

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA CECÍLIA MENEGUETTE FERREIRA

FLUIDIZAÇÃO DE CATALISADORES IMOBILIZADOS PARA
APLICAÇÃO AMBIENTAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

PONTA GROSSA

2017

MARIA CECÍLIA MENEGUETTE FERREIRA

**FLUIDIZAÇÃO DE CATALISADORES IMOBILIZADOS PARA
APLICAÇÃO AMBIENTAL**

Trabalho de Conclusão de Curso 2
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, do Curso de
Engenharia Química, do Departamento de
Engenharia Química, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves
Lenzi.

PONTA GROSSA

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

FLUIDIZAÇÃO DE CATALISADORES IMOBILIZADOS PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL

por

Maria Cecília Meneguette Ferreira

Monografia apresentada no dia 26 de maio de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **aprovado**.

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Profa. Dra. Simone Delezuk Inglez
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

Dedico este trabalho à minha família e a todos aqueles que estiveram ao meu lado durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Coloco nessas palavras meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que trilharam esse desafio ao meu lado, me auxiliando sempre que necessário.

Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Giane Gonçalves Lenzi, pela eximia orientação durante todo esse tempo de trabalho, pelos diversos conselhos e por estar ao meu lado sempre, mesmo quando as coisas não saíram como o esperado.

Aos colegas e amigos, parceiros de laboratório pela ajuda e também pelos momentos de descontração.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, pela estrutura fornecida.

A coordenadoria do curso de Engenharia Química e a todos os professores, por todo o conhecimento a mim repassado.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

A vitalidade não se revela apenas na
capacidade de persistir, mas também na
de recomeçar tudo de novo.
(FITZGERALD, Scott)

A persistência é o caminho do êxito.
(CHAPLIN, Charles)

RESUMO

FERREIRA, Maria Cecília Meneguette. **Fluidização de catalisadores imobilizados para aplicação ambiental**. 2017. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química- Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Atualmente, a preocupação ambiental, de uma forma geral, pede alternativas de tratamentos de resíduos fora do convencional. Nesse ponto de vista, a fotocatalise heterogênea se mostra um processo que vem despertando grande interesse, devido a total mineralização ou a oxirredução de poluentes. Os fotocatalisadores mais utilizados são materiais semicondutores, óxidos como: TiO_2 e ZnO . Devido à grande demanda industrial e o tratamento não adequado, diversos poluentes continuam presentes nas águas como, por exemplo, metais, como chumbo, e corantes, muito utilizados na indústria têxtil. Contudo, uma das dificuldades do processo fotocatalítico é a separação do catalisador em suspensão para reutilização. Neste contexto, o estudo do catalisador imobilizado ZnO , aliado à fluidização é proposto como método de remoção do corante Azul de Metileno em solução aquosa.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea. Catalisador imobilizado. Fluidização. Óxido de zinco (ZnO). Azul de Metileno.

ABSTRACT

FERREIRA, Maria Cecília Meneguette. **Fluidization of immobilized catalysts for environmental application**. 2017. 36 p. Graduation in Chemistry Engineering - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Nowadays environmental concern, in general, demands alternative waste treatment. In this point of view, the heterogeneous photocatalysis is shown as a process that has aroused great interest, due to total mineralization or oxi-reduction of pollutants. The most used photocatalysts are semiconductor materials, oxides like: TiO_2 and ZnO . Due to the high industrial demand and the improper treatment, many pollutants still present in the waters, such as metals, like plumb, and dyes, widely used in the textile industry. Although, one of the difficulties of the photocatalytic process is the separation of the suspended catalyst for reuse. In this context, the study of the immobilized catalyst ZnO , allied to the fluidization is proposed as a removal method for the Methylene blue dye in aqueous solution.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Immobilized catalyst. Fluidization. Zinc oxide (ZnO). Methylene blue.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 PROBLEMÁTICA DA ÁGUA.....	11
3.1.1 Qualidade da água.....	11
3.2 TRATAMENTOS ALTERNATIVOS.....	13
3.2.1 Planta Piloto.....	14
3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
3.3.1 Aplicações	16
3.3.2 Desvantagens.....	16
3.3.3 Catalisadores.....	16
3.3.4 Catalisadores imobilizados	17
3.4 FLUIDIZAÇÃO	19
4 METODOLOGIA.....	21
4.1 SÍNTESE DO CATALISADOR IMOBILIZADO	21
4.2 SOLUÇÃO DE CORANTE	22
4.2.1 Curva de Calibração	22
4.3 MONTAGEM DO SISTEMA.....	22
4.3.1 Sistema Batelada.....	22
4.3.2 Sistema Contínuo	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 CATALISADOR IMOBILIZADO.....	25
5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO	25
5.3 SISTEMA BATELADA.....	27
5.4 SISTEMA CONTÍNUO	28
5.5 PLANTA PILOTO.....	29
6 CONCLUSÃO.....	32
REFERÊNCIAS.....	33

2 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, assim como o crescimento populacional, contribui para que uma quantidade maior de efluente seja gerada e descartada no meio ambiente. Entretanto, legislações mais rigorosas têm contribuído cada vez mais para o combate à poluição ambiental. Indústrias vêm buscando processos mais eficientes para atender a legislação regulamentada pelo CONAMA, em nível federal e órgãos competentes, em nível estadual e municipal.

