



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PQI-2411

Trabalho de Conclusão de Curso I

Desenvolvimento de processos integrados para
tratamento de efluentes gasosos através de absorção
e reações fotoquímicas

Orientador:

Antonio Carlos S.C. Teixeira

Graduandos:

Henry Shigueyuki Oyama

Igor Kendi Miyasaki



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PQI-2411

Trabalho de Conclusão de Curso I

Desenvolvimento de processos integrados para
tratamento de efluentes gasosos através de absorção
e reações fotoquímicas

Orientador:

Antonio Carlos S.C. Teixeira

Graduandos:

Henry Shigueyuki Oyama
Igor Kendi Miyasaki

Resumo

O presente relatório, intitulado “Desenvolvimento de processos integrados para tratamento de efluentes gasosos através de absorção e reações fotoquímicas”, trata do Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química, ministrado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tal trabalho foi desenvolvido pelos graduandos Henry Shigueyuki Oyama e Igor Kendi Miyasaki, os quais foram orientados pelo Professor Doutor Antonio Carlos Silva Costa Teixeira.

O objetivo do trabalho foi realizar a integração entre o processo de absorção gasosa e Processos Oxidativos Avançados, visando a retirada de Metil-etil-cetona – um composto orgânico volátil - do ar e sua posterior degradação em um reator fotoquímico. Dessa forma, foi inicialmente desenvolvido um procedimento de contaminação do ar com o poluente em questão, visando simular condições do ar que extrapolassem as críticas (350 ppm de MEK no ar) e utilizando-se, para tal, conceitos da termodinâmica, baseados na Lei de Henry e de Dalton. Prosseguiu-se, então, ao estudo da coluna de absorção gasosa, realizando-se o tratamento matemático da mesma (Equações de N_{OG} e H_{OG}), seguido da realização de experimentos, analisando-se diferentes condições de operação, sendo a vazão de ar contaminado fixada em 2,4 ft³/min, e a vazão de água variada entre três valores, de 5; 6,5 e 8 galões por hora. A eficiência real da coluna, no que se refere à transferência de matéria entre as fases, foi de 57,64%; 67,12% e 69,81%, respectivamente, comprovando que a coluna de absorção é uma boa opção para a transferência de fase do MEK.

Finalizado o estudo da coluna, foi analisada a etapa de reação fotoquímica, em um reator tubular, de forma que se utilizou o processo Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), abordando-se os métodos de adição de H_2O_2 completamente no início da reação e também com adições graduais, em três alíquotas ao longo do tempo reacional. Foram coletadas amostras e analisadas as concentrações de carbono orgânico total das mesmas, o que revelou uma queda relativamente lenta, para os dois métodos, partindo de cerca de 130 ppm e chegando à faixa de 90-100 ppm, após 90 minutos. A etapa de reação fotoquímica, portanto, não foi eficiente no que se refere à remoção completa de TOC, sendo necessários estudos adicionais do reator e eventuais modificações de condições operacionais do mesmo.

Abstract

This report, entitled "Development of integrated processes for waste gas treatment through absorption and photochemical reactions ", deals with the "Trabalho de Conclusão do Curso " of the Chemical Engineering Course, Polytechnic School of University of São Paulo. The activities were held by the undergraduate students Henry Shigueyuki Oyama and Igor Kendi Miyasaki, who were instructed by Professor Antonio Carlos Silva Costa Teixeira.

The objective of the work was to develop the integration between the process of gaseous absorption and Advanced Oxidation Processes, seeking the removal of methyl ethyl ketone – a Volatile Organic Compound - from air, followed by its subsequent degradation in a photochemical reactor. Thus, a procedure of air contamination with the pollutant was developed, in order to simulate air conditions above the critical (350 ppm of MEK in air) what was possible due to the application of thermodynamics concepts, such as the Laws of Henry and Dalton. After that, a mathematical treatment of the column was carried out, with emphasis on the use of the equations of Transfer Unit Height and Transfer Unit Number (H_{OG} and N_{OG}) followed by the conduction of experiments under different operational conditions where the contaminated air flow was fixed in 2,4 ft³/min and three water flow values were chosen to be tested: 5, 6.5 and 8 GPH. The real efficiencies of the column, regarding the mass transfer between the two phases were 57,64%; 67,12% e 69,81%, proving the absorption column to be a good option for the phase transfer of Methyl Ethyl Ketone.

After the completion of the column analysis, the stage of Photochemical Reaction was studied, with the Photo-Fenton process ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$), with addition of hydrogen peroxide completely in the beginning of the reaction and also with progressive additions, in three aliquots of H_2O_2 . After de reactor start-up, samples were taken from the treated solution seeking their Total Organic Carbon concentration analysis. The degradation of TOC proved to be relatively slow, starting from 130 ppm and achieving a 90-100 ppm concentration after 90 minutes. Therefore the Photochemical Reaction stage was not effective regarding the total removal of TOC. Additional studies of the reactor are thus needed with a more detailed investigation of its operational conditions.

Lista de figuras

Figura 1– Esquema da coluna de absorção gasosa	17
Figura 2 – Anéis Raschig de vidro, Anéis Pall metálicos e Anéis Lessing cerâmicos	17
Figura 3-coluna de absorção (à esq.) e recheio de anéis de Rasching de vidro de 3/8” (à dir)	20
Figura 4 - Reator fotoquímico tubular utilizado	21
Figura 5 – Estrutura do Composto Orgânico Volátil 2-Butanona.....	22
Figura 6 – Esquema do processo de contaminação do ar	23
Figura 7 - Bomba de ar S-1000A da Boyu, utilizada na saturação de ar com MEK ..	25
Figura 8 - Frascos dotados de placa porosa - Um frasco e três frascos em série.....	26
Figura 9 – Representação das correntes do sistema	28
Figura 10 - Equipamentos do sistema de contaminação do ar com VOC	31
Figura 11 – Painel de controle da operação da coluna, com dois rotômetros e um medidor de perda de carga.	32
Figura 12 - TOC 5000A da Shimadzu	40

Lista de gráficos

Gráfico 1 - Curva de calibração da bombinha	30
Gráfico 2 - Absorbância da solução contendo MEK, em função do comprimento de onda da radiação incidida.....	44
Gráfico 3 - Absorbância da solução em função de sua concentração em gramas de MEK por litro.....	45
Gráfico 4 - Absorbância da solução contendo ferro, em função do comprimento de onda da radiação incidida.....	45
Gráfico 5 - Absorbância da solução em função de sua concentração em gramas de Sulfato ferroso por litro	46
Gráfico 6 - Concentração de TOC, em função do tempo, para adição única de peróxido de hidrogênio.....	51
Gráfico 7 - Concentração de TOC, em função do tempo, para adição de peróxido de hidrogênio em três alíquotas	52

Lista de tabelas

Tabela 1 - Dados obtidos durante a calibração do rotâmetro hospitalar	29
Tabela 2 – Valores dos parâmetros da correlação de Sherwood e Holloway (Perry, 1997, Table 5-28).....	37
Tabela 3 – Resumo da utilização da equação (19).	38
Tabela 4 - Resultados da abordagem matemática da coluna de absorção.....	49
Tabela 5 - Resultados experimentais da coluna de absorção gasosa	49
Tabela 6 - Comparação entre resultados matemáticos e experimentais	50
Tabela 7 - Concentração de TOC em solução, ao longo do tempo de reação, para adição única de H ₂ O ₂	50
Tabela 8 - Concentração de TOC em solução, ao longo do tempo de reação, para adição de H ₂ O ₂ em três alíquotas	51
Tabela 9 - Eficiência real da coluna de absorção e concentração de MEK na saída de ar	53

Índice

Introdução.....	9
1. Objetivo do trabalho.....	11
1.1 Escopo do trabalho.....	12
2. Revisão de literatura.....	13
2.1 Processos Oxidativos Avançados ^[2]	13
2.2 Absorção Gasosa.....	16
3. Desenvolvimento do trabalho.....	20
3.1 Equipamentos utilizados.....	20
3.1.1 Coluna de Absorção.....	20
3.1.2 Reator fotoquímico tubular.....	20
3.2 Composto Orgânico Volátil escolhido.....	21
3.3 Etapa de contaminação do ar do processo.....	22
3.3.1 Saturação da corrente de ar contaminado.....	24
3.3.2 Determinação das vazões de ar do sistema de contaminação.....	26
3.3.3 Montagem dos equipamentos da etapa de contaminação.....	30
3.4 Coluna de absorção gasosa.....	31
3.4.1 Correção da leitura dos rotômetros da coluna de absorção.....	32
3.4.2 Avaliação da coluna de absorção segundo correlações da literatura.....	34
3.4.3 Ensaios experimentais com a coluna de absorção gasosa.....	39
3.5 Reator Fotoquímico.....	41
3.5.1 Determinação da concentração inicial de H ₂ O ₂ e íons Ferro a ser utilizada.....	41
3.5.2 Ensaios experimentais com o reator fotoquímico.....	47
4. Resultados.....	49
4.1 Resultados dos experimentos com a coluna de absorção.....	49
4.2 Resultados dos experimentos com o reator fotoquímico.....	50
5. Discussão dos resultados.....	53
5.1 Discussão dos resultados da etapa de absorção gasosa.....	53
5.2 Discussão dos resultados da etapa de absorção gasosa.....	54
6. Conclusão.....	56
Referências.....	58
ANEXOS.....	59

Introdução

Os Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) constituem uma classe de poluentes de grande variedade e diferentes propriedades físico-químicas. De maneira geral, Compostos Orgânicos Voláteis são compostos orgânicos que possuem pressão de vapor elevada (acima de 10Pa a 25°C segundo o *ESD – European Solvent Directive*), o que caracteriza sua alta volatilidade, e podem afetar o meio ambiente, além de causar danos à saúde humana, os quais podem variar desde simples irritações até risco de morte .

A definição de VOCs abrange uma grande variedade de moléculas à base de carbono, de forma que podem ser inclusos nessa classe de poluentes alguns aldeídos, cetonas e outros tipos de hidrocarbonetos, além de moléculas que contenham enxofre, nitrogênio e halogênios, por exemplo. Sendo assim, os Compostos Orgânicos Voláteis possuem ampla aplicação nas atividades humanas, sendo muito utilizados e emitidos por processos como (Parsons, 2004):

- Mineração, tratamento, distribuição e combustão de combustíveis fósseis
- Processos industriais de produção de alimentos e bebidas, compostos orgânicos etc.
- Indústria de solventes, tintas, vernizes e produtos de limpeza dentre outros
- Processos biológicos, na agricultura e tratamento de efluentes

Dessa maneira, pode-se dizer que a emissão de VOCs contribui para os problemas ambientais, como, por exemplo, o aquecimento global e a diminuição da camada de ozônio. Além disso, sabe-se que tais compostos e seus subprodutos são responsáveis por diversos problemas à saúde humana uma vez que, devido a grande gama de aplicações industriais, muitos trabalhadores são expostos a essas substâncias, podendo desenvolver irritações nas vias respiratórias, mucosas, olhos e, a longo prazo, até mesmo câncer. Dessa maneira, muitos dos Compostos Orgânicos Voláteis passaram a ser controlados por órgãos governamentais, que exercem um controle cada vez mais rígido, monitorando e criando leis para controlar sua emissão (o *European Solvent Directive* e o *United States Clean Air Act* são exemplos de iniciativas de controle de emissão de VOCs).

Neste contexto, tem crescido o interesse no controle da emissão e na degradação de Compostos Orgânicos Voláteis. Tal objetivo é buscado, atualmente, através da modificação de processos industriais existentes, substituindo matérias primas e investindo na recuperação e reaproveitamento de VOCs (o que, do ponto de vista econômico seria mais viável), ou no desenvolvimento de novas tecnologias que visem à destruição de produtos e subprodutos indesejáveis e nocivos.

Os atuais processos de degradação de Compostos Orgânicos são, em geral, realizados na fase líquida, em água contaminada com tais substâncias. Entretanto, devido à alta volatilidade dos VOCs, existe, atualmente, uma demanda por processos que sejam eficientes e viáveis, economicamente e operacionalmente, na retirada de tais compostos do ar. Os Processos Oxidativos Avançados, dentre os quais podemos citar a fotólise direta de VOCs no ar ou a oxidação dos mesmos diretamente em colunas de absorção gasosa, se mostram promissores para tal proposta mas, em contrapartida, trazem algumas limitações, as quais podem ser econômicas ou mesmo práticas (dependência da faixa absorvidade de radiação dos VOCs e rendimento da reação, no caso da fotólise de gases, e utilização de oxidantes clorados, que podem gerar subprodutos indesejáveis, no caso da oxidação em coluna de absorção, por exemplo). Outros processos de tratamento de ar contaminado por Compostos Orgânicos Voláteis envolvem a adsorção dessas substâncias em carvão ativado. Entretanto, tal tipo de solução, na realidade, realiza apenas uma transferência do poluente entre fases distintas, seja do estado líquido (água) ou gasoso (ar), para o estado sólido (carvão ativado), de maneira que este tipo de método não degrada, de fato, eventuais contaminantes presentes no ar ou na água.

