianeto de potássio exigem muito cuidado, sendo que estas devem ser realizadas em capelas bem ventiladas e com o uso dos EPIs adequados.

A síntese do MGLC utilizada neste trabalho foi executada pelo aluno Uirá de Silvio, em trabalho de IC realizado junto à equipe do CESQ. Um produto suficientemente puro foi obtido com a repetição de duas vezes da purificação III. Foram obtidas 2 g de produto, o qual é um precipitado branco, conforme a Figura 6:

Figura 8 – Precipitado de MGLC.



O produto obtido deve ser mantido armazenado em dessecador, em frasco de vidro envolto em papel alumínio para evitar a exposição à luz.

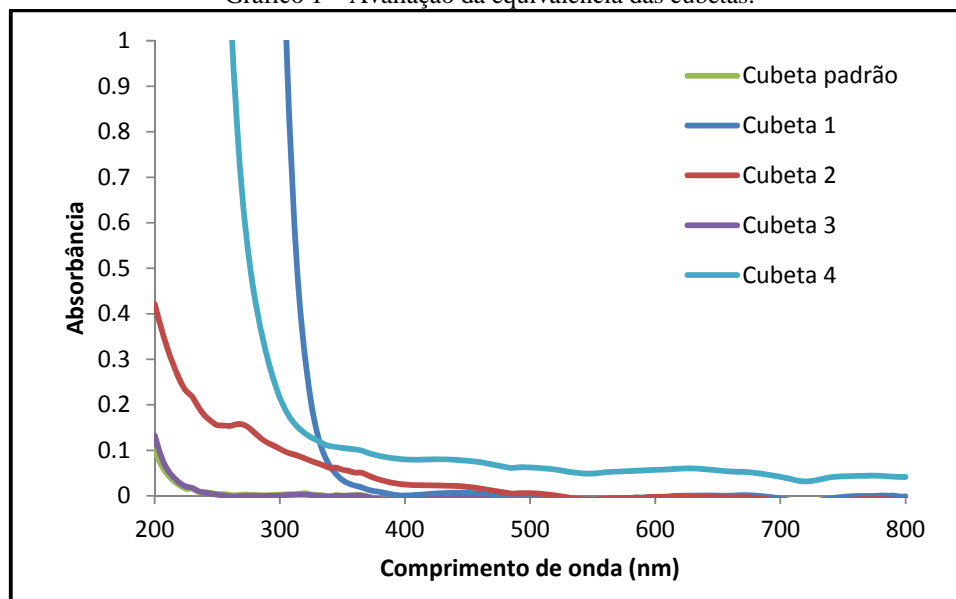
Durante este trabalho o MGLC sintetizado pelo aluno Uirá de Sílvia, em trabalho de IC realizado junto à equipe do CESQ foi perdido. Por isto tentou-se realizar a síntese descrita acima, mas não obteve-se sucesso devido a falta do reagente KCN no laboratório, e este além de ser altamente perigoso é um produto controlado pelo exército, o que torna sua obtenção muito difícil, até mesmo para uma universidade. Diante disto foi necessário buscar um método alternativo de realizar a determinação das DTRs do reator.

5.4 Equivalência entre as cubetas

Para garantir que as cubetas utilizadas apresentassem a mesma absorção, foram testadas as cinco cubetas disponíveis no laboratório. O teste foi feito como procedimento:

1. Tomada da única cubeta identificada como de quartzo como padrão;
2. Utilizada cubeta padrão com água destilada para zerar o espectrofotômetro;
3. Varredura do espectro de absorbância da cubeta padrão com água destilada;
4. Varredura dos espectros de absorbância das outras cubetas com água destilada;
5. Comparação entre os espectros de absorbância obtidos.

Gráfico 1 – Avaliação da equivalência das cubetas.



Observando o gráfico 1, percebe-se que a cubeta padrão de quartzo e a cubeta 3 apresentam espectros de absorbância equivalentes e com a menor desvio do zero, enquanto as cubetas 1, 2 e 4 possuem espectros que diferem entre si e fogem do zero, principalmente na região abaixo dos 350 nm, assim definiu-se que apenas a cubeta padrão e a cubeta 3 serão utilizadas para obtenção dos espectros de absorbância.

5.5 Caracterização do leucocianeto de verde malaquita

Antes de iniciar os estudos de DTR é necessário compreender o comportamento do traçador MGLC escolhido, para planejar a metodologia a ser utilizada. Também foi denominado de MGLC_i, o MGLC após ser irradiado por lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (OSRAM HNS 11 W OFR, emissão no UVC, 253,7 nm), e de MGLC, o MGLC sem ter sofrido nenhuma reação fotoquímica.

5.5.1 Uso de água como solvente

Primeiramente foi considerado o uso da água como solvente do MGLC, uma vez que a maior parte dos POAs aplica-se ao tratamento de matrizes aquosas, além da facilidade de manipulação deste solvente. Foi preparada uma solução aquosa de MGLC com concentração de 1×10^{-5} mol/L ($MM_{MGLC} = 356,49$ g/mol). Facilmente percebeu-se que o MGLC não se dissolveu completamente na água, mesmo após longos períodos de agitação (20 minutos), sendo possível perceber a formação de precipitado branco na solução.

Figura 9 – Formação de precipitado em solução 1×10^{-5} mol/L de MGLC em água.



Para melhor análise da solução, foi obtido seu espectro de absorvância, utilizando o método de filtragem proposto no item 4.1.1, antes e depois de ser irradiada, obtendo-se a Figura 8:

Figura 10 – Espectro de absorção do MGLC 1×10^{-5} mol/L em água.

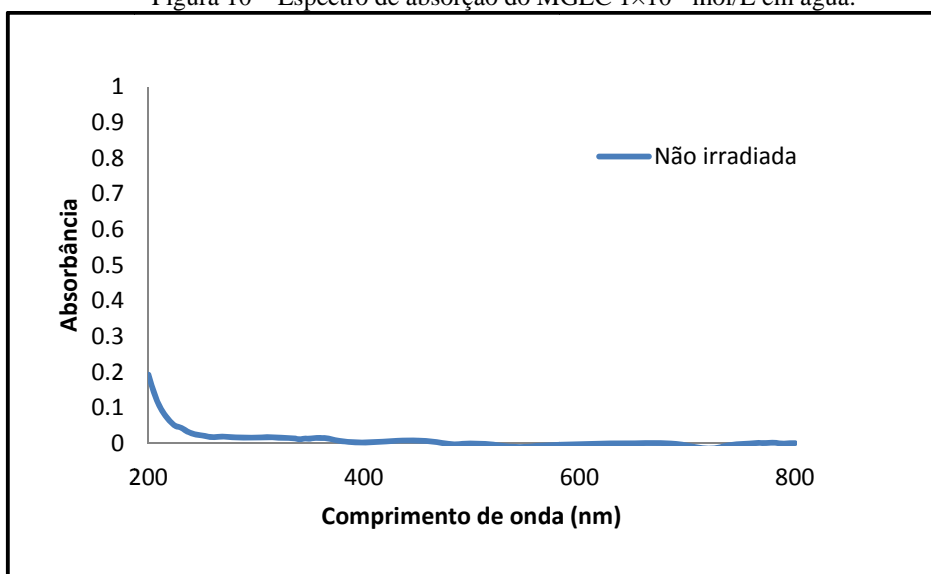
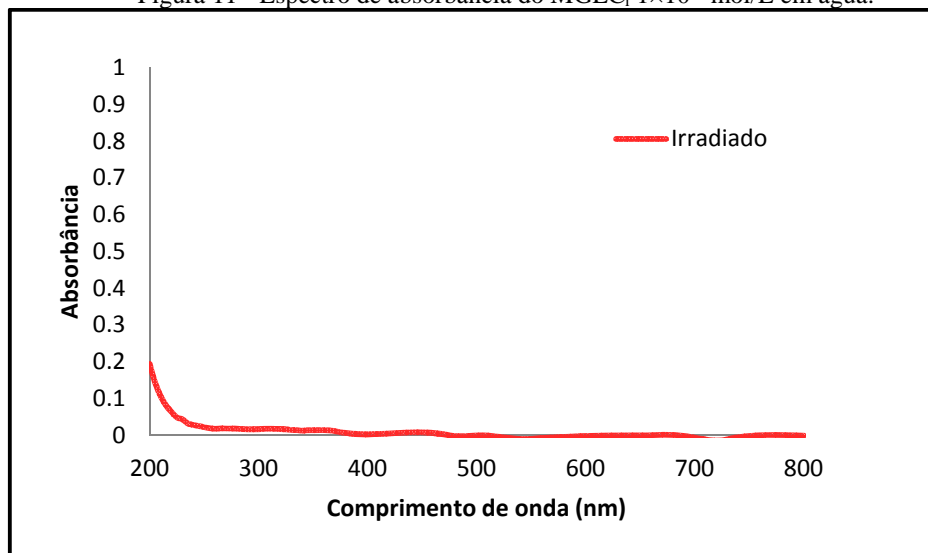


Figura 11 - Espectro de absorbância do MGLC_i 1×10^{-5} mol/L em água.



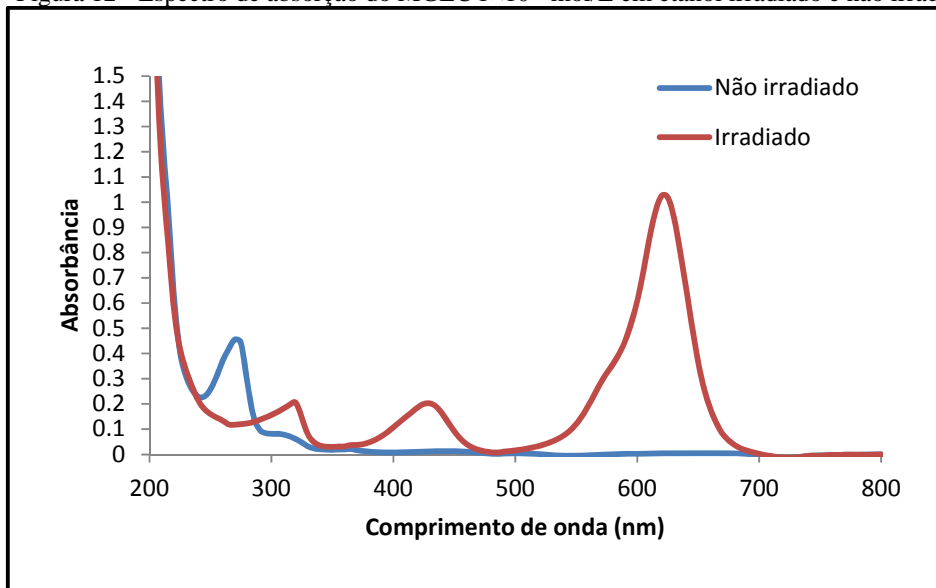
Pode-se perceber que o espectro de absorção da solução 1×10^{-5} mol/L do MGLC em água não apresenta nenhum pico característico, o que indica que não há quantidade detectável de MGLC dissolvida na água, o que é comprovado quando se analisa o espectro de absorção da mesma solução após ser irradiada e não se percebe diferença alguma. Assim pode-se concluir que o MGLC é insolúvel em água, o que inviabiliza o uso de água como solvente para o traçador selecionado. De fato, segundo cálculos da literatura usando o software *Advanced Chemistry Development (ACD/Labs)*, a solubilidade em água do MGLC em água é de $5,2 \times 10^{-7}$ mol/L a 25°C , o que explica os resultados encontrados e a formação de precipitado.

5.5.2 Uso de etanol como solvente

Harris e Kaminsky (1935) indicam o uso de etanol como solvente para o MGLC, sendo a solubilidade indicada de $3,1 \times 10^{-3}$ mol/L. Assim preparou-se uma solução a essa concentração de MGLC em etanol absoluto e percebeu-se que com cerca de 10 minutos de agitação todo o MGLC foi dissolvido, comprovando assim a solubilidade. A solução obtida é incolor e apresenta boa estabilidade, demorando mais de uma hora para apresentar coloração azul se exposta apenas à luz ambiente.

Outra solução foi preparada, agora contendo uma concentração de 1×10^{-5} mol/L de MGLC em etanol. Como era esperado, novamente observou-se a completa dissolução do MGLC após alguns minutos de agitação. Para melhor análise da solução, seu espectro de absorção foi obtido, sem utilização do método de filtração proposto no item 4.1.1, antes e depois de ser irradiada, obtendo-se os resultados das Figuras 10 e 11:

Figura 12 - Espectro de absorção do MGLC 1×10^{-5} mol/L em etanol irradiado e não irradiado.



Analisando o espectro de absorção da solução 1×10^{-5} mol/L não irradiado percebe-se um pico na região de 270 nm ($A = 0,46$), que caracteriza a presença do MGLC dissolvido. Após irradiação o pico em 270 nm desaparece e dá lugar a um pico na região de 620 nm ($A = 1,03$), caracterizando a completa conversão do MGLC_n presente na solução em MGLC_i. O espectro de absorbância do MGLC_i também apresenta picos secundários na região de 320 nm ($A = 0,20$) e 430 nm ($A = 0,20$).

Com isso concluiu-se que o etanol pode ser utilizado como solvente para o traçador MGLC, mesmo em baixas concentrações, resultando em picos bem definidos a uma concentração de 1×10^{-5} mol/L. Contudo o uso de etanol como solvente para determinação da DTR de um reator tubular não é conveniente, já que é um solvente volátil, inflamável e de menor disponibilidade no laboratório. Além disso, a grande quantidade necessária de solvente (o reator opera com vazões de 20 a 100 L/h) é outro empecilho para o uso do etanol.

5.5.3 Uso de solução água/etanol como solvente

Como citado anteriormente, o uso de etanol puro como solvente do MGLC durante os experimentos de caracterização da DTR do reator traria certas complicações, portanto foi sugerido o uso de uma solução de água/etanol, visando minimizar o volume de etanol a ser utilizado.

A otimização da proporção água/etanol (volumétrica) a ser utilizada não é simples, e demanda preparação de grande quantidade de amostras, uma vez que para cada concentração tem-se uma proporção mínima de água/etanol que é capaz de solubilizar todo o MGLC. Assim foi adotado como procedimento para esta etapa:

1. Definição da concentração a ser analisada;
2. Preparo de amostras com a concentração desejada variando a razão água/etanol;
3. Definição da menor concentração água/etanol possível para a concentração definida, sendo a completa solubilização determinada não só visualmente, mas com auxílio do espectrofotômetro, sendo o ponto de total solubilização aquele que não apresentar fenômenos de espalhamento de luz (nota-se distorção dos picos quando há presença de precipitado);
4. Definição da menor concentração água/etanol possível para a solução de menor concentração possível, que viabilize os estudos de DTR, minimizando assim ao máximo a quantidade de etanol demandada.

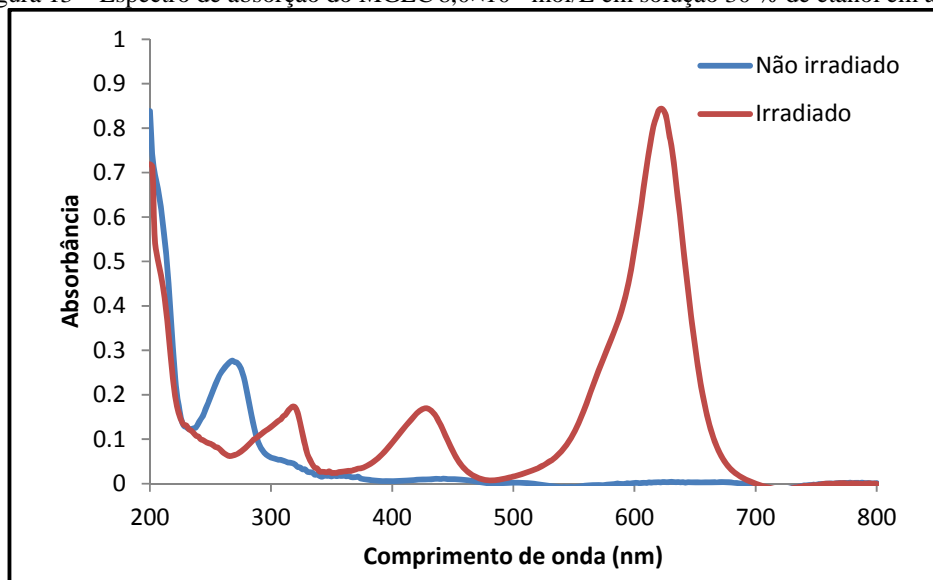
Seguindo o procedimento estabelecido obteve-se a Tabela 4:

Tabela 4 – Otimização da proporção etanol/água.