Neste contexto, a redução fotocatalítica heterogênea tem despertado grande interesse, isto devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. Essa tecnologia destrutiva emergente acaba promovendo à total mineralização de poluentes orgânicos para CO_2 e H_2O . O processo envolve a ativação de um material semicondutor, como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , CdS e ZnS , por luz solar ou artificial.

A grande dificuldade em empregar os semicondutores em escala industrial está em sua separação, reciclagem e reutilização após ser realizado o tratamento, o que torna o processo longo e custoso. Este problema pode ser extinto utilizando-se da imobilização do catalisador em um suporte sólido.

Nessas circunstâncias, a imobilização do catalisador é de extrema importância, sendo que o processo fotocatalítico com catalisador imobilizado pode ser aplicado associado à técnica de fluidização, para remoção de impurezas de poluentes orgânicos e inorgânicos, que não são removidas durante o processo de tratamento convencional, como por exemplo, corantes e alguns metais.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a fluidização em um reator com catalisador imobilizado em planta piloto, para aplicação ambiental na remoção de contaminantes presentes na água.

Os objetivos específicos são:

- Verificar a eficiência do catalisador imobilizado ZnO em alginato de sódio na remoção do corante azul de metileno em teste bancada (reator batelada e contínuo);
- Verificar a eficiência do catalisador imobilizado ZnO em alginato de sódio na remoção do corante azul de metileno em teste na planta piloto, com sistema contínuo;
- Verificar a influência do ângulo do sistema na eficiência da remoção do corante.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 PROBLEMÁTICA DA ÁGUA

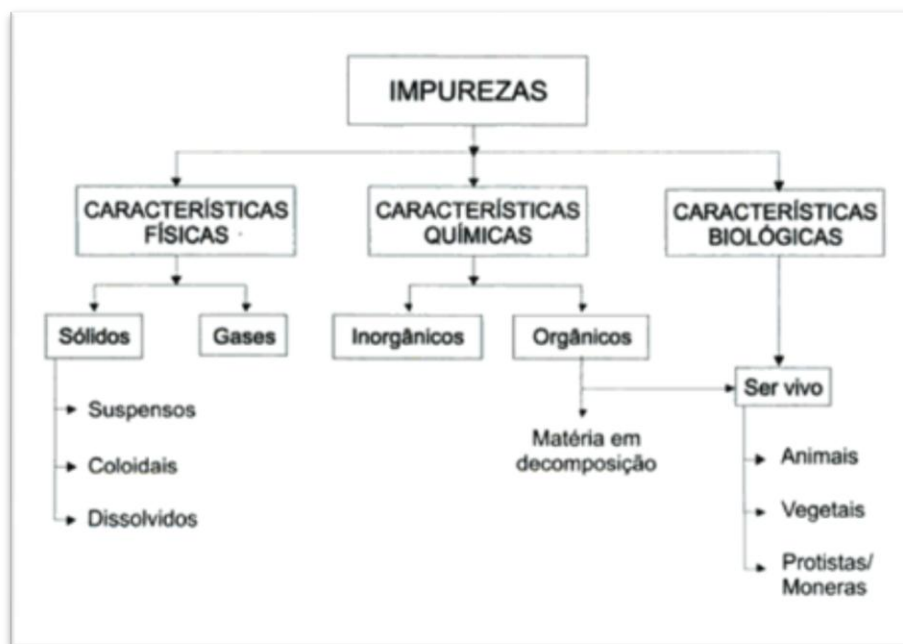
Atualmente, os recursos hídricos subterrâneos são uma importante fonte de abastecimento de água. Neste sentido ações que promovam a preservação e controle da qualidade não só desses recursos, mas também de todos os recursos hídricos, são de extrema importância.

4.1.1 Qualidade da água

A qualidade da água pode ser representada por meio de variados parâmetros que demonstram suas principais características químicas, físicas e biológicas. Os parâmetros são baseados em padrões de qualidade, estabelecidos por órgãos responsáveis, como o CONAMA e o Ministério da Saúde e do Meio Ambiente (VON SPERLING, 1996).

Na Figura 1, pode-se visualizar a classificação das impurezas que podem ser encontradas nas águas e como elas se caracterizam.

Figura 1 - Impurezas contidas na água.



Fonte: Von Sperling apud Barnes (1996).

A Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. No capítulo V – Do Padrão de Potabilidade da Portaria, artigo 37, exige que a água potável esteja em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam riscos à saúde, expressos nos anexos VII e VIII da mesma. Na Figura 2 é mostrada uma parte do Anexo VII da Portaria, na qual são indicadas quais substâncias químicas, orgânicas e inorgânicas, representam riscos à saúde e qual o valor máximo permitido dessa substância.