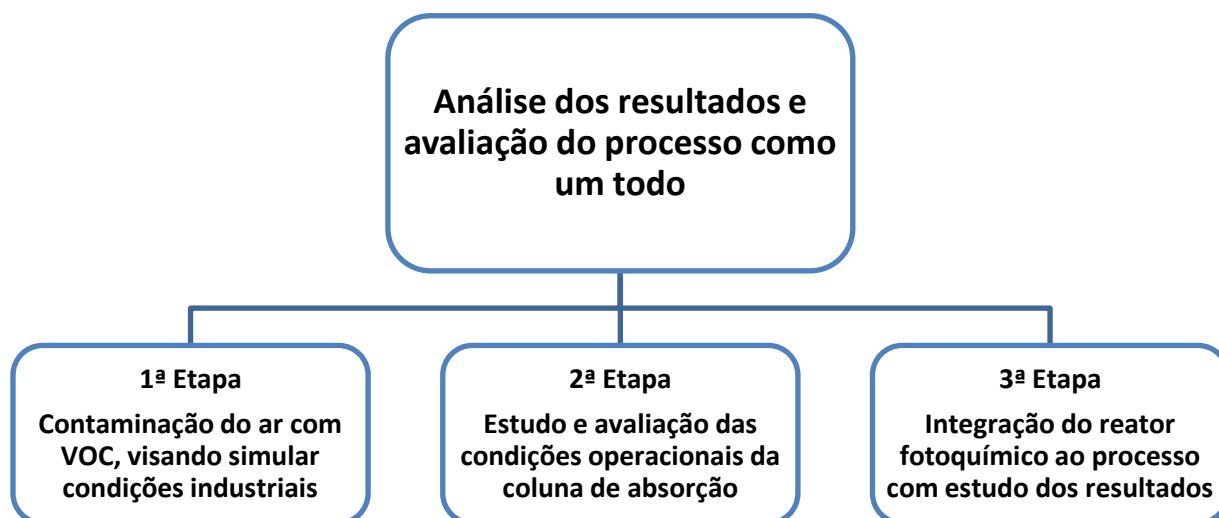
Dessa maneira, se torna interessante, no que se refere à degradação de poluentes orgânicos voláteis, o desenvolvimento e a otimização dos Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluentes gasosos, visando obter desempenhos e rendimentos mais satisfatórios, além de manter a viabilidade técnica e econômica do processo.

1. Objetivo do trabalho

Considerando o problema citado, o trabalho a ser realizado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo visa o desenvolvimento e a aplicação de Processos Integrados. Dessa maneira, deseja-se aliar a necessidade de tratar VOCs, vaporizados no ar, com a praticidade existente no tratamento de substâncias orgânicas na fase líquida. Para tal, será utilizado o processo de absorção gasosa, em uma coluna recheada, visando transferir um poluente orgânico volátil, e suficientemente solúvel em água, para a fase líquida em contracorrente que, no caso, será água pura. Assim, a água contaminada será posteriormente tratada em um reator fotoquímico, presente no laboratório do Edifício Semi-industrial do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica.

Tal trabalho visa, portanto, a integração entre dois processos distintos (absorção e reação fotoquímica), de forma que o desempenho apresentando pelo conjunto, na captura e degradação de um Composto Orgânico Volátil, permita avaliar o rendimento do processo como um todo e projetar uma opção de futura aplicação industrial no controle da emissão de Compostos Orgânicos Voláteis nocivos ao meio ambiente e à saúde.

1.1 Escopo do trabalho



2. Revisão de literatura

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Como dito anteriormente, o controle da emissão e a degradação de poluentes orgânicos têm recebido maior atenção da comunidade científica e autoridades governamentais, de forma que existe, no mercado, uma série de tecnologias de tratamento de efluentes. Entretanto, muitos dos atuais métodos de tratamento causam polêmicas, como o caso da incineração, ou baseiam-se apenas na transferência de fase dos contaminantes, o que reduz significativamente o volume de meio contaminado sem, contudo, destruir de fato as substâncias indesejadas.

Processos envolvendo transferência de fase

São muitos os processos que envolvem transferência de fase de poluentes, dentre os quais podemos citar: precipitação, floculação, filtração, osmose reversa, absorção e adsorção de orgânicos e inorgânicos, “air-stripping” etc. Todavia, os tratamentos citados, resultam duas fases, sendo uma delas limpa, por exemplo, água, e outra fase composta pelo resíduo contaminante concentrado, como no caso do carvão ativado, utilizado em um processo de adsorção, ou mesmo o ar, no caso de “air-stripping”, por exemplo. Surge, portanto, a necessidade de realizar pós-tratamento das fases contaminadas, uma vez que estas não podem ser simplesmente lançadas no meio ambiente, constituindo, assim, um novo problema.

Processos Oxidativos convencionais

Já os métodos convencionais de oxidação de poluentes orgânicos cumprem com a tarefa de destruir tais contaminantes, e não apenas transferi-los. A mineralização de um poluente pode ocorrer por vias físicas, biológicas ou químicas, de maneira que dois dos métodos mais utilizados são a incineração e o tratamento biológico. No caso da incineração, apesar de eficiente no que se refere à mineralização de poluentes, e ser muitas vezes considerado como única solução para eliminar determinados resíduos, é motivo de grande controvérsia, uma vez que tal método apresenta diversas desvantagens em seu uso, tais como a dificuldade de

operação, a alta energia demandada no tratamento de soluções aquosas onde é necessária a vaporização da solução, a possibilidade de formação de compostos mais tóxicos após a queima, além de não ser seletivo, destruindo todo o material, sem que seja possível reaproveitar parte dele. Já o tratamento biológico, que é largamente empregado devido, entre outros fatores ao seu baixo custo e grande versatilidade, quanto aos compostos orgânicos que podem ser oxidados através deste meio. Entretanto, mesmo o tratamento biológico possui limitações e dificuldades operacionais, de forma que o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente tratado, havendo uma faixa pequena de pH e temperatura nos quais o sistema biológico é ativo. Além disso, a disposição do lodo resultante se torna uma preocupação adicional para estes tipos de processo.

Processos Oxidativos Avançados

As limitações dos processos convencionais de tratamento de efluentes, citadas acima, são cada vez mais evidenciadas, dado o contínuo desenvolvimento humano e o conseqüente aumento da emissão de poluentes, provenientes de diversas atividades.

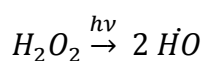
Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado e disseminado como opção para o tratamento de contaminantes (Parsons, 2004). Esses processos partem da mesma premissa dos processos oxidativos convencionais, de que, em muitos casos, considerando a alta toxicidade de algumas substâncias, é muito mais interessante destruir o poluente do que transferi-lo de fase. Entretanto, ao contrário dos processos oxidativos citados anteriormente, como a incineração, por exemplo, os POAs são processos limpos além de mais versáteis. Os Processos Oxidativos Avançados podem ser aplicados para destruir compostos orgânicos na fase aquosa, gasosa ou armazenados em uma fase sólida. Além disso, tal método de tratamento não possui tantas limitações quanto os tratamentos biológicos de oxidação, podendo ser efetivos sob diferentes condições de temperatura e condições químicas do meio em questão.

A mineralização dos compostos orgânicos através de POAs pode ocorrer de acordo com diferentes mecanismos, dependendo apenas do tipo de Processo Oxidativo Avançado escolhido, os quais podem envolver sistemas homogêneos, não

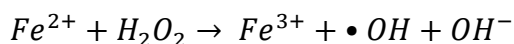
envolvendo catalisadores, ou heterogêneos, em que são utilizadas substâncias que agem como catalisadores da oxidação. Em geral, a grande maioria dos POAs existentes é baseada na geração de radicais hidroxilas, os quais possuem alto poder oxidante (potencial padrão de redução de 2,8V, inferior apenas ao flúor), vida curta e são os responsáveis pela oxidação dos poluentes orgânicos. Tais radicais podem ser obtidos de diferentes formas, através de outros oxidantes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou ozônio (O₃), aliados ou não a fatores que acelerem essa geração de radicais como, por exemplo, catalisadores ou radiações (Ex.: Ultravioleta) (Oppenländer, 2003).

Dada a grande complexidade dos diversos tipos de Processos Oxidativos Avançados e visto que não é objetivo deste trabalho a descrição e detalhamento profundo de cada um deles, o presente relatório será focado no método efetivamente utilizado nos trabalhos a serem realizados na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, de maneira que a água contaminada do processo será tratada através do processo Foto-Fenton H₂O₂/Fe²⁺/UV.

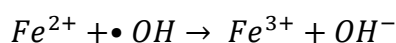
O processo parte do princípio de que o peróxido de hidrogênio, com radiação ultravioleta, se torna muito mais eficiente que isoladamente, uma vez que a produção de radicais hidroxila é bastante acelerada com o fornecimento de energia, sendo formados dois radicais hidroxila para cada molécula de H₂O₂. Um dos mecanismos mais aceitos para a fotólise de H₂O₂ com UV pode ser representada pela reação (Oppenländer, 2003):



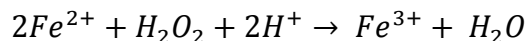
Além disso, tal processo difere do H₂O₂/UV pois combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton, cuja geração de radicais hidroxila é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por íons Fe²⁺, preferencialmente em meio ácido, sendo representada pelas equações abaixo:



Na ausência de substrato, o radical hidroxila pode oxidar uma espécie de íon ferroso:



Dessa forma, um meio acidificado auxilia o processo, para que o oxidante reativo predominante seja o radical hidroxila, pois o substitui na reação com o Fe^{2+} , conforme a reação abaixo:



Dessa maneira, a combinação da reação de Fenton com a aplicação de radiação ultravioleta no processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, pode produzir uma maior eficiência de degradação, uma vez que a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais $\bullet OH$, se comparada à reação de Fenton simples.

Tal processo de Oxidação Avançada já é conhecido, de maneira que o reator fotoquímico presente no laboratório do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica fornece as condições necessárias à realização da reação $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$.

2.2 Absorção Gasosa

A absorção gasosa é uma operação de separação, que envolve a transferência de um ou mais componentes de uma fase gasosa para uma determinada fase líquida. Dessa maneira, com uma operação em coluna de absorção, é possível transferir um poluente orgânico do ar contaminado para um solvente em contracorrente, no caso água pura. Diversos são os processos desse tipo, dentre os quais é possível citar a absorção de cloro em água ou de amônia em água. Existe também o processo inverso, chamado “dessorção” ou “air-stripping”, os quais não serão discutidos no presente relatório, visto que não fazem parte do trabalho desenvolvido (Perry e Green, 1997).

De maneira geral, o estudo de colunas de absorção envolve conceitos de transferência de matéria, partindo das equações de balanço de massa. Uma coluna de absorção pode ser representada pelo esquema abaixo (Fig.1):

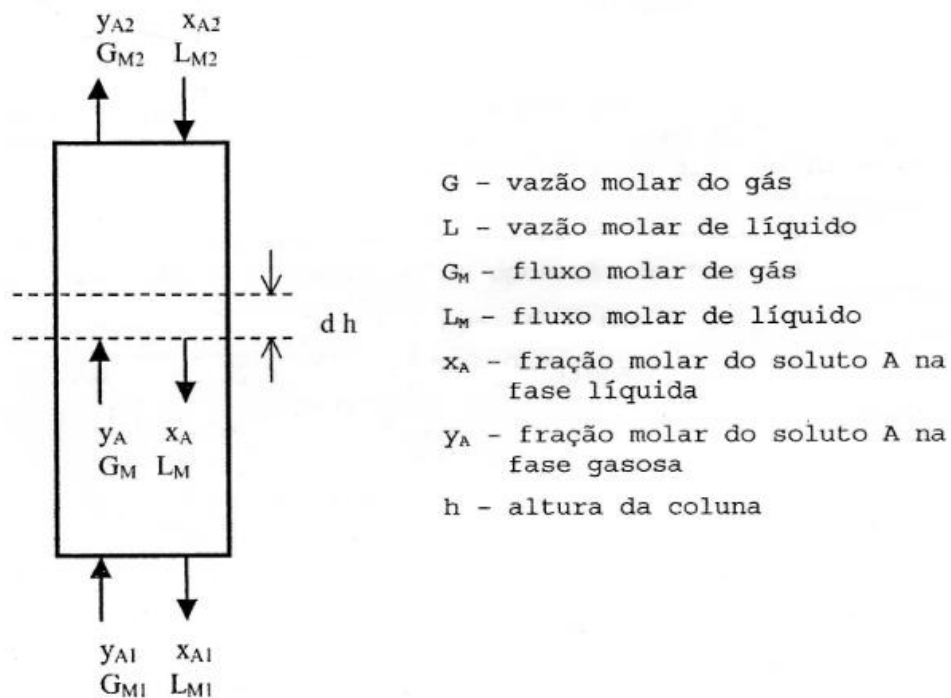


Figura 1- Esquema da coluna de absorção gasosa

Além disso, visando aumentar o desempenho do processo de absorção, as colunas em questão são, em geral, recheadas, com materiais que aumentam a área da interface líquido-gás, além de evitar a formação de caminhos preferenciais na coluna. O tipo de preenchimento existente na coluna a ser utilizada nos experimentos são Anéis Raschig de vidro de 3/8". Entretanto, podem ser observados abaixo, outros exemplos de possíveis recheios (Fig. 2), a serem utilizados na indústria.



Figura 2 – Anéis Raschig de vidro, Anéis Pall metálicos e Anéis Lessing cerâmicos.

Neste trabalho, tendo em vista a concentração de Composto Orgânico Volátil que será utilizada no ar, da ordem de 300 ppm, se torna razoável a adoção de

teorias aplicadas a sistemas diluídos. Novamente, não é objetivo do trabalho, desenvolver e detalhar a teoria da absorção gasosa, a qual pode ser encontrada nas referências citadas ao final do relatório. Apresentam-se, portanto, algumas equações importantes para o estudo a ser realizado.

Assim, no estudo da absorção gasosa, parte-se, como citado acima, do balanço de massa:

$$d(G_M y_a) = d(L_M x_a) \quad (1)$$

Desenvolvendo a equação acima, integrando ao longo da coluna, do topo até uma altura genérica, e considerando o sistema bem diluído, é razoável admitir que as vazões molares da fase líquida e gasosa praticamente não se alteram ao longo da coluna, o que fornece:

$$G_M(y_A - y_{A2}) = L_M(x_A - x_{A2}) \quad (2)$$

A qual, rearranjada é representada da seguinte maneira, sendo a “Curva de operação da Coluna”:

$$y_A = \frac{L_M}{G_M}(x_A - x_{A2}) + y_{A2} \quad (3)$$

Além disso, a altura de operação da coluna, “h”, é representada, usualmente, pela expressão:

$$h = N_{OG} \cdot H_{OG} \quad (4)$$

Na qual:

H_{OG} é a altura da unidade de transferência (AUT) global média, e N_{OG} é o número de unidades de transferência (NUT), sendo esses parâmetros dados, respectivamente, pelas equações abaixo:

$$H_{OG} = H_G + \left(\frac{G_M \cdot m}{L_M}\right) \cdot H_L = \frac{G_M}{k_y a} + \left(\frac{G_M \cdot m}{L_M}\right) \cdot \frac{L_M}{k_x a} \quad (5)$$

$$N_{OG} = \frac{(y_1 - y_2)}{\frac{(y_1 - y_1^*) - (y_2 - y_2^*)}{\ln\left[\frac{(y_1 - y_1^*)}{(y_2 - y_2^*)}\right]}} \quad (6)$$

Nas quais:

- k_x e k_y são os coeficientes convectivos individuais, das fases líquida e gasosa, respectivamente.