Solução	%Etanol	Concentração MGLC (mol/L) $\times 10^5$	Visualmente formou precipitado?	Apresentou espalhamento de luz na espectrofotometria?
1	45,0	4,31	Não	Não
2	40,0	4,70	Duvidoso	Sim
3	35,0	5,09	Sim	Sim
4	35,0	1,00	Não	Não
5	37,4	0,97	Não	Não
6	36,1	0,93	Não	Não
7	34,9	0,90	Não	Não
8	33,8	0,87	Não	Não
9	32,7	0,85	Não	Não
10	31,7	0,82	Não	Não
11	30,0	0,80	Não	Não

Seguindo o procedimento estabelecido chegou-se a uma solução contendo 30% de etanol com uma concentração de $0,8 \times 10^{-5}$ mol/L de MGLC. O critério utilizado para parar a otimização foi o tamanho do pico de absorção a 620 nm da solução após ser irradiada. Como a intenção do projeto é utilizar um espectrofotômetro simplificado em linha com o reator para coleta de dados, a otimização foi interrompida quando a absorbância correspondente ao pico de 620 nm tornou-se inferior a 1,0, sendo que caso se diminuísse mais a concentração de MGLC seria necessário um espectrofotômetro muito sensível para detecção do MGLC_i, inviabilizando o uso do espectrofotômetro simplificado em linha. Assim definiu-se que nos experimentos para determinação da DTR do reator com reação fotoquímica foi utilizado um pulso de solução 30% de etanol em água com concentração de MGLC de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L, que foi injetado em uma corrente de solução 30% de etanol em água.

Figura 13 – Espectro de absorção do MGLC $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L em solução 30 % de etanol em água.



5.6 Curva de calibração para solução 30% de etanol em água

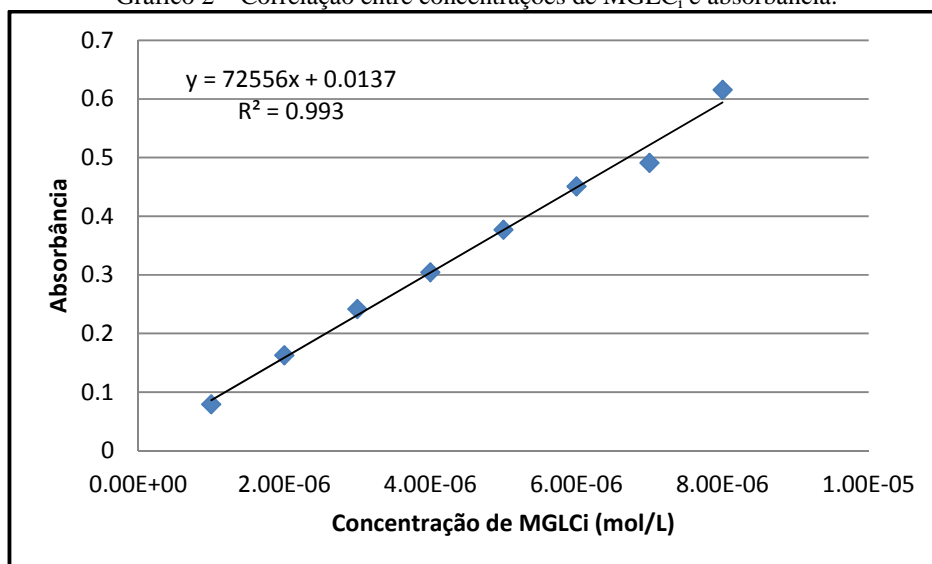
Um passo importante para a obtenção de dados de DTR de um reator foi obter a curva de calibração de concentração em função da absorbância da solução a ser analisada. Para isto, primeiramente foram preparadas soluções 30% etanol em água (% volumétrica) com diferentes concentrações de MGLC. Como é de interesse a obtenção uma curva que relacione a concentração de $MGLC_i$ com a absorbância da solução analisada, as soluções preparadas foram irradiadas até que todo o MGLC fosse convertido em $MGLC_i$, assim como a reação de conversão possui estequiometria 1:1, a concentração de $MGLC_i$ na solução final deve ser igual à concentração de MGLC na solução inicial. A completa conversão do MGLC em $MGLC_i$ é facilmente percebida através da análise do espectro de absorção da solução, já que o MGLC apresenta um pico de absorção na região próxima a 268 nm que desaparece gradativamente com a sua conversão em $MGLC_i$. Após a conversão completa do MGLC em $MGLC_i$ foi medida a absorbância das soluções no comprimento de onda de 620 nm (região de absorção do $MGLC_i$), obtendo-se assim a Tabela 5:

Tabela 5 – Soluções para construção da curva de calibração.

Solução	Concentração MGLC (mol/L)×10 ⁶	Absorbância a 620 nm
1	8,0	0,61545
2	7,0	0,49097
3	6,0	0,45074
4	5,0	0,37684
5	4,0	0,30436
6	3,0	0,24175
7	2,0	0,16275
8	1,0	0,07914

De posse desses valores, construiu-se o Gráfico 2 –:

Gráfico 2 – Correlação entre concentrações de MGLC_i e absorbância.



Pode-se notar uma relação linear entre a absorbância e a concentração, o que permitiu que fosse realizada uma regressão linear obtendo uma equação de reta que relaciona estas duas variáveis, obtendo assim a curva de calibração da absorbância em função da concentração de MGLC_i.

$$A = 72556C_{MGLC_i} + 0,0137$$

$$C_{MGLC_i} = \frac{A - 0,0137}{72556}$$

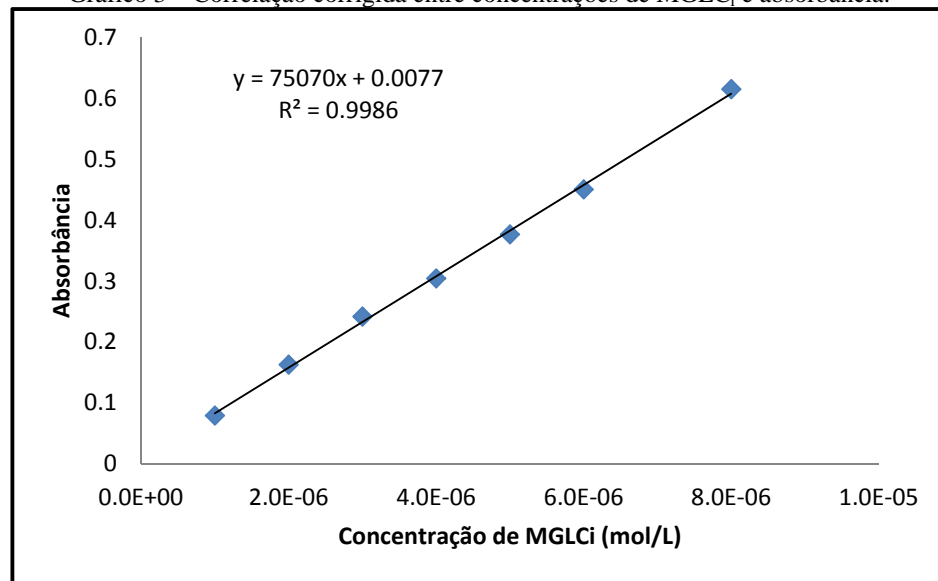
Sendo:

A = Absorbância;

C_{MGLC_i} = Concentração de MGLC_i (mol/L);

O valor de R^2 indica que houve um ajuste muito bom dos pontos a equação gerada pela regressão linear, mas como durante os procedimentos experimentais foram observados desvios no espectro de absorção da solução 2, sendo observado um pico não identificado na região entre 200 e 250 nm, o que indica uma possível contaminação da solução, o ponto da solução 2 será excluído da reta (percebe-se também que é o ponto que apresenta maior desvio da reta), obtendo-se assim o Gráfico 3:

Gráfico 3 – Correlação corrigida entre concentrações de MGLC_i e absorbância.



Como esperado o valor de R^2 aproximou-se mais da unidade, o que indica um melhor ajuste dos pontos a equação obtida, portanto a nova curva de calibração pode ser expressa por:

$$A = 75070C_{MGLC_i} + 0,0077$$

$$C_{MGLC_i} = \frac{A - 0,0137}{72556}$$

Sendo:

A = Absorbância;

C_{MGLC_i} = Concentração de MGLC_i (mol/L).

Finalmente, da Lei de Beer Lambert, sabe-se que:

$$A = \varepsilon \cdot C_{MGLC_i} \cdot l$$

Sendo:

A = Absorbância;

C_{MGLC_i} = Concentração de MGLC_i (mol/L);

ε = Coeficiente de absorção molar;

l = Caminho óptico da cubeta = 1 cm;

De modo que o valor do coeficiente de absorção molar do leucocianeto de verde malaquita irradiado (MGLC_i), em 620 nm obtido foi de $\varepsilon = 75070 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5.7 Estudo de traçador fotoquímico alternativo ao MGLC

Devido a impossibilidade de realizar a síntese do MGLC buscou-se uma alternativa para continuidade do trabalho. Para isso, foram estudadas as seguintes alternativas:

1. Método 1: Uso de peróxido de hidrogênio 30% com leitura direta da amostra no espectrofotometro em um comprimento de onda de 255 nm.
2. Método 2: Uso de peróxido de hidrogênio 30%, com tratamento das amostras utilizando solução de metavanadato de amônio e posterior leitura da solução tratada no espectrofotometro em um comprimento de onda de 450 nm.

5.7.1 Peróxido de hidrogênio sem tratamento

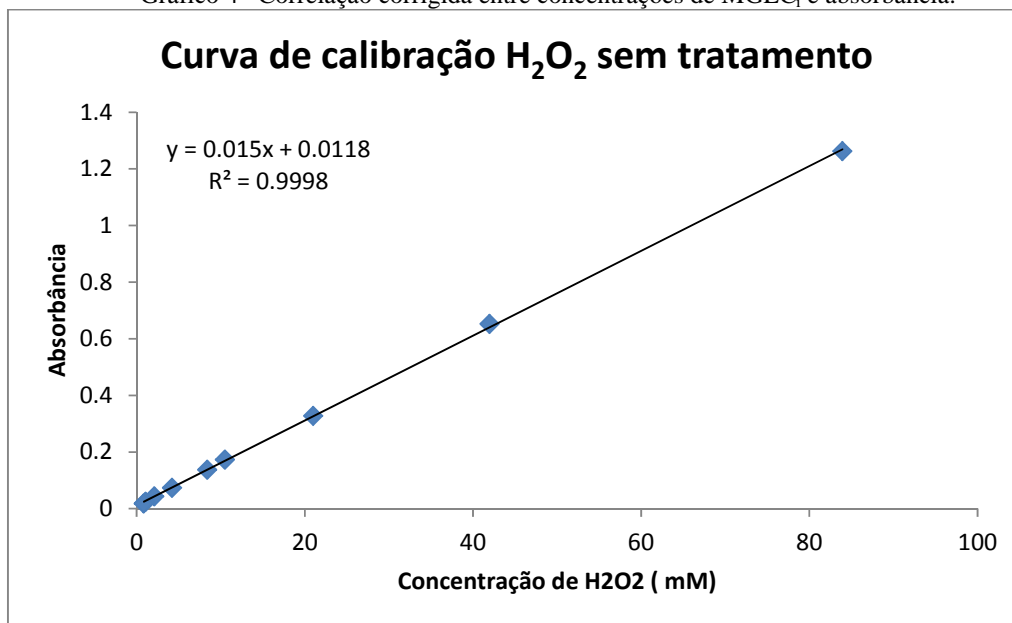
Para avaliar a possibilidade de utilizar o peróxido de hidrogênio com leitura direta da amostra no espectrofotômetro em um comprimento de onda de 255 nm, foi primeiramente levantada uma curva de calibração para possibilitar a relação entre absorbância e concentração de uma amostra de peróxido sem tratamento, conforme tabela abaixo:

Tabela 6 - Absorbância de amostras com diferentes concentrações de peróxido sem tratamento

Amostra	Concentração (g/ml)	Concentração (mM)	Absorbância a 255 nm
1	0,028536	839,29	10
2	0,002854	83,93	1,2624
3	0,001427	41,96	0,6524
4	0,000713	20,98	0,3274
5	0,000357	10,49	0,1729
6	0,000285	8,39	0,1373
7	0,000143	4,20	0,0735
8	0,000071	2,10	0,0435
9	0,000036	1,05	0,0244
10	0,000029	0,84	0,0179

Removendo os pontos com absorbância maior que 1,5 , construímos a curva de calibração:

Gráfico 4– Correlação corrigida entre concentrações de MGLC_i e absorbância.



O valor de R^2 aproximou-se da unidade, o que indica um bom ajuste dos pontos a equação obtida, portanto a curva de calibração pode ser expressa por:

$$C_{H_2O_2} = \frac{A - 0,0118}{0,015}$$

Sendo:

A = Absorbância;

$C_{H_2O_2}$ = Concentração de H_2O_2 (mM).

Finalmente, da Lei de Beer Lambert, sabe-se que:

$$A = \varepsilon \cdot C_{H_2O_2} \cdot l$$

Sendo:

A = Absorbância;

$C_{H_2O_2}$ = Concentração de MGLC_i (mol/L);

ε = Coeficiente de absorção molar;

l = Caminho óptico da cubeta = 1 cm;

De modo que o valor do coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio, em 255 nm obtido foi de $\varepsilon = 15 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O valor encontrado foi próximo ao esperado, visto que o valor encontrado na literatura foi de $18 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Como o peróxido de hidrogênio é um composto instável quando exposto a condições ambientes, foi realizado um estudo da degradação das amostras contendo peróxido em função do tempo, para verificar se o espaço de tempo entre a coleta de amostras e leitura dos espectros seria suficiente para causar variação analítica. Foi preparada uma solução de peróxido de hidrogênio esta foi deixada em um bequer exposta as condições que as amostras coletadas do reator seriam deixadas, obtendo assim a tabela:

Tabela 7 – Estudo da degradação de solução de H₂O₂ em condições ambiente

Tempo (min)	Absorbância	Concentração H₂O₂ (mM)
0	0,67668	44,33
1	0,67667	44,32
2	0,67654	44,32
3	0,67910	44,49
4	0,68028	44,57
5	0,67911	44,49
6	0,68204	44,68
7	0,67954	44,52
8	0,67993	44,54
9	0,67991	44,54
10	0,68530	44,90

Assim, foi possível perceber que nas condições ambientes do laboratório não seriam necessários cuidados especiais com as amostras que não fossem tratadas antes de serem analisadas, já que a degradação destas praticamente não ocorre no intervalo de tempo em que ficariam expostas.