Figura 2 - ANEXO VII, Portaria nº 2914.

ANEXO VII

Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

Parâmetro	CAS ⁽¹⁾	Unidade	VMP ⁽²⁾
INORGÂNICAS			
Antimônio	7440-36-0	mg/L	0,005
Arsênio	7440-38-2	mg/L	0,01
Bário	7440-39-3	mg/L	0,7
Cádmio	7440-43-9	mg/L	0,005
Chumbo	7439-92-1	mg/L	0,01
Cianeto	57-12-5	mg/L	0,07
Cobre	7440-50-8	mg/L	2
Cromo	7440-47-3	mg/L	0,05
Fluoreto	7782-41-4	mg/L	1,5
Mercúrio	7439-97-6	mg/L	0,001
Níquel	7440-02-0	mg/L	0,07
Nitrato (como N)	14797-55-8	mg/L	10
Nitrito (como N)	14797-65-0	mg/L	1
Selênio	7782-49-2	mg/L	0,01
Urânio	7440-61-1	mg/L	0,03
ORGÂNICAS			
Acrilamida	79-06-1	µg/L	0,5
Benzeno	71-43-2	µg/L	5
Benzo(a)pireno	50-32-8	µg/L	0,7
Cloreto de Vinila	75-01-4	µg/L	2
1,2 Dicloroetano	107-06-2	µg/L	10
1,1 Dicloroetano	75-35-4	µg/L	30
1,2 Dicloroetano (cis + trans)	156-59-2 (cis) 156-60-5 (trans)	µg/L	50
Diclorometano	75-09-2	µg/L	20
Di(2-etilhexil) ftalato	117-81-7	µg/L	8
Estireno	100-42-5	µg/L	20
Pentaclorofenol	87-86-5	µg/L	9
Tetracloroeto de Carbono	56-23-5	µg/L	4
Tetracloroetano	127-18-4	µg/L	40

Fonte: Ministério da Saúde (2011).

Entretanto, muitos dos elementos potencialmente tóxicos à saúde humana não podem ser eficientemente removidos pelos tratamentos convencionais, normalmente utilizados nas estações de tratamento de água, fazendo-se necessário a utilização de métodos diferenciados para remoção destes para que a água possa ser utilizada.

(1) CAS – é o número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo *Chemical Abstract Service*.

(2) VMP – Valor Máximo Permitido.

Nos tratamentos convencionais, utilizam-se uma série de etapas para que ocorra a limpeza da água: oxidação, coagulação, floculação, decantação, pós-alcalinização e desinfecção, podendo variar de acordo com a estação de tratamento. Além desse sistema convencional de tratamento, existem os tratamentos de separação por membrana, como a nanofiltração, a osmose reversa, a ultrafiltração entre outras, onde o princípio de funcionamento é a pressão hidráulica como força motriz para remoção dos contaminantes (MIERZWA et al, 2008).

Apesar de uma gama vasta de tratamentos dos recursos hídricos, só o tratamento convencional, muitas vezes não é suficiente para remover alguns tipos de contaminantes, além do fato de sistemas de tratamento serem custosos e gerarem gastos elevados com energia, como no caso da osmose reversa (MIERZWA et al, 2008).

A remoção de elementos como selênio, chumbo, bário e arsênio não é uma tarefa simples e, geralmente, exige processos sofisticados e de custo elevado para atender a legislação, o que resulta muitas vezes na inviabilização do tratamento. Assim, sistemas alternativos, de custo reduzido e que possibilitem a remoção eficiente de elementos potencialmente tóxicos são muito importantes.

4.2 TRATAMENTOS ALTERNATIVOS

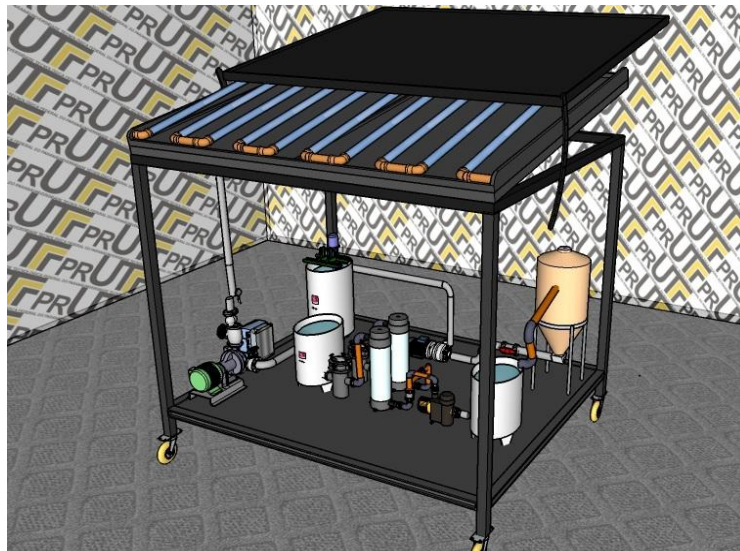
Tratamentos alternativos para remoção de contaminantes diversos, que não são atendidos nos tratamentos convencionais, podem efetivamente ampliar a disponibilidade de recursos hídricos.