- m é dado pela constante de Henry “H” e Pressão total “P” do sistema:

$$m = \frac{H}{P} \quad (7)$$

- y^* a fração molar no gás, que estaria em equilíbrio com o líquido em um determinado ponto da coluna, dada por:

$$y^* = m \cdot x \quad (8)$$

Dessa maneira, dada a altura “h” da coluna, pode-se, por exemplo, calcular o valor de N_{OG} , sendo possível obter o valor resultante de H_{OG} .

Tais conceitos são muito utilizados no dimensionamento de colunas de absorção, quando se conhecem informações suficientes em relação às correntes gasosas e líquidas, como, por exemplo, as composições em termos de fração molar de contaminante nas mesmas.

Na coluna a ser utilizada no laboratório do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, as dimensões da coluna já são pré-determinadas, de maneira que as equações aqui mostradas podem ser utilizadas para ajuste das vazões, de ar ou água, visando obter determinados graus de absorção. Para tal, será utilizada uma planilha em Microsoft Excel, além de poderem ser utilizados, eventualmente, softwares de simulação de processos.

3. Desenvolvimento do trabalho

3.1 Equipamentos utilizados

3.1.1 Coluna de Absorção

Existente no Departamento de Engenharia Química da EPUSP, a coluna de absorção apresenta um diâmetro de 3" e altura de 1,5m, além de ser recheada de anéis de Raschig de vidro de 3/8". A coluna dispõe também de rotâmetros para ajustes de vazões de gás e líquido e será alimentada com ar contaminado por um orgânico volátil (VOC) solúvel em água (no caso o MEK) e a temperatura constante. A corrente de água pura será alimentada em contra corrente ao ar, na coluna (Fig. 3).



Figura 3-coluna de absorção (à esq.) e recheio de anéis de Raschig de vidro de 3/8" (à dir)

3.1.2 Reator fotoquímico tubular

O reator fotoquímico tubular anular utilizado é construído em vidro borossilicato com diâmetro interno de 73 mm e comprimento irradiado de 1120 mm,

no interior do qual se adapta axialmente uma lâmpada tubular fluorescente de luz negra de baixa pressão de mercúrio (emissão em 253,7 nm), de diferentes potências elétricas. O reator utilizado pode ser observado abaixo (Fig.4):

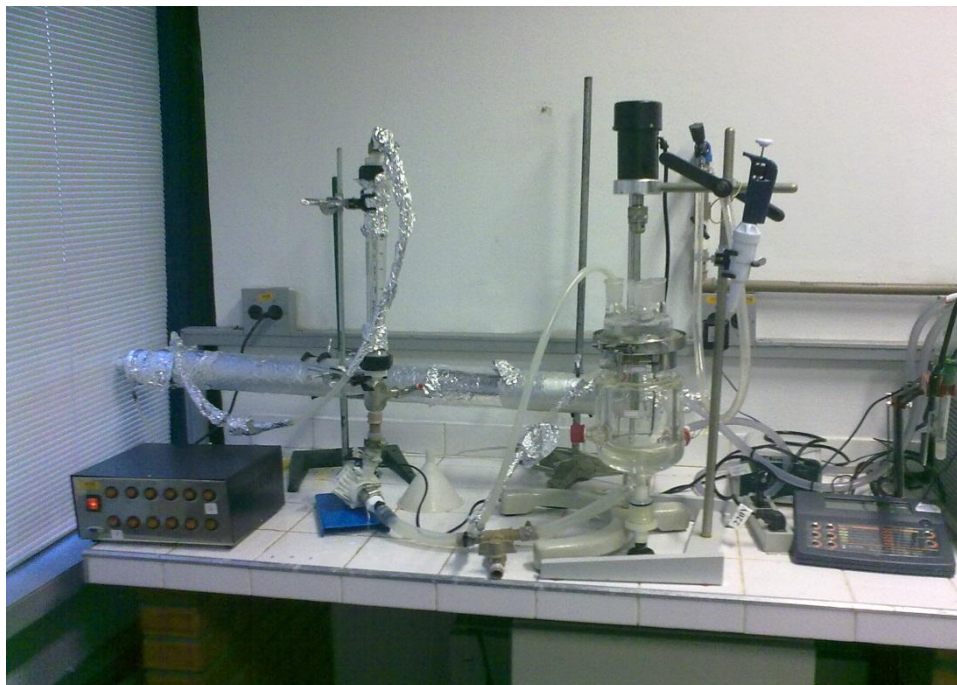


Figura 4 - Reator fotoquímico tubular utilizado

3.2 Composto Orgânico Volátil escolhido

Metil-etil-cetona (MEK)

O poluente escolhido para análise foi o metil-etil-cetona (MEK), composto químico de fórmula C_4H_8O ou $CH_3COC_2H_5$ (Fig.5), conhecido também como butanona, que é um líquido incolor inflamável, de odor forte e doce. Trata-se de um produto industrial altamente utilizado como solvente em diversas aplicações, principalmente na produção de tintas e revestimentos, devido à sua rápida evaporação.

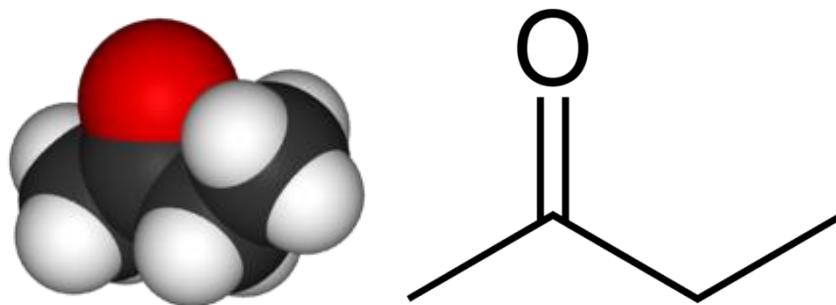


Figura 5 – Estrutura do Composto Orgânico Volátil 2-Butanona

Como solvente, é utilizado em processos envolvendo gomas naturais, resinas, revestimentos de acetato de celulose e nitrocelulose e em filmes de vinil. É também usado na indústria de borracha sintética, na manufatura de plásticos, têxteis, na produção de ceras de parafina, em produtos domésticos tais como lacas, vernizes, removedores de tinta (*thinners*), colas e como agente de limpeza (Delaware Health and Social Services, 2011).

A constante exposição ao MEK pode causar alguns danos à saúde humana, como irritação nos olhos, garganta, pele e nariz. Se inalado com outro composto químico nocivo, o dano pode ser muito mais sério. Nos animais, se inalado ou ingerido em grandes quantidades, o MEK pode acarretar diversos problemas de saúde, como defeitos de nascença, desmaios e até a morte. Não há tratamento específico para o MEK, de maneira que este depende do tipo e tempo de exposição ao composto.

As propriedades físico-químicas, bem como informações mais detalhadas sobre o MEK foram encontradas no site da CETESB na área de emergências químicas, e podem ser encontrados na forma de uma “Ficha de Informação de Produto Químico”, a qual é apresentada em anexo a este documento.

3.3 Etapa de contaminação do ar do processo

A primeira etapa consiste na contaminação do ar com o solvente orgânico escolhido (Metil-etil-cetona, MEK), visando simular uma condição industrial acima da crítica, de concentração do referido composto, a qual, segundo a CETESB e o

Canadian Centre for Occupational Health and Safety (<http://www.ccohs.ca>), é de aproximadamente 350 ppm de Metil-Etil-Cetona no ar, concentração na qual se estabelecem irritações mais rigorosas nas vias aéreas dos seres humanos.

Dessa maneira, foi estabelecido o procedimento experimental de contaminação de uma corrente de ar puro, segundo um método que ser observado no esquema abaixo (Fig. 6) :

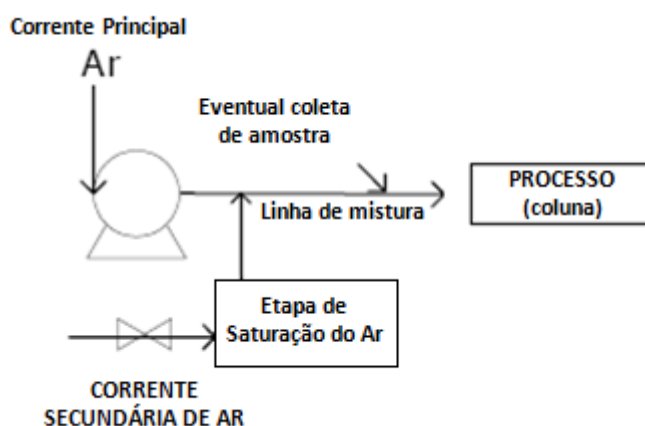


Figura 6 – Esquema do processo de contaminação do ar

O sistema de contaminação de ar, a ser reproduzido no Laboratório do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, possui as seguintes características:

- Uma corrente principal constituída de ar puro a ser injetado no processo, é criada através de um compressor de ar, existente no laboratório e cuja vazão mínima é de, aproximadamente, 11,3 L/min.
- A corrente principal de ar recebe a injeção de outra corrente gasosa secundária, previamente saturada com Metil-Etil-Cetona. Tal corrente contaminada é obtida com o auxílio de uma pequena bomba, de forma que o procedimento de saturação do ar será apresentado mais adiante. Ocorre, portanto, uma diluição do solvente no ar, durante a junção das duas correntes ($Ar + Ar_{contaminado}$).
- Uma vez realizada a contaminação do ar, conhecendo-se as vazões das duas correntes criadas, bem como os dados de pressão e temperatura das mesmas, é possível saber a concentração do Composto Orgânico Volátil na

corrente que se destinará ao processo (coluna de absorção), através de balanço de massa. Além disso, é possível retirar amostras da corrente de ar resultante e analisá-las, através de métodos como a cromatografia gasosa, por exemplo, visando verificar a consistência dos valores de concentração obtidos experimentalmente.

3.3.1 Saturação da corrente de ar contaminado

Como citado acima, a corrente principal de ar, destinada à coluna de absorção gasosa, recebe outra corrente de ar secundária, contaminada previamente com Metil-Etil-Cetona. A saturação dessa corrente é realizada com base em conceitos de equilíbrio líquido-vapor, os quais permitem a obtenção de uma corrente de ar contaminada a uma concentração conhecida. Assim, a concentração do MEK, na corrente principal de ar, pode ser obtida, posteriormente, através de balanços de massa simples.

Procedimento experimental de saturação do ar com MEK

O procedimento experimental da etapa de saturação do ar é apresentado abaixo:

- Primeiramente, o Composto Orgânico Volátil, no caso o MEK (Metil-etil-cetona, pureza mínima de 99% da marca *Labsynth*), é inserido em recipientes dotados de uma placa porosa em sua base.
- Tais recipientes são então dispostos em uma configuração em série e são termostatizados, a uma temperatura maior que a temperatura ambiente (50°C, por exemplo).
- Através do auxílio de uma pequena bomba (Boyu, S-1000A), inicia-se a passagem de ar limpo através da placa porosa de cada recipiente, de forma que ocorre borbulhamento de ar na solução de Metil-Etil-Cetona. O ar é então expelido por uma saída presente no topo do último recipiente.

- A corrente de ar é então submetida a um processo de condensação, através de troca térmica entre o ar contaminado com o solvente orgânico e água corrente. Dessa maneira, o ar contaminado é resfriado, ocorrendo a condensação do Metil-Etil-Cetona. Tal processo garante, portanto, a saturação do ar de saída do condensador.
- Uma vez garantida a saturação da corrente de ar, mede-se a temperatura da mesma, visando determinar a fração molar de Metil-Etil-Cetona na corrente de ar contaminado, a qual será injetada na corrente principal, destinada à coluna de absorção. Tal procedimento é realizado com o auxílio de um termômetro digital, que realiza medições instantâneas por meio de uma conexão em “T”, inserida na linha de ar saturado com MEK.

São apresentados, a seguir, os materiais empregados no processo de saturação de ar com o solvente orgânico em questão. Pode-se observar uma pequena bomba de ar (Boyu Air Pump, S-1000A), além dos recipientes dotados de uma placa porosa em sua base, cuja saída será destinada ao condensador, também apresentado nas imagens abaixo (Fig.7 e Fig.8). Além disso, observa-se o termostato utilizado nos ensaios:



Figura 7 - Bomba de ar S-1000A da Boyu, utilizada na saturação de ar com MEK



Figura 8 - Frascos dotados de placa porosa - Um frasco e três frascos em série

3.3.2 Determinação das vazões de ar do sistema de contaminação

Uma vez medida a temperatura do ar saturado com Metil-Etil-Cetona, pode-se determinar a fração molar desse composto na fase gasosa. Para tal, são utilizados conceitos da termodinâmica, segundo os quais é possível associar parâmetros como a pressão de vapor do solvente e pressão total do ar contaminado com sua fração molar.

Dessa maneira, sabe-se que a fração molar do contaminante orgânico no ar é dada pela seguinte relação:

$$y_{\text{solvente}} = \frac{P_{\text{solvente}}^v}{P_{\text{total}}} \quad (9)$$

Em que:

y_{solvente} : Fração de solvente no ar contaminado

P_{solvente}^v : Pressão de vapor do solvente à uma determinada temperatura (T)

P_{total} : Pressão total do ar contaminado

Assim, visando permitir a obtenção de valores de fração molar de MEK à diferentes temperaturas de ar saturado, foi utilizada a Equação de Antoine (Perry e Green, 1997), apresentada abaixo:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \quad (10)$$

Em que,

P é a pressão em mmHg

A é constante, de valor 7,06376

B é constante, de valor 1261,455

C é constante, de valor 221,982

T é a temperatura em graus Celsius

Dessa maneira, conhecendo-se a temperatura da corrente secundária de ar, saturada com Metil-etil-cetona, além da pressão de operação do sistema, é possível determinar as vazões de ar a serem desenvolvidas, através de uma relação entre as vazões da corrente total de ar (medida através do rotâmetro da coluna de absorção). Assim, para uma determinada concentração desejada de MEK na corrente principal, podem-se combinar diferentes valores de vazão das duas correntes que satisfaçam essa condição, o que permite variar as condições de operação da coluna, as quais serão discutidas posteriormente.

