



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Projeto e Construção de um Reator Fotoquímico e sua Aplicação na Redução de Cromo Hexavalente

Autora: Camila Silva Ribeiro

Orientadora: Professora Dr^a Marla Azário Lansarin

Co-orientadora: Msc. Tiele Caprioli Machado

Porto Alegre, janeiro de 2013

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Reatores Fotoquímicos	2
2.2 Informações sobre o Cromo Hexavalente	4
2.3 Redução Fotoquímica de Cromo por Álcoois	5
2.4 Indústria de Galvanoplastia	6
2.4.1 Efluentes Líquidos da Indústria Galvânica	7
3 Materiais e Métodos	9
3.1 Construção do reator	9
3.1.1 Construção do reator	9
3.1.2 Determinação da irradiação das lâmpadas	10
3.1.3 Ensaios para determinação da Distribuição do Tempo de Residência - (DTR)	10
3.2 Ensaios de redução fotoquímica do cromo hexavalente	10
3.2.1 Preparação das soluções de cromo hexavalente	10
3.2.2 Preparação das soluções do efluente	10
3.2.3 Redução de cromo do efluente industrial	10
3.2.4 Ensaios de redução	10
3.2.5 Coleta e Armazenamento das amostras	11
3.2.6 Medidas do pH	11
3.2.7 Curva de Calibração	11
3.2.8 Análise espectrofotométrica	11
3.2.9 Planejamento Experimental	11
4 Resultados e Discussões	13
4.1 Projeto e Construção do Reator	13
4.2 Determinação da irradiação das lâmpadas	16
4.3 Ensaios de determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) – Teste de traçador com injeção pulso	16
4.4 Ensaios de redução fotoquímica de Cr(VI)	19
4.4.1 Curva de calibração	19

4.4.2	Planejamento Experimental	19
4.4.3	Ensaio com um efluente industrial	23
4.4.4	Cinética de redução do cromo hexavalente	24
5	Conclusões e sugestões para futuros trabalhos	26
6	Referências	28
APÊNDICE A		30
A1.	Experimentos do Planejamento Experimental	30
A2.	Ensaio complementar	31
A3.	Ensaio com o efluente da indústria de galvanoplastia	31
APÊNDICE B		32
B1.	Determinação do tempo de residência – DTR	32

Agradecimentos

Aos meus pais por todos os ensinamentos, compreensão, carinho e amor. Agradeço a vocês por sempre estarem presentes, mesmo estando longe, e sempre acreditarem em mim.

À minha orientadora, Prof^a Marla Azário Lansarin, pela oportunidade, pela confiança e principalmente, pela paciência e ensinamentos.

À minha co-orientadora, Msc. Tiele Caprioli, pelo apoio e paciência ao longo da realização desse trabalho.

Às minhas amigas, Camila e Caroline, pela amizade e carinho e por tornar todo esse caminho mais fácil e mais alegre.

À minha amiga, Maira, que mesmo à distância, sempre se fez presente, principalmente nos momentos mais difíceis.

A todos, que de uma maneira ou outra, ajudaram-me a atingir mais esse objetivo.

Resumo

Neste estudo construiu-se um reator fotoquímico, que consiste em uma espiral de vidro borossilicato localizada no interior de uma câmara de aço inoxidável que continha 12 lâmpadas que emitem radiação UV. Como aplicação foi escolhida a reação de redução de cromo hexavalente por alcoóis, que é um método alternativo para o tratamento de efluentes contaminados por este metal. Foi executado um planejamento de experimentos do tipo Composto Central Circunscrito (CCC) com o objetivo de otimizar o volume de etanol e a concentração de Cr(VI). Nas condições de máxima taxa de reação foi encontrada uma redução total de 45,97 %, após uma hora, para a solução padrão. Foram realizados ensaios adicionais utilizando um efluente proveniente de uma indústria de galvanoplastia. Para esta amostra, a redução encontrada foi de 39,60 %, após uma hora, nas condições experimentais de máxima taxa de reação.

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de um reator fotocatalítico (Dijkstra <i>et al.</i> , 2001).....	3
Figura 2. Esquema do reator de leito fluidizado (Lee <i>et al.</i> , 2004).....	3
Figura 3. Esquema do reator de vasos rotativos (Adaptado de Mccullagh <i>et al.</i> , 2010).....	4
Figura 4. Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes. (Adaptado de Colares, 2010).....	7
Figura 5. Esquema do Sistema	9
Figura 6. Reator espiral de vidro borossilicato	14
Figura 7. Sistema Reacional.....	15
Figura 8. Reator espiral com as lâmpadas acesas	16
Figura 9. Curva C(t) ($V = 1 \text{ mL}$, $(RB)_o = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $v_o = 100 \text{ L h}^{-1}$).....	17
Figura 10. Curva E(t) ($V = 1 \text{ mL}$, $(RB)_o = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $v_o = 100 \text{ L h}^{-1}$).....	17
Figura 11. Curva tE(t) ($V = 1 \text{ mL}$, $(RB)_o = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $v_o = 100 \text{ L h}^{-1}$).....	18
Figura 12. Espectro de absorção de soluções de Cr(VI).....	19
Figura 13. Relação entre a absorbância e a concentração de Cr(VI).....	19
Figura 14. Superfície de resposta mostrando a porcentagem de redução de Cr(VI) usando radiação UV.....	21
Figura 15. Concentração Cr(VI) = 20 mg L^{-1} ; pH inicial = 3,0; Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e Radiação UV = $2,50 \text{ mW cm}^{-2}$	22
Figura 16. Volume de etanol = 5 %; pH inicial = 3,0; Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$;	22
Figura 17. Volume de etanol = 5%; pH inicial = 3,0; Concentração de Cr(VI) = 20 mg L^{-1} ; Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Radiação UV = $2,50 \text{ mW cm}^{-2}$	23
Figura 18. Volume de etanol = 5 %; pH inicial = 3,0; Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$;	24
Figura 19. Concentração Cr(VI) = 20 mg L^{-1} ; pH inicial = 3,0; Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e Radiação UV = $2,50 \text{ mW cm}^{-2}$ (solução sintética (▪) e efluente (●)).....	24
Figura 20. Cinética de pseudoprimeira ordem para redução do cromo VI (Volume de etanol = 5%, pH inicial = 3,0, Concentração de Cr(VI) = 20 mg L^{-1} , Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Radiação UV = $2,50 \text{ mW cm}^{-2}$)	25

Lista de Tabelas

Tabela 1. Critérios de Regulamentação Internacional.....	5
Tabela 2. Planejamento experimental fatorial para reação de redução fotoquímica de Cr(VI).....	12
Tabela 3. Cálculos preliminares do volume do reator PFR	13
Tabela 4. Planejamento experimental fatorial para reação de redução fotocatalítica de Cr(VI).....	20
Tabela 5. Volume do PFR.....	25

Lista de Símbolos

UV	Radiação Ultravioleta
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda que apresenta o máximo de absorbância molecular.
τ	Tempo espacial
t_m	Tempo de residência médio
$C(t)$	Curva de concentração do traçador em função do tempo
$E(t)$	Função distribuição do tempo de residência
k	Velocidade específica da reação
x_A	Conversão
Y_{calc}	Redução total calculada
Y_{exp}	Redução total experimental
n	Número de variáveis avaliadas no planejamento fatorial
R^2	Coefficiente de correlação da reta

Lista de Abreviaturas e Siglas

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
LARET	Laboratório de Reatores
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
CPRH	Companhia Pernambucana de Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTR	Distribuição do Tempo de Residência
PFR	<i>Plug flow reactor</i>

1 Introdução

A contaminação de ambientes aquáticos causada por metais pesados e efluentes com altos índices de cor e turbidez tornou-se, nas últimas décadas, objetivo de interesse pelas autoridades responsáveis. No Brasil, existe a legislação federal Resolução nº 357, de 17/03/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões para o lançamento de efluentes, entre outras providências. Assim, há uma forte demanda por tecnologias mais econômicas para a remoção de diversos contaminantes presentes em efluentes líquidos.

Entre os contaminantes mais nocivos encontra-se o cromo hexavalente. Este metal é tóxico para a maioria dos microrganismos e potencialmente danoso para a saúde humana. Ele é um dos principais contaminantes de efluentes de várias indústrias como a de curtimento, produção de tintas e a indústria de galvanoplastia. Os métodos convencionais utilizados no seu tratamento, porém, geram resíduos como o lodo, para o qual é necessária uma disposição final específica e dispendiosa. A redução fotoquímica do cromo hexavalente surge, então, como um método de tratamento que contorna esse problema.

O projeto de reatores fotoquímicos de grande porte envolve muitos desafios, uma vez que a distribuição da luz no meio reacional é fundamental para se alcançar a eficiência desejada. O LARET/PPGEQ/UFRGS vem estudando diferentes configurações de reatores, procurando determinar qual é o projeto mais adequado para atender às necessidades de uma indústria de médio porte. Neste momento, especificamente, está sendo estudada a possibilidade de redução fotoquímica do cromo hexavalente presente no efluente de uma indústria de galvanoplastia, usando-se etanol e radiação UV.

Desta maneira, o presente estudo teve como objetivo o projeto e a construção de um reator fotoquímico em escala superior àquela que vinha sendo usada no LARET, com possibilidade de operar continuamente e adequado para sofrer *scale up*. Além disso, o reator foi testado através de sua aplicação na redução de cromo hexavalente contido em soluções padrões, bem como no efluente real de uma indústria de galvanoplastia.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são abordados conceitos sobre o tema em questão. Serão apresentados exemplos de reatores encontrados na literatura, informações sobre o cromo e a sua reação de redução por alcoóis. Serão apresentadas também informações sobre os resíduos líquidos da indústria de galvanoplastia.