Assim, um sistema alternativo simples e de baixo custo pode ser facilmente utilizado tanto estações de pequeno quanto de grande porte, facilitando o acesso à água potável de forma geral.

4.2.1 Planta Piloto

A planta piloto consiste numa estrutura, conforme Figura 3, que permite um processo contínuo e simples para remoção de contaminantes que possam ser encontrados nas águas.

Figura 3 - Sistema da Planta Piloto.



Fonte: Seará (2016).

Na ilustração é possível ver como o sistema é composto. Na parte superior se localizam os tubos de vidro onde ocorrerão as reações para remoção dos possíveis contaminantes. Na parte inferior da planta têm-se os recipientes de armazenamento da água, tanto antes quanto após o tratamento, assim como a bomba, que fará com que a água circule pelo sistema.

Nesse caso, utilizou-se o processo fotocatalítico heterogêneo, tendo em vista sua aplicação na remoção eficaz de poluentes emergentes e sua diversidade de aplicações.

4.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

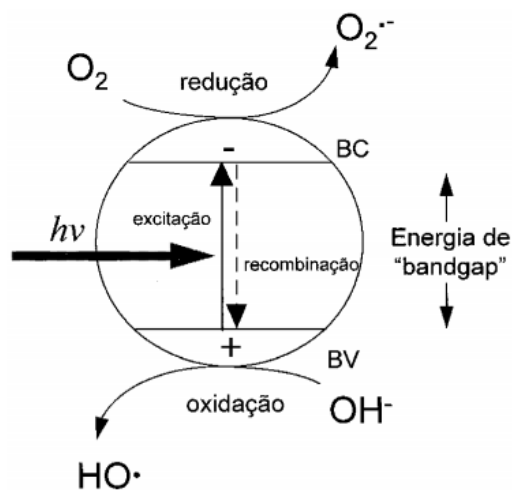
A fotocatalise heterogênea é um processo que faz parte dos chamados POA, Processos Oxidativos Avançados, que Teixeira e Jardim (2004) definem como:

“POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem ou não estar sob radiação”.

A fotocatalise heterogênea se originou em meados da década de setenta a partir de pesquisas com células fotoeletroquímicas, que tinham por objetivo produzir combustíveis a partir de materiais baratos, propondo a transformação de energia solar em química (NOGUEIRA et al, 1997). O princípio dessa reação envolve a ativação de um material semiconductor, como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , CdS e ZnS , por luz solar ou artificial.

O processo basicamente envolve a geração de pares elétrons-lacunas (e^-/h^+), quando um sistema metal-óxido ou óxido semiconductor é ativado por radiação ultravioleta, com energia maior ou igual à do seu “band gap” (TAUCHERT e ZAMORA, 2004), como mostrado na figura 4.

Figura 4 - Mecanismo da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Nogueira et al (1997).

O caráter redutor do elétron promovido para a banda de condução (BC) e o caráter oxidante da lacuna criada na banda de valência (BV) faz com que os substratos orgânicos e inorgânicos possam sofrer reações do tipo redox, promovendo transformações físico-químicas no substrato (TAUCHERT e ZAMORA, 2004).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor.

4.3.1 Aplicações

A reação fotocatalítica apresenta uma grande gama de aplicações, conseguindo degradar uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos. Na maior parte das vezes, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente. Outras classes de compostos que podem ser degradados por fotocatalise são: alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. Além dos contaminantes orgânicos, alguns compostos inorgânicos como, por exemplo, HCN e H_2S também podem ser fotooxidados, sendo destruídos com boa eficiência com relação a outros métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

4.3.2 Desvantagens

Apesar de sua eficiência, a fotocatalise heterogênea, em aplicações industriais e de grande escala, apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, a projeção de reatores onde a distribuição da luz seja uniforme; a dificuldade da separação do catalisador após o final da reação, demandando mais recursos financeiros e tempo; a perda de eficiência do catalisador ao longo do tempo, entre outras (FERREIRA, 2005).

4.3.3 Catalisadores

O fotocatalisador mais utilizado nos processos fotocatalíticos heterogêneos é o dióxido de titânio (TiO_2), que tem como características vantajosas o fato de ser economicamente mais viável e acessível, não possui natureza tóxica, possuir fotoestabilidade e alto poder oxidativo. O TiO_2 é encontrado em três formas distintas: rutilo, anatase e bruquita (HARIKUMAR et al, 2013).