Tais cálculos são realizados em uma planilha eletrônica, através do software Microsoft Excel[®], de maneira a facilitar a variação dos valores das vazões volumétricas de ar a serem determinadas. Apesar disso, o desenvolvimento da equação que relaciona as vazões de ar, principal e secundária, pode ser observada abaixo. Assim, retomando o esquema da Fig.6, acima, temos (Fig. 9):

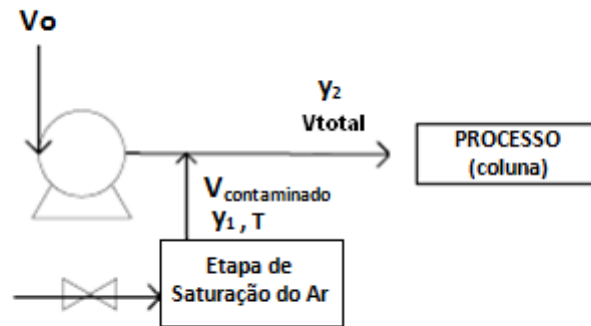


Figura 9 – Representação das correntes do sistema

Por balanço de componentes nas correntes, vem que:

$$\text{mols MEK em } V_{\text{contaminado}} = \text{mols MEK em } V_{\text{total}} \quad (11)$$

Considerando o solvente bem diluído nas correntes de ar do sistema, verifica-se:

$$\frac{V_{\text{contaminado}}}{M_{\text{ar}}} \cdot \rho_{\text{ar}} \cdot y_1 = \frac{V_{\text{total}}}{M_{\text{ar}}} \cdot \rho_{\text{ar}} \cdot y_2 \quad (12)$$

Em que:

y_1 : Fração molar de contaminante na corrente de ar passante pelo solvente líquido.

y_2 : Fração molar de contaminante na corrente de ar total, após a mistura.

Observa-se que foi desprezada a influência do contaminante na densidade e massa molar de ar contaminado, visto que, como dito anteriormente, tal concentração representa uma fração molar muito baixa.

Desenvolvendo a expressão anterior, em termos da pressão parcial do solvente no ar contaminado, tem-se:

$$V_{\text{contaminado}} \cdot \frac{P_{\text{solvente}}^v}{P_{\text{total}}} = V_{\text{total}} \cdot y_2 \quad (13)$$

Finalmente, vem que:

$$V_{contaminado} = \frac{V_0 \cdot y_2}{\frac{P_{solvente}^v}{P_{total}}} \quad (14)$$

Dessa maneira, chega-se a uma relação entre as variáveis do sistema, de modo que, como dito anteriormente, conhecendo-se a temperatura da corrente de ar saturado, a vazão volumétrica total de ar medida pelo rotâmetro (V_{total}) e a concentração desejada na corrente resultante (y_2), é possível determinar a vazão volumétrica a ser desenvolvida pela bomba da corrente secundária de ar ($V_{contaminado}$), que deve passar pelo solvente na fase líquida.

Tal vazão de ar contaminado (V_{cont}) é desenvolvida pela pequena bomba de ar citada anteriormente (Fig.7), dotada de um ajuste não graduado de vazão. Dessa maneira, foi realizada uma calibração da referida bomba, com a criação de uma escala, a qual permitiu o controle da vazão de ar contaminado a ser desenvolvida.

Para tal, foi utilizado um pequeno rotâmetro de uso hospitalar, dotado de escala graduada, sendo tal acessório calibrado com o auxílio de um “bolhómetro”, de forma que os valores reais das vazões desenvolvidas de ar contaminado foram determinados através da utilização da curva de calibração construída. Os dados médios (após 3 repetições) obtidos durante a calibração podem ser observados abaixo (Tab.1), bem como o gráfico resultante (Gráfico 1):

Tabela 1 - Dados obtidos durante a calibração do rotâmetro hospitalar

Tempo de passagem pelo bolhómetro (s)	Tempo de passagem pelo bolhómetro (min)	Vazão real (L/min)	Vazão lida (L/min)
1,246	0,0208	1,926	4,4
1,568	0,0261	1,531	4,0
1,930	0,0322	1,244	3,5
2,160	0,0360	1,111	3,0
2,322	0,0387	1,034	2,8

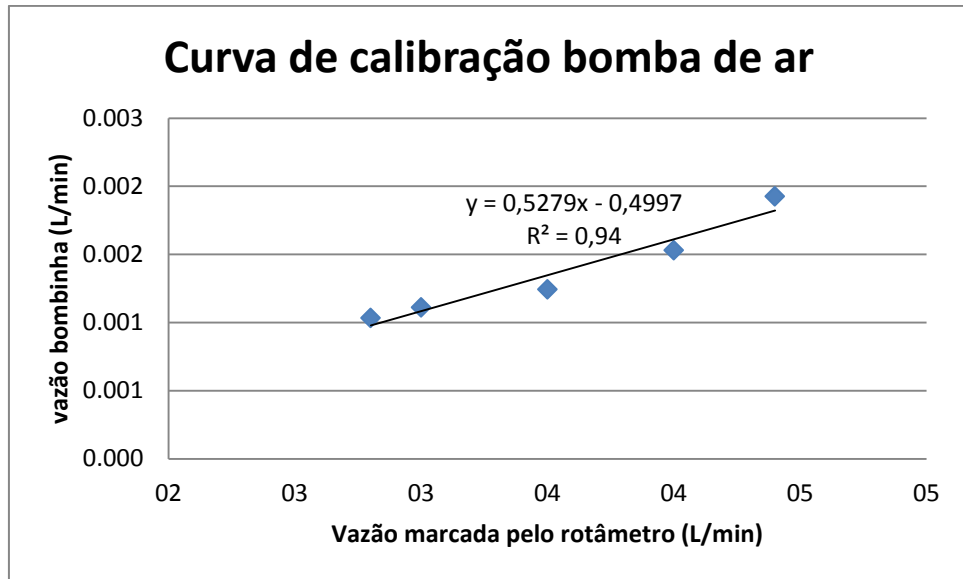


Gráfico 1 - Curva de calibração da bomba de ar.

Dessa forma, a equação de correção da vazão lida pelo rotâmetro é dada por:

$$Vazão\ real = 0,5279.Vazão\ lida - 0,4997 \quad (15)$$

Em que a vazão real é a vazão efetivamente desenvolvida de ar saturado com metil-etil-cetona.

3.3.3 Montagem dos equipamentos da etapa de contaminação

Finalmente, a montagem da sequência de operações que constituem o processo completo de contaminação do ar, realizada com os equipamentos disponíveis no laboratório da Escola Politécnica, pode ser observada abaixo (Fig.10):



Figura 10 - Equipamentos do sistema de contaminação do ar com VOC

Concluída a contaminação do ar com o referido VOC, foram iniciados os estudos da coluna de absorção gasosa, devendo-se ressaltar que foi realizado, previamente, uma abordagem teórica, para que fosse possível iniciar os ensaios experimentais com a coluna de absorção, dada a ausência de critérios mais concretos para a escolha das condições de operação iniciais da coluna de absorção. Ambas as situações são abordadas com detalhes na seção seguinte.

3.4 Coluna de absorção gasosa

Na etapa seguinte à contaminação do ar com o Composto Orgânico Volátil, a coluna de absorção gasosa é incorporada ao estudo de tratamento de poluentes em fase gasosa. Vale lembrar que as especificações do equipamento em questão foram apresentadas anteriormente. Dessa forma, deseja-se então avaliar o desempenho da coluna no que se refere à transferência de massa, isto é, a eficiência da coluna em promover a passagem do Metil-Etil-Cetona do ar contaminado para a água.

Os princípios teóricos referentes ao estudo da coluna de absorção foram apresentados na seção 2.2, de forma alguns conceitos serão retomados no desenvolvimento dos tópicos seguintes.

3.4.1 Correção da leitura dos rotômetros da coluna de absorção

A coluna a ser utilizada no laboratório do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP possui uma entrada superior destinada à fase líquida e uma entrada inferior, destinada à fase gasosa. As vazões volumétricas das duas fases são controladas a partir de um painel que contém dois rotômetros e um medidor de perda de carga na coluna, conforme pode ser observado abaixo (Fig. 11):



Figura 11 – Painel de controle da operação da coluna, com dois rotômetros e um medidor de perda de carga.

O rotômetro correspondente à vazão da fase gasosa fornece a vazão volumétrica em SCFM - *Standard Cubic Feet per Minute* – ou Pés cúbicos padrão por minuto. Já o rotômetro correspondente à fase líquida fornece as medidas em Galões por Hora, ou GPH. Todavia, os dois rotômetros podem não apresentar os

valores reais de vazão volumétrica, uma vez que sua calibração foi realizada em condições diferentes das existentes no laboratório.

Todas as vazões volumétricas consideradas no presente relatório são referentes aos valores já corrigidos. Dessa maneira, será explicada, de forma breve, a maneira utilizada para se realizar a correção das vazões lidas de gás, $V_{\text{gás lida}}$.

As vazões volumétricas lidas para a fase líquida não necessitam de correção, uma vez que o rotâmetro correspondente foi calibrado para água e no trabalho realizado, esta entrará pura na coluna. Ainda que a água estivesse contaminada com o solvente orgânico (MEK), o sistema é bem diluído, de maneira que a baixa concentração da substância na água não altera sua densidade de forma considerável, além do fato que as variações de pressão e temperatura durante a realização dos experimentos não são suficientes para causar grandes alterações da densidade da água.

Dessa maneira, os valores lidos de vazão de gás no rotâmetro devem ser corrigidos através da seguinte equação (Vaux, 1980):

$$Q_2 = Q_0 \cdot \frac{T_2}{P_2} \cdot \sqrt{\frac{P_0 \cdot P_1 \cdot M_0}{T_0 \cdot T_1 \cdot M}} \quad (16)$$

Em que:

Q_0 = vazão de gás lida no rotâmetro, em sft³/min;

Q_2 = vazão de gás no processo, em ft³/min;

T_0 = temperatura do gás de calibração do rotâmetro, igual a 70°F (21,11°C);

T_1 = temperatura do gás no rotâmetro;

T_2 = temperatura do gás no processo;

P_0 = pressão do gás de calibração do rotâmetro, igual a 14,7 psia (760,21 mmHg);

P_1 = pressão do gás no rotâmetro;

P_2 = pressão do gás no processo;

M_0 = massa molecular do gás de calibração do rotâmetro;

M = massa molecular do gás do processo.

Para a realização dos cálculos de correção, admite-se que o processo de absorção gasosa é isotérmico e considera-se que $T_1 = T_2 = T_{amb}$. Além disso, $P_2 = P_{atm}$, a qual, no caso do laboratório, é de 702,4 mmHg, já que o gás sai da coluna à pressão atmosférica. Já P_1 corresponde à soma entre a pressão atmosférica e a perda de carga no leito, ΔP , em mmHg, a qual é medida ao lado dos rotâmetros. Finalmente, uma vez que o gás de processo é o mesmo que passa pelo rotâmetro, sabe-se que $M=M_0$. Assim, fazendo $V_{gás\ lida} = Q_0$ e $V = Q_2$, obtém-se:

$$V = V_{gás\ lida} \cdot \frac{T_{amb}}{P_{atm}} \cdot \sqrt{\frac{P_0 \cdot (\Delta P_{coluna} + P_{atm})}{T_0 \cdot T_{amb}}} \quad (17)$$

Um exemplo da utilização da equação acima foi a realização da correção dos valores das vazões de entrada de ar contaminado na coluna de absorção, designadas como V_{Total} e previamente representada na seção 3.2.2, Fig.8.

3.4.2 Avaliação da coluna de absorção segundo correlações da literatura

É possível, através de equações matemáticas, estimar o desempenho da coluna quanto à absorção do Metil-etil-cetona presente no ar. Para tal, são mantidas as hipóteses citadas anteriormente, as quais consideram o sistema em questão bem diluído, fato que simplifica o estudo da transferência de massa e permite a utilização das equações desenvolvidas acima, conforme poderá ser observado a seguir.