5.7.2 Peróxido de hidrogênio tratado com metavanadato de amônio

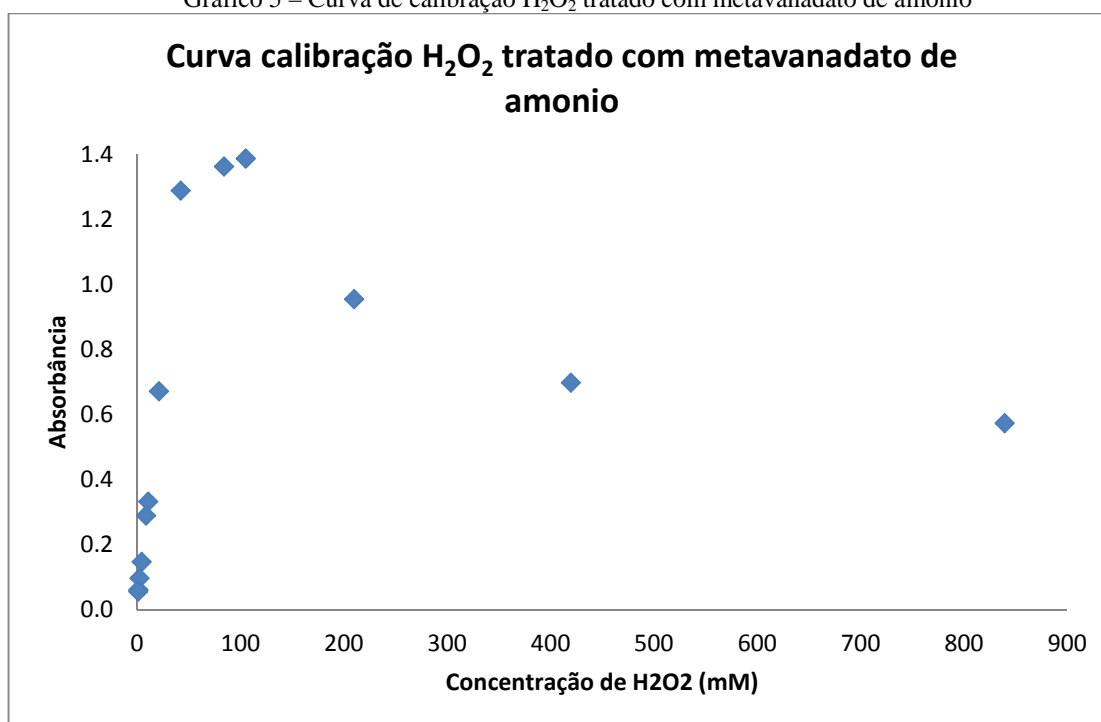
Para avaliar a possibilidade de utilizar peróxido de hidrogênio 30%, com tratamento das amostras utilizando solução de metavanadato de amônio e posterior leitura da solução tratada no espectrofotometro em um comprimento de onda de 450 nm, foi levantada uma curva de calibração para possibilitar a relação entre absorbância e concentração de uma amostra de peróxido sem tratamento, conforme tabela abaixo:

Tabela 8 - Absorbância de amostras com diferentes concentrações de peróxido tratado com metavanadato de amônio

Amostra	Concentração (g/ml)	Concentração (mM)	Absorbância a 450 nm
1	0,028536	839,29	0,5737
2	0,014268	419,65	0,6977
3	0,007134	209,82	0,9547
4	0,003567	104,91	1,3860
5	0,002854	83,93	1,3620
6	0,001427	41,96	1,2879
7	0,000713	20,98	0,6714
8	0,000357	10,49	0,3327
9	0,000285	8,39	0,2895
10	0,000143	4,20	0,1474
11	0,000071	2,10	0,0973
12	0,000036	1,05	0,0615
13	0,000029	0,84	0,0566

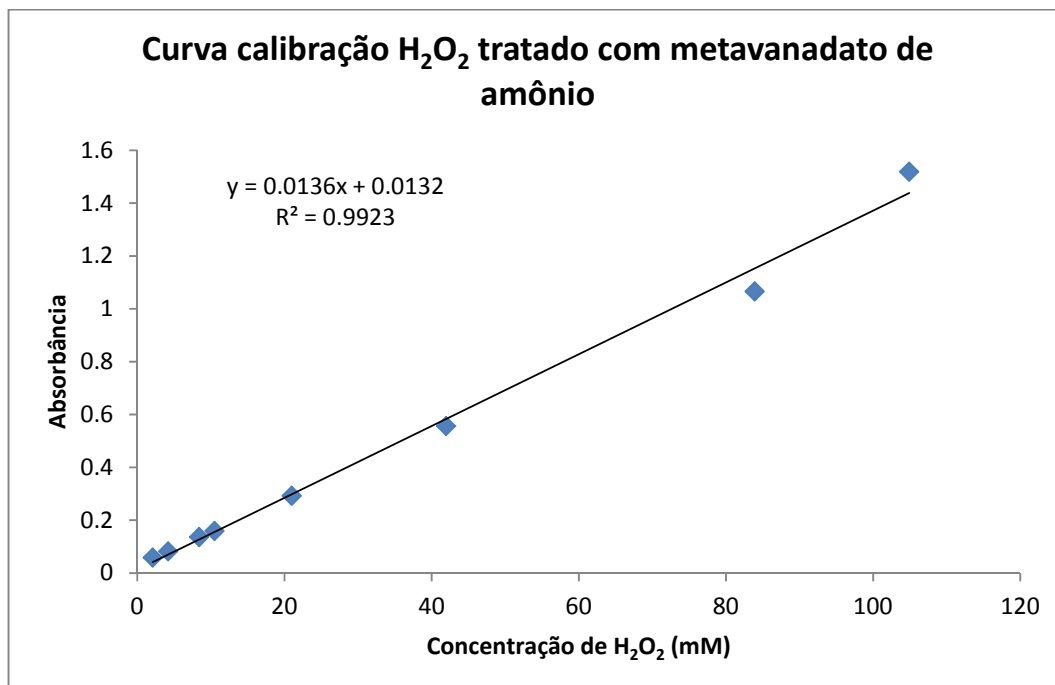
Assim obteve-se a curva de calibração:

Gráfico 5 – Curva de calibração H₂O₂ tratado com metavanadato de amônio



Analisando o gráfico percebe-se que o comportamento da curva é linear em apenas um intervalo de concentração de H₂O₂, o que limita o uso da curva de calibração a este intervalo. Considerando apenas o trecho com comportamento linear foi obtida a curva abaixo:

Gráfico 6– Curva de calibração H₂O₂ tratado com metavanadato de amônio corrigida



O valor de R^2 aproximou-se da unidade, o que indica um bom ajuste dos pontos a equação obtida, portanto a curva de calibração pode ser expressa por:

$$C_{H_2O_2} = \frac{A - 0,0132}{0,0136}$$

Sendo:

A = Absorbância;

C_{H₂O₂} = Concentração de H₂O₂ (mM).

5.8 Determinação da DTR do reator

Os sistemas fotoquímicos geralmente possuem duas características principais que determinam a sua eficiência e as condições de operação: o escoamento e a fonte de irradiação. O escoamento pode ser caracterizado através da determinação experimental da distribuição de tempos de residência (DTR) e a sua modelagem pode indicar a qualidade da mistura em seu interior.

Para realizar a caracterização do reator primeiramente foram levantadas as DTRs sem irradiação, para vazões de 30, 60 e 90 L/minuto, conforme procedimento experimental

descrito no item 4.5. Foram utilizados os dois métodos alternativos estudados para calcular as concentrações de H_2O_2 nas amostras coletadas, obtendo assim os gráficos:

Gráfico 7 – DTR's com metavanadato sem reação

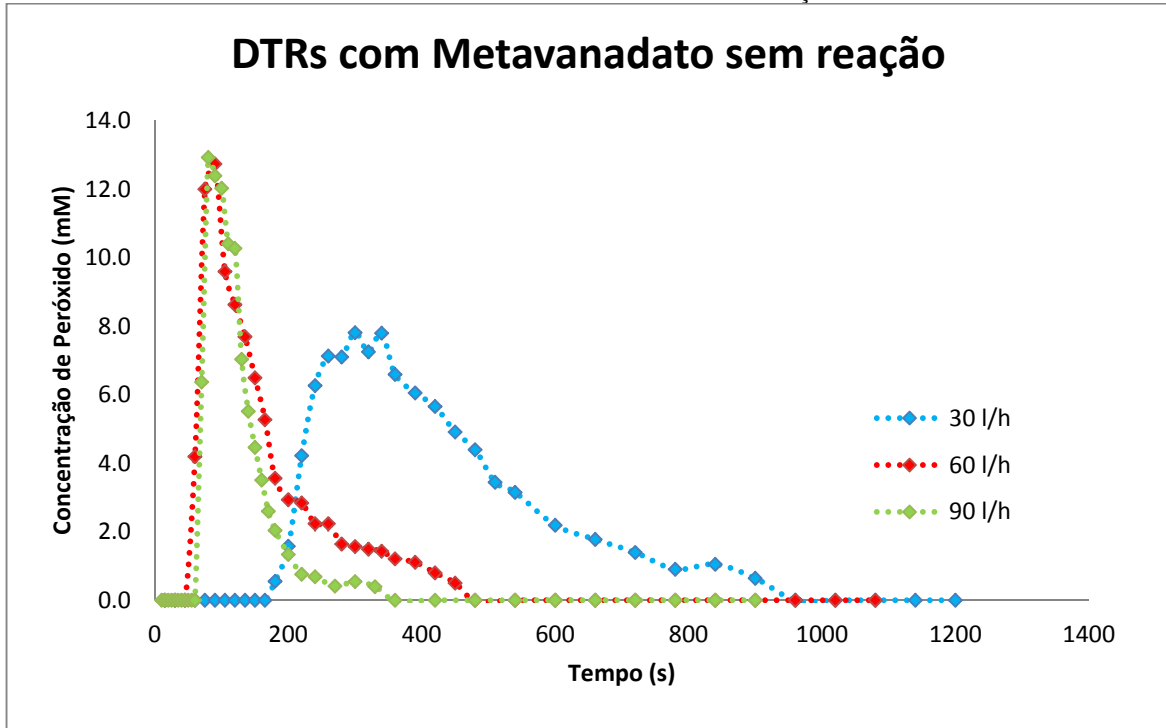
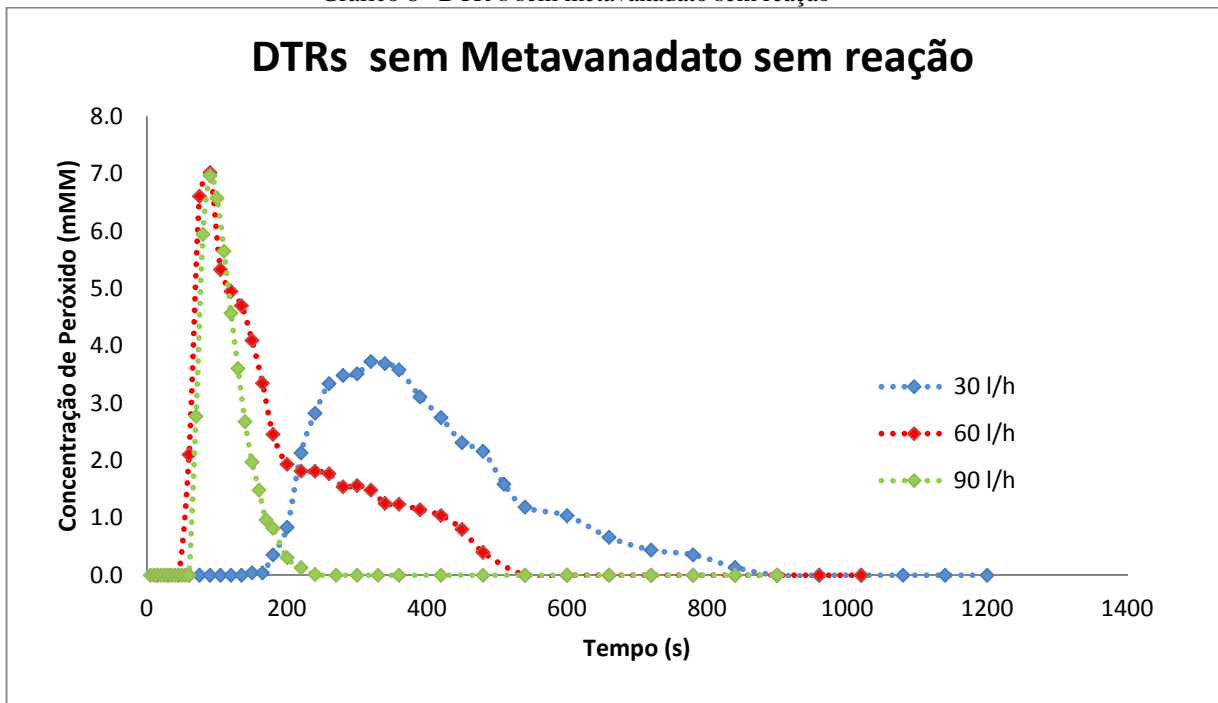


Gráfico 8 – DTR's sem metavanadato sem reação



Após levantamento das DTRs sem reação, levantou-se as DTRs com reação fotoquímica, conforme equação (4), ligando a lâmpada ultravioleta no interior do reator, para vazões de 30, 60 e 90 L/minuto, conforme procedimento experimental descrito no item 4.5. Foram utilizados os dois métodos alternativos estudados para calcular as concentrações de H₂O₂ nas amostras coletadas, obtendo assim os gráficos:

Gráfico 9 - DTRs com metavanadato com reação

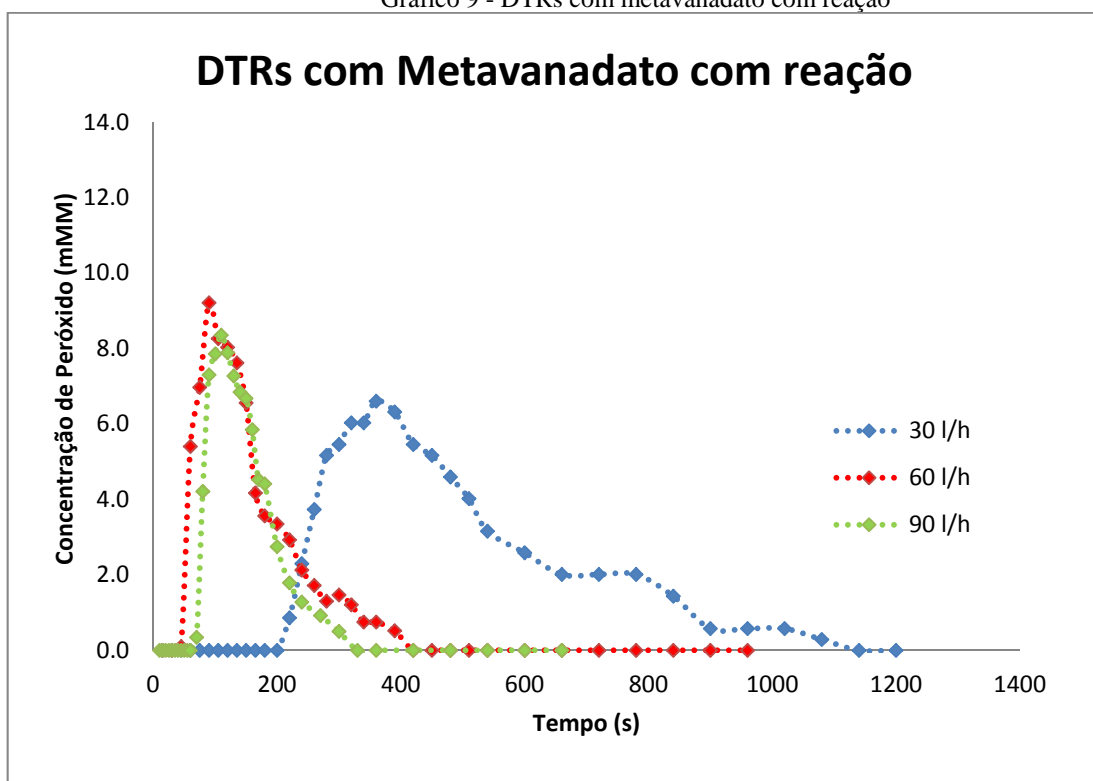
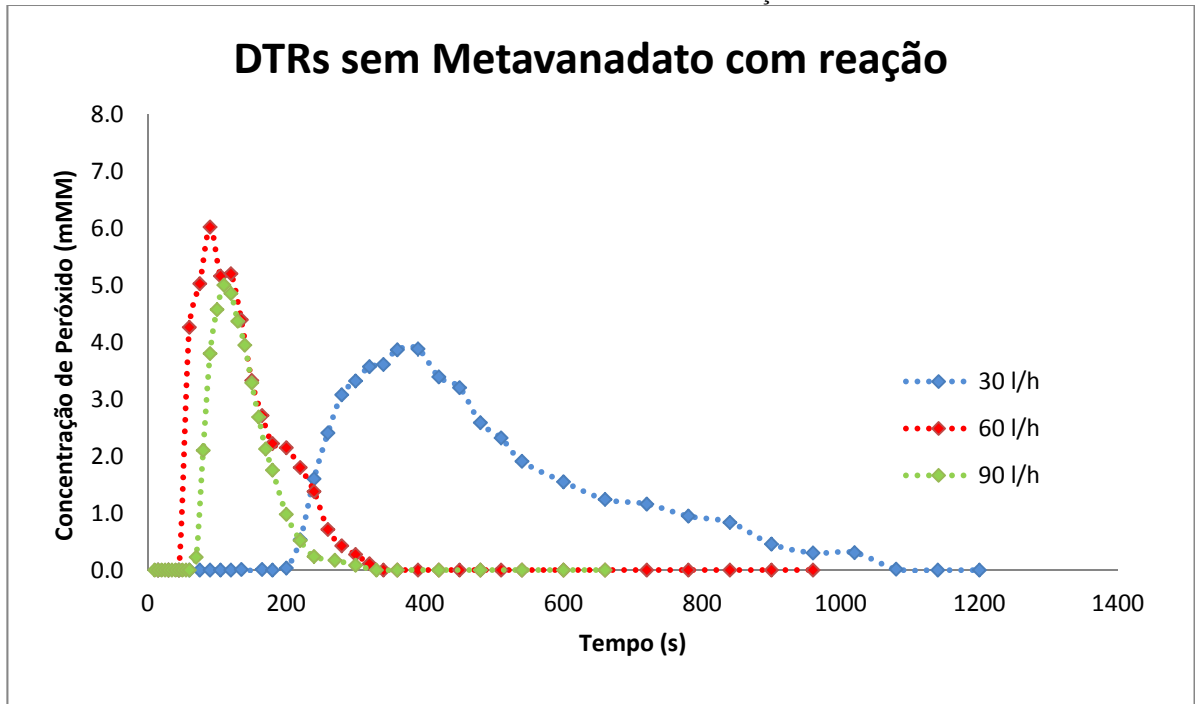