Apesar disso, já existem inúmeros trabalhos que trazem esse catalisador como foco de estudo. Assim sendo, outro catalisador sugerido para o estudo seria o óxido de Zinco (ZnO), que tem um *band gap* próximo do TiO₂. O ZnO se cristaliza em três formas: wurtzita hexagonal, “zincblende”, e o sal de rocha, raramente observado. A estrutura wurtzita é a mais estável em condições ambiente e, portanto, mais comum (HELLSTRÖM et al, 2013).

A grande dificuldade em empregar os semicondutores em escala industrial está em sua separação, reciclagem e reutilização após ser realizado o tratamento, o que torna o processo longo e custoso. Este problema pode ser extinto utilizando-se da imobilização do catalisador em um suporte sólido (SARKAR et al, 2015).

Nessas circunstâncias, a técnica de imobilização do catalisador é considerada uma alternativa viável, tendo em vista algumas das desvantagens apresentadas anteriormente.

4.3.4 Catalisadores imobilizados

A utilização de fotocatalisadores inseridos em matrizes diversas vem sendo uma tática desenvolvida, tendo em vista que a separação do catalisador do meio reacional é custosa e difícil (DALPONTE apud TORRES, 2016).

A seleção da matriz na qual o catalisador será inserido deverá ser escolhida de acordo com as características necessárias à aplicação em questão, como resistência a oxidantes, transparente em relação à radiação UV, que facilite o contato entre o fotocatalisador e o poluente e, acima de tudo, a matriz deve proporcionar uma boa aderência ao catalisador utilizado (DALPONTE apud PORTELA, 2016).

O alginato de sódio é um polímero que pertence a uma família de polissacarídeos lineares, na forma de um sal polimérico hidrossolúvel (DALPONTE apud HASSAN et al., 2016). O alginato apresenta uma propriedade importante, que permite sua utilização em diversas aplicações industriais, que é a habilidade de formar hidrogéis. Essa habilidade do alginato permite que ele imobilize diversas espécies químicas e possibilita que sejam

formados materiais com tamanho, forma e porosidade controlados, fazendo com que seja uma boa alternativa para imobilização de catalisadores (DALPONTE apud PAPAGEOURGIU et al., 2016).

Em seu texto, “Degradação Fotocatalítica De Tartrazina Com TiO_2 Imobilizado em Esferas De Alginato”, Dalponte (2016) faz uma revisão sobre diversos autores que utilizaram o alginato como matriz para imobilização de catalisadores, sendo:

“Este composto pode ser considerado um suporte “verde” para imobilização de TiO_2 que pode ser utilizado no desenvolvimento de um sistema de tratamento de efluente em larga escala e principalmente, ambientalmente correto (ALBARELLI et al., 2009). Rosales et al. (2012) afirmam que a imobilização em matrizes de biopolímeros apresenta-se como uma técnica simples, barata e eficiente. Em seu ensaio Souza, Peralta-Zamora e Zawadski (2008) observaram que a matriz de alginato mostrou-se apropriada para a aplicação em sistemas foto Fenton e que apresentou boa capacidade para imobilização de espécies ferrosas. Rosales et al. (2012) demonstraram que utilizando ferro imobilizado em matriz de alginato, a degradação de corantes atingiu maior eficiência devido a possibilidade de se trabalhar com faixa de pH mais elevada, fato este que não é possível quando o ferro é aplicado em suspensão.”

Culpi et al. (2010) apresenta o processo de gelificação iônica, como uma alternativa simples e acessível, para produção de microcápsulas. O processo consiste no gotejamento de uma solução polimérica de alginato, contendo o material a ser imobilizado, numa solução iônica em concentrações apropriadas.

Dalponte (2016) também discorre sobre o processo de formação de esferas através da gelificação:

“De acordo com Blandino, Macías e Cantero (1999), na formação de esferas de alginato pelo método de gotejamento, o processo de formação do gel começa imediatamente após o contato da solução de alginato de sódio (em formato de gota) com a solução catiônica. A gelificação é um processo quase instantâneo e irreversível, assim, forma-se uma membrana capsular que vai aumentando sua espessura conforme os íons cálcio difundem em direção ao centro da gota. O processo de formação do gel é controlado pela difusão dos íons cálcio, e como o cálcio é cátion metálico menor que a molécula do polímero, é ele que se difunde através da cadeia do alginato ligando-se aos sítios de ligação do polímero que estão livres [...]”