A partir dos dados apresentados anteriormente, no esquema da coluna de absorção (Fig. 1) , retoma-se o balanço de massa (Equação 1):

$$d(G_M y_a) = d(L_M x_a) \quad (1)$$

Como realizado anteriormente, integra-se a equação acima, do topo da coluna até uma altura genérica. Além disso, a consideração do sistema bem diluído permite que as vazões G_M e L_M sejam consideradas praticamente constantes, fornecendo a equação simplificada abaixo, que descreve a operação da coluna:

$$G_M(y_A - y_{A2}) = L_M(x_A - x_{A2}) \quad (2)$$

Além disso, utiliza-se a equação que relaciona a altura da coluna com os parâmetros N_{OG} e H_{OG} :

$$h = N_{OG} \cdot H_{OG} \quad (4)$$

De maneira que, expandindo a expressão acima, substituindo H_{OG} e N_{OG} por suas equações correspondentes (5) e (6), respectivamente, chega-se a:

$$\frac{h}{H_G + \left(\frac{G_M \cdot m}{L_M}\right) \cdot H_L} = \frac{(y_1 - y_2)}{\frac{(y_1 - y_1^*) - (y_2 - y_2^*)}{\ln\left[\frac{(y_1 - y_1^*)}{(y_2 - y_2^*)}\right]}} \quad (18)$$

Como explicado anteriormente, y^* é a fração molar no gás, que estaria em equilíbrio com o líquido em um determinado ponto da coluna, de forma que no caso da equação acima, vem que:

$$y_1^* = m \cdot x_1 \quad (19)$$

$$y_2^* = m \cdot x_2 \quad (20)$$

Sendo m dado pela relação entre a constante de Henry “H”, fornecida pela literatura para o MEK, e a pressão total “P” do sistema, conforme equação (7) deste documento. Para o Metil-etil-cetona em interação com a água, o valor encontrado para a constante de Henry pode ser observada abaixo (Yaws, 1999):

$$\mathbf{H=1,6483E+00 \text{ atm/mol frac.}}$$

Assim, considerando que o sistema estará sob pressão atmosférica durante a realização dos experimentos, e sabendo que a pressão medida em laboratório é igual a **702,4 mmHg**, o que equivale a **0,9242atm**, vem que:

$$m = \frac{1,6483}{0,9242} \rightarrow \mathbf{m = 1,7834}$$

A partir das equações de equilíbrio (Eq. 19 e 20), bem como a equação da curva de operação da coluna (Eq. 2), é possível encontrar uma nova forma de se escrever a expressão para o N_{OG} , dada por:

$$N_{OG} = \frac{\ln \left[\frac{y_{A1} - m \cdot x_{A2}}{y_{A2} - m \cdot x_{A2}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{1}{\lambda} \right]}{1 - \frac{1}{\lambda}} \quad (21)$$

Em que λ é o fator de absorção, definido por:

$$\lambda = \frac{L_M}{m \cdot G_M} \quad (22)$$

Finalmente, substituindo a nova definição de N_{OG} na equação (18), obtém-se a expressão utilizada para a avaliação matemática da transferência de massa realizada na coluna de absorção:

$$\frac{h}{H_G + \left(\frac{G_M \cdot m}{L_M} \right) \cdot H_L} = \frac{\ln \left[\frac{y_{A1} - m \cdot x_{A2}}{y_{A2} - m \cdot x_{A2}} \cdot \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{1}{\lambda} \right]}{1 - \frac{1}{\lambda}} \quad (23)$$

Os valores dos parâmetros H_G e H_L são frequentemente apresentados na forma de correlações fornecidas pela literatura, as quais variam em função do recheio utilizado no equipamento. Os seguintes dados foram obtidos a partir da literatura (Perry e Green, 1997):

Correlação de Sherwood e Holloway:

$$H_L = a_L \cdot \left(\frac{L'}{\mu_L} \right)^n \cdot N_{Sc}^{0,5} \quad (24)$$

$$\text{com } [L'] = \frac{lb}{hr \cdot ft^2} \text{ e } [\mu_L] = \frac{lb}{hr \cdot ft}$$

Para $400 < L' < 15000$

$$H_G = \frac{a_c \cdot (G)^b \cdot N_{Sc}^{0,5}}{L'^c} \quad (25)$$

$$\text{com } [G'] = [L'] = \frac{lb}{hr \cdot ft^2}$$

Para $200 < G' < 500$ e $500 < L' < 1500$

O número de Schmidt N_{Sc} é adimensional e dado por:

$$N_{Sc} = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

ν é a viscosidade cinemática do fluido em questão (água ou ar)

D_{AB} é a difusividade do solventes orgânico (MEK) em água ou ar

Tabela 2 – Valores dos parâmetros da correlação de Sherwood e Holloway (Perry e Green, 1997).

Raschig Rings							
Recheio	a_c	B	c	G' (range)	L' (range)	a_L	n
3/8"	2,32	0,45	0,47	200-500	500-1500	0,00182	0,46
1"	7,00	0,39	0,58	200-800	400-500	0,010	0,22
1"	6,41	0,32	0,51	200-600	500-4500	-	-
2"	3,82	0,41	0,45	200-800	500-4500	0,0125	0,22

No presente trabalho, o recheio utilizado é composto de anéis Raschig de vidro de 3/8", de forma que são empregados, portanto, os valores encontrados na linha correspondente a este tamanho de recheio.

Calculados os valores das alturas de unidade de transferência da fase gasosa H_G e da fase líquida H_L , se torna possível utilizar a equação (23).

Uma vez que as condições das correntes de entrada da coluna são conhecidas (y_{A1} determinado pela etapa de contaminação do ar e x_{A2} igual a zero), pode-se determinar as condições de operação da coluna, escolhendo o fluxo molar de líquido L_M e o fluxo molar de gás G_M , de forma que esta última deverá estar em conformidade com a vazão volumétrica V_{total} , determinada na etapa de contaminação da corrente de ar de entrada da coluna com MEK. Assim, resolvendo a equação (19), encontra-se o valor de y_{A2} , o que permite, por comparação com y_{A1} , avaliar o desempenho da transferência de massa.

Vale lembrar que os fluxos molares L_M e G_M nada mais são do que os as vazões molares L e G divididos pela área da seção transversal da coluna, cujo valor é fixo, visto que o diâmetro da coluna não é alterado com a variação de cota do mesmo. Assim, L_M e G_M podem ser associados, diretamente aos valores de vazão molar e também volumétrica, de líquido e de gás. Assim, a resolução da equação (23) pode ser resumida da seguintes forma:

Tabela 3 – Resumo da utilização da equação (19).

Variáveis independentes (Condições de operação da coluna)	Variável dependente (Incógnita)	Parâmetros necessários e obtidos através da literatura
G_M e L_M	y_{A2}	m , y_{A1} , x_{A2} e demais parâmetros da tabela 5-28 do Perry

Utilizando uma planilha eletrônica, no caso o Microsoft Excel[®], é possível resolver as equações acima, criando uma rotina de cálculos. Determinam-se arbitrariamente, por exemplo, diferentes condições de operação da coluna (G_M e L_M que satisfaçam a igualdade da equação 23), obtendo-se então os valores dos parâmetros y_2 e x_1 e, conseqüentemente, o resultado teórico da eficiência da coluna de absorção, dada em porcentagem de transferência de metil-etil-cetona do ar contaminado para a água.

Tal procedimento pode ser realizado de maneira simples, utilizando a ferramenta “Atingir Metas” ou “Goal Seek” do Microsoft Excel, o que torna possível estudar o comportamento da coluna de absorção gasosa para diferentes condições de operação, as quais, por sua vez, podem ser exportadas para aplicação nos ensaios experimentais.

Deve-se observar, entretanto, que apesar de ser matematicamente possível obter grandes transferências de matéria (MEK) do ar contaminado para a água, tais condições tendem a ser atingidas a vazões que extrapolam as escalas existente nos medidores de vazão de líquido e de gás da coluna, não sendo todas estas situações, portanto, reproduzíveis experimentalmente. Assim, os ensaios foram realizados com

base nas limitações impostas pelo equipamento, sendo tratados com mais detalhes na seção seguinte.

3.4.3 Ensaios experimentais com a coluna de absorção gasosa

Na realização dos ensaios experimentais, foram determinados, inicialmente, o número de condições de operação para a realização dos experimentos. No presente trabalho, a vazão de gás da coluna de absorção foi fixada, variando-se apenas a vazão de água do processo de absorção. Foram escolhidos, portanto, os limites superior e inferior de vazão de água que satisfizessem as condições requisitadas pela abordagem teórica (Restrições de validade das equações da seção 3.4.2) bem como um valor intermediário a estas.

Por questões óbvias, sabe-se que a condição de maior vazão de água é, também a que apresenta uma maior transferência de metil-etil-cetona do ar para a água. Entretanto, foram estudadas menores vazões com o intuito de verificar a possibilidade de se atingir concentração de MEK no ar de saída da coluna que satisfizessem os requisitos da CETESB e do *Canadian Centre for Occupational Health and Safety* (< 350 ppm) a partir de menores vazões de água, o que representaria uma considerável economia, no caso de aumento de escala do equipamento. As vazões da fase líquida utilizadas foram de 5; 6,5 e 8 galões por hora sendo a vazão de ar de 2,4 pés cúbicos por minuto.

Fixadas as condições de operação da coluna de absorção, se torna possível, então, avaliar o desempenho desta, através da análise de amostras provenientes da corrente de saída de água. Tal análise é feita através da quantificação de Carbono Orgânico Total presente na amostra em questão, sendo necessário uso de um aparelho adequado, o "TOC 5000A" da Shimadzu (Fig.12). O referido aparelho analisa as amostras desejadas, oxidando todo o carbono presente em solução a CO_2 , obtendo o valor da quantidade de carbono total (TC). Paralelamente, através de H_3PO_4 , o aparelho determina a concentração de carbono inorgânico em solução (IC). A diferença entre estes dois valores é o resultado da quantidade de carbono orgânico total, que é o dado desejado.



Figura 12 - TOC 5000A da Shimadzu

Deve-se lembrar, ainda, que uma vez fixada a condição de operação da coluna de absorção, é necessário que o processo atinja o estado estacionário. Dessa maneira, no primeiro ensaio foram coletadas e analisadas amostras da saída de água da coluna de absorção ao longo do tempo, visando determinar o intervalo necessário para que as concentrações de MEK na corrente de saída de água atingissem valores constantes, correspondentes ao estado estacionário. Uma vez determinado o tempo necessário, este foi respeitado nos demais ensaios, seguido do procedimento descrito acima.

Assim, obtendo-se os valores de concentração do referido VOC na corrente de saída de água, e conhecendo-se a concentração do mesmo nas correntes de entrada de ar e de água (a concentração na entrada de água é nula, visto que utiliza-se água pura na entrada da coluna), bem como as vazões desenvolvidas, é possível, através de balanços materiais, determinar a concentração de metil-etil-cetona na corrente de saída de ar e, por conseqüência, o resultado experimental para eficiência da coluna.

Uma vez completo o estudo da coluna de absorção gasosa, foi integrada a última etapa do escopo do trabalho, sendo analisado o tratamento de água contaminada com MEK a partir do comportamento da solução em um reator fotoquímico.

3.5 Reator Fotoquímico

Após a determinação das condições mais adequadas de operação da coluna de absorção, o reator fotoquímico foi incorporado ao processo, consistindo na última etapa do mesmo. Assim, foram utilizados processos oxidativos avançados do tipo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (descritos na seção 2.1) de forma que novamente, a partir da análise da quantidade de carbono orgânico total presente nas amostras, antes e depois das reações, foi possível avaliar o desempenho do reator na degradação do VOC.

3.5.1 Determinação da concentração inicial de H_2O_2 e íons Ferro

A concentração de ferro em solução foi estabelecida com base em um valor usual utilizado no Laboratório da Escola Politécnica para este tipo de reação, sendo o valor de 15 mg de Ferro por litro de solução tratada. Os íons ferro utilizados são provenientes de sulfato ferroso heptaidratado, cuja massa molar é de 278,01 g/mol. Assim, considerando-se que a fórmula do composto é $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foram adicionados 74,734 mg deste para cada litro de solução, visando atingir o valor de 15mg Fe/L.

Determinada a concentração de ferro na solução a ser tratada, se tornou necessário então calcular a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser utilizado. Para tal, foram utilizadas equações fornecidas pela literatura (Oppenländer, 2003).

Primeiramente, para calcular a quantidade de H_2O_2 em solução, deve-se estabelecer a concentração de carbono orgânico total a ser degradado. Tal concentração é proveniente da etapa anterior do Processo Integrado, de forma que foram obtidas diferentes concentrações de MEK para cada condição de vazão de água da coluna de absorção gasosa. Tais valores de concentração variaram entre 96,60 e 127,6 ppm. Dessa forma, estabeleceu-se como margem de segurança, adotar uma solução de concentração igual a 130 ppm de MEK para ser tratada no reator fotoquímico. Dessa forma, caso o processo seja eficiente para degradar tal

quantidade de MEK, será também válido para as concentrações dentro da faixa obtida na coluna e inferiores a 130 ppm.

Sabendo então que a concentração de metil-etil-cetona da solução a ser tratada no reator é de aproximadamente 130 ppm, tem-se que:

$$130 \text{ ppm MEK} \rightarrow \frac{130 \text{ g MEK}}{10^6 \text{ g Sol.}}$$

Considerando que a massa molar de MEK é de 72,107 g/mol, e que a solução é bem diluída, sendo sua densidade muito próxima a da água, vem:

$$C_{\text{MEK}} = \frac{1,8029 \text{ mol MEK}}{10^6 \text{ g Sol.}} = 0,0018029 \text{ mol/L}$$

Uma vez obtida a concentração em mol/L do composto orgânico na solução a ser tratada, se torna possível calcular a concentração inicial de peróxido de hidrogênio necessário para degradar o referido composto no sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$, de forma a garantir 90% ou mais de absorção da radiação UV, por parte do H_2O_2 , como será mostrado adiante.