Gráfico 10- DTRs sem metavanadato com reação



Assim montamos a comparação entre as DTRs sem reação e com reação:

Gráfico 11- DTR com Metavanadato 30 L/h

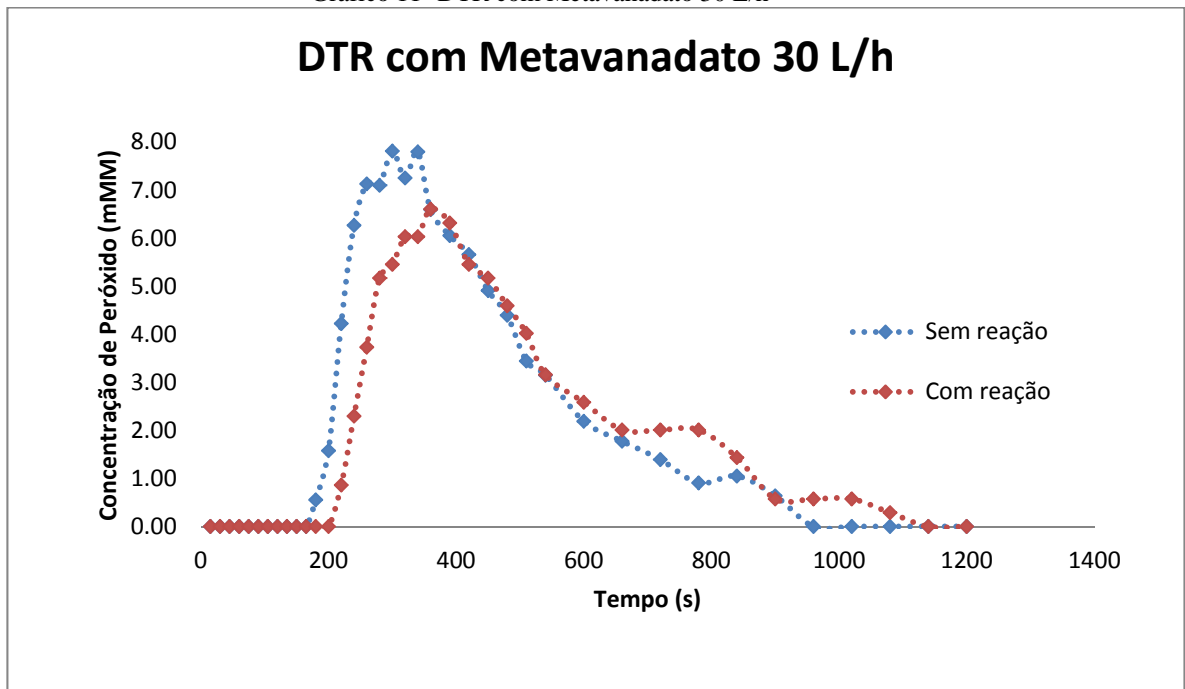


Gráfico 12- DTR sem Metavanadato 30 L/h

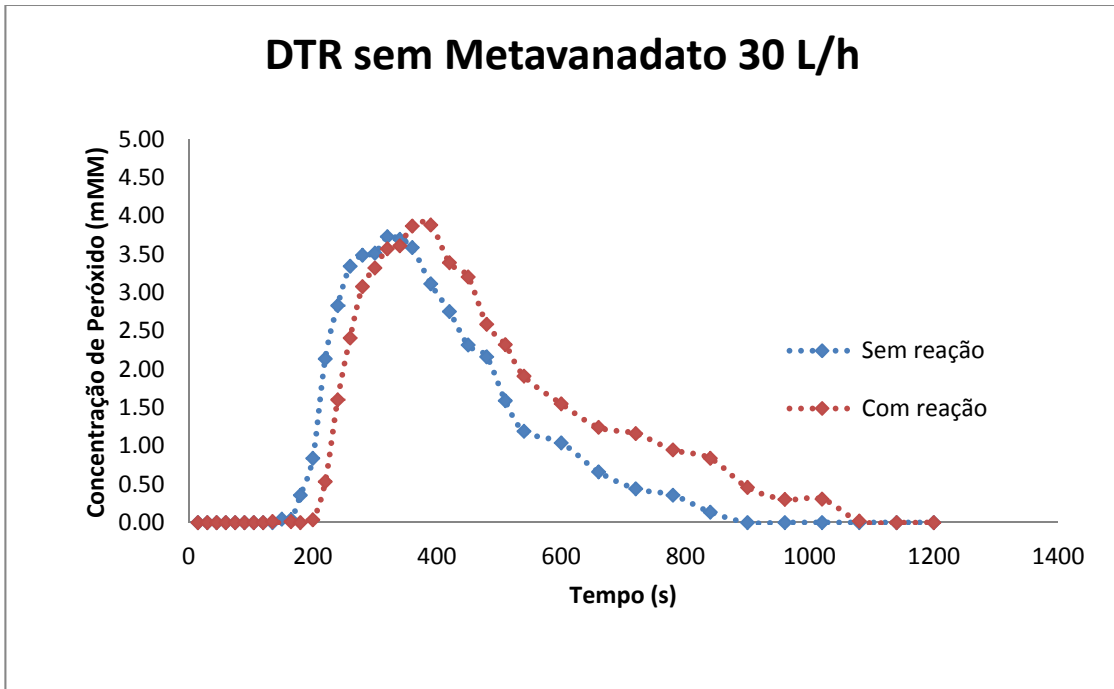


Gráfico 13- DTR com Metavanadato 60 L/h

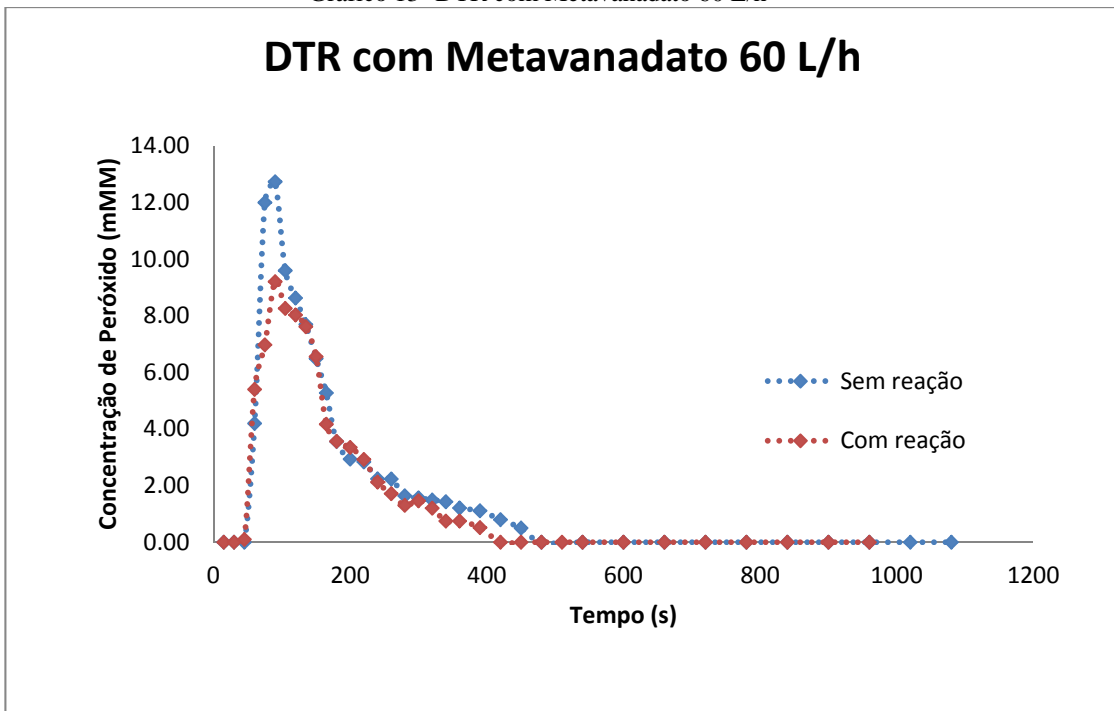


Gráfico 14- DTR sem Metavanadato 60 L/h

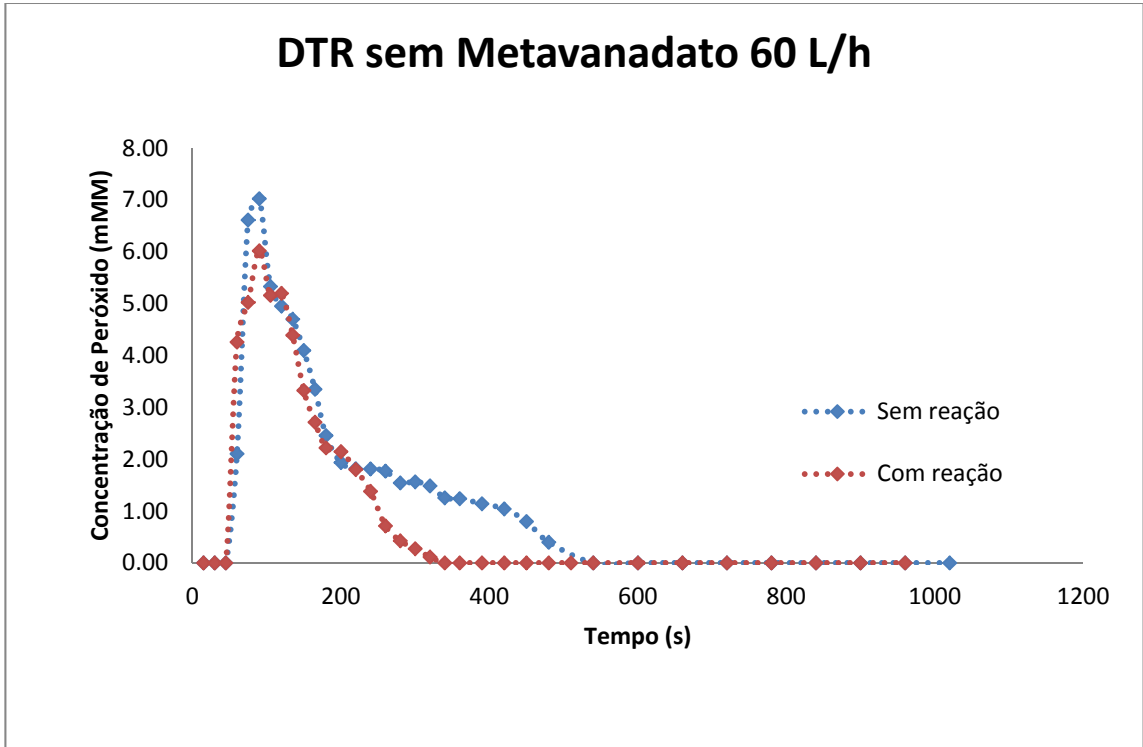


Gráfico 15- DTR com Metavanadato 90 L/h

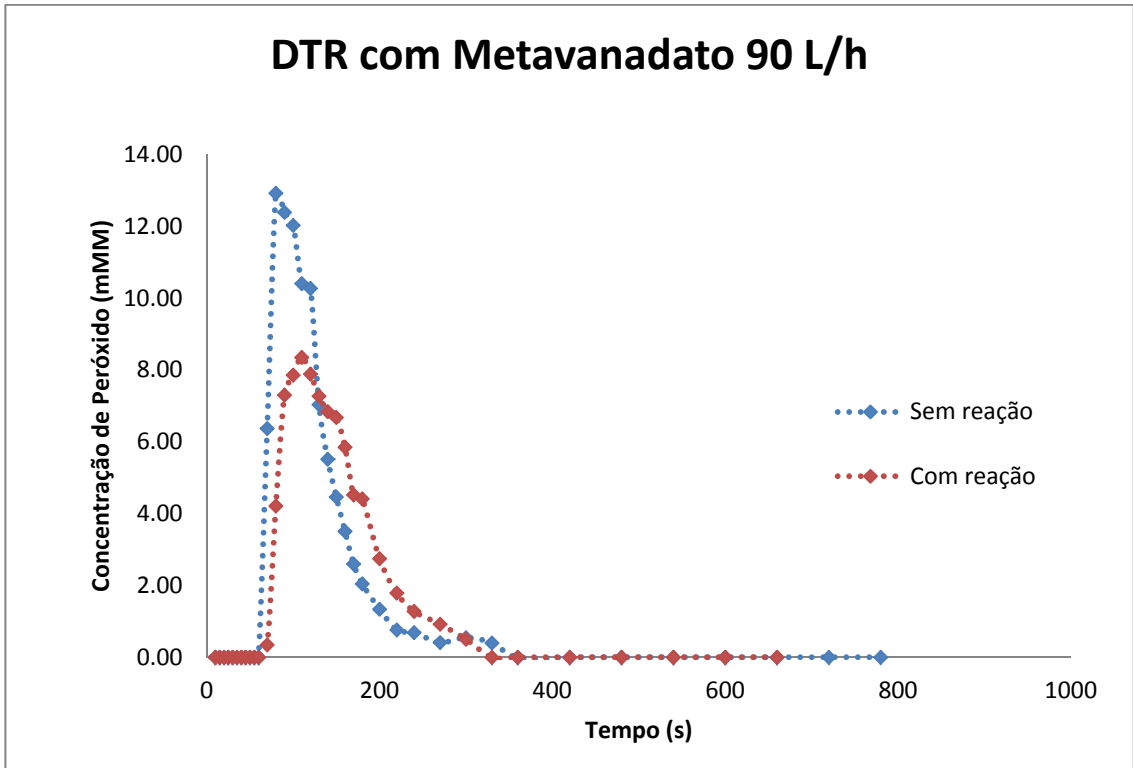
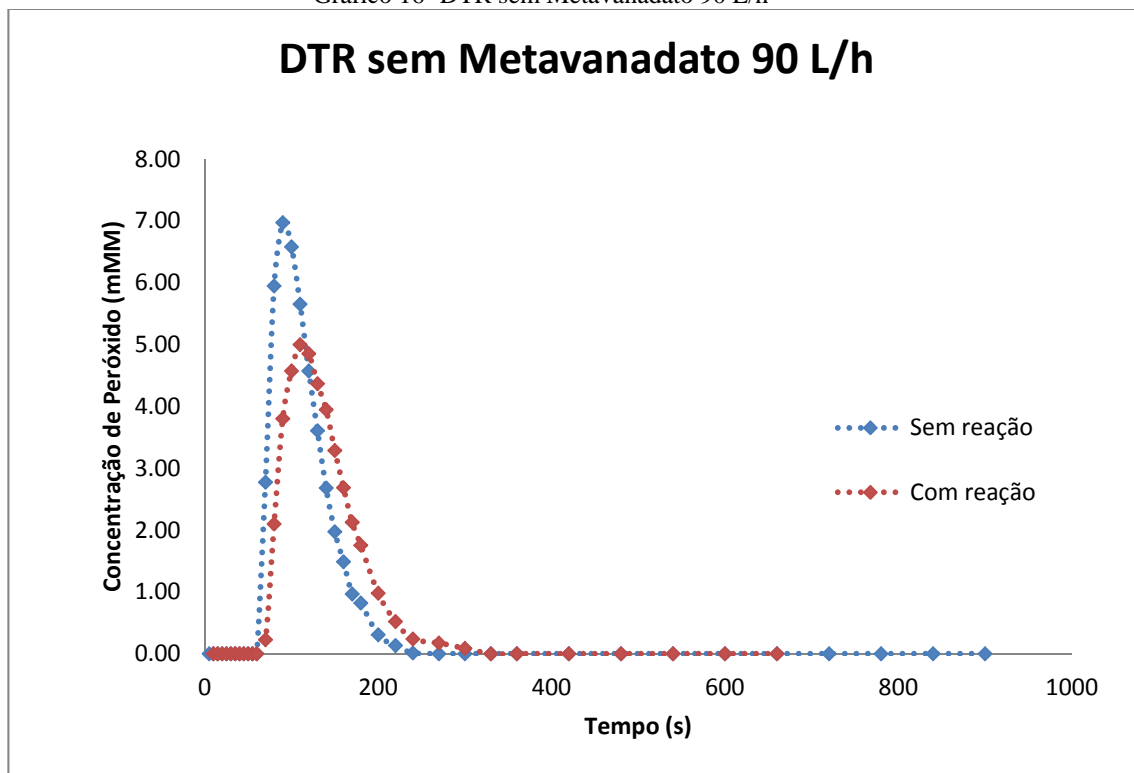


Gráfico 16- DTR sem Metavanadato 90 L/h



Analisando a diferença entre as curvas com reação e sem reação percebemos que a influencia da reação fotoquímica é pequena. Isso pode ser justificado pelo perfil de escoamento dentro do reator, o qual para vazões a partir de 60 L/h começa a ter um comportamento pistonado e também pelo baixo rendimento quantico da reação de decomposição do peróxido e sua baixa absorvidade molar.