2.1 Reatores Fotoquímicos

A viabilidade e a eficiência de um reator fotoquímico dependem fortemente da distribuição da irradiação da luz, que por sua vez é influenciada por fatores como: tipo de lâmpada, geometria do sistema reator- lâmpada, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação (Alexiadis e Mazzarino, 2005).

Nos reatores fotoquímicos onde há a presença de catalisadores (reatores fotocatalíticos) um dos fatores mais importantes do sistema é a configuração do catalisador, se em suspensão ou imobilizado. O uso do catalisador em suspensão resulta em uma melhor eficiência do processo, pois permite operar na ausência de limitações por transferência de massa, além de propiciar uma maior área superficial catalítica exposta à radiação. Porém, esta configuração exige uma etapa de remoção do catalisador, o que, em escala industrial, pode ser um desafio.

Os reatores geralmente utilizados no processo de fotocatalise heterogênea são baseados em semicondutores sólidos dispersos em uma fase líquida, sendo irradiado por luz UV. A homogeneidade do sistema é alcançada através de agitadores magnéticos ou mecânicos e também através de aeração artificial quem além de captar elétrons, auxilia na dispersão do catalisador (Gogate e Pandit, 2004).

Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. Em laboratório, os sistemas fotoquímicos são, geralmente, com reatores de pequeno volume, do tipo batelada completamente misturados, com fontes de radiação de baixa energia e com concentrações e temperaturas muito bem controladas (Silva e Jardim, 2004).

A Figura 1 mostra um reator, com 124 mL de volume, que utiliza TiO_2 como catalisador e pode ser operado com três configurações distintas: reator *slurry*, reator tubular com o catalisador imobilizado no tubo e reator de leito recheado, cujo leito foi composto por esferas de vidro cobertas por catalisador. Uma lâmpada de UV-A envolta em um tubo de vidro borossilicato foi utilizado como fonte de radiação.

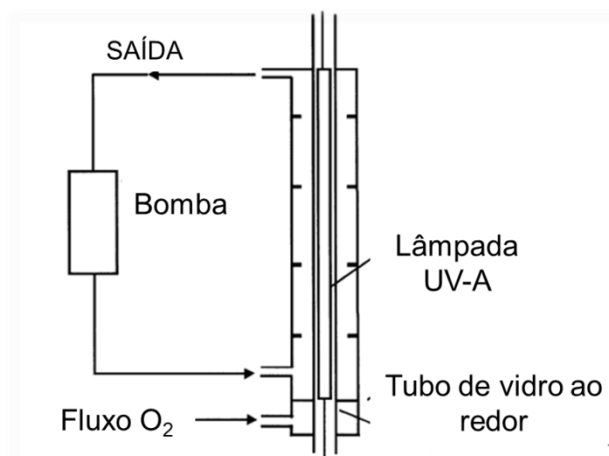


Figura 1. Esquema de um reator fotocatalítico (Dijkstra *et al.*, 2001).

Os autores observaram uma maior eficiência no reator *slurry*, e uma maior resistência à transferência de massa no reator tubular, evidenciada pela influência da variação do número de Reynolds sobre a taxa de reação. No caso do reator de leito recheado a resistência à transferência de massa não foi observada.

Outro exemplo de reator pode ser visto na Figura 2 que mostra um reator contínuo de leito fluidizado. O formato desse reator é cilíndrico, com 65 cm de altura e 68 cm de diâmetro interno. Quatro lâmpadas de luz UV foram instaladas no interior do reator e a alimentação ocorre pela parte inferior e a saída pela parte superior do mesmo. Nesse modelo de reator foi possível obter uma eficiência de remoção maior do que 95% da toxina microcistina_LR após 540 minutos de operação.

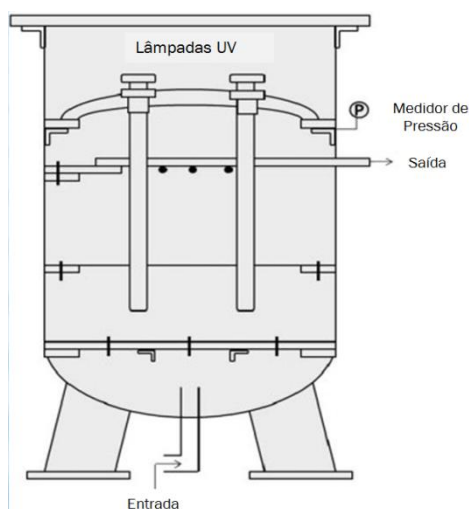


Figura 2. Esquema do reator de leito fluidizado (Lee *et al.*, 2004).

O estudo realizado por Mccullagh *et al.* (2010) mostra um reator que consiste em três vasos rotativos ligados em série. Lâmpadas UV de 36 W foram usadas em cada um dos vasos. As pás posicionadas no lado de dentro dos tambores do reator permitiam a homogeneização do sistema. Dependendo do nível de contaminante, a solução passava de um tambor para o outro, permanecendo, em média, três minutos em cada tambor, totalizando um tempo total de reação de dez minutos. Se, ao final do processo, a solução ainda não atingisse o grau de degradação desejado, ela retornava ao sistema para uma nova passagem entre os tambores.

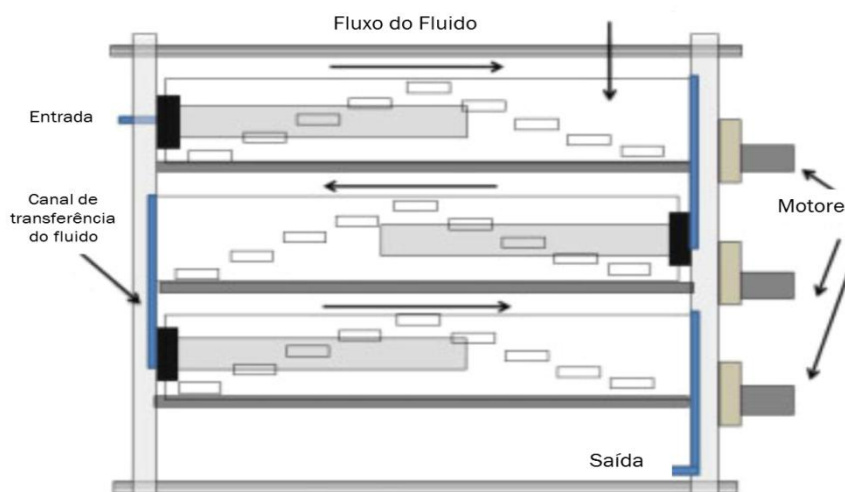


Figura 3. Esquema do reator de vasos rotativos (Adaptado de Mccullagh *et al.*, 2010).

2.2 Informações sobre o Cromo Hexavalente

Ao contrário da maior parte dos poluentes orgânicos, metais são particularmente problemáticos uma vez que não são biodegradáveis e podem acumular em tecidos vivos. Os metais pesados encontrados no ambiente originam-se, principalmente, da descarga inadequada de efluentes industriais (Ku e Jung, 2001) estando as empresas de curtimento de couro, tintas, corantes, materiais fotográficos, galvanoplastia e mineração, entre as possíveis fontes de cromo (Mohapatra *et al.*, 2005).

O cromo ocorre na natureza em dois estados principais de oxidação, trivalente [Cr^{+3}] e hexavalente [Cr^{+6}] ou Cr(III) e Cr(VI) . O cromo hexavalente é tóxico para a maioria dos organismos, sendo carcinogênico e mutagênico para os animais, podendo causar irritação e corrosão na pele humana, problemas de saúde como danos ao fígado e congestões pulmonares (Barrera-Díaz *et al.*, 2012). O Cr(VI) é altamente solúvel, o que possibilita a contaminação de lençóis freáticos e outras fontes de água potável, sendo mais estável que o trivalente. Para se ter uma ideia, a forma hexavalente do cromo é 100 vezes mais tóxica que a trivalente. Além disso, o Cr(III) é facilmente precipitado, sendo considerado um elemento essencial para o metabolismo humano, em níveis controlados (Mohapatra *et al.*, 2005). Assim, para formar uma fase sólida de cromo, que pode ser facilmente separada dos meios aquosos, é necessário mudar o estado de oxidação.

A Tabela 1 apresenta a concentração máxima permitida de cromo hexavalente nos efluentes industriais para lançamento em corpos d'águas superficiais para alguns países da América.

Tabela 1. Critérios de Regulamentação Internacional

País	Cr(VI) (mg L ⁻¹)
Brasil	0,05
Canadá	0,05
Estados Unidos	0,1
México	0,05

Fonte: (Barrera-Díaz *et al.*, 2012).

O tratamento convencional para águas residuais contendo Cr(VI) mais usado atualmente é a redução com sulfito de sódio ou metabiolssulfito. Este método, no entanto, apresenta alguns problemas: exige um excesso de produtos químicos para garantir a conversão completa do Cr(VI) e ocorre a formação de lama ou a liberação de dióxido de enxofre. Desta maneira, estudos vêm sendo direcionados ao desenvolvimento de tecnologias mais limpas para tratamento de efluentes contendo cromo (Chakrabarti *et al.*, 2009).

2.3 Redução Fotoquímica de Cromo por Álcoois

A oxidação fotoquímica dos álcoois por cromato(VI) é conhecido há mais de 80 anos.