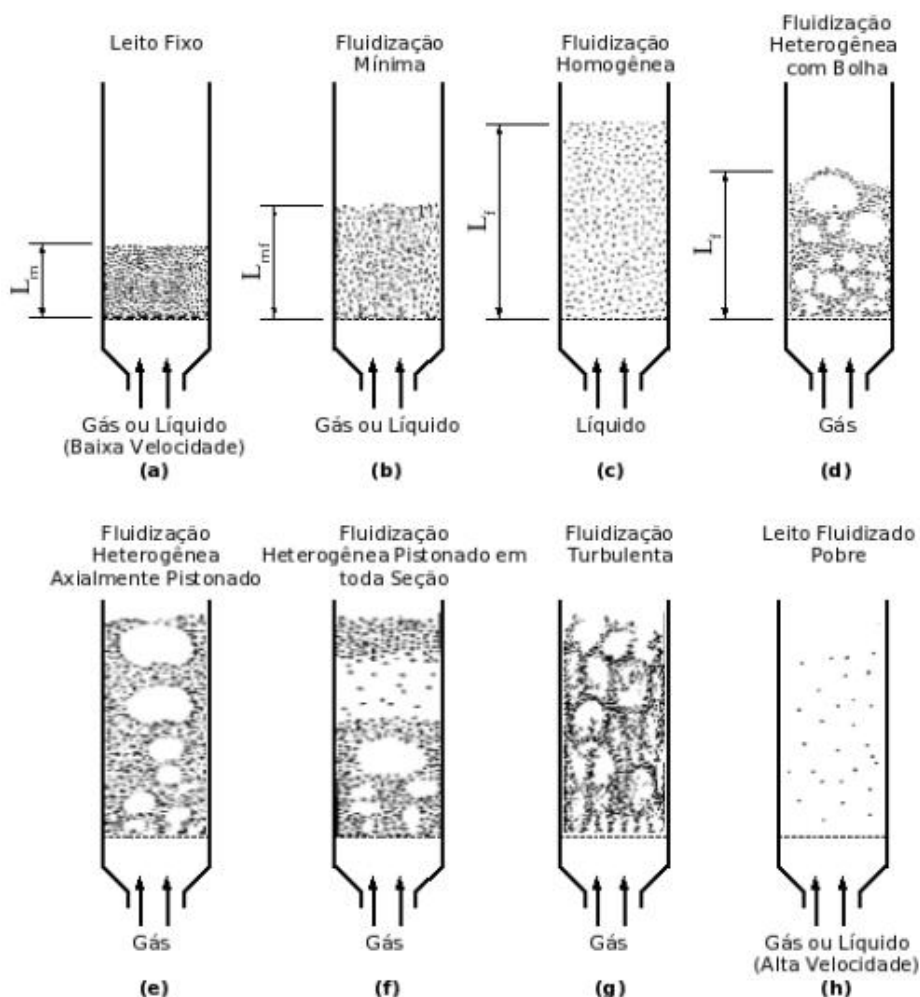
Nessas circunstâncias, a imobilização do catalisador é de extrema importância, sendo que o processo fotocatalítico com catalisador imobilizado pode ser aplicado associado à técnica de fluidização, para remoção de impurezas de poluentes orgânicos e inorgânicos, que não são removidas

durante o processo de tratamento convencional, como por exemplo, corantes e alguns metais.

4.4 FLUIDIZAÇÃO

A fluidização ocorre quando partículas sólidas são submetidas a um fluxo ascendente de um fluido, sendo este líquido ou gasoso, e a força de arraste ultrapassa o valor do peso das partículas (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). As fases da fluidização são mostradas na Figura 5.

Figura 5 - Formas de fluidização de um leito.



Fonte: Gebara (2006).

O tamanho e a distribuição dos sólidos no leito e a relação entre as densidades do sólido e do fluido, são as principais fatores que irão influenciar a

forma que ocorrerá a fluidização no leito. De uma forma geral, sistemas sólido-líquidos possuem uma fluidização mais homogênea, enquanto sistemas sólido-gás tem maior heterogeneidade.

A fluidização na planta piloto tem como principal objetivo a dispersão das partículas de catalisador no leito, fazendo com que a água que passa no sistema entre em contato com o maior número possível de esferas de catalisadores, promovendo, assim, uma remoção mais eficaz dos contaminantes. Além disso, as partículas receberiam uma maior emissão de fótons e conseqüentemente uma maior ativação na superfície catalítica, melhorando a eficiência do processo, se comparado a um sistema fixo.

5 METODOLOGIA

Esta seção tem como objetivo explicar as metodologias utilizadas na parte experimental do desenvolvimento do trabalho, se dividindo na síntese do catalisador utilizado, preparo da solução de corante e montagem do sistema.

5.1 SÍNTESE DO CATALISADOR IMOBILIZADO

O catalisador foi confeccionado conforme procedimento de gelificação de acordo com Culpi (2010).

Para a imobilização do catalisador inicialmente foi preparada uma solução de 2% de cloreto de cálcio (CaCl_2), Alphatec P.A. ACS – Dihidratado, peso molecular 147,01. Primeiramente uma massa de 2 g de CaCl_2 foi pesada e colocada em balão volumétrico de 100 mL e teve o seu volume completado com água ultra pura até a marca menisco.

Em seguida, uma solução de 2% de Alginato de Sódio, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$ (Sigma – Aldrich), foi preparada a partir de uma massa de 1g de alginato, que foi pesada em béquer e acondicionada em tubo Falcon de 50 mL, com seu volume completado com água ultra pura.