A Lei de Beer-Lambert

Para que seja possível estudar o potencial fotoquímico de um sistema reacional, é necessário conhecer os espectros de absorção dos componentes presentes no meio. Dessa forma, a Lei de Beer-Lambert se torna imprescindível, uma vez que fornece a intensidade da absorbância em função do comprimento de onda da radiação incidida sobre os reagentes (Oppenländer, 2003). Dessa maneira, tem-se que:

$$A_{10} = \log \frac{p_{\lambda}^0}{p_{\lambda}^{trans}} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (26)$$

Em que:

A_{10} é a absorbância da radiação incidida sobre a amostra

p_{λ}^0 é a potência da radiação incidente

p_{λ}^{trans} é a potência transmitida da radiação incidente

ε_{λ} é o coeficiente de absorvidade molar de uma determinada espécie, dada em $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

C é a concentração do substrato em $mol \cdot L^{-1}$

l é o comprimento atravessado pela radiação, dado em cm

Pode-se expressar a equação acima também em sua forma exponencial:

$$p_{\lambda}^{trans} = p_{\lambda}^0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (27)$$

De maneira que:

$$p_{\lambda}^{abs} = p_{\lambda}^0 - p_{\lambda}^{trans} = p_{\lambda}^0 (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \quad (28)$$

Particularmente no estudo de Processos Oxidativos Avançados, deve-se considerar a absorvância como uma propriedade aditiva (Oppenländer, 2003), uma vez que dificilmente há a ocorrência de uma única espécie no meio a ser tratado. Dessa forma as equações mostradas anteriormente assumem a forma:

$$A_{10} = \log \frac{p_{\lambda}^0}{p_{\lambda}^{trans}} = (\varepsilon_{\lambda 1} \cdot c_1 + \varepsilon_{\lambda 2} \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda i} \cdot c_i) \cdot l = l \cdot \sum_{n=1}^{n=i} \varepsilon_{\lambda n} \cdot c_n \quad (29)$$

Finalmente, para obter a concentração de peróxido de hidrogênio necessária para degradar uma determinada quantidade de um composto orgânico, deve-se considerar que a potência absorvida $p_{\lambda, i}^0$, por uma determinada espécie presente no meio reacional, é relacionada à potência total absorvida por todas as outras espécies presentes na mistura, segundo a equação abaixo (Oppenländer, 2003):

$$\frac{p_{\lambda, i}^{abs}}{p_{\lambda, n}^{abs}} = \frac{\varepsilon_{\lambda, i} \cdot c_i \cdot l}{l \cdot \sum_{n=1}^n \varepsilon_{\lambda, n} c_n} \quad (30)$$

Da qual resulta:

$$p_{\lambda, i}^{abs} = \frac{\varepsilon_{\lambda, i} \cdot c_i}{\sum_{n=1}^n \varepsilon_{\lambda, n} c_n} p_{\lambda}^0 \cdot (1 - 10^{-l \cdot \sum_{n=1}^n \varepsilon_{\lambda, n} c_n}) \quad (31)$$

Aplicando essa equação para obter a concentração de peróxido de hidrogênio necessária para tratar uma concentração conhecida de um determinado composto orgânico (130 ppm de MEK), tem-se a relação abaixo:

$$p_{\lambda, H_2O_2}^{abs} = \frac{\varepsilon_{\lambda, H_2O_2} c_{H_2O_2}}{\sum_{n=1}^n \varepsilon_{\lambda, n} c_n} p_{\lambda}^0 (1 - 10^{-l \cdot \sum_{n=1}^n \varepsilon_{\lambda, n} c_n}) \quad (32)$$

Dessa maneira, visando resolver a equação apresentada, foram obtidos os espectros de absorção do metil-etil-cetona a diferentes concentrações, dadas em g/L, e apresentados no gráfico abaixo (Gráfico 2):

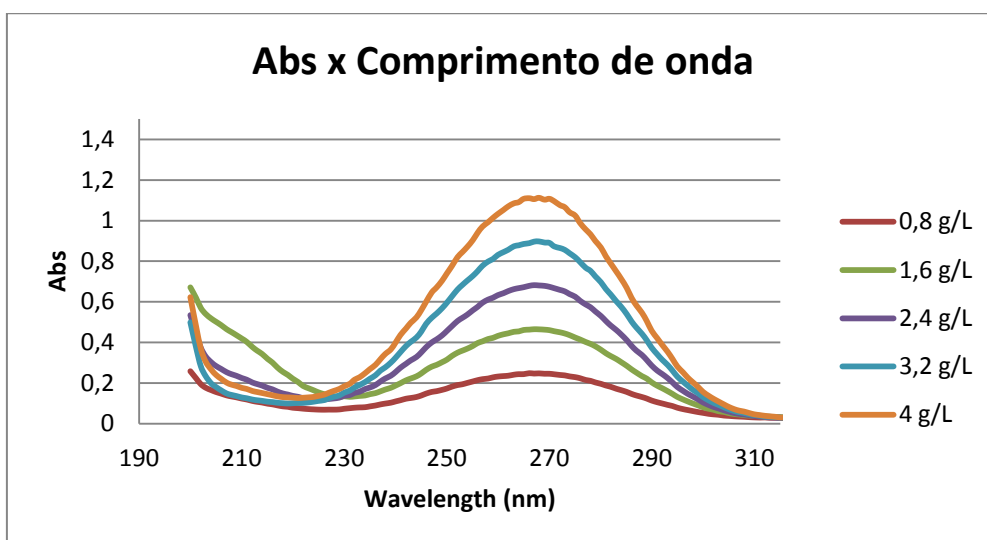


Gráfico 2 - Absorbância da solução contendo MEK, em função do comprimento de onda da radiação incidida

Dos resultados do gráfico acima, foi possível obter, então, o valor da constante de absorvidade molar dentro do comprimento de onda de 254 nm, correspondente ao comprimento de onda utilizado nos experimentos com o reator fotoquímico, uma vez que representa o λ de maior absorção por parte do peróxido de hidrogênio. O valor da constante de absorvidade é dado pelo coeficiente angular da reta apresentada no gráfico a seguir (Gráfico 3):

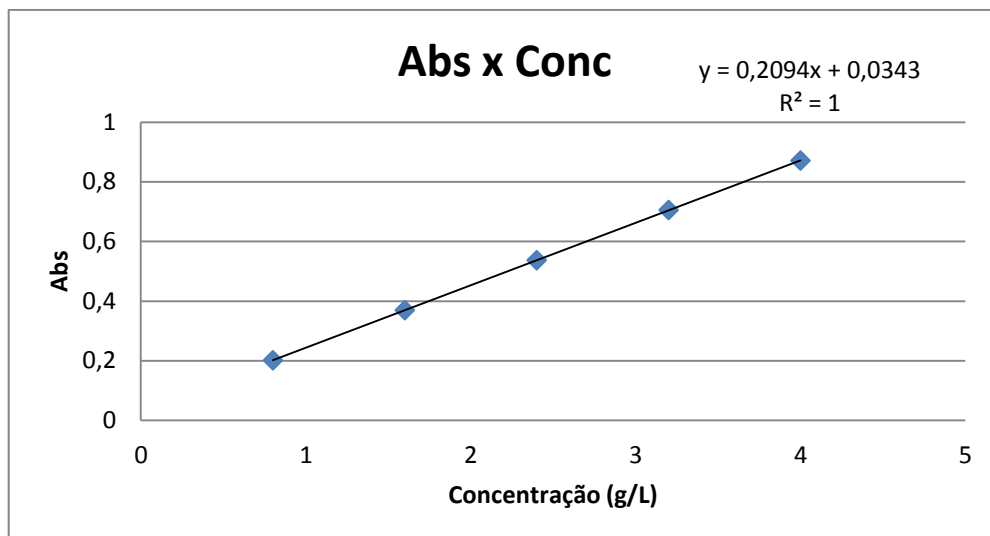


Gráfico 3 - Absorbância da solução em função de sua concentração em gramas de MEK por litro

Convertendo as unidades do coeficiente para as unidades usuais do coeficiente de absorvidade molar, utilizado nas equações desenvolvidas, temos:

$$\epsilon_{254nm} = 0,2094 \frac{L}{g \cdot cm} \cdot 72,107 \frac{g}{mol}$$

$$\epsilon_{254nm} = 15,1 \frac{L}{mol \cdot cm}$$

O procedimento acima foi então realizado da mesma maneira, para o sulfato ferroso adicionado à solução para promover o processo Foto-Fenton, de maneira que os espectros de absorção e os valores obtidos para o coeficiente de absorvidade são apresentados a seguir (Gráfico 4 e Gráfico 5):

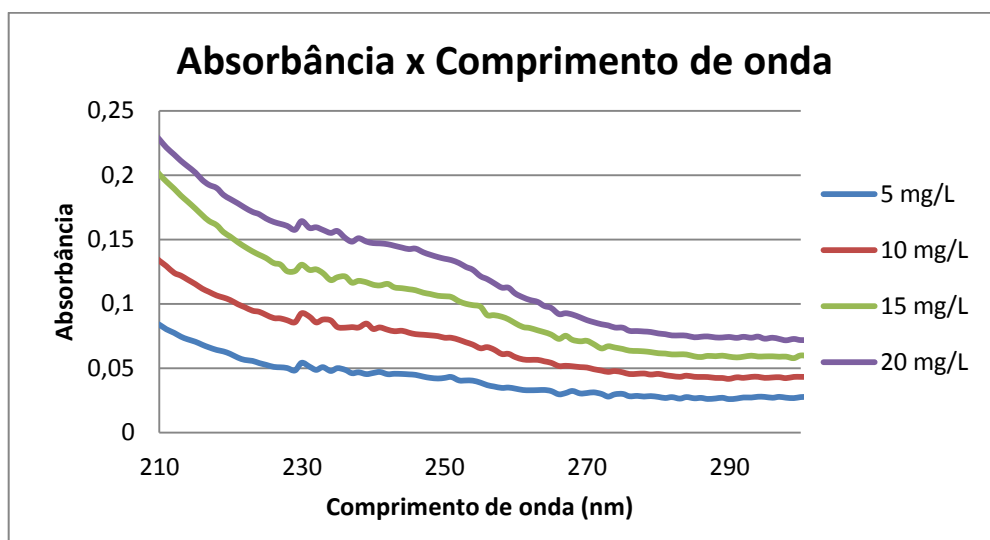


Gráfico 4 - Absorbância da solução contendo ferro, em função do comprimento de onda da radiação incidida

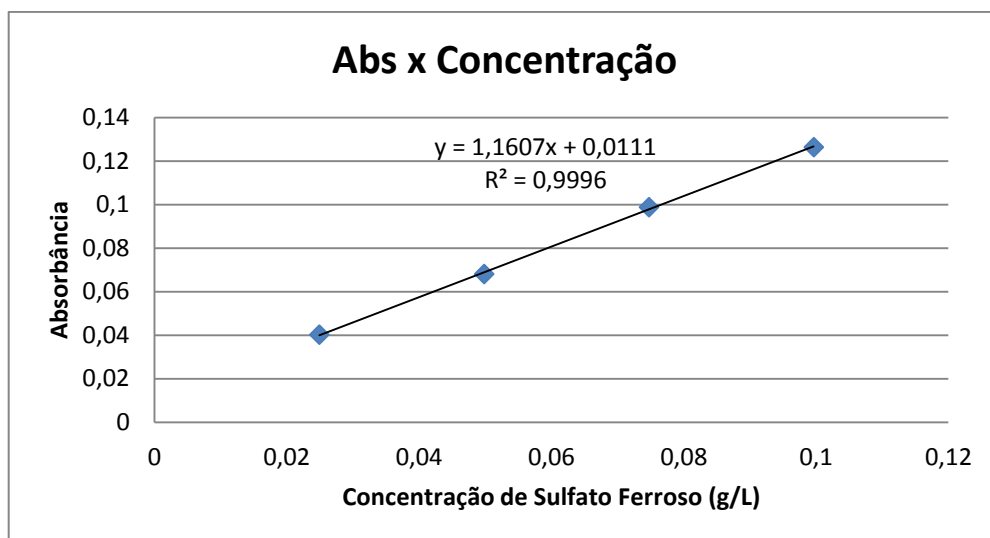


Gráfico 5 - Absorbância da solução em função de sua concentração em gramas de Sulfato ferroso por litro

$$\epsilon_{254nm} = 1,1607 \frac{L}{g \cdot cm} \cdot 278,05 \frac{g}{mol}$$

$$\epsilon_{254nm} = 322,73 \frac{L}{mol \cdot cm}$$

Após a obtenção dos dados acima, é possível calcular a concentração de H_2O_2 necessária ao tratamento da solução aquosa, contaminada com metil-etil-cetona e proveniente da coluna de absorção, a partir da equação abaixo:

$$c_{H_2O_2} = \frac{p_{\lambda, H_2O_2}^{abs} \cdot \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda, n} c_n}{\epsilon_{\lambda, H_2O_2} \cdot p_{\lambda}^0 (1 - 10^{-l \cdot \sum_{n=1}^n \epsilon_{\lambda, n} c_n})} \quad (33)$$

Considerando $l = 1$ cm, e o coeficiente de absorvidade molar do peróxido de hidrogênio, $\epsilon_{254 \text{ nm}, H_2O_2} = 19 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; e o coeficiente de absorvidade molar do sulfato ferroso $\epsilon_{254 \text{ nm}, FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 322,73 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ tem-se que, para 90% de absorção, por parte do peróxido de hidrogênio, a concentração de H_2O_2 vale:

$$c_{H_2O_2} = \frac{90 \cdot (15,1,0,0018029 + 322,73 \cdot 0,0002688)}{19 \cdot 100(1 - 10^{-1 \cdot (15,1,0,0018029 + 322,73 \cdot 0,0002688)})} = 0,02338 \frac{mol}{L}$$

Considerando, por sua vez, 99% de absorção, dentro das mesmas condições acima, o valor da concentração de H_2O_2 aumenta para o seguinte valor:

$$c_{H_2O_2} = \frac{99 \cdot (15,1,0,0018029 + 322,73 \cdot 0,0002688)}{19 \cdot 100(1 - 10^{-1 \cdot (15,1,0,0018029 + 322,73 \cdot 0,0002688)})} = 0,02572 \frac{mol}{L}$$

3.5.2 Ensaios experimentais com o reator fotoquímico

A realização de ensaios experimentais da etapa de reação fotoquímica foi realizada com a utilização de um reator fotoquímico previamente descrito (3.1.2). Tal reator possui capacidade de 5,5 litros de solução. Assim, foram seguidos os seguintes procedimentos para os ensaios experimentais:

- Verificação do funcionamento do agitador, termômetro e bomba do fluxo de solução no reator, bem como o acionamento do termostato, que mantém a temperatura da camisa do reator a um valor constante, estipulado em 25°C.
- Acionamento da bomba do reator, junto ao preenchimento do mesmo com 5,5 L de solução a ser tratada, de modo a encher completamente o reator tubular, não permitindo a presença de espaços vazios dentro deste.
- Acionamento do agitador da solução, com a adição das quantidades estabelecidas de ferro e de peróxido de hidrogênio (para absorção de 90% da radiação por parte do H₂O₂), os quais são responsáveis por promover a degradação do VOC.
- Acionamento da lâmpada UV e coleta da amostra no tempo t=0.
- Coleta de amostras de solução tratada, ao longo do tempo, seguindo a metodologia de coletar uma amostra a cada 5 minutos até que fossem completados 30 minutos de reação. Continuação da coleta de amostras de 15 em 15 minutos após esta marca, até que fossem completados 1h 30min de reação fotoquímica.

Foi também realizada uma variação do procedimento experimental descrito acima, de maneira que o volume de peróxido de hidrogênio a ser adicionado à solução foi dividido em três partes, sendo adicionado em três momentos distintos (0 min; 30 min e 60 min), , visando verificar eventuais diferenças de comportamento no processo.

Após a coleta das amostras, estas foram também analisadas no TOC, de forma a determinar a queda de concentração de carbono orgânico total ao longo do tempo de reação.