6 Tratamento de dados

Através da injeção de um traçador sob a forma de um sinal de impulso em um reator pode-se determinar a distribuição de tempos de residência neste a partir das medidas de concentração do traçador na saída do reator ao longo do tempo. Assim podemos calcular a função distribuição de tempo de residência ($E(t)$) e a função acumulativa do tempo de residência ($F(t)$), ambas as ferramentas importantes no estudo da não-idealidade do reator. Obtivemos assim os gráficos:

Gráfico 17 – $E(t)$ sem reação sem metavanadato

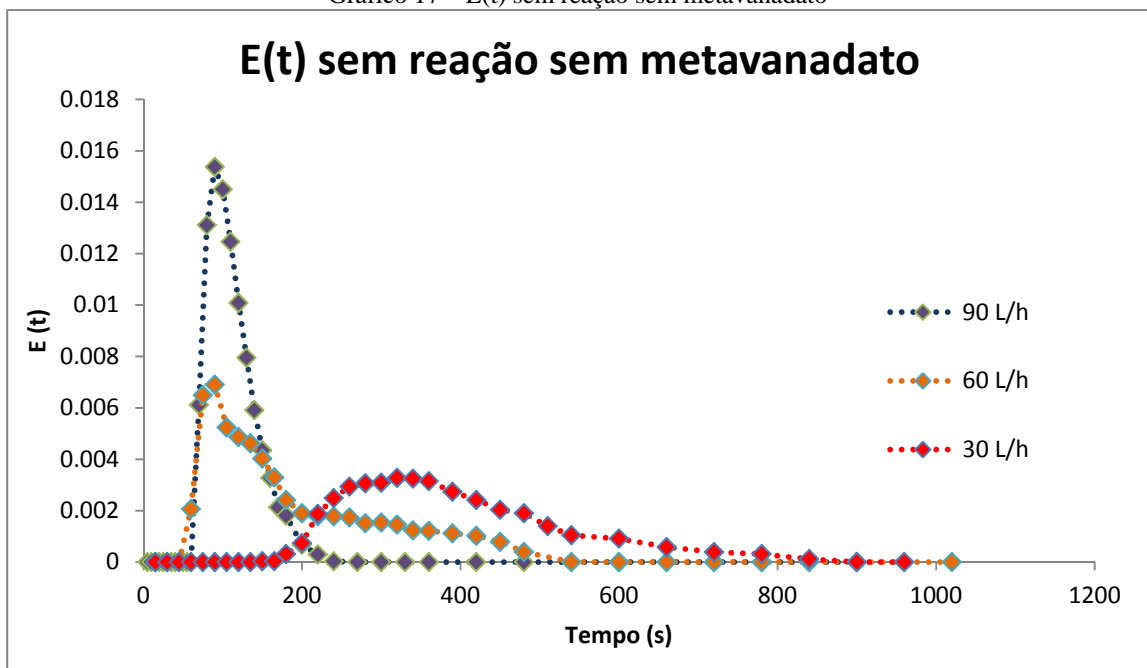


Gráfico 18 – E(t) com reação sem metavanadato

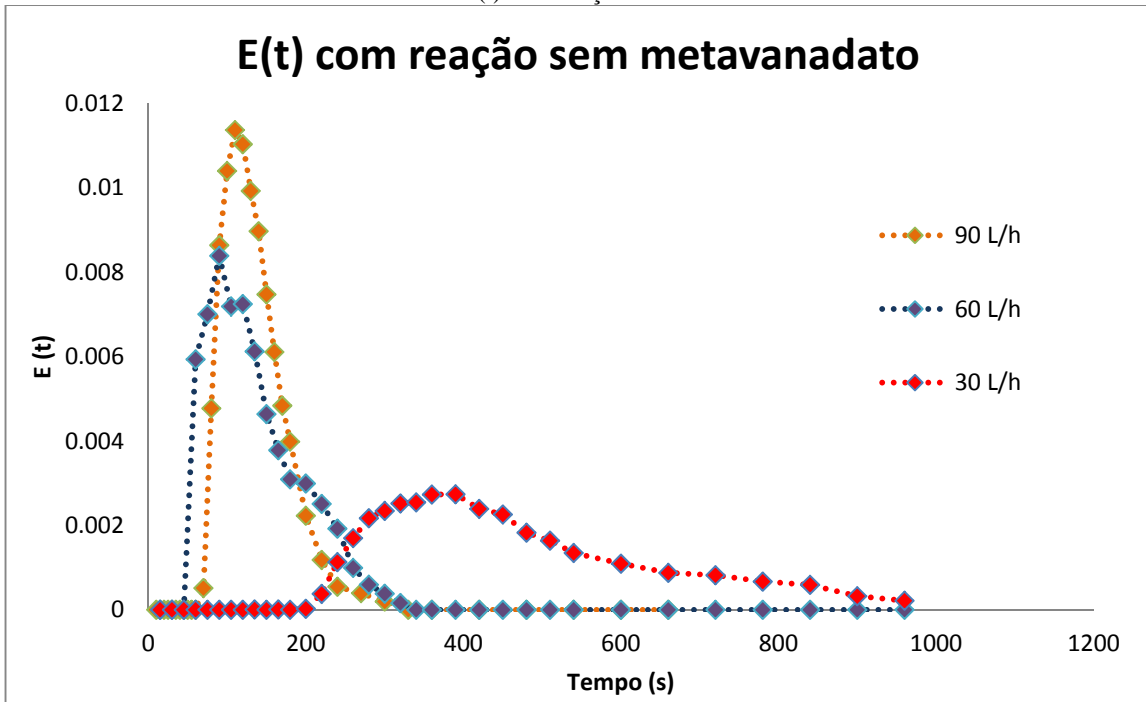


Gráfico 19 – E(t) sem reação com metavanadato

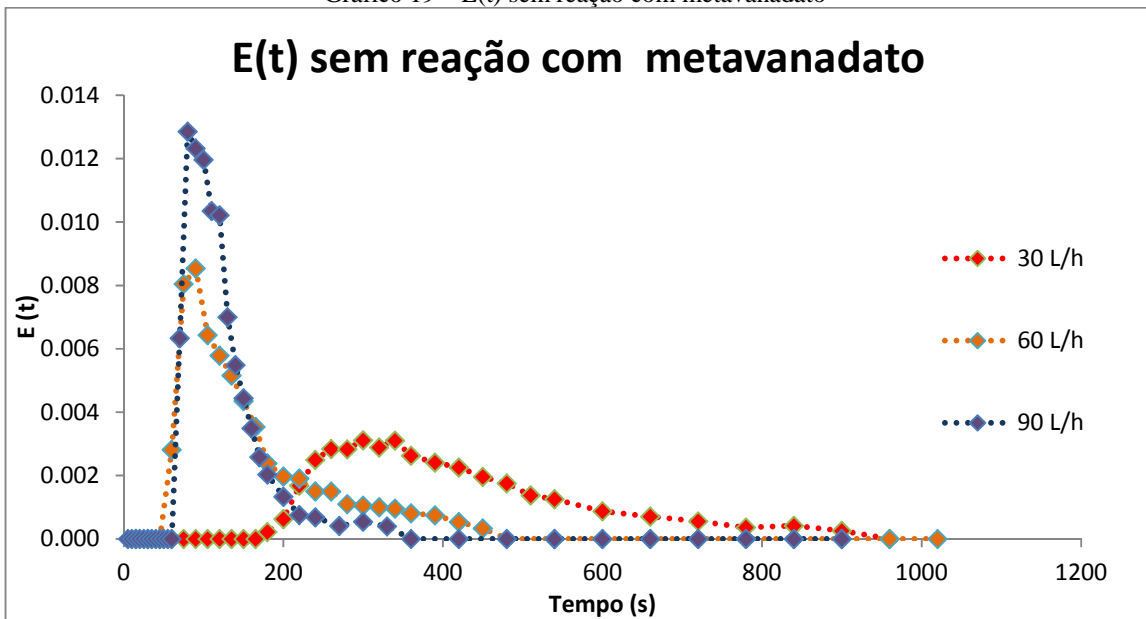


Gráfico 20 – E(t) com reação com metavanadato

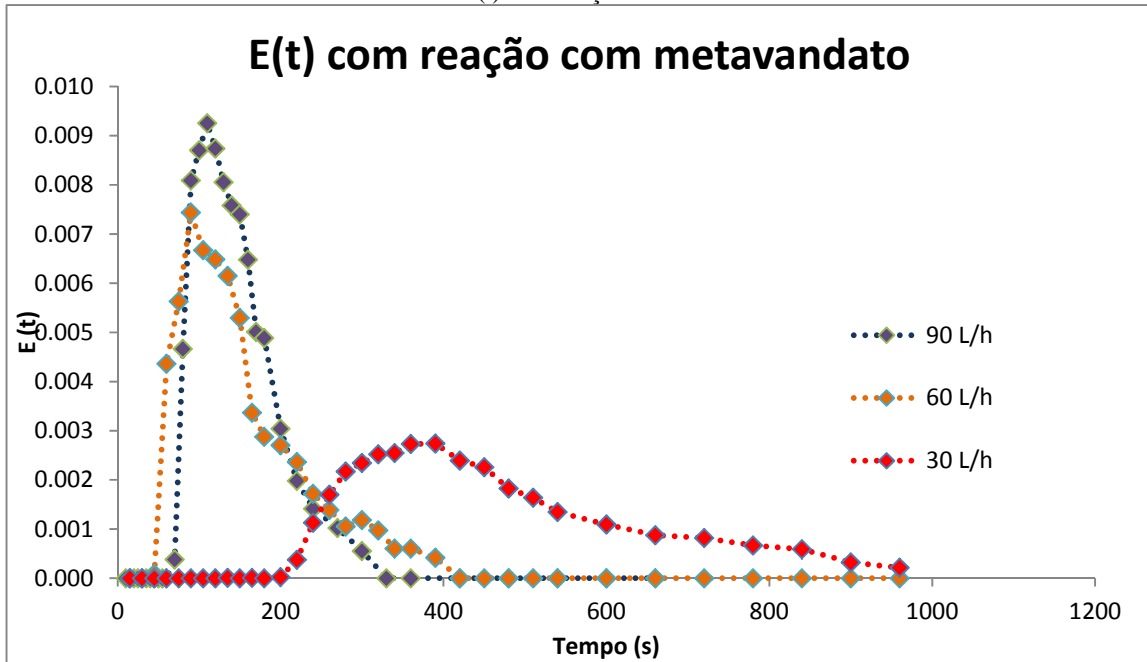


Gráfico 21 – F(t) sem reação sem metavanadato

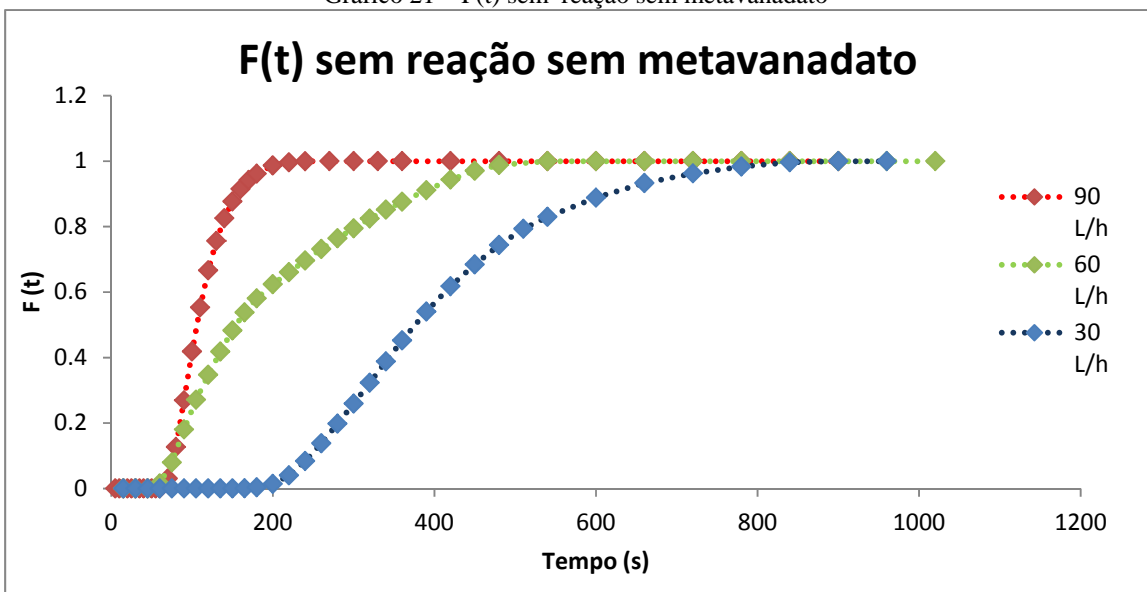


Gráfico 22 – F(t) com reação sem metavanadato

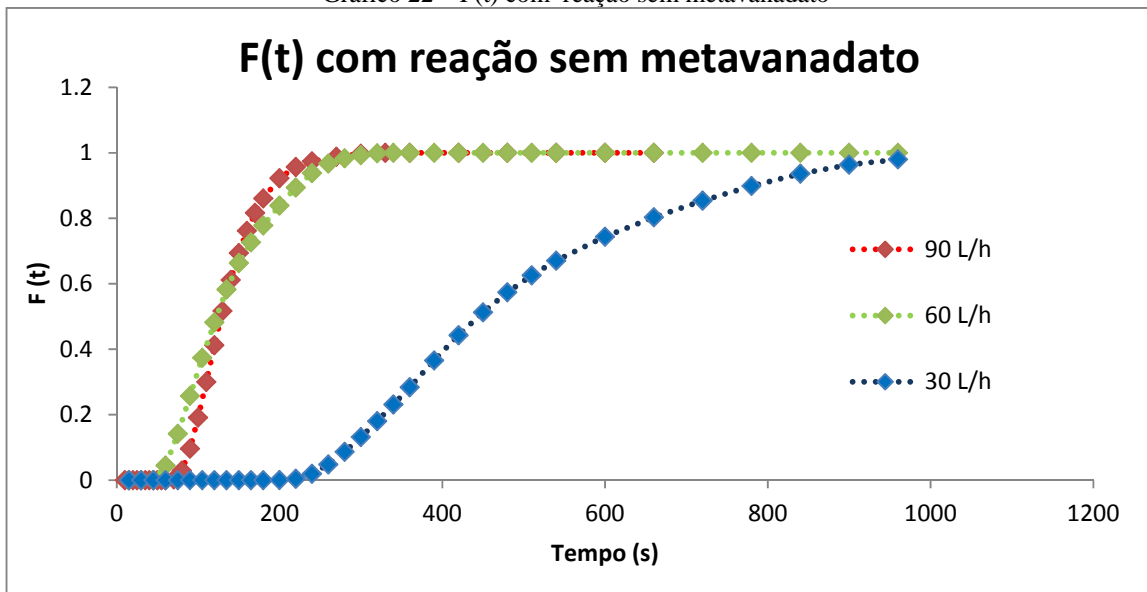


Gráfico 23 – F(t) sem reação com metavanadato

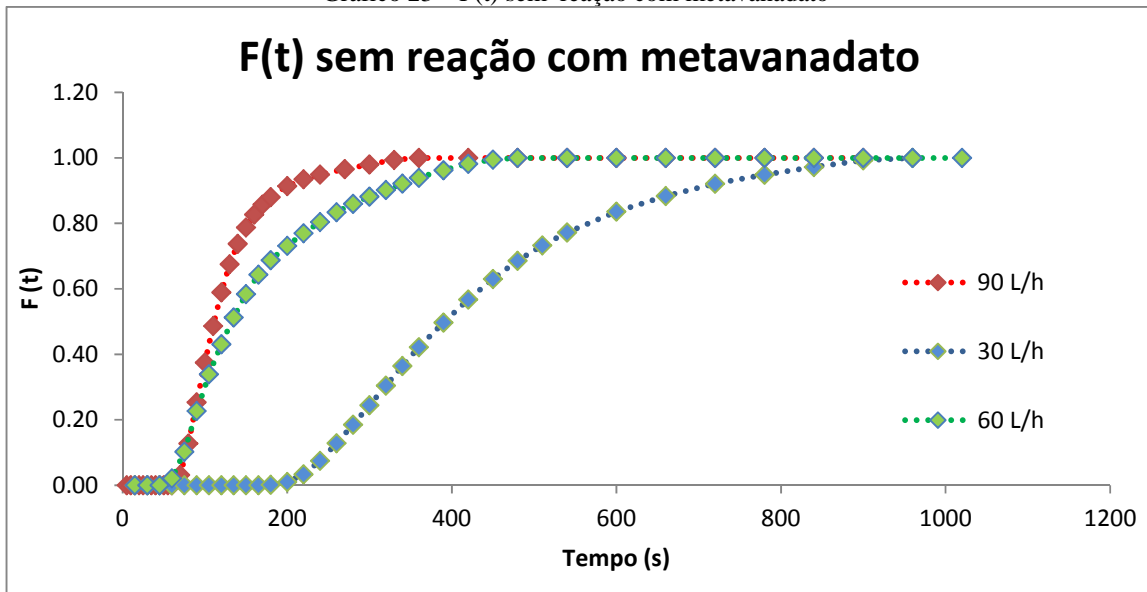
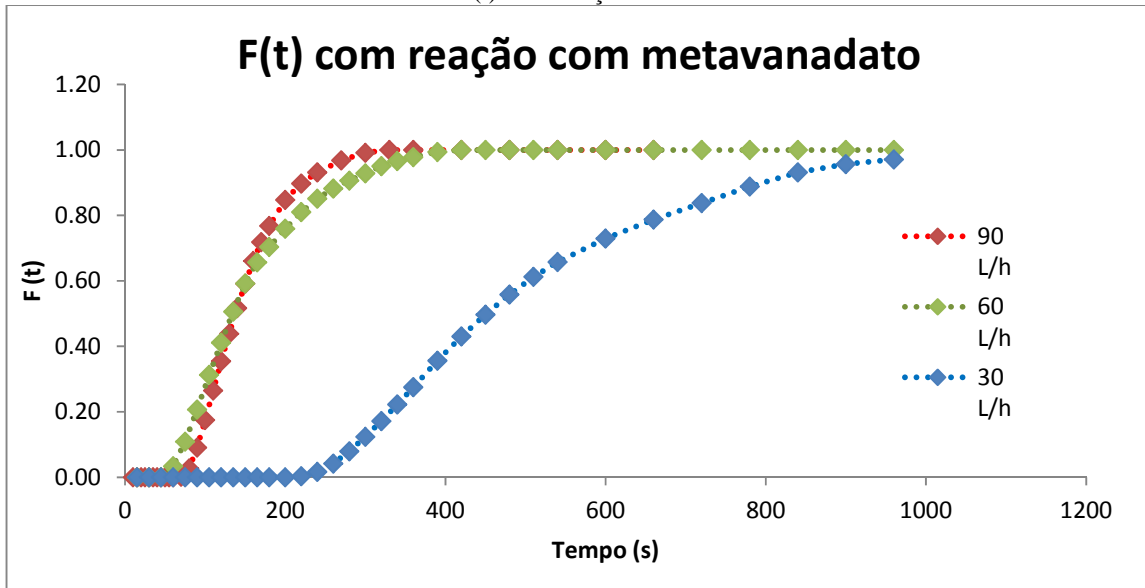


Gráfico 24 – F(t) com reação com metavanadato



Observando as curvas de E(t) e F(t) para as vazões de 30, 60 e 90 L/h percebe-se que todas elas apresentam o comportamento comumente encontrado no levantamento destas curvas. Mesmo a curva de 30 L/h apresentando um perfil razoavelmente diferente das vazões de 60 e 90 l/h, o que já indica a influência da vazão no comportamento