O catalisador foi sintetizado em uma concentração de 20 g/ L de óxido de zinco. A massa de ZnO , 2 g, foi adicionada à solução de alginato e colocada sob agitação magnética durante 3 horas, obtendo uma homogeneização completa.

Para o preparo das esferas de catalisador foi utilizada uma bomba peristáltica em uma vazão preestabelecida, de 2 rpm, fornecendo um tamanho aproximado de esferas de 2 mm de diâmetro. A solução de alginato com ZnO foi sugada e gotejada na solução de CaCl_2 em banho de gelo para imobilização do catalisador. Após a finalização desse processo, aguardou-se duas horas para lavagem e secagem das esferas com água destilada. Após lavagem, as esferas foram armazenadas em água destilada até sua utilização.

5.2 SOLUÇÃO DE CORANTE

O corante utilizado foi o Azul de Metileno, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3S \cdot 3H_2O$, da marca Reagen, peso molecular 373,90, CRQ. 501.

A solução de corante utilizada, tanto no sistema batelada quanto no sistema contínuo, foi preparada em uma concentração de aproximadamente $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$. As análises da concentração de corante em função do tempo foram obtidas via leitura no espectrofotômetro UV – vis, Femto – 800XI.

5.2.1 Curva de Calibração

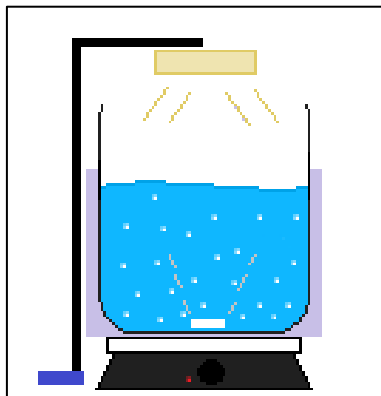
Para utilização da solução de corante azul de metileno, foi feita uma curva de calibração para obter o espectro de leitura para as análises que seriam feitas após os testes. Para a curva de calibração foram preparadas nove soluções de concentrações distintas de corante, sendo de 0, 1, 2, 3 e 4 mg.L^{-1} .

5.3 MONTAGEM DO SISTEMA

A montagem do sistema englobou os teste batelada e contínuo, sendo assim dividida em dois itens.

5.3.1 Sistema Batelada

Para os testes no reator batelada o sistema utilizado foi composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio, com pressão média de 125 W, da marca Avant, base E27 com fluxo luminoso de 5800 lúmens, um reator de vidro pirex, capacidade de 2L, com sistema de refrigeração e agitação magnética inseridos em um container fechado, conforme Figura 6.

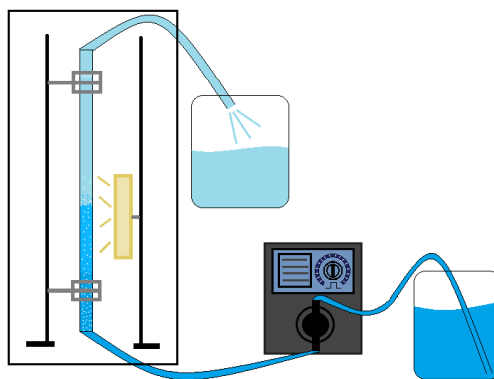
Figura 6 - Sistema batelada.

Fonte: Autoria própria (2017).

Para 1L de efluente (solução de corante), foram adicionadas 575 esferas de catalisador ZnO. O tempo total de reação foi de 90 minutos, retirando-se alíquotas em intervalos de tempo regulares para leitura (5, 10, 20, 40, 60 e 90 min).

5.3.2 Sistema Contínuo

Foram realizados dois teste com sistema contínuo. O primeiro teste foi realizado utilizando um único leito fluidizado composto por um tubo de vidro pirex de 80 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, acoplado a uma bomba dosadora, ETATRON DLX MA/AD, conforme Figura 7. Sendo a quantidade de catalisador fluidizado a mesma utilizada para o sistema batelada, 575 esferas de ZnO.

Figura 7 - Sistema contínuo.

Fonte: Autoria própria (2017).

O tempo de residência mínimo para a menor vazão foi de 15 minutos. Desta forma, esse tempo foi o mínimo estabelecido para retirada de três amostras após a mudança para uma nova vazão, estabelecendo um regime permanente. As análises em cada vazão foram realizadas e a faixa de vazão estudada foi de 0,4 até 2 L.h⁻¹, alterando as vazões de 0,4 em 0,4 L.h⁻¹, totalizando 5 pontos de amostra .

O outro sistema contínuo foi montado conforme Figura 3, sendo composto por 5 tubos de vidro pirex, de 1 cm de diâmetro e 80 cm de comprimento, interligados por mangueiras plásticas e braçadeiras metálicas, bomba dosadora, ETATRON DLX MA/AD, e dois recipientes de armazenamento de água, pré e pós tratamento. Nesse sistema, variou-se a angulação da planta em 5°, 25° e 45°. Para todas as angulações foi utilizada a mesma vazão, 1,6 L.h⁻¹.