Deve-se ressaltar, entretanto, que devido ao fato de ser utilizado o processo Foto-Fenton, as amostras passaram por tratamento, antes de serem analisadas pelo aparelho, uma vez que estas são vaporizadas durante o procedimento, podendo acarretar na precipitação dos íons ferro presentes em solução, danificando o aparelho. Assim, após retiradas do reator, as amostras foram imediatamente tratadas com solução inibidora de ferro dissolvido em solução, interrompendo a reação de Fenton e precipitando o ferro presente, por meio de um aumento brusco de pH. Dessa forma, foram adicionados 2 mL de solução inibidora para cada 5 mL de amostra. Após este procedimento, as amostras foram filtradas com seringas e filtros de poros de 22 μ m, seguidas do ajuste de pH com solução de ácido sulfúrico concentrado. Uma vez realizado o procedimento, as amostras foram então analisadas no TOC, de forma que o resultado obtido foi corrigido, devido às diluições realizadas com a adição de inibidor básico (a adição de ácido sulfúrico foi desprezada, devido ao pequeno volume necessário de ácido concentrado).

4. Resultados

4.1 Resultados dos experimentos com a coluna de absorção

Realizados os experimentos descritos acima, foram coletadas amostras da saída de água da coluna, as quais foram analisadas no TOC, sendo obtidos diferentes resultados para cada condição de operação durante a absorção gasosa. Primeiramente, entretanto, serão apresentados, na tabela abaixo (Tab.4), os resultados esperados para as condições de operação estabelecidas para a coluna, segundo a abordagem matemática da seção 3.4.2. Tais resultados serão posteriormente comparados com os experimentais:

Concentração de metil-etil-cetona no ar de entrada da coluna: 934 ppm

Vazão de ar: 2,4 ft³/min

Tabela 4 - Resultados da abordagem matemática da coluna de absorção

Vazão de água (GPH)	Eficiência teórica da coluna (MEK transferido)	Concentração (ppm de MEK)	Concentração calculada no ar de saída (ppm de MEK)
5,0	78,60%	173,97	199,91
6,5	83,28%	141,82	156,11
8,0	86,56%	119,75	125,54

Os resultados experimentais, por sua vez, são apresentados na tabela seguinte (Tab.5):

Tabela 5 - Resultados experimentais da coluna de absorção gasosa

Amostra	TOC (ppm) na saída de água em função de sua vazão		
	5,0 GPH	6,5 GPH	8,0 GPH
1	124,80	111,30	96,40
2	128,50	117,90	96,10
3	129,50	113,70	97,60
Média	127,60	114,30	96,70

Finalmente, é apresentada uma comparação entre os valores obtidos experimentalmente para cada condição de operação e os valores calculados segundo correlações da literatura, apresentadas na seção 3.4.2. Tal comparação permite avaliar os desvios entre as duas abordagens, visando determinar as possíveis causas de eventuais discrepâncias (Tab.6):

Tabela 6 - Comparação entre resultados matemáticos e experimentais

TOC (ppm) na saída de água em função de sua vazão			
Vazão de água (GPH)	Resultados experimentais	Abordagem matemática	Desvio
5,0	127,60	173,97	26,65%
6,5	114,30	141,82	19,40%
8,0	96,60	119,75	19,27%

4.2 Resultados dos experimentos com o reator fotoquímico

O comportamento da concentração (corrigidas) de carbono orgânico total em solução, ao longo do tempo de reação fotoquímica é apresentado na tabela (Tab.7) e no gráfico abaixo (Gráf.6), para a situação de adição única de peróxido de hidrogênio em solução contendo íons ferro:

Tabela 7 - Concentração de TOC em solução, ao longo do tempo de reação, para adição única de H₂O₂

Tempo (min)	Carbono orgânico (ppm)	Carbono orgânico corrigido (ppm)
0	132,70	132,70
5	91,46	128,04
10	88,99	124,59
15	91,43	128,00
20	85,50	119,70
25	84,16	117,82
30	81,15	113,61
40	76,00	106,40
50	62,00	86,80
60	73,65	103,11
75	69,21	96,90
90	65,50	91,70

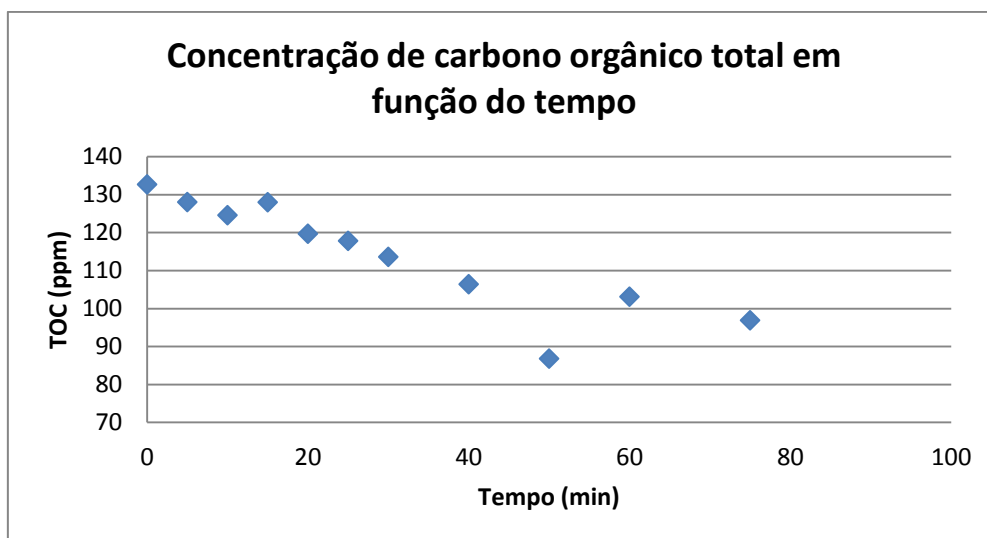


Gráfico 6 - Concentração de TOC, em função do tempo, para adição única de peróxido de hidrogênio

Para a situação de adição gradual de peróxido de hidrogênio, o comportamento da concentração de carbono orgânico em solução aquosa apresentou-se ligeiramente diferente em relação ao método anterior e é apresentada na tabela (Tab.8) e no gráfico (Gráfico 7) a seguir, sendo indicados três momentos de adição de peróxido de hidrogênio:

Tabela 8 - Concentração de TOC em solução, ao longo do tempo de reação, para adição de H₂O₂ em três alíquotas

Tempo (min)	Carbono orgânico (ppm)	Carbono orgânico corrigido (ppm)
0 *	134,10	134,10
5	77,07	107,89
10	79,60	111,44
15	79,20	110,88
20	81,01	113,41
25	82,32	115,25
30 *	82,52	115,53
40	81,92	114,69
50	82,76	115,86
60 *	79,18	110,85
75	75,84	106,18
90	68,47	95,86
105	62,76	87,86
120	56,22	78,71

Os valores indicados por * representam os momentos em que foram adicionadas os volumes de peróxido de hidrogênio

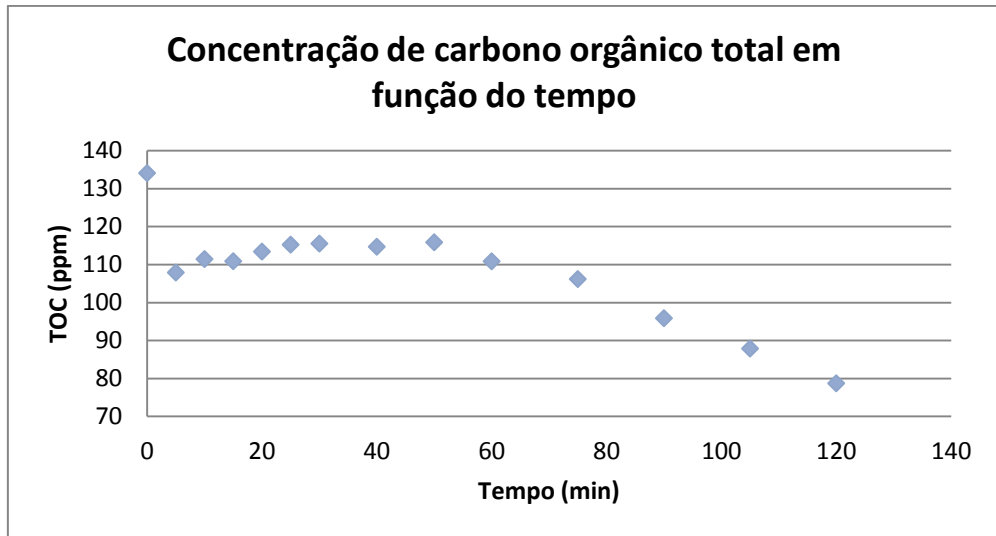


Gráfico 7 - Concentração de TOC, em função do tempo, para adição de peróxido de hidrogênio em três alíquotas

5. Discussão dos resultados

5.1 Discussão dos resultados da etapa de absorção gasosa

Os resultados experimentais sugerem eficiências de coluna inferiores às calculadas segundo as correlações da literatura. Dessa maneira, pode-se dizer que, durante a realização dos experimentos, as reais concentrações de metil-etil-cetona na saída de ar foram superiores às calculadas.

Entretanto, durante a medição de carbono orgânico total nas amostras de água, parte do referido VOC pode ter sido perdida para o ar, dado que a substância possui alta volatilidade e, durante as análises de TOC, as amostras permanecem obrigatoriamente abertas ao ar livre, por um determinado período de tempo (cerca de 16 minutos por amostra), de forma que os valores de concentração de MEK na água de saída da coluna poderiam ser ligeiramente superiores aos medidos. Tal hipótese é fortalecida ao se observar que os maiores desvios se apresentaram para as amostras de concentração superior, uma vez que ocorre uma maior diferença de potencial químico, favorecendo a difusão de metil-etil-cetona no ar.

Além do erro citado, outras fontes poderiam contribuir para um resultado diferente do esperado. Dentro estes, podem-se citar eventuais vazamentos devido ao alto número de tubos e vedações envolvidos no sistema, bem como imprecisões das vazões de ar da rede, visto que os rotâmetros não possuíam graduações mais finas, além de o compressor da rede interferir na vazão de ar quando ligado.

As reais concentrações de MEK na saída de ar da coluna, excluindo-se os efeitos de eventuais erros de medição, foram portanto as seguintes (Tab.9):

Tabela 9 - Eficiência real da coluna de absorção e concentração de MEK na saída de ar

Vazão de água (GPH)	Real eficiência da coluna	Concentração calculada de MEK no ar de saída (ppm)
5,0	57,64%	395,62
6,5	67,12%	307,06
8,0	69,81%	281,88

Observando-se a tabela acima, conclui-se que, à priori, apenas as vazões maiores de água, de 6,5 GPH e 8 GPH foram eficientes, no que se refere à purificação do ar de entrada na coluna, trazendo uma concentração de 934 ppm para valores abaixo do valor crítico de 350 ppm. Como dito anteriormente, entretanto, vazões mais baixas não estão descartadas, dados os erros experimentais envolvidos, sendo possível ainda economizar grande quantidade de água, o que já pode ser observado entre o uso de 6,5 GPH ou 8 GPH.

Apesar das menores eficiências, se comparados aos valores da abordagem matemática, conclui-se que a coluna é eficiente na promoção do transporte de massa de VOC do ar para a água, sendo sua aplicação viável do ponto de vista técnico. Para tal, vale também lembrar que os eventuais desprendimentos de solvente orgânico não ocorreriam em um sistema, de fato, contínuo e fechado.

5.2 Discussão dos resultados da etapa de foto-oxidação

Observa-se pelos resultados apresentados na seção 4.2, que para a situação de adição em uma única dose de peróxido de hidrogênio, houve um decréscimo gradual de carbono orgânico total desde início da reação fotoquímica no reator tubular. Todavia, tal comportamento se deu de maneira relativamente lenta ao longo do tempo, se comparado à degradação de acetona, descrita na literatura (Oppenländer, 2003), de forma que ao final de 90 minutos o TOC não foi completamente eliminado da solução tratada, mantendo-se na ordem de 90-100 ppm, situação indesejada perante os resultados que eram esperados.

A condição de adição de peróxido de hidrogênio em três doses, por sua vez, mostrou-se ligeiramente superior, apresentando uma queda brusca de concentração de carbono orgânico total no início da reação fotoquímica, seguida de um período de concentração estável, e nova queda gradual de TOC em solução. Entretanto, após 90 minutos de reação fotoquímica, a concentração de carbono orgânico para este método também se apresentou distante da esperada, sendo da ordem de 90-100 ppm. Apesar da etapa de reação fotoquímica não se mostrar eficiente, no que se refere à degradação total do TOC das soluções, dentro do tempo adotado para as

reações fotoquímicas, pode-se observar, pelo gráfico 7, que a reação foi estendida por meia hora, para o segundo método, de modo que observou-se que a diminuição da quantidade de TOC continuou ocorrendo, levantando a hipótese de que o tempo reacional adotado talvez não seja suficiente para a completa degradação de TOC.

O melhor desempenho, ao menos no início da reação, para o segundo método, pode talvez ser explicado pelo fato de que, apesar de haver uma menor quantidade de H_2O_2 em solução, há também uma menor ocorrência de recombinação entre os radicais hidroxila formados, isto é, a competição por radicais se torna menor, aumentando a probabilidade de degradação do MEK.

Além disso, apesar da presença de carbono orgânico em solução, ao final do tempo reacional, não é possível afirmar que o MEK não sofreu degradação no reator fotoquímico, uma vez que as concentrações de TOC ao final do tempo de reação podem ainda ser provenientes de subprodutos de natureza também orgânica, formados a partir da degradação de metil-etil-cetona. Tal fato poderia ser confirmado através do emprego de técnicas mais precisas de análise química, como a cromatografia, por exemplo, a qual permitiria a identificações dos compostos presentes nas amostras, ao longo do tempo de reação. Essa abordagem, todavia, não se encontrava no escopo do presente trabalho, podendo ser objeto de um estudo futuro.