O cromato(VI) puro, em todas as suas prováveis formas existentes em solução aquosa CrO_7^{2-} , CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 e HCrO_4^- é fotoquimicamente inativo (Barrera-Díaz *et al.*, 2012). Logo, a reação é interpretada em termos da reatividade fotoquímica do éster cromato (ROCrO_3^-). O mecanismo geral mais aceito pode ser visto a seguir (Mytych *et al.*, 2003).



Segundo Mytych, em meio ácido, neutro ou moderadamente alcalino, a reação redox entre o cromato(VI) e os álcoois não ocorre no escuro, sendo necessária, portanto, a presença de uma fonte de radiação.

O efeito do pH está relacionado, principalmente, à maior susceptibilidade das espécies HCrO_4^- e CrO_4^{2-} de se reduzirem e à formação do éster cromato(VI).

Foi observado também que a taxa de fotorredução de Cr(VI) sofre influência não só das condições do meio, como também das condições de irradiação e da natureza do álcool.

No caso dos álcoois alifáticos a velocidade de reação depende da estrutura do álcool: a oxidação de álcoois primários é mais rápida do que a secundária, enquanto que a terciária é muito mais lenta (Mytych et al., 2003):

butan-1-ol > butan-2-ol >> propan-2-ol > etanol >> metanol > 2-metil-propan-2-ol

O etanol mostra-se como uma boa alternativa por seu um álcool primário, de baixo custo, não tóxico e de fácil aquisição.

Os alcoóis, porém, não são os únicos doadores de elétrons possíveis na fotorredução de cromo(VI). A redução fotoquímica do Cr(VI), e a consequente oxidação dos doadores de elétrons, cria a possibilidade de fotodegradação, por esta maneira, de muitos poluentes orgânicos.

2.4 Indústria de Galvanoplastia

A galvanoplastia é um processo químico que consiste no depósito de finas camadas de um metal sobre superfícies de corpos metálicos ou plásticos, por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contêm compostos diversos, tais como, o cromo, o níquel, o cobre, o zinco, o cádmio, entre outros, seguidos de enxágues com água para limpeza (Costa, 1998).

Como principais razões para a utilização da eletrodeposição galvânica sobre peças metálicas, podem-se destacar (Pasqualini, 2004):

- prevenir a corrosão do material base;
- promover resistência ao desgaste e a incidência de manchas;
- mudar o coeficiente de atrito;
- mudar as propriedades elétricas superficiais;
- alterar o comportamento superficial com relação aos agentes pigmentantes;
- prevenir a carbonização;
- alterar dimensões;
- melhor aparência;

O processo de galvanização, basicamente envolve uma sequência de banhos consistindo de etapas de pré-tratamento, de revestimento e de conversão de superfície.

Entre estas etapas, a peça sofre um processo de lavagem. Desta forma, são originados efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos que necessitam de tratamento específico (CPRH, 2001). No fluxograma apresentado pela Figura 4, são mostrados os pontos de geração de poluentes de um típico processo.

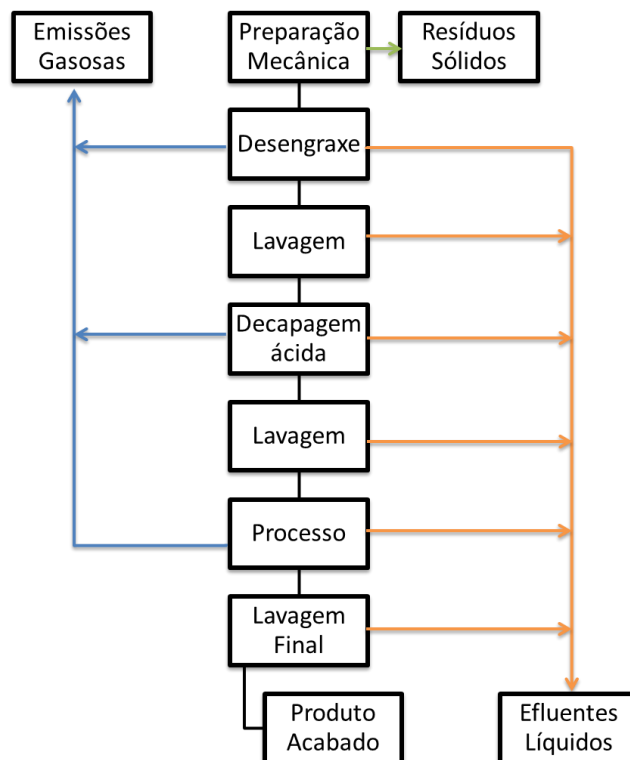


Figura 4. Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes. (Adaptado de Colares, 2010).

2.4.1 Efluentes líquidos da Indústria Galvânica

A indústria de galvanização é caracterizada pelo alto consumo de água e energia, pela geração de efluentes líquidos contendo metais pesados e emissões gasosas, oriundas das perdas por evaporação dos banhos aquecidos, além dos resíduos sólidos gerados no preparo dos materiais a serem galvanizados, como mostrado anteriormente na Figura 4.

Os efluentes líquidos gerados na indústria galvânica provêm das operações de limpeza de peças brutas, das soluções perdidas ou arrastadas durante o processo, do eventual descarte dos banhos, das águas de lavagem do piso e, principalmente, do descarte das águas de enxágue das peças retiradas dos banhos eletroquímicos. A elevada carga tóxica dos efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia é composta, principalmente, por sais de cianeto e metais pesados como cobre, níquel e cromo, entre outros, que podem estar presentes nas formas solúvel e insolúvel (Pacheco, 2002).

Segundo CPRH (2001), em se tratando de indústrias de tratamento de superfícies metálicas, parâmetros como metais pesados, DBO e DQO são os mais significativos e limitam o descarte dos efluentes líquidos, portanto, mercedores de um constante monitoramento.

Vários são os métodos disponíveis para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, entre eles, cita-se precipitação química, troca iônica (resinas), osmose inversa e adsorção (carvão ativado e biossorção) (SANTOS, 2007). No entanto, alguns desses procedimentos levam à produção de um resíduo sólido, que não pode ser descartado de forma tão simples. A quantidade e resíduo gerado é tão grande e os custos de seu

descarte são tão altos que a maior parte das empresas do ramo possui estocadas dezenas de toneladas aguardando destinação. Esse fato é agravado pela escassez de aterros classe I, sendo que os poucos que existem estão distantes dos polos produtores (alto custo no transporte). Além disso, existe a responsabilidade perpétua pelo passivo ambiental de todo o resíduo descartado nesses aterros.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo tem por objetivo a descrição dos materiais e da metodologia utilizada durante os experimentos, visando uma melhor compreensão dos resultados.

3.1 Construção do reator

3.1.1 Construção do reator

Para os ensaios de redução de cromo hexavalente foi construído um reator em formato de espiral de vidro borossilicato com 64 cm de comprimento, aproximadamente, e 1 cm de diâmetro da espiral .

O reator foi colocado no interior de uma câmara de aço inoxidável com 19,1 mm de diâmetro interno, 42,4 cm de altura e espessura de 2 mm, que possui 12 lâmpadas distribuídas uniformemente em seu interior. A câmara é acoplada a um painel com 6 interruptores que possibilita o acionamento das lâmpadas aos pares. Essa câmara foi projetada e montada por Quadros (2007). Um béquer de 2000 mL de vidro foi modificado de maneira a possuir quatro bocais, três de entrada e um de saída e colocado sobre um agitador magnético com aquecimento Velp Scientific ABE.

Mangueiras de silicone com ½” foram usadas na alimentação e saída do reator. Essas mangueiras possuíam comprimento de 15 cm e depois foram substituídas por mangueiras trançadas PABOVI com ½” para condução do fluido até a entrada no béquer. O mesmo modelo de mangueira trançada foi conectada a saída do béquer a uma bomba centrífuga VISOGRAF com 27 W de potência e capacidade de bombeamento de 25 L min⁻¹, passando por uma válvula globo MIPEL DN15, de modo a tornar o sistema contínuo. A vazão de alimentação foi controlada por um rotâmetro CONAUT mod.440, com vazões entre 65 e 650 L h⁻¹ e uma válvula globo MIPEL DN15 conectada entre a bomba e o rotâmetro. A tubulação de saída do rotâmetro foi acoplada à mangueira de silicone na alimentação do reator.

Todas as mangueiras foram conectadas utilizando cola de silicone Cascola. A Figura 5 mostra o esquema de montagem do reator.

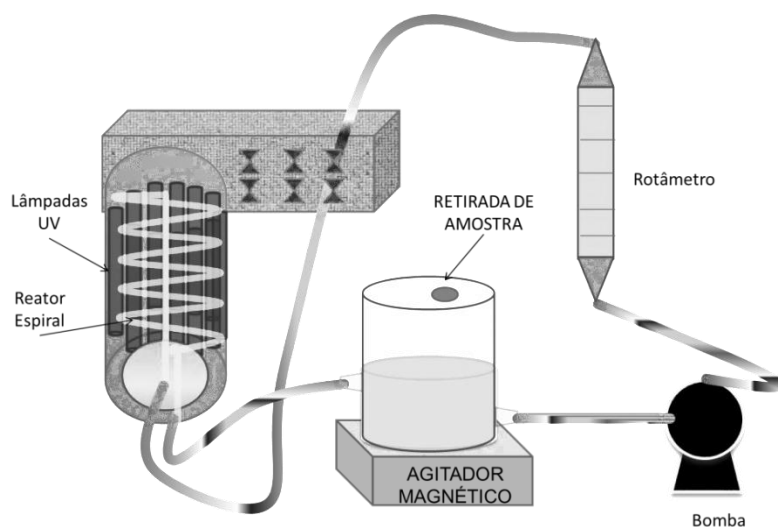


Figura 5. Esquema do Sistema

3.1.2 Determinação da irradiação das lâmpadas

A iluminação do reator foi feita através de 12 lâmpadas tubulares de luz negra da marca XELUX com 8 W de potência. A determinação da irradiação das lâmpadas foi feita utilizando um radiômetro Cole Parmer modelo 9811-50. O sensor foi posicionado em frente a cada uma das lâmpadas, a uma distância aproximadamente constante para cada uma delas, de maneira a medir a radiação emitida por cada lâmpada separadamente.