da DTR do reator. O comportamento apresentado possibilita o emprego de métodos de modelagem do reator já descritos em literatura. Dentre as possibilidades encontradas foram utilizadas a modelagem de um reator CSTR seguido por um PFR, um sistema de N tanques em série, e por último o modelo de dispersão axial.

6.1 Modelo de CSTR + PFR

Gráfico 25 – Experimental x modelo CSTR+PFR sem reação sem metavanadato

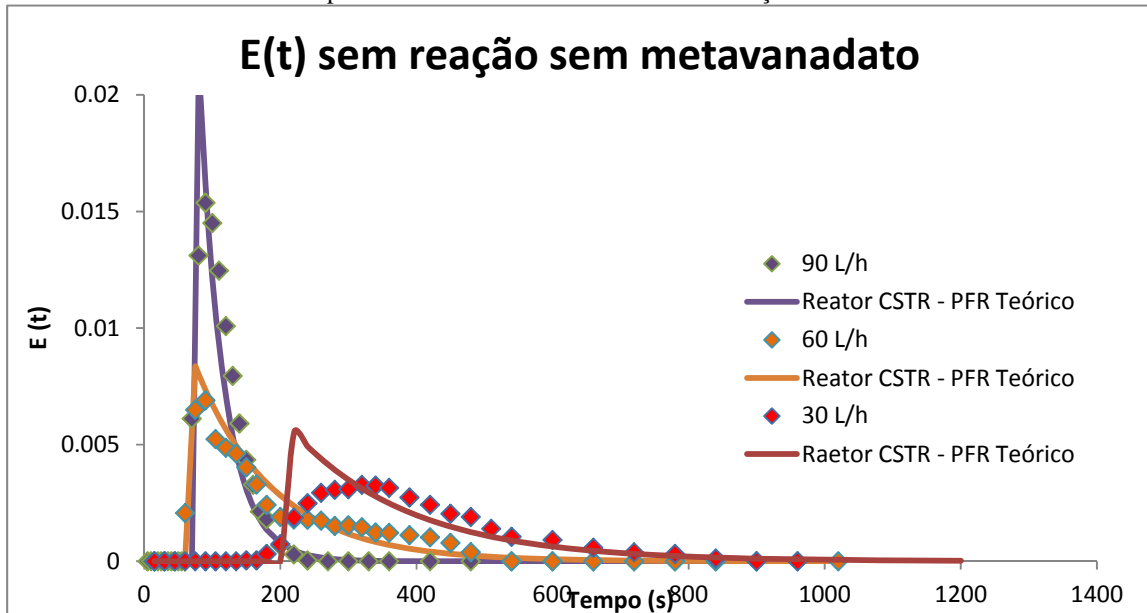


Gráfico 26 – Experimental x modelo CSTR+PFR com reação sem metavanadato

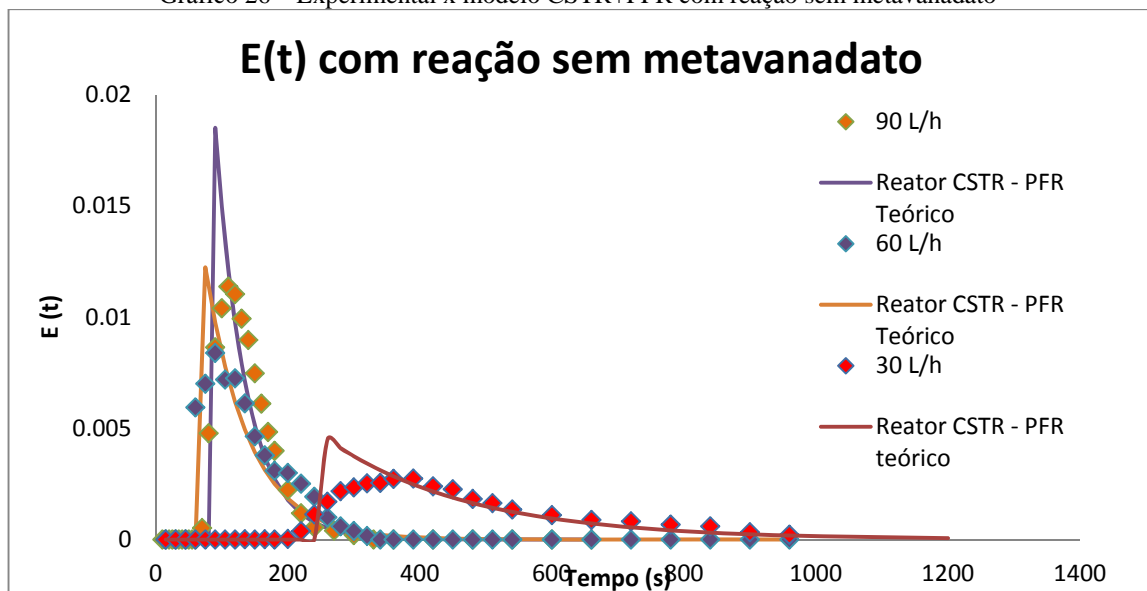


Gráfico 27 – Experimental x modelo CSTR+PFR sem reação com metavanadato

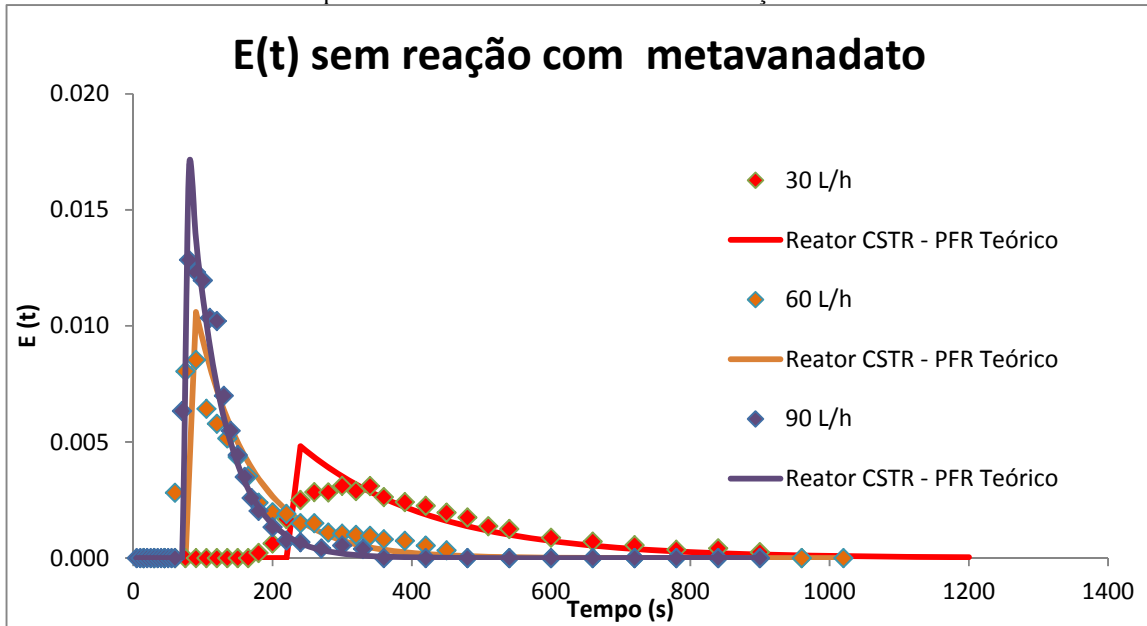
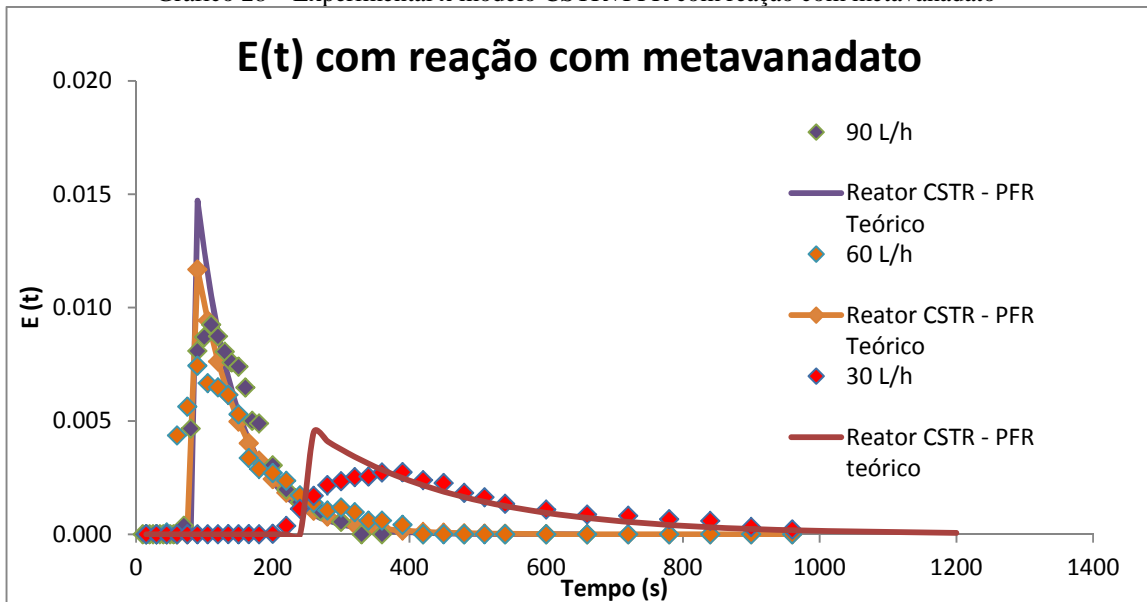


Gráfico 28 – Experimental x modelo CSTR+PFR com reação com metavanadato



Modelo CSTR + PFR				
Vazão (L/h)	Sem Metavanadato		Com Metavanadato	
	Sem reação	Com reação	Sem reação	Com reação
	% CSTR	% CSTR	% CSTR	% CSTR
30	45%	46%	46%	45%
60	62%	52%	51%	48%
90	34%	36%	41%	42%

Os gráficos acima demonstram que o modelo de um reator CSTR seguido por um PFR apresenta relativa coerência com os dados experimentais, todavia caso haja necessidade de maior exatidão nos dados este modelo pode não ser indicado, tendo em vista a discrepância presente em intervalos de tempo próximos à τ_p . Além da discrepância citada ocorre variação na modelagem do reator em função da vazão adotada no experimento, o que causa uma maior dificuldade de modelagem, pois a modelagem seria diferente para cada vazão adotada.