A baixa eficiência da reação fotoquímica, ao menos em um primeiro momento, pode ter recebido a contribuição das condições de operação escolhidas para reator fotoquímico, uma vez que poderiam ainda ser exploradas outras variáveis, dentre as quais se destacam a potência da lâmpada utilizada, bem como poderia ter sido aumentado o tempo de reação fotoquímica, o qual atingiu um máximo de duas horas.

6. Conclusão

O Trabalho de Conclusão de Curso, dividido entre as disciplinas “PQI-2411 e PQI2000” consistiu na realização do trabalho intitulado “Desenvolvimento de processos integrados para tratamento de efluentes gasosos através de absorção e reações fotoquímicas”.

O trabalho teve o objetivo de integrar dois processos distintos no tratamento de efluentes gasosos. Dessa maneira, foi estudado o comportamento de uma coluna de absorção gasosa e de um reator fotoquímico.

Assim, no desenvolvimento do trabalho, foi inicialmente criado um procedimento experimental visando simular condições de contaminação do ar com Metil-etil-cetona, um solvente largamente utilizado na indústria, em concentrações acima das críticas (que são de cerca de 350 ppm), permitidas por órgãos da área de saúde. Dessa forma, através de conceitos da termodinâmica (Lei de Henry e Lei de Dalton), além de dados de pressão de vapor de MEK em função da temperatura, foi obtida uma relação entre as vazões de ar contaminado a serem utilizadas no processo, e a concentração desejada do poluente. Tal relação permitiu a segunda fase do trabalho, iniciar os experimentos utilizando vazões gasosas previamente calculadas.

O estudo da coluna de absorção gasosa foi iniciado através da abordagem matemática do equipamento, através da utilização de equações de Altura de Unidade de Transferência e de Número de Unidade de Transferência. A análise da coluna, sob a perspectiva matemática, permitiu então a realização de experimentos, visando verificar a conformidade do equipamento com os cálculos realizados, de modo que a coluna de absorção se mostrou eficiente na transferência de metil-etil-cetona do ar para a água. A vazão de ar de entrada da coluna foi fixada em 2,4 pés cúbicos por minuto, e a vazão de água variada entre três valores, de 5; 6,5 e 8 galões por hora. A eficiência real da coluna, no que se refere à transferência de matéria entre as fases, foi de 57,6%; 67,1% e 69,8%, respectivamente, para as três vazões de água citadas, representando um desvio de 26,7%; 19,4% e 19,3% em relação à abordagem matemática, de modo que, apesar de eventuais erros

experimentais, a coluna se mostrou uma boa opção na transferência do MEK do ar para a água.

Após o estudo da coluna de absorção, foi realizada a análise da etapa de reação fotoquímica, a qual, por sua vez, não se mostrou eficiente para degradar todo o carbono orgânico presente na água contaminada. Foi utilizada uma solução de concentração 130 ppm de MEK, visando simular a condição de maior concentração obtida na saída de água da coluna de absorção, a qual foi tratada sob o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), adicionando-se o peróxido de hidrogênio completamente no início da reação ou adicionando-se o mesmo ao longo do tempo, em três alíquotas. A degradação de carbono orgânico se mostrou relativamente lenta ao longo do tempo da reação para o primeiro caso, enquanto que para a segunda abordagem, a quantidade de TOC caiu rapidamente no início da reação, mas também se estabilizou, apresentando um progresso lento. Em ambos os casos não houve degradação total. Admitiu-se a hipótese de que tal comportamento pode ser atribuído à escolha de um tempo de reação insuficiente, e à formação de subprodutos, de natureza orgânica, formados a partir da degradação de MEK sendo, todavia, necessária uma análise química para comprovar o fato.

Conclui-se, portanto, que visando permitir a integração dos processos, de modo a gerar resultados satisfatórios, mostrou-se necessário ainda tornar a etapa de reação fotoquímica mais eficiente na degradação do solvente orgânico. Dessa maneira, poderiam ser alterados a potência de lâmpada utilizada, o tempo de reação, bem como as concentrações de íons ferro e peróxido, visando forçar a degradação total dos componentes orgânicos. Além disso, poderiam ser analisadas as possibilidades de se utilizar outros tipos de processos oxidativos avançados. Dessa maneira, seria possível finalmente integrar os equipamentos, de forma a obter um processo contínuo, o que também evitaria a perda do referido VOC para o ar entre as operações, devido à alta volatilidade do composto.

Referências

DELAWARE HEALTH AND SOCIAL SERVICES, DIVISION OF PUBLIC HEALTH
– Frequently Asked Questions – Methyl Ethyl Ketone, 2011.

OPPENLÄNDER, T., Photochemical Purification of Water and Air, Wiley-VCH,
2003.

PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater
Treatment – IWA Publishings, 2004


PERRY, R.H., GREEN, D.W., Perry's Chemical Engineer's Handbook, McGraw-
Hill, 1997.

VAUX, W.G., Calculating flow through gas rotameters, ChemEngng., December
1, p. 119-120, 1980.

YAWS, C. L., Chemical Properties Handbook , McGraw-Hill, 1999.

ANEXOS

Ficha de Informação de Produto Químico

IDENTIFICAÇÃO		
Número ONU	Nome do produto	Rótulo de risco
1193	METILETILCETONA	
Número de risco 33	Classe / Subclasse 3	
Sinônimos 2 - BUTANONA ; M E K ; ETILMETILCETONA		
Aparência LÍQUIDO; SEM COLORAÇÃO; ODOR AGRADÁVEL; FLUTUA E MISTURA COM ÁGUA; PRODUZ VAPOR IRRITANTE E INFLAMÁVEL		
Fórmula molecular C4 H8 O	Famíliaquímica CETONA	
Fabricantes Para informações atualizadas recomenda-se a consulta às seguintes instituições ou referências: ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química ; Fone 0800-118270 ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal: Fone (11) 3081-5033 Revista Química e Derivados - Guia geral de produtos químicos, Editora QD: Fone (11) 3826-6899 Programa Agrofit - Ministério da Agricultura		
MEDIDAS DE SEGURANÇA		
Medidas preventivas imediatas EVITAR CONTATO COM O LÍQUIDO E O VAPOR. MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO, SE POSSÍVEL. ISOLAR E REMOVER O MATERIAL DERRAMADO. DESLIGAR AS FONTES DE IGNIÇÃO. FICAR CONTRA O VENTO E USAR NEBLINA D'ÁGUA PARA BAIXAR O VAPOR.		
Equipamentos de Proteção Individual (EPI) USAR LUVAS, BOTAS E ROUPAS DE BORRACHA BUTÍLICA OU NATURAL E MÁSCARA FACIAL PANORAMA COM FILTRO CONTRA VAPORES ORGÂNICOS.		
RISCOS AO FOGO		
Ações a serem tomadas quando o produto entra em combustão EXTINGUIR COM PÓ QUÍMICO SECO, ESPUMA DE ÁLCOOL OU DIÓXIDO DE CARBONO. ESFRIAR OS RECIPIENTES EXPOSTOS COM ÁGUA. O RETROCESSO DA CHAMA PODE OCORRER DURANTE O ARRASTE DO VAPOR.		
Comportamento do produto no fogo O VAPOR PODE EXPLODIR, SE A IGNIÇÃO FOR EM ÁREA FECHADA.		
Produtos perigosos da reação de combustão NÃO PERTINENTE.		
Agentes de extinção que não podem ser usados ÁGUA PODE SER INEFICAZ.		
Limites de inflamabilidade no ar Limite Superior: 11,5 %		

Limite Inferior: 1,8 %
Ponto de fulgor - 6,6°C(V.FECHADO);-5,5°C(V.ABERTO)
Temperatura de ignição 516,5 °C
Taxa de queima 4,1 mm/min
Taxa de evaporação (éter=1) DADO NÃO DISPONÍVEL
NFPA (National Fire Protection Association) Perigo de Saúde (Azul): 1 Inflamabilidade (Vermelho): 3 Reatividade (Amarelo): 0

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS

Peso molecular 72,11	Ponto de ebulição (°C) 79,6	Ponto de fusão (°C) -85,9
Temperaturacrítica (°C) 262,5	Pressãoocrítica (atm) 41,0	Densidaderelativa do vapor 2,5
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,806 A 20 °C (LÍQUIDO)	Pressão de vapor 100 mm Hg A 25 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 106
Calor de combustão (cal/g) -7.491	Viscosidade (cP) 0,43	
Solubilidade na água 27 g/ 100 mL DE ÁGUA A 20 °C	pH 5,5-300g/L	
Reatividade química com água NÃO REAGE.		
Reatividade química com materiais comuns NÃO REAGE.		
Polimerização NÃO OCORRE.		
Reatividade química com outros materiais INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES.		
Degradabilidade DADO NÃO DISPONÍVEL.		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 214 % ; 5 DIAS.		
Neutralização e disposição final QUEIMAR EM UM INCINERADOR QUÍMICO, EQUIPADO COM PÓS-QUEIMADOR E LAVADOR DE GASES. TOMAR OS DEVIDOS CUIDADOS NA IGNIÇÃO POIS O PRODUTO É ALTAMENTE INFLAMÁVEL. RECOMENDA-SE O ACOMPANHAMENTO POR UM ESPECIALISTA DO ÓRGÃO AMBIENTAL.		

INFORMAÇÕES ECOTOXICOLÓGICAS

<p>Toxicidade - limites e padrões L.P.O.: 10 ppm P.P.: NÃO ESTABELECIDO IDLH: 3.000 ppm LT: Brasil - Valor Médio 48h: 155 ppm LT: Brasil - Valor Teto: 193,75 ppm LT: EUA - TWA: 200 ppm LT: EUA - STEL: 300 ppm</p>		
<p>Toxicidade ao homem e animais superiores (vertebrados) M.D.T.: DADO NÃO DISPONÍVEL (OBS. 1) M.C.T.: SER HUMANO : TCLo (5 min) = 100 ppm</p>		
<p>Toxicidade: Espécie: RATO Via Respiração (CL50): LCLo (4 h) = 2.000 ppm Via Oral (DL 50): 3,3 g/kg; 2.737 mg/kg</p>		
<p>Toxicidade: Espécie: CAMUNDONGO Via Cutânea (DL 50): 616 mg/kg (INTRAP.)</p>		
<p>Toxicidade: Espécie: OUTROS Via Cutânea (DL 50): COELHO : 13 g/kg; (OBS. 2)</p>		
<p>Toxicidade aos organismos aquáticos: PEIXES : Espécie</p>		
<p>Toxicidade aos organismos aquáticos: CRUSTÁCEOS : Espécie</p>		
<p>Toxicidade aos organismos aquáticos: ALGAS : Espécie</p>		
<p>Toxicidade a outros organismos: BACTÉRIAS L. tox. T.I.M.C. PSEUDOMONAS PUTIDA : 1.150 mg/L; PSEUDOMONAS sp : DL50 = 2,5 g/L</p>		
<p>Toxicidade a outros organismos: MUTAGENICIDADE</p>		
<p>Toxicidade a outros organismos: OUTROS PROTOZOÁRIOS: L.tox T.I.M.C. :ENTOSIPHON SULCATUM: 190 mg/L; URONEMA PARDUCZI (CHATTON-LWOFF)= 2.830 mg/L</p>		
<p>Informações sobre intoxicação humana EVITAR CONTATO COM O LÍQUIDO E O VAPOR. MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO, SE POSSÍVEL. ISOLAR E REMOVER O MATERIAL DERRAMADO. DESLIGAR AS FONTES DE IGNIÇÃO. FICAR CONTRA O VENTO E USAR NEBLINA D'ÁGUA PARA BAIXAR O VAPOR.</p>		
<p>Tipo de contato VAPOR</p>	<p>Síndrome tóxica IRRITANTE PARA OS OLHOS, NARIZ E GARGANTA. SE INALADO CAUSARÁ NÁUSEA, VÔMITO, DOR DE CABEÇA, TONTURA, DIFICULDADE RESPIRATÓRIA OU PERDA DA CONSCIÊNCIA.</p>	<p>Tratamento MOVER PARA O AR FRESCO. SE A RESPIRAÇÃO FOR DIFICULTADA OU PARAR DAR OXIGÊNIO OU FAZER RESPIRAÇÃO ARTIFICIAL.</p>
<p>Tipo de contato LÍQUIDO</p>	<p>Síndrome tóxica IRRITANTE PARA A PELE. QUEIMARÁ OS OLHOS. PREJUDICIAL SE INGERIDO.</p>	<p>Tratamento REMOVER ROUPAS E SAPATOS CONTAMINADOS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA. MANTER AS PÁLPEBRAS ABERTAS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA.</p>

DADOS GERAIS

Temperatura e armazenamento AMBIENTE.			
Ventilação para transporte ABERTA OU PRESSÃO A VÁCUO.			
Estabilidade durante o transporte ESTÁVEL.			
Usos SOLVENTE EM FILMES DE NITROCELULOSE E VINÍLICOS ; RESINAS; REMOVEDORES DE TINTAS; CIMENTOS E ADESIVOS; FABRICAÇÃO DE PÓLVORA SEM FUMAÇA; FLUIDOS DE LIMPEZA; IMPRESSÃO.			
Grau de pureza 99,5 % .			
Radioatividade NÃO TEM.			
Método de coleta DADO NÃO DISPONÍVEL.			
Código NAS (National Academy of Sciences)			
FOGO Fogo: 3	SAÚDE Vapor Irritante: 1 Líquido/Sólido Irritante: 1 Venenos: 2	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS Toxicidade humana: 2 Toxicidade aquática: 1 Efeito estético: 1	REATIVIDADE Outros Produtos Químicos: 2 Água: 0 Auto reação: 0

OBSERVAÇÕES

1) SER HUMANO : IRRITAÇÃO AOS OLHOS : 350 ppm 2) COELHO : IRRITAÇÃO SUAVE A PELE : 482 mg (24 h) IRRITAÇÃO MODERADA A PELE : 500 mg (24 h) IRRITAÇÃO SUAVE A PELE, AO AR LIVRE: 13.700 ug (24 h) IRRITAÇÃO AOS OLHOS : 80 mg TAXA DE TOXICIDADE AOS ORGANISMOS AQUÁTICOS : TLm (96 h) = ACIMA DE 1.000 ppm POTENCIAL DE IONIZAÇÃO (PI) = 9,54 eV