3.1.3 Ensaios para determinação da Distribuição do Tempo de Residência - (DTR)

Para análise da macromistura do reator, ensaios de determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR), utilizando injeções do tipo pulso foram realizados usando o composto Rodamina B (RB) como agente traçador.

Uma pequena abertura foi feita na tubulação de entrada e saída do reator, utilizando uma seringa de 5 mL. O teste do traçador foi feito injetando-se 1 mL de uma só vez, rapidamente, na entrada do reator. A vazão utilizada foi de 100 L h⁻¹.

3.2 Ensaios de redução fotoquímica do cromo hexavalente

3.2.1 Preparação das soluções de cromo hexavalente

As soluções padrões de cromo hexavalente foram preparadas em um balão volumétrico de 1000 mL. Primeiramente, foi realizada a pesagem do composto Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) da FMAIA, após adicionou-se o mesmo ao balão volumétrico e completou-se com água destilada e deionizada. As soluções foram mantidas sob agitação magnética vigorosa com o objetivo de promover uma completa homogeneização da mistura. O balão, posteriormente, foi embalado com papel alumínio para garantir o isolamento da solução.

3.2.2 Preparação das soluções do efluente

A partir de uma amostra, contendo cromo(VI) a uma concentração de 1100 mg L⁻¹, de um efluente de uma empresa de galvanoplastia foram preparadas soluções aquosas de concentração 100 mg L⁻¹ em um balão volumétrico de 1000 mL. O balão, posteriormente, foi embalado com papel alumínio para garantir o isolamento da solução.

3.2.3 Redução de cromo do efluente industrial

Para analisar a possibilidade de aplicação em escalas industriais foram feitas reações de redução fotoquímica do cromo hexavalente contido em um efluente de uma indústria de galvanoplastia. A concentração de cromo hexavalente nas reações foi de 20 mg L⁻¹ e o volume de etanol foi de 5 % (v/v).

3.2.4 Ensaios de redução

Ao início de cada ensaio, 1000 mL de água destilada e deionizada foi adicionada ao béquer e recirculada no sistema por 1 minuto e retirada posteriormente. Esse processo era repetido por 3 vezes. Essa etapa era realizada com o intuito de garantir o

preenchimento total das tubulações bem como a remoção de qualquer impureza no sistema.

O volume de solução de cromo hexavalente / efluente, a fim de obter a concentração desejada, era adicionado ao béquer juntamente com 2 mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de concentração 1 mol L^{-1} . Água destilada e deionizada foi usada para completar o volume do sistema de maneira que o volume de solução no béquer, quando o álcool fosse adicionado, fosse de 1600 mL. A solução era mantida recirculando a uma vazão de 100 L h^{-1} no reator, com as lâmpadas devidamente desligadas, enquanto o aquecedor era mantido ligado até que o sistema atingisse a temperatura, medida utilizando um termopar tipo K acoplado a um mostrador digital imerso na solução reacional, próxima a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Só então o volume de Álcool Etilico P.A. NUCLEAR, previamente medido em uma proveta volumétrica, era adicionado.

Após a adição do álcool, a solução era recirculada no sistema por 1 minuto, e ao fim desse período as lâmpadas eram acionadas, iniciando então a reação.

3.2.5 Coleta e Armazenamento das amostras

Amostras de 4 mL foram coletadas através de uma seringa, com o auxílio de um cateter, em tempos regulares de 15 minutos e armazenadas em frascos de vidros devidamente identificados. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente.

3.2.6 Medidas do pH

O pH inicial e final da solução foi medido potenciométricamente usando-se um eletrodo de vidro prata / cloreto de prata. O equipamento (MB-10 MARTE® de bancada) foi calibrado utilizando soluções tampão de pH 7,0 e 4,0.

3.2.7 Curva de Calibração

Uma curva de calibração para o espectrofotômetro UV/Vis foi montada a fim de relacionar a concentração de cromo hexavalente nas amostras coletadas com a sua absorvância no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) do metal (348 nm).

3.2.8 Análise espectrofotométrica

No espectrofotômetro UV/VIS VARIAN modelo Cary 1E foram realizadas medidas de absorvância das soluções e das amostras obtidas durante as reações. Duas cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, foram preenchidas uma com água destilada e deionizada e a outra com a solução a ser analisada. Antes de cada medida de absorvância era feita a calibração do equipamento, colocando água destilada e deionizada nas duas cubetas e zerando o mesmo. As leituras foram realizadas no $\lambda_{\text{máx}}$ e sempre em um período de até 2 horas após a coleta das amostras.

3.2.9 Planejamento Experimental

O modelo estatístico de um planejamento composto central circunscrito (CCC) foi utilizado com o objetivo de otimizar o volume de etanol e a concentração de Cr(VI), para as reações de redução fotoquímica de Cr(VI) sob radiação UV. Este modelo consiste em um planejamento fatorial completo com $2n$ ($n = 2$) experimentos, 4 pontos estrelas e 3 pontos centrais, dando um total de 11 experimentos (Neto et al., 2001). O volume de

etanol foi variado entre 1,5 e 5 % (v/v) e a concentração de Cr(VI) entre 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹. O fator de resposta foi definido como sendo a redução de Cr(VI), após 1 h de reação sob radiação UV. Estes ensaios foram realizados de acordo com o procedimento experimental citado anteriormente, que pode ser observado na Tabela 2.

Os dados foram analisados usando o software Statistica 10, onde foi obtido o polinômio associado ao sistema de reações de redução fotocatalítica de Cr(VI) e a superfície de resposta. O modelo foi validado estatisticamente com o mesmo software usando ANOVA (nível de confiança de 95%).

Tabela 2. Planejamento experimental fatorial para reação de redução fotoquímica de Cr(VI)

ENSAIO	Concentração de Cr(VI) – mg L ⁻¹	Volume de etanol - %
1	(-1) 20	(-1) 1,5
2	(+1) 40	(-1) 1,5
3	(-1) 20	(+1) 5
4	(+1) 40	(+1) 5
5*	(-1,41) 16	(0) 3,25
6*	(+1,41) 44	(0) 3,25
7*	(0) 30	(-1,41) 0,78
8*	(0) 30	(+1,41) 5,72
9	(0) 30	(0) 3,25
10	(0) 30	(0) 3,25
11	(0) 30	(0) 3,25

4 Resultados e Discussões

Este capítulo visa apresentar e discutir os resultados obtidos na construção e operação do reator fotoquímico, bem como os experimentos de redução fotoquímica de cromo hexavalente.

4.1 Projeto e Construção do Reator

Tendo em vista que as dimensões da câmara cilíndrica de aço e a posição das lâmpadas dentro do suporte já estavam definidas de acordo com o trabalho de Quadros (2007), foram feitos cálculos preliminares para determinar a ordem de grandeza do volume do reator necessário para se atingir o objetivo. Considerando uma vazão da bomba de 150 L h^{-1} , um reator do tipo PFR (*plug flow reactor*) e a uma velocidade específica da degradação típica (de um corante), os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Cálculos preliminares do volume do reator PFR

Conversão (X)	Tempo espacial – τ (s)	Volume do reator (mL)
0,1	9,58	23945,6
0,2	20,29	50714,4
0,3	32,42	81062,5
0,4	46,44	116096,7
0,5	63,01	157533,5
0,6	83,30	208247,9
0,7	109,45	273630,2
0,8	146,31	365781,3
0,9	209,33	523314,8

A Tabela 3 permitiu concluir que, se a constante cinética para a reação de interesse fosse da ordem de grandeza típica para este tipo de reação, o suporte pré-existente poderia ser usado, pois alguma conversão seria observada. Foi então, construído um reator espiral medindo 1 cm de diâmetro e uma altura total de 40 cm, totalizando então 64 cm de comprimento e um volume aproximado de 200 mL, que pode ser visto na Figura 6.