6.2 Modelo de Tanques em série

Gráfico 29 – Experimental x modelo Tanques em série sem reação sem metavanadato

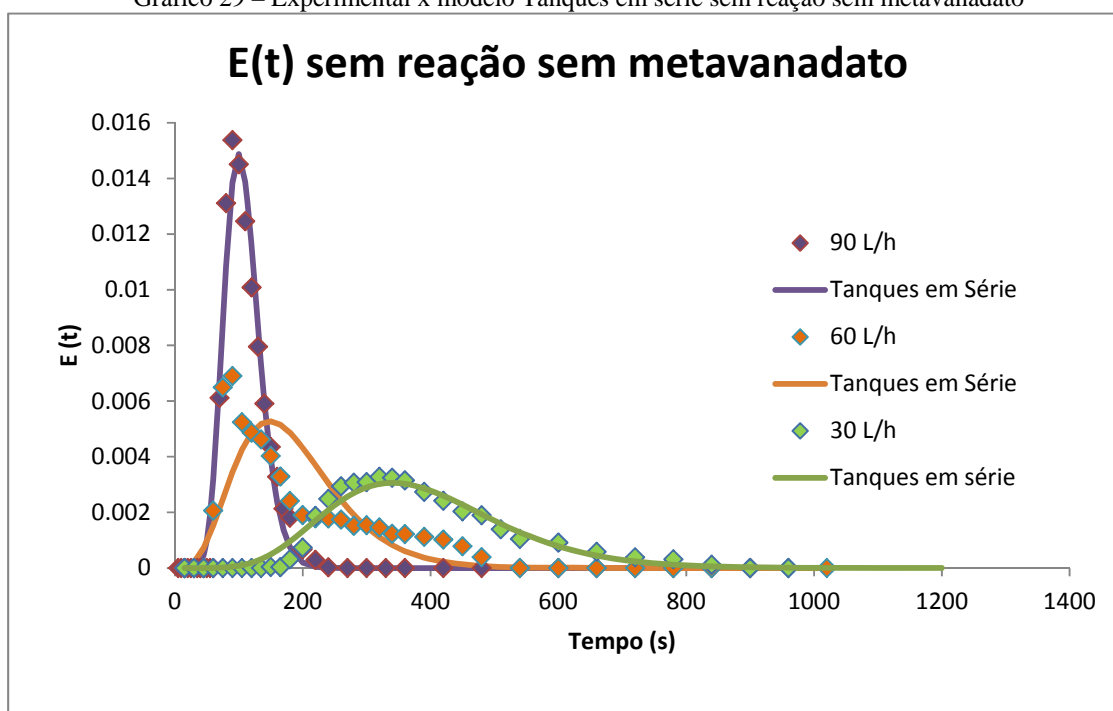


Gráfico 30 – Experimental x modelo Tanques em série com reação sem metavanadato

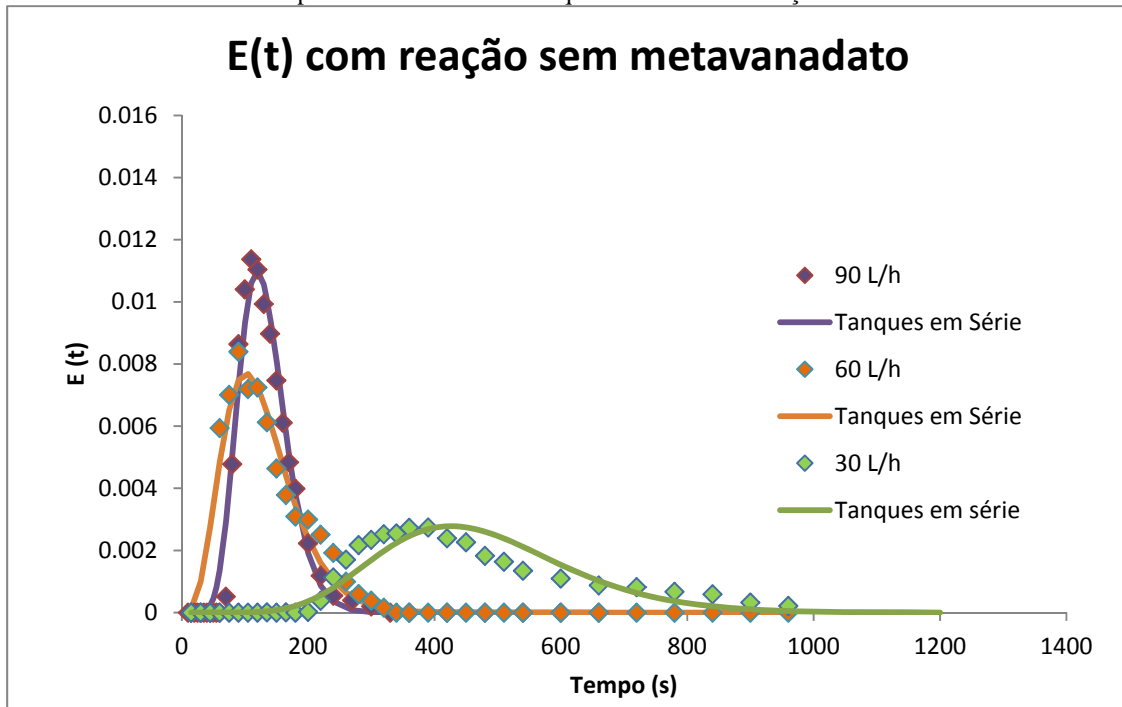


Gráfico 31 – Experimental x modelo Tanques em série sem reação com metavanadato

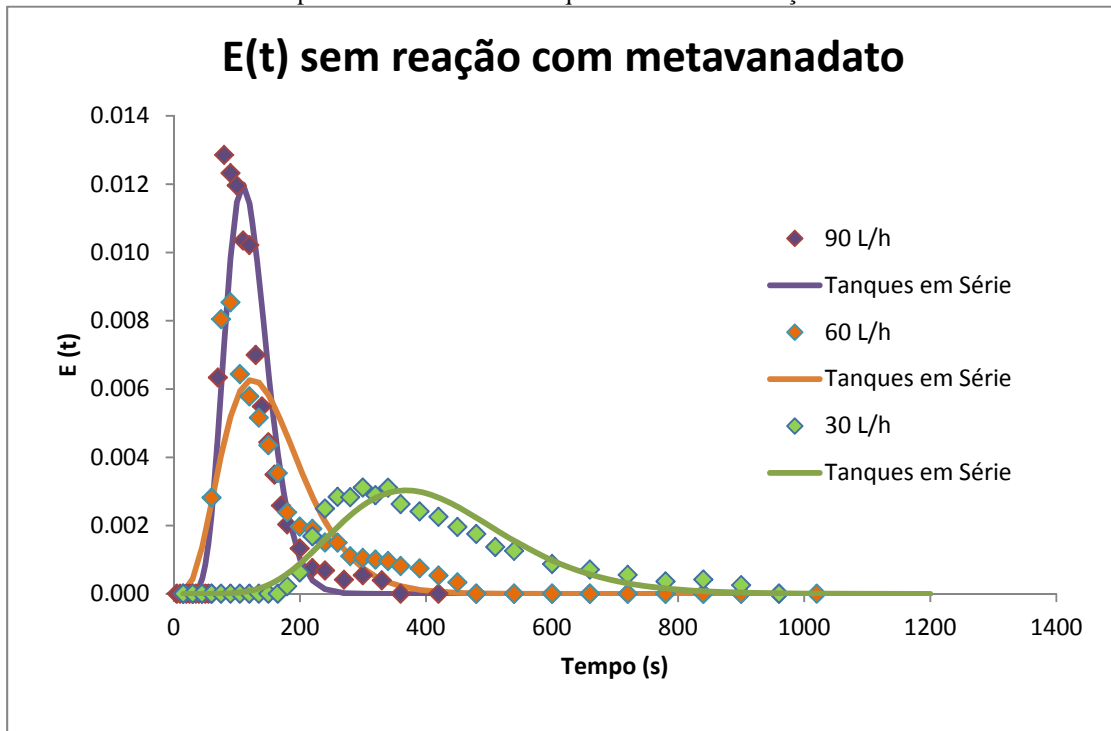
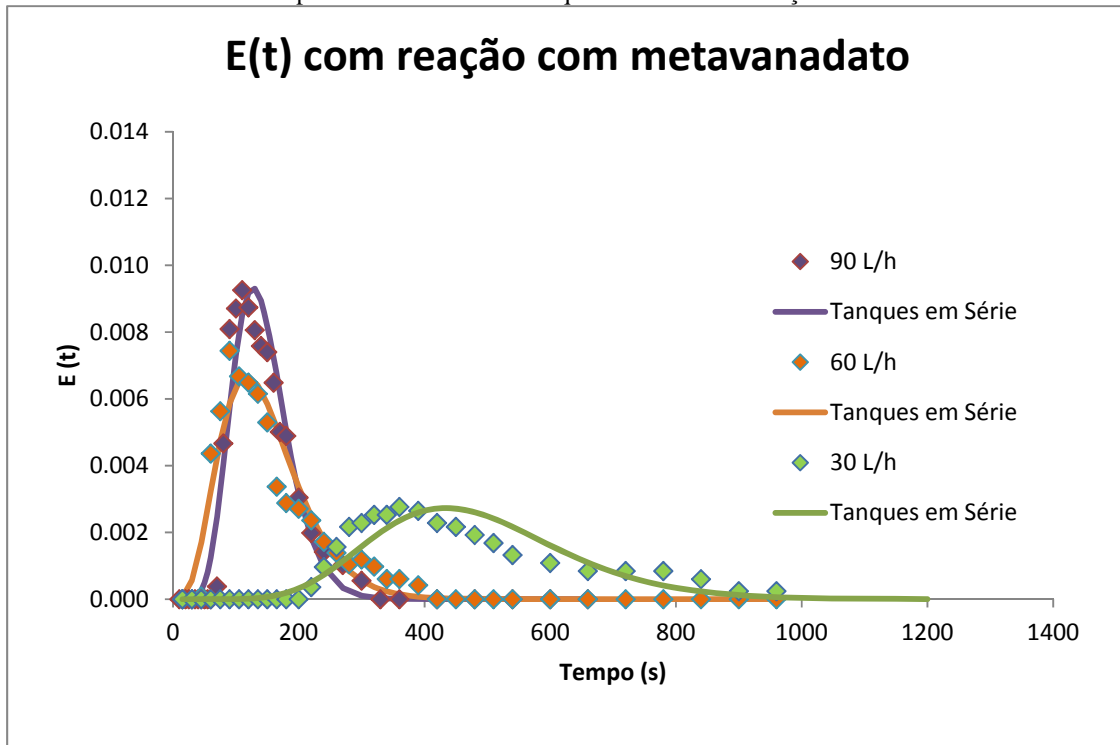


Gráfico 32 – Experimental x modelo Tanques em série com reação com metavanadato



Modelo de tanques em série				
Vazão (L/h)	Sem Metavanadato		Com Metavanadato	
	Sem reação	Com reação	Sem reação	Com reação
	Tanques	Tanques	Tanques	Tanques
30	8	10	9	10
60	5	5	5	5
90	15	12	12	10

Nota-se, pela avaliação dos gráficos obtidos pelo modelo dos tanques em série, que os valores obtidos estão bem próximos aos valores experimentais, fato que indica a possibilidade do seu uso na modelagem do reator. Um fato que prejudica a adoção deste método é novamente a variação de parâmetros, neste caso o número de tanques, causando, novamente, dificuldades na modelagem devido à impossibilidade de realização de uma única modelagem para as diferentes vazões além da impossibilidade de previsão do comportamento dos parâmetros em função da variação da vazão. Não foi possível identificar uma correlação entre a vazão e o número de tanque que se adéque melhor ao reator. Percebem-se diferentes comportamentos para diferentes vazões com e sem reação, o que torna esse modelo bom para modelar a uma vazão e condição específica, mas não para uma modelagem que possibilite um scale up do processo.

6.3 Modelo de Dispersão axial

Gráfico 33 – Experimental x modelo dispersão axial sem reação sem metavanadato

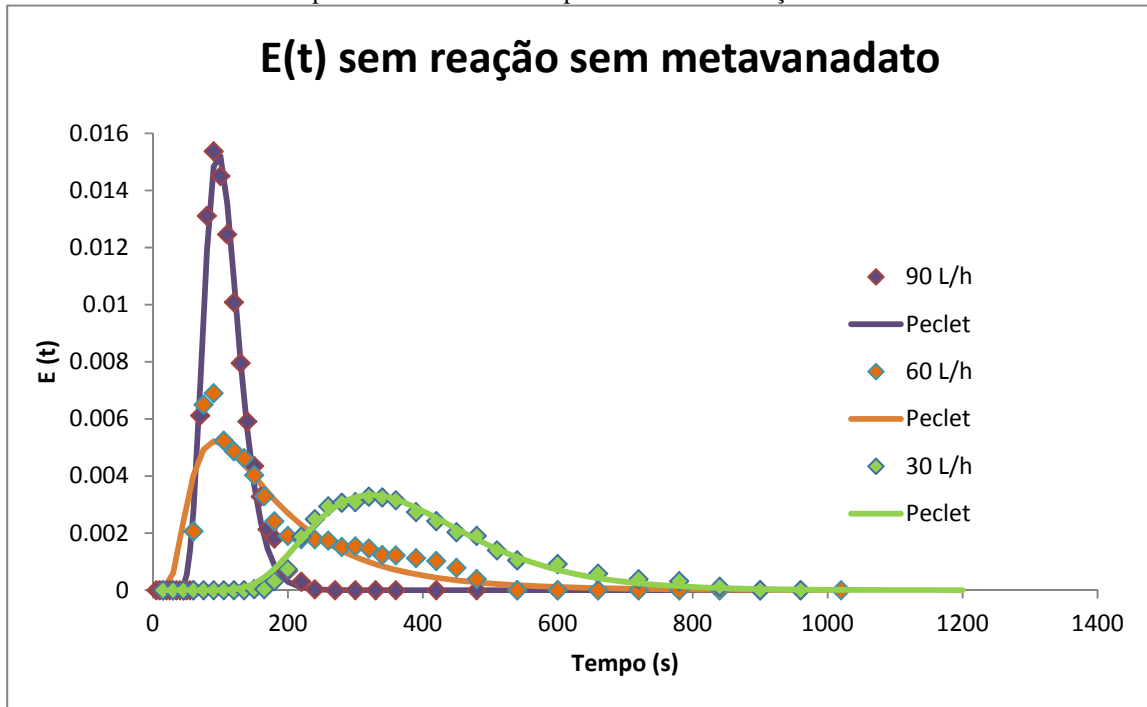


Gráfico 34 – Experimental x modelo dispersão axial com reação sem metavanadato

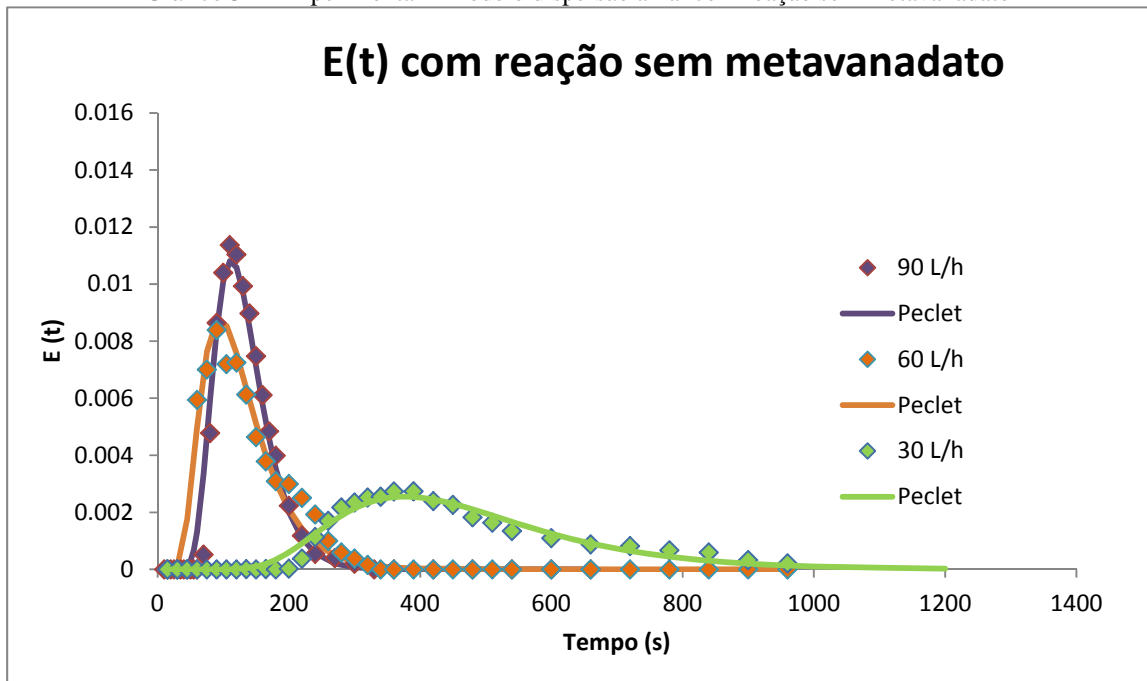


Gráfico 35 – Experimental x modelo dispersão axial sem reação com metavanadato

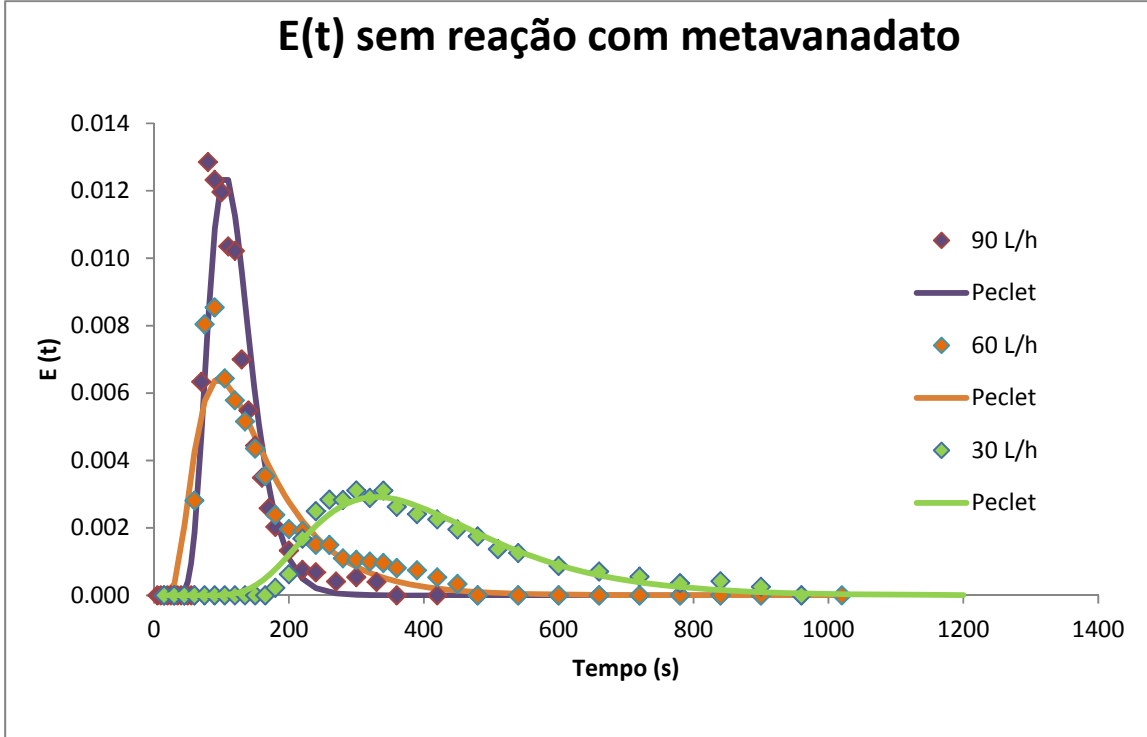
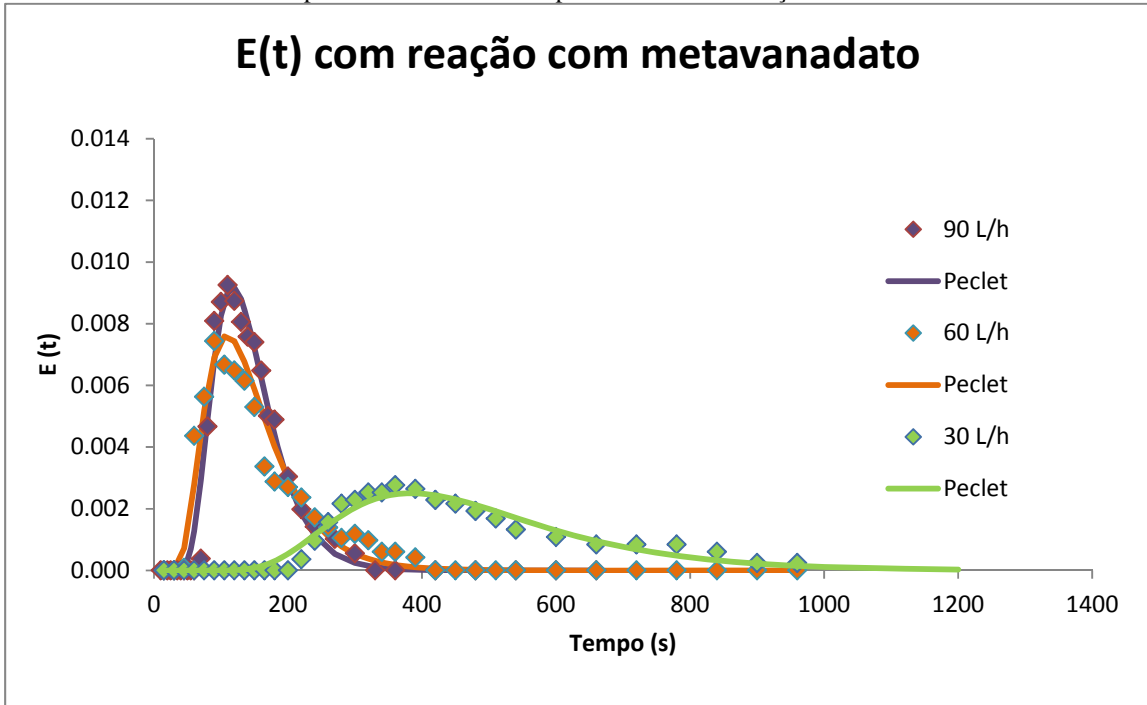


Gráfico 36 – Experimental x modelo dispersão axial com reação com metavanadato



Modelo de dispersão axial				
Vazão (L/h)	Sem Metavanadato		Com Metavanadato	
	Sem reação	Com reação	Sem reação	Com reação
	Peclet	Peclet	Peclet	Peclet
30	15	12	12	12
60	3	9	5	9
90	28	19	22	15

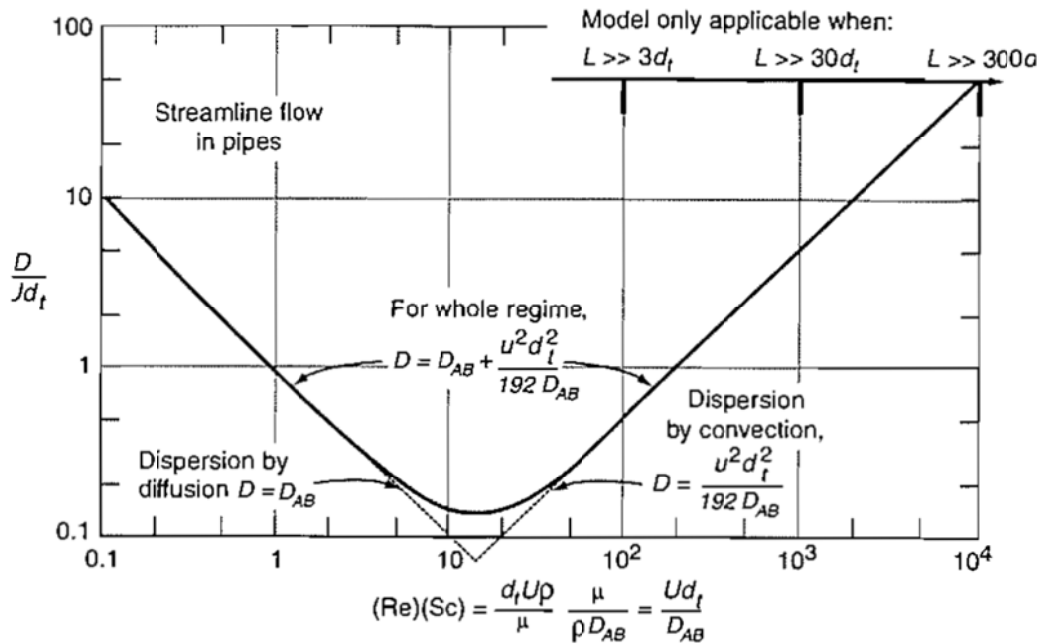
Novamente percebe-se, pelos gráficos, que os valores obtidos pelo modelo de dispersão axial apresentam boa aderência aos valores experimentais indicando, mais uma vez, a possibilidade de utilização na modelagem do reator. Para este modelo também ocorre variação nos parâmetros do modelo, neste caso o número de Peclet, mas, aqui, é possível prever a variação do número de Peclet em função da variação da vazão de operação, uma vez que a vazão está diretamente ligada a velocidade de escoamento e esta diretamente ligada ao número de Reynolds, possibilitando assim, através do uso de tabelas, uma previsão da variação do número de Peclet, e assim da modelagem do reator nas novas condições de operação.

6.4 Comparação entre os modelos

Avaliando os resultados obtidos nos modelos adotados percebe-se que o modelo de um reator CSTR seguido por um reator PFR apresenta alguma aderência aos resultados obtidos, entretanto os resultados obtidos apresentam maior discrepância, em relação aos valores experimentais, se comparados aos outros modelos.

O modelo de N tanques em série e o modelo de dispersão axial apresentam grande aderência aos valores experimentais, sendo, na análise apenas dos valores encontrados, ambos igualmente satisfatórios. Na modelagem do reator na próxima etapa foram utilizados os resultados obtidos pelo modelo da dispersão axial, visto que em caso de variação da vazão, e conseqüentemente da velocidade do escoamento, é possível estimar a variação de parâmetros do modelo através do cálculo do novo valor de Reynolds utilizando a figura abaixo:

Figura 14 – Gráfico de correlações entre Reynolds e Peclet



Analisando a diferença entre as curvas com e sem reação percebe-se que a reação não altera o perfil de comportamento do reator, assim as curvas dos modelos propostos não são alteradas. A reação apenas afeta a amplitude da curva, comportamento o qual facilita a modelagem do reator com reação já que este possui perfil de comportamento igual ao do reator sem reação.

6.5 Cálculo da conversão através do modelo de dispersão axial

A modelagem do reator tem por objetivo a determinação, em condições de regime permanente, da concentração do efluente na saída do reator (C_A) para dada concentração de entrada (C_{A0}). Esta determinação é, na maioria das vezes, feita através do calcula da conversão (X) alcançado pelo reator para determinadas condições.

Para a modelagem de um reator utilizando o modelo de dispersão axial e com uma reação de primeira ordem, o caso da degradação de peróxido de hidrogênio pela irradiação de luz UV pode ser considerado de pseudo primeira ordem, a conversão alcançada pode ser calculada pela equação a seguir:

$$X = 1 - \frac{4q \cdot \exp(Pe_r/2)}{(1+q)^2 \cdot \exp(Pe_r \cdot q/2) - (1-q)^2 \cdot \exp(-Pe_r \cdot q/2)} \text{ sendo,}$$

$$q = \sqrt{\frac{1 + 4 \cdot Da}{Pe_r}};$$

$$Da = \tau \cdot k$$

k = constante de velocidade de reação

Pe_r = número de Peclet encontrado para o reator;

τ = tempo médio de residência.

Assim, encontrou-se para o reator em análise, considerando vazão de 60L/h, os seguintes valores:

$$\tau = 185s$$

$$Pe_r = 3$$

O parâmetro k é variável de acordo com a reação estudada, bem como das condições de operação, principalmente temperatura. Assim, este parâmetro é independente da modelagem do reator.

Como o parâmetro k não será determinado e o cálculo de Da é dependente deste, então Da será variável em função de k . O mesmo acontece para o parâmetro q que será dependente de k .

A partir destes dados obtém-se a seguinte equação para o cálculo da conversão:

$$X = 1 - \frac{\left(4 \cdot \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}} \cdot \exp(3/2)\right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right)^2 \cdot \exp\left(3 \cdot \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}} / 2\right) - \left(1 - \left(\sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right)\right)^2 \cdot \exp\left(-3 \cdot \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}} / 2\right)}$$

$$= 1 - \frac{\left(17,92676 \cdot \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right)^2 \cdot \exp\left(1,5 \cdot \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right) - \left(1 - \left(\sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right)\right)^2 \cdot \exp\left(-1,5 \cdot \sqrt{\frac{1 + 740 \cdot k}{3}}\right)}$$

A equação obtida é, relativamente, complexa, porém fornece a conversão de peróxido no radical hidroxila no reator. A obtenção desta conversão é de grande valia no desenvolvimento de um projeto que utilize POAs para o tratamento de efluentes, uma vez que permite determinar a quantidade de radicais hidroxila foi formada no reator. O aumento de escala é possível avaliando os novos valores do número de Peclet originados quando ocorrer alteração da velocidade de escoamento, e, conseqüentemente do número de Reynolds observados na figura 14.

7 Conclusões

A partir dos resultados obtidos foi possível chegar às seguintes conclusões:

- O MGLC pode ser usado como traçador na etapa experimental, pois após a irradiação com lâmpada UV foi possível detectar uma variação apreciável no espectro de absorbância;
- O uso de água como solvente não é viável, uma vez que a solubilidade do MGLC em água é muito reduzida, e por isso não é possível detectar o composto na solução pelo espectrofotômetro;
- O etanol poderia ser utilizado como solvente, porém seu uso traria algumas consequências negativas, por isso optou por utilizar uma mistura de água e etanol como solvente;
- Na etapa experimental pode-se usar a fração de etanol na mistura que será usada como solvente de 30% em volume, com uma concentração a ser utilizada de MGLC de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/L;
- A utilização de peróxido de hidrogênio como traçador em substituição ao MGLC provocou perda de qualidade na obtenção de dados experimentais, tanto quando realizado o espectro da solução sem tratamento, como quando utilizada a adição de metavanadato de amônio. Isso se deve ao fato de nas concentrações utilizadas de peróxido de hidrogênio as absorbâncias serem da ordem de 10^{-1} o que faz com que pequenas variações na absorbância causem significantes impactos nas medidas de concentração. Além disto, para operar o reator em sistema contínuo, foi necessário utilizar água de torneira, a qual, é sabido, contém significativa quantidade de impurezas e de ferro, o qual reage com o peróxido de hidrogênio podendo causar desvios nas leituras realizadas, além deste ser um composto instável que pode degradar com a simples exposição à luz ambiente. Assim podemos concluir que para se obter resultados mais precisos a utilização do MGLC é mais indicada.
- A obtenção dos valores de concentração de peróxido de hidrogênio por dois diferentes métodos deixou clara a imprecisão dos métodos, fato evidenciado pela discrepância dos valores obtidos pelos diferentes métodos para soluções idênticas. Apesar disto foi possível observar o mesmo perfil de DTR entre os dois métodos, o que mostra que estes são mais adequados para uma análise qualitativo do que quantitativa.
- Apesar das dificuldades com a exatidão dos dados, o comportamento das curvas obtidas foi similar ao esperado, e a modelagem realizada mostrou a adequação dos dados experimentais aos modelos teóricos, o que permite que mesmo que qualitativamente se realize uma modelagem matemática do reator estudado. Já caso seja de interesse resultados mais preciso quantitativamente novamente fica aqui indicado o uso do MGLC como traçador fotoquímico, novamente ressaltando os cuidados que se deve ter durante a síntese deste e as dificuldades que serão encontradas para obter-se as matérias primas necessárias.

8 Recomendações para possíveis próximos trabalhos

Para a continuação do projeto de modelagem de um reator fotoquímico tubular com escoamento anular e fonte de radiação axial os próximos passos podem ser:

- Levantamentos de dados de DTR utilizando-se o traçador fotoquímico MGLC e comparação destes com os dados obtidos utilizando os métodos alternativos estudados neste trabalho.

- Escalonamento do reator baseando-se na modelagem matemática e caracterização do reator escalonado, para verificar a validade do modelo de escalonamento desenvolvido.

9 Referências Bibliográficas

- 1 - Harris, L.; Kaminsky, J. "The absorption spectrum of malachite Green leucocyanide and the mechanism of the dark reaction after photolysis." J. Am. Chem. Soc., 1935a : 1151.
- 2 - Calvert, J. G.; Rechen, H. J. L. "Precision actinometry at low light intensities with malachite green leucocyanide." J. Am. Chem. Soc., 1952: 2101.
- 3 - De Silvio, U. "Caracterização de um reator fotoquímico tubular com escoamento anular e fonte radiante axial". Relatório final de iniciação científica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 4 - De Moraes, J. L. "Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário." UFPR, Curitiba, 2005.
- 5 - Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. "Processos Oxidativos Avançados – Aspectos Teóricos." Instituto de Química – Unicamp, Campinas, 2004.
- 6 - Fogler, H. S. "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall, 4th Edition, 2006.
- 7 - Teixeira, Cláudia P.A. Barêa, Jardim, Wilson de Figueiredo, Processos Oxidativos Avançados – Caderno Temático 01 - UNICAMP