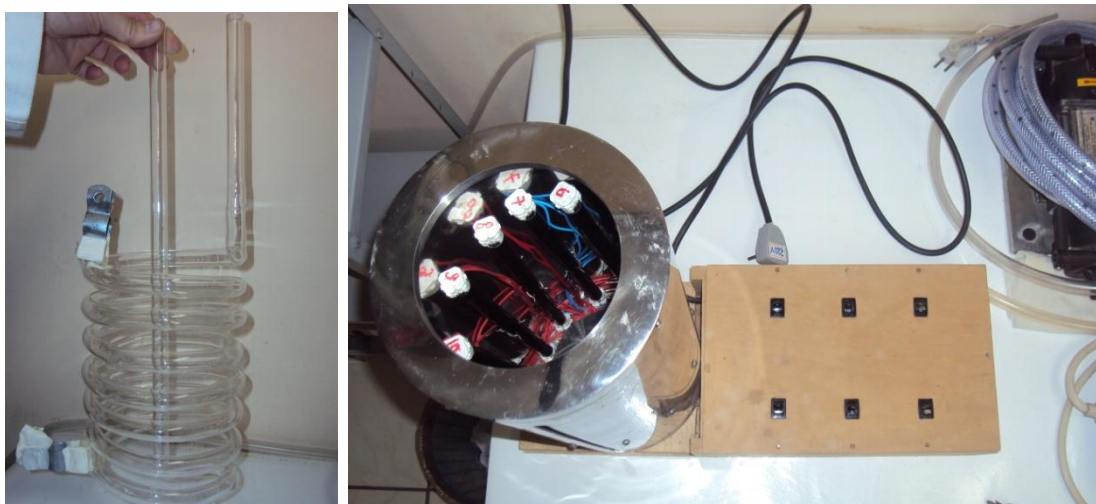


Figura 6. Reator espiral de vidro borossilicato

Mangueiras maleáveis de silicone foram acopladas na entrada e saída do reator com o objetivo de diminuir o impacto sobre o vidro quando o fluido estivesse escoando, considerando que a mangueira trançada usada como tubulação no restante do sistema não apresentava tanta maleabilidade. Em todas as conexões entre a tubulação e outras partes do sistema, cola de silicone foi utilizada para proporcionar uma melhor vedação do sistema e impedir possíveis vazamentos.

O béquer utilizado como tanque possuía 3 bocais diferentes de entrada, cada um a uma altura diferente, e 1 bocal de saída. Para a escolha do bocal utilizado, foram considerados os seguintes aspectos:

- i. o consumo de reagentes;
- ii. a pressão necessária para a sucção da bomba;
- iii. o nível do tanque não deve ser inferior ao bocal de entrada para evitar a existência de bolhas de ar nas tubulações.

Assim, como bocal de entrada, foi escolhido o intermediário a uma altura de 10 cm da base do béquer.

A válvula existente entre a saída da bomba e o rotâmetro foi a escolhida para o controle de vazão. Sendo que ela era fechada ou aberta de acordo com a vazão desejada e o valor da vazão era acompanhada pelo rotâmetro, previamente calibrado.

A temperatura do reator era controlada pelo aquecedor e também pelo ar ambiente, mantendo uma temperatura, aproximadamente, constante ao longo das reações.

A Figura 7 mostra o resultado final da montagem do reator.



Figura 7. Sistema Reacional



Figura 8. Reator espiral com as lâmpadas acesas

4.2 Determinação da irradiação das lâmpadas

Utilizando a metodologia descrita no Capítulo 3, a cada semana eram feitas medidas de irradiação. Foi observado que cada lâmpada emite uma radiação de aproximadamente $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ e que ao longo das semanas esse valor não sofreu nenhuma alteração significativa, sendo considerado, portanto, constante para cada teste de redução de cromo hexavalente.

4.3 Ensaios de determinação da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) – Teste de traçador com injeção pulso

Reatores reais podem apresentar desvios em relação à idealidade em decorrência de diversos fatores, como (Fogler, 2009):

- a. volume morto;
- b. caminhos preferenciais;

Uma das maneiras de se caracterizar o escoamento de um reator é através da análise da Distribuição do Tempo de Residência (DTR).

De acordo com o procedimento descrito no item 3.1.3, um teste de traçador com injeção tipo pulso foi feito injetando-se, no menor tempo possível, 1 mL de Rodamina B (RB) com uma concentração de 1000 mg L^{-1} , utilizando uma seringa. A vazão do reator foi a mesma usada nos testes posteriores de redução que é 100 L h^{-1} . As amostras foram coletadas ao longo do tempo e foram analisadas por espectrofotometria, no comprimento de onda de 353 nm. A metodologia de análise e a curva de calibração para o composto foram retiradas do trabalho de Soares (2005). A figura 9 mostra a curva $C(t)$ obtida.

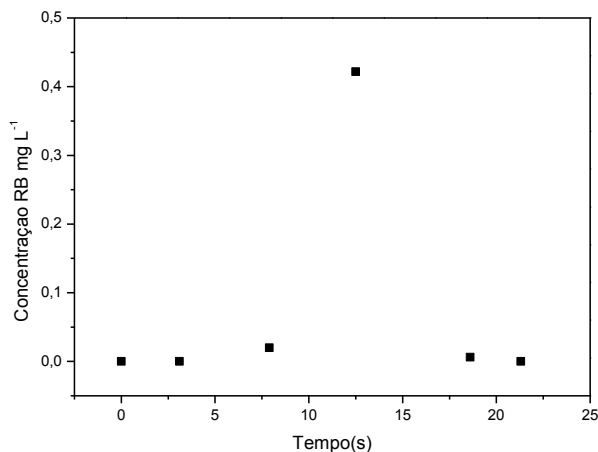


Figura 9. Curva $C(t)$ ($V = 1 \text{ mL}$, $(RB)_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $v_o = 100 \text{ L h}^{-1}$).

A análise desta figura permite concluir que o reator apresenta um comportamento semelhante à de um reator tubular com escoamento em *plug flow* (PFR).

A partir da curva $C(t)$, utilizando a Equação 6, determina-se os valores da $E(t)$, a chamada função de distribuição do tempo de residência. A Figura 10 apresenta a curva $E(t)$ obtida.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (6)$$

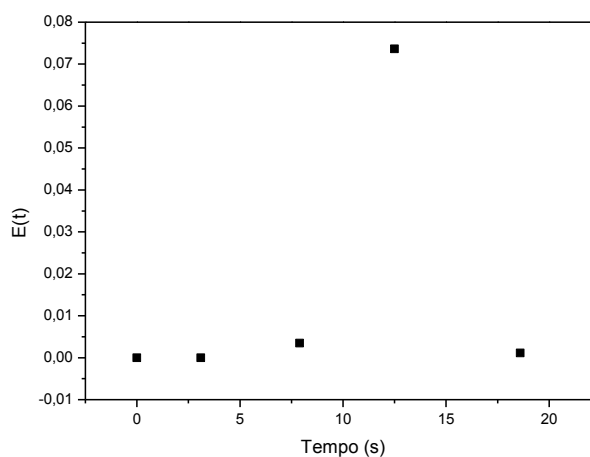


Figura 10. Curva $E(t)$ ($V = 1 \text{ mL}$, $(RB)_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $v_o = 100 \text{ L h}^{-1}$).

A partir dos valores de $E(t)$, calcula-se o valor do tempo médio de residência através da Equação 7.

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (7)$$

As integrais mostradas nestas equações foram resolvidas através da técnica numérica para avaliação de integrais no Apêndice B.

A Figura 11 mostra a curva $tE(t)$, obtida para o reator, onde o valor do tempo médio de residência corresponde à área sob a curva.

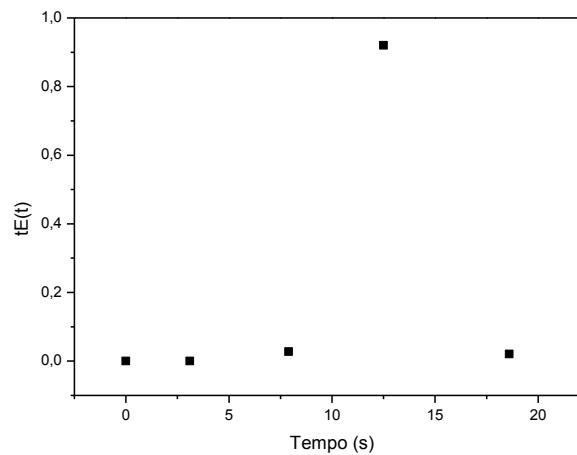


Figura 11. Curva $tE(t)$ ($V = 1 \text{ mL}$, $(RB)_0 = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, $v_0 = 100 \text{ L h}^{-1}$).

A partir da curva $tE(t)$ e da equação 7, obtém-se um tempo de residência médio de 5,9 segundos.

Todos os cálculos relatados nesta seção se referem a apenas uma passagem da mistura reacional pelo reator. Durante os testes de redução, a solução passava várias vezes pelo reator. Como as tubulações, válvula e rotâmetro não recebem radiação UV, pode-se considerar que a concentração do fluido na saída do reator na passagem $(n-1)$ é a mesma que o alimenta na próxima passagem (n) . Sendo assim, o sistema reacional pode ser visto como uma série de reatores com tamanho, iluminação, macromistura e vazão volumétrica idêntica.

A partir do trabalho de Soares (2005), sabe-se que a reação de degradação fotoquímica da Rodamina B é de pseudoprimeira ordem. A conversão obtida para uma série de reatores PFR, isotérmicos, quando não há variação da massa específica da mistura reacional, para reações de primeira ordem, pode ser calculada pela equação 8.

$$\tau_{\text{seriePFR}} = -\frac{1}{k} \ln(1-x_A) \quad (8)$$

Onde k é a constante cinética em min^{-1} , τ_{seriePFR} é o tempo espacial da série de PFRs em minutos e x_A representa a conversão no reator final.

4.4 Ensaios de redução fotoquímica de Cr(VI)

4.4.1 Curva de calibração

A fim de relacionar a concentração do cromo hexavalente nas amostras coletadas nos ensaios com a sua absorvância no comprimento de onda de máxima absorvância (348nm), foi montada uma curva de calibração que está apresentada na Figura 13. Observa-se uma reta com correlação (R^2) 0,99996.

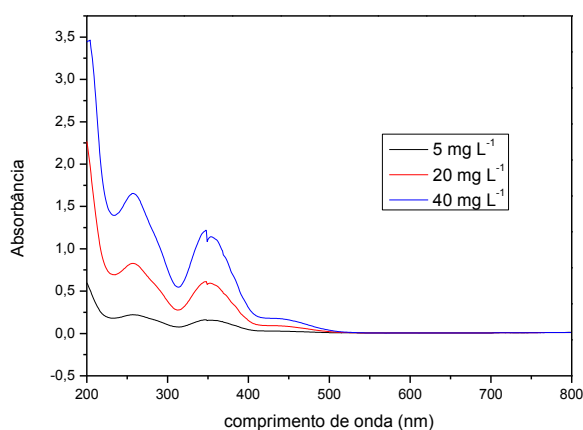


Figura 12. Espectro de absorção de soluções de Cr(VI).

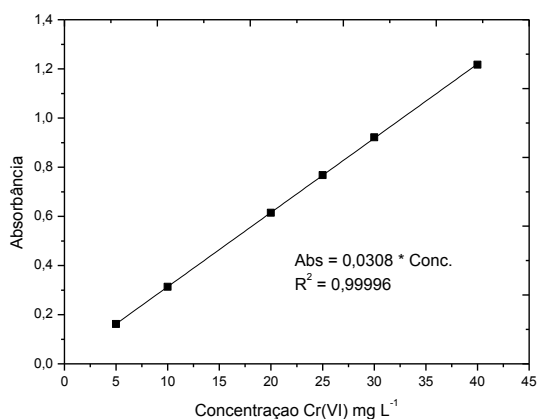


Figura 13. Relação entre a absorvância e a concentração de Cr(VI).

4.4.2 Planejamento Experimental

As condições experimentais para as quais a redução fotoquímica do cromo hexavalente ocorre com maior velocidade foram determinadas através de um Planejamento de Experimentos, cujo detalhamento foi feito na seção 3.2.3. As variáveis estudadas foram o volume de etanol e a concentração inicial de Cr(VI). Neste trabalho foi utilizada uma temperatura de operação constante de aproximadamente 30 °C.

Na Tabela 4 são apresentados os experimentos de redução fotoquímica de Cr(VI) realizado sob radiação UV. Os números entre parênteses representam as variáveis codificadas e o fator de resposta (Y) foi definido como a percentagem de redução de

Cr(VI) após 1 h de reação. A consistência do modelo estatístico obtido fica aparente quando se compara os valores calculados com os experimentais, como foi feito na última coluna dessa tabela, onde se observa uma boa concordância entre os valores calculados e os valores experimentais.

O polinômio (Equação 9) obtido a partir da análise multivariada indica que a concentração inicial de Cr(VI) e o volume de etanol afetam a reação, apresentando interações lineares. Observa-se que o coeficiente de correlação (R^2) obtido para este modelo foi de 0,98044, indicando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo estatístico proposto. Na equação polinomial, os valores entre parênteses representam o desvio padrão para cada coeficiente e x e y representam os valores codificados da concentração inicial de Cr(VI) e volume de etanol, respectivamente.

$$Y (\%) = 24,7(\pm 0,8) - 4,7x (\pm 0,9) + 12,1y (\pm 0,9) \quad (9)$$

Tabela 4. Planejamento experimental fatorial para reação de redução fotocatalítica de Cr(VI).

ENSAIO	Conc. Cr (VI) - mg L ⁻¹	Volume de etanol - %	Redução I (Y _{exp}) - %	Redução (Y _{calc.}) - %	(Y _{exp} - Y _{calc.})/ Y _{exp} .100
1	(-1) 20	1,5	15,95	17,27	-8,27
2	(+1) 40	1,5	9,35	7,87	15,83
3	(-1) 20	5	45,97	41,53	9,65
4	(+1) 40	5	34,03	32,13	5,58
5*	(-1,41)16	3,25	30,82	31,33	-1,64
6*	(+1,41)44	3,25	17,17	18,07	-5,26
7*	(0) 30	0,78	7,3	7,60	-4,06
8*	(0) 30	5,72	37,13	41,80	-12,58
9	(0) 30	(0) 3,25	24,48	24,7	-0,90
10	(0) 30	(0) 3,25	24,36	24,7	-1,39
11	(0) 30	(0) 3,25	24,75	24,7	0,20

Na Equação 9, pode-se observar que o coeficiente referente ao efeito linear da concentração de Cr(VI) apresenta valor negativo, indicando que quanto menor for a concentração inicial de Cr(VI), maior será a redução final. Por outro lado, o valor do coeficiente referente ao efeito linear do volume de etanol é positivo, indicando que quanto maior for o volume de etanol, maior será a redução de Cr(VI). Na Tabela 4, o ensaio 3, com menor valor de concentração inicial de Cr(VI) e maior valor de volume de etanol, foi o que apresentou a maior redução de Cr(VI), com 45,97 % de redução final. Estas conclusões também podem ser observadas na Figura 14, onde está representada a superfície de resposta obtida para estes dados experimentais.

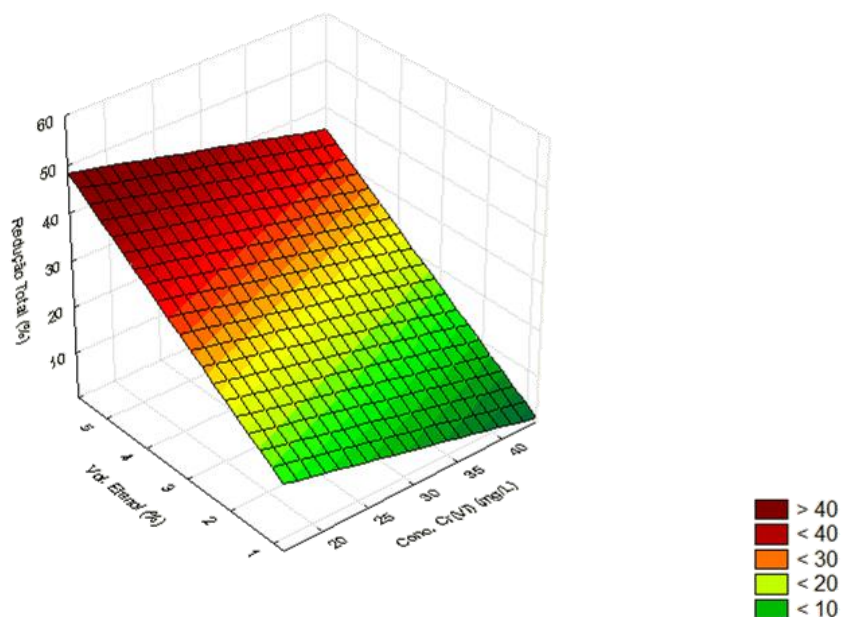


Figura 14. Superfície de resposta mostrando a porcentagem de redução de Cr(VI) usando radiação UV.

A partir dos resultados obtidos com o Planejamento Experimental, foram realizados ensaios adicionais, tendo como objetivo melhor compreender o comportamento das variáveis de interesse. O efeito do volume de etanol sobre a redução de Cr(VI) foi estudado para volumes de etanol entre 1,5 e 6,5 % (v/v), mantendo-se constante a concentração de Cr(VI) em 20 mg L^{-1} , em pH 3. A temperatura de operação e a radiação UV foram mantidas, aproximadamente, constantes nesses ensaios. O resultado desses ensaios pode ser visto na Figura 15.

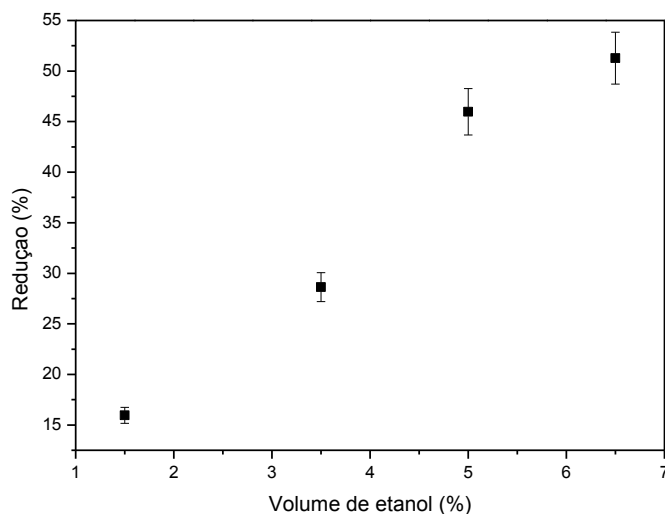


Figura 15. Concentração Cr(VI) = 20 mg L⁻¹; pH inicial = 3,0; Temperatura = 30 °C e Radiação UV = 2,50 mW cm⁻²

Pode-se observar que, com aumento da concentração do volume de etanol, há um aumento significativo na redução de Cr(VI). Esse efeito pode ser explicado levando em consideração que quanto maior a concentração de etanol, maior a quantidade de elétrons disponíveis para que ocorra a redução do Cr(VI) a Cr(III) levando, portanto, a uma maior redução final.

O mesmo tipo de estudo foi feito para as concentrações de cromo(VI) entre 10 e 40 mg L⁻¹ e volume de etanol de 5% (v/v), em pH, temperatura e radiação constantes, como mostrado na Figura 16.

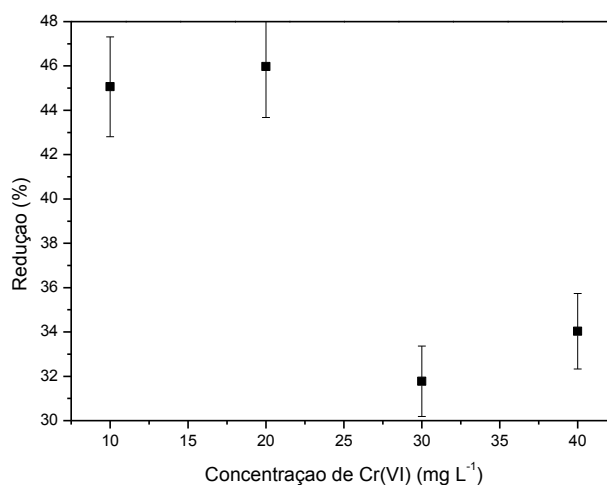


Figura 16. Volume de etanol = 5 %; pH inicial = 3,0; Temperatura = 30 °C; Radiação UV = 2,50 mW cm⁻²

A Figura 16, no entanto é inconclusiva. Para uma melhor análise, seriam necessários pelo menos dois ensaios intermediários, com concentrações iniciais entre 20 e 30 mg L⁻¹ de Cr(VI). Sabe-se, porém, através de experimentos realizados no LARET/PPGEQ/UFRGS pela bolsista de iniciação científica Natália Matte que, nesta faixa de concentrações iniciais, para um volume inicial fixo de etanol, quanto maior for a concentração inicial de Cr(VI), menor será a sua redução. Como o álcool é o doador de elétrons, quanto maior for a concentração inicial de cromo, maior será a quantidade mínima de álcool necessária para que se alcance a redução total.

4.4.3 Ensaios com um efluente industrial

Usando-se uma amostra de um efluente de uma indústria de galvanoplastia, foram feitos ensaios com a mesma metodologia usada no planejamento experimental, nas condições para as quais foi alcançada a máxima taxa de reação (concentração de Cr(VI) de 20 mg L⁻¹ e volume de etanol de 5 %).

A Figura 17 mostra a redução do cromo contido no efluente em função do tempo e as Figuras 18 e 19 permitem comparar este resultado com aqueles obtidos com a amostra sintética.

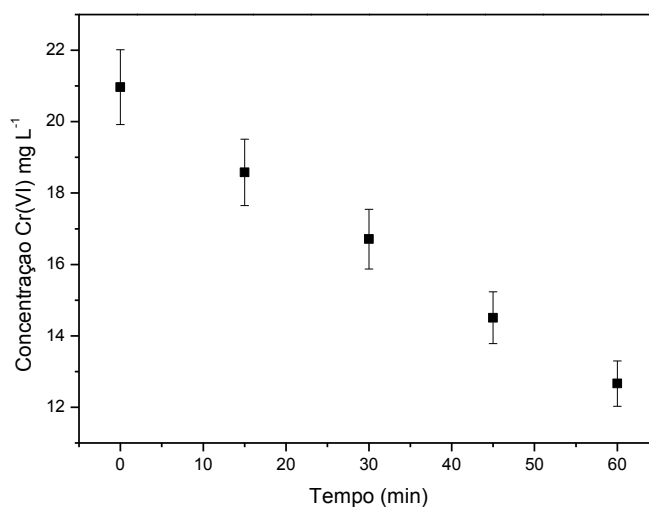


Figura 17. Volume de etanol = 5%; pH inicial = 3,0; Concentração de Cr(VI) = 20 mg L⁻¹; Temperatura = 30 °C, Radiação UV = 2,50 mW cm⁻²

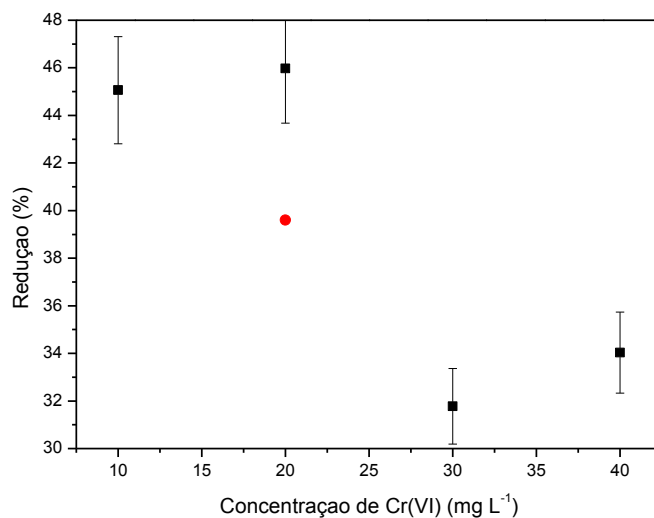


Figura 18. Volume de etanol = 5 %; pH inicial = 3,0; Temperatura = 30 °C; Radiação UV = 2,50 mW cm⁻² (solução sintética (■) e efluente (●))

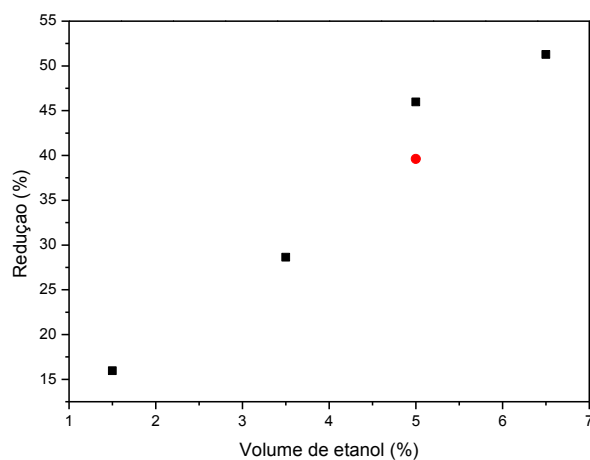


Figura 19. Concentração Cr(VI) = 20 mg L⁻¹; pH inicial = 3,0; Temperatura = 30 °C e Radiação UV = 2,50 mW cm⁻² (solução sintética (■) e efluente (●))

Sabendo-se que a redução final obtida no ensaio foi de 39,60 %, resultado próximo ao obtido no planejamento experimental e observando-se as Figuras 18 e 19 é possível concluir que o reator construído é eficiente quando aplicado a um efluente real, sendo sua configuração promissora para ser usada em um scale up.

4.4.4 Cinética de redução do cromo hexavalente

Considerando que a reação de redução de cromo hexavalente ocorre por uma cinética de pseudoprimeira ordem, foi construída a Figura 20 para o ponto ótimo do

planejamento. O coeficiente angular da reta obtida é a velocidade específica da reação, k . Sendo assim, para essas condições de reação o valor de k é de $0,0103 \text{ min}^{-1}$.

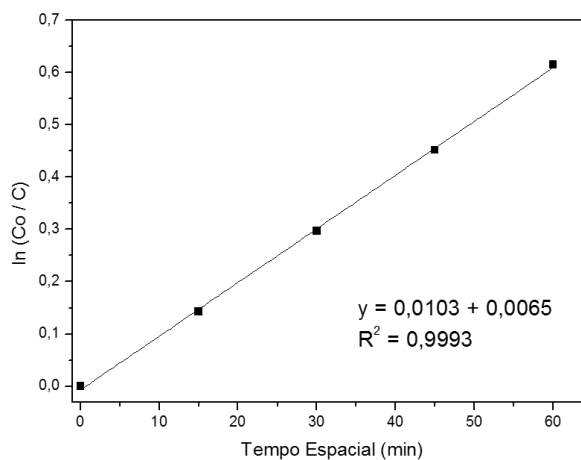


Figura 20. Cinética de pseudoprimeira ordem para redução do cromo VI (Volume de etanol = 5%, pH inicial = 3,0, Concentração de Cr(VI) = 20 mg L^{-1} , Temperatura = $30 \text{ }^\circ\text{C}$, Radiação UV = $2,50 \text{ mW cm}^{-2}$)

A partir da equação 10, pode-se calcular o volume da série de PFR necessário para se atingir a conversão do ponto ótimo em 1 hora de reação.

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} \quad (10)$$

Tabela 5. Volume do PFR

X_{cromo} (%)	C_{A0} (mg L^{-1})	C_A (mg L^{-1})	k (min^{-1})	τ_{seriePFR} (min)	Vazão (L min^{-1})	Volume (L)
45,95	21,58	11,68	0,0103	59,74	1,67	99,76

Para fins de comparação, sabendo-se que o reator espiral possui um volume aproximado de 200 mL, em 1 hora de reação a uma vazão de 100 L h^{-1} , a solução reacional passa 500 vezes dentro do reator. Com isso, obtém-se um volume de 100 L para o volume da série de PFR.

Os valores obtidos, calculando-se o volume da série de duas maneiras diferentes, são praticamente iguais. Mostrando, então, que as considerações feitas anteriormente tanto para a cinética da reação quanto para a série de reatores, estão corretas.

5 Conclusões e sugestões para futuros trabalhos

O aparato experimental que foi montado atinge os objetivos iniciais de se obter um sistema fotoquímico contínuo com um volume relativamente maior dos atualmente usados em muitos laboratórios. A utilização de um reator em espiral possibilitou um maior aproveitamento da radiação UV incidente, uma vez que a solução, ao passar pelas espirais, ficava mais tempo exposta à radiação.

A análise de DTR evidencia que o reator apresenta uma Distribuição do Tempo de Residência semelhante à de um reator PFR ideal e, como somente no reator espiral há a presença de reação, o sistema pode ser considerado uma série de reatores PFRs.

Os resultados obtidos nos ensaios de redução fotoquímica do Cr(VI) a partir do planejamento composto central circunscrito permitiram concluir que, sob radiação UV, a reação é dependente do volume de etanol e da concentração inicial do substrato. A maior redução total de Cr(VI) alcançada foi de 45,97% após 1 hora de reação.

Além disso, a redução total de Cr(VI) aumenta com acréscimo da quantidade etanol e diminui com aumento da concentração inicial de Cr(VI). Nos ensaios adicionais, porém, só a influência do volume de etanol foi efetivamente comprovada, pois os dados a respeito da concentração de cromo foram insuficientes.

Os ensaios com cromo proveniente de um efluente da indústria de galvanoplastia, nas condições de máxima reação apresentaram uma redução média de 39,60 %, após 1 hora. Resultado próximo ao obtido no ensaio com a solução preparada no laboratório. O reator mostrou-se, portanto, promissor para a aplicação proposta.

Em trabalhos futuros, aconselha-se a realização dos experimentos em tempos maiores, para que se possa ter uma ideia do tempo total necessário para se atingir uma redução próxima aos 100 %. Também é necessário completar a análise sobre a influência da concentração inicial de cromo(VI). Além disso, é importante estudar a influência de outros parâmetros como o pH inicial da solução e a possibilidade de empregar a radiação solar. A utilização de catalisadores em suspensão, tornando o reator um reator do tipo slurry também é uma nova possibilidade para testar a eficácia do reator já construído.

6 Referências

- ALEXIADIS, A., MAZZARINO, I. **Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors.** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, p. 453-459, 2005.
- BARRERA-DÍAZ, C. E., LUGO-LUGO, V., BILYEU, B. **A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 223-224, p. 1-12, 2012.
- CHAKRABARTI, S., B. CHAUDHURI, S., BHATTACHARJEE, A. K., B. K. DUTTA. **Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst.** *Chemical Engineering Journal*, v. 153, p. 86-93, 2009.
- CHEN, J., EBERLEIN, L., LANGFORD, C. H. **Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, p. 183-189, 2002.
- COLARES, C. J. G., SANTANA, E. J. , COLARES, E. C. G., COSTA, O. S. **Estudo de caso do tratamento de efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia.** *Anais do VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação*, UEG, 2010.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.
- COSTA, C. A. **Sorção de íons Cu, Ni e Zn em rejeito de carvão e materiais não convencionais.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS, Porto Alegre, 1998.
- CPRH, COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia.** Recife: CPRH/GTZ. 2001.
- DIJKSTRA, M. F. J., H. BUWALDA, A. W. F. DE JONG, A. MICHORIUS, J. G. M. WINKELMA e A. A. C. M. BEENACKERS. **Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification.** *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 547-555, 2001.
- FOGLER, H. SCOTT. **Elementos de engenharia das reações químicas.** Traduzido por Veônica Calado e Evaristo C. Biscaia Jr. 4ª Edição. Rio de Janeiro, LTC, 2009.
- GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
- KU, Y., JUNG, I. L. **Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide.** *Water Research*, v. 35, p. 135-142, 2001.

LADEIRA, ANA CLAUDIA QUEIROZ, PEREIRA, DIMITRI BRUNO ALVES. **Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos.** *Rem: Rev. Esc. Minas*, Ouro Preto, v. 61, 2008 .

LEE, D. K. , S. C. KIM, I. C. CHO, S. J. KIM e S. W. Kim. **Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO₂-coated activated carbon.** *Separation and Purification Technology*, v. 34, p. 59-66, 2004.

MCCULLAGH, C., P. K. J. ROBERTSON, M. ADAMS, P. M. POLLARD e A. MOHAMMED. **Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 211, n. 1, p. 42-46, 2010.

MILLS, A., LE HUNTE, S. **An overview of semiconductor photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, n. 1, p. 1-35, 1997.

MOHAPATRA, P., SAMANTARAY, S. K., PARIDA, K. **Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 170, n. 2, p. 189-194, 2005.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos, Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** São Paulo: Editora da Unicamp, 2001.

MYTYCH, P., KAROCKI, A., STASICKA, Z. **Mechanism of photochemical reduction of chromium(VI) by alcohols and its environmental aspects.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, n. 3, p. 163-170, 2003.

PACHECO, C. E. M. **Projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira: casos de sucesso.** CETESB, São Paulo, p. 32, 2002.

PASQUALINI, A. **Estudo de caso aplicado à galvanoplastia.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis, 2004.

QUADROS, PAULA PIRES DE. **Estudo da remoção de fenol em águas contaminadas através do processo de Fotocatálise.** Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Ambiental, ULBRA, Canoas, 2007.

SANTOS, F. A. **Uso das escamas da pinha da Araucaria angustifolia para biosorção de metais pesados em efluente industrial de galvanoplastia.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais, PUCRS, Porto Alegre, 2007.

SILVA, FERNANDA VARGAS E. **Aplicação da Fotocatálise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

SOARES, EDILBERTO TOSCANI, **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2005.

YANG, Q. L., S. Z. KANG, H. CHEN, W. BU e J. MU. **La₂Ti₂O₇: An efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water.** *Desalination*, v. 266, n. 1–3, p. 149-153, 2011.

APÊNDICE A

A1. Experimentos do Planejamento Experimental

Tabela A1. Ensaios do Planejamento Experimental

Ensaio 1				Ensaio 2			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	31,3	0,6487	21,0617	0	30,8	1,2788	41,5195
15	34,5	0,6196	20,1169	15	32,1	1,2549	40,7435
30	33,8	0,5906	19,1753	30	31,5	1,2193	39,5877
45	33,2	0,5673	18,4188	45	31,3	1,199	38,9286
60	33	0,5452	17,7013	60	31,3	1,1592	37,6364
Ensaio 3				Ensaio 4			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	31,6	0,6646	21,5779	0	30,3	1,2756	41,4156
15	32,9	0,576	18,7013	15	31	1,1561	37,5357
30	32,3	0,4939	16,0357	30	32,1	1,0423	33,8409
45	31,9	0,4231	13,7370	45	32,2	0,9565	31,0552
60	31,8	0,3592	11,6623	60	32,3	0,841	27,3052
Ensaio 5				Ensaio 6			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	30,5	0,5179	16,8149	0	30,9	1,4028	45,5455
15	32,6	0,4747	15,4123	15	31,6	1,3389	43,4708
30	33	0,4254	13,8117	30	31,8	1,2813	41,6006
45	32,7	0,3973	12,8994	45	32,1	1,2322	40,0065
60	32,4	0,3583	11,6331	60	32,4	1,162	37,7273
Ensaio 7				Ensaio 8			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	30,2	0,8897	28,8864	0	31	0,9841	31,9513
15	30,7	0,8781	28,5097	15	32,2	0,8616	27,9740
30	30,1	0,8563	27,8019	30	32,4	0,7875	25,5682
45	29,7	0,8453	27,4448	45	32,8	0,6967	22,6201
60	31,4	0,8253	26,7955	60	32,6	0,6187	20,0877
Ensaio 9				Ensaio 10			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	31,1	0,9409	30,5487	0	31,4	0,9687	31,4513

15	32	0,8828	28,6623	15	34,7	0,9029	29,3149
30	37,1	0,8261	26,8214	30	33,7	0,8183	26,5682
45	31,4	0,7579	24,6071	45	33,3	0,7907	25,6721
60	31,3	0,7105	23,0682	60	33,3	0,7327	23,7890
Ensaio 11							
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)				
0	30,3	0,9247	30,0227				
15	32,1	0,868	28,1818				
30	-	-					
45	31,1	0,7575	24,5942				
60	30,8	0,696	22,5974				

A2. Ensaios complementares

Tabela A2. Ensaios complementares da redução de cromo hexavalente

Ensaio 1				Ensaio 2			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	31,1	0,8857	28,7565	0	31,3	0,3327	10,8019
15	33	0,813	26,3961	15	32,4	0,2866	9,3052
30	34	0,7388	23,9870	30	33,9	0,2366	7,6818
45	34,8	0,6695	21,7370	45	34,4	0,2083	6,7630
60	35,4	0,6042	19,6169	60	35	0,1828	5,9351
Ensaio 3				Ensaio 4			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	30,4	0,5911	19,1916	0	32,4	0,5971	19,3864
15	32,1	0,5433	17,6396	15	33,6	0,5161	16,7565
30	32,2	0,5049	16,3929	30	32,2	0,4344	14,1039
45	32,3	0,4633	15,0422	45	32,3	0,3619	11,7500
60	32,4	0,4219	13,6981	60	32,4	0,2909	9,4448

A3. Ensaios com o efluente da indústria de galvanoplastia

Tabela A3. Ensaios do efluente industrial

Ensaio 1				Ensaio 2			
Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)	Tempo (min)	T (°C)	Abs	Conc. (ppm)
0	30,6	0,6803	22,0877	0	30,6	0,621	19,8403
15	34,5	0,5983	19,4253	15	33,1	0,555	17,7316
30	34,5	0,5364	17,4156	30	35	0,501	16,0064
45	34,2	0,4617	14,9903	45	36,2	0,439	14,0256
60	34,1	0,3982	12,9286	60	36,8	0,388	12,3962

APÊNDICE B

B1. Determinação do tempo de residência – DTR

Tabela B1. Teste do traçador

Tempo (s)	Concentração (mg L ⁻¹)	E(t)	tE(t)
0	0	0	0
3,1	0	0	0
7,9	0,019970774	0,00348552	0,027535609
12,5	0,421821724	0,073620988	0,920262348
18,6	0,006332197	0,001105165	0,020556069

Equação para a Avaliação Numérica das Integrais

$$\int_{x_0}^{x_n} \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \dots + 4f_{n-1} + f_n)$$

Sendo $h = \frac{x_n - x_0}{n}$