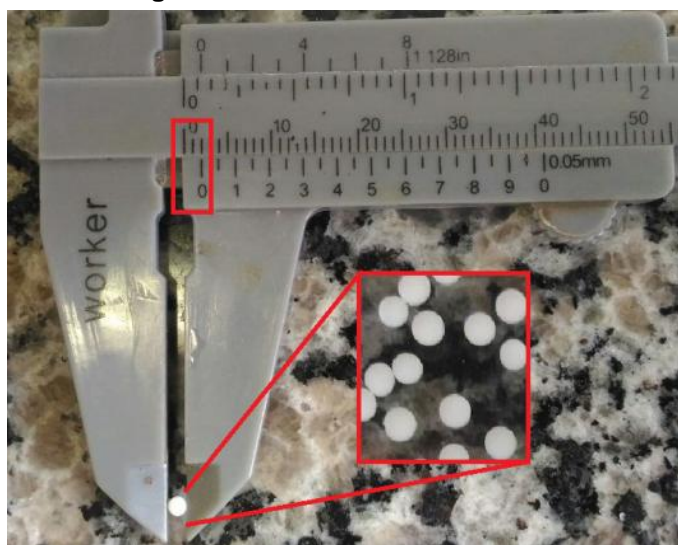
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados deste trabalho.

6.1 CATALISADOR IMOBILIZADO

O catalisador, após o processo de imobilização, mostrou um diâmetro médio de 2 mm, visualizado na Figura 8.

Figura 8 - Catalisador imobilizado.



Fonte: Autoria própria (2017).

6.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi feita de acordo com a metodologia descrita na seção anterior. A curva foi feita até a solução de 4 mg.L^{-1} devido ao fato de que, inicialmente, seria usada uma solução de corante com concentração de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, entretanto essa solução apresentou uma colocação muito intensa, sendo diluída até uma concentração mais ideal.

Inicialmente foi feito o preparo das soluções, de diferentes concentrações, conforme Figura 9.

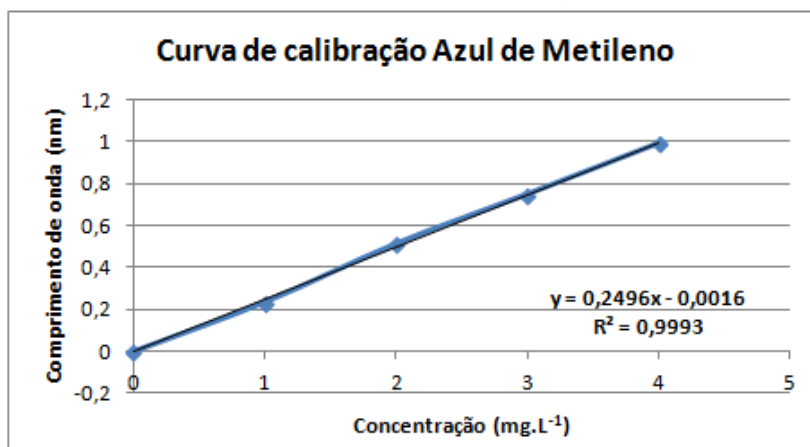
Figura 9 - Soluções para curva de calibração.



Fonte: Autoria própria (2017).

A partir dessas soluções, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro UV-Vis Femto 800, resultando na equação de reta mostrada na Figura 10.

Figura 10 - Curva de calibração.



Fonte: Autoria própria (2017).

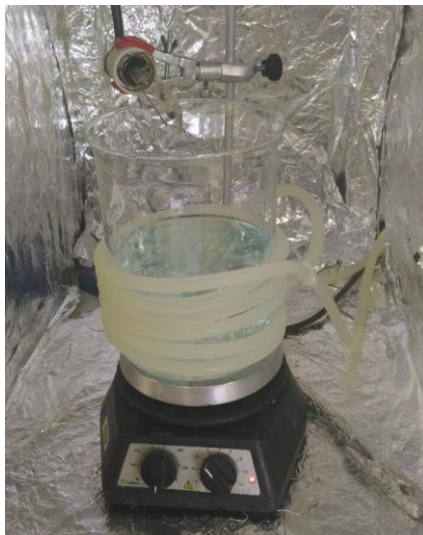
A leitura das soluções foi feita em um comprimento de onda de 658 nm, no qual a coloração do azul de metileno é absorvida. Com a equação da reta foi possível calcular a concentração das soluções, antes e depois da remoção do corante.

A equação da reta foi feita somente até a concentração na qual o comprimento de onda era menor ou igual a 1, seguindo a Lei de Lambert-Beer, que correlaciona a absorvância de uma solução e a sua concentração (GONZÁLES, 1998).

6.3 SISTEMA BATELADA

O sistema batelada, depois de montado, é mostrado na Figura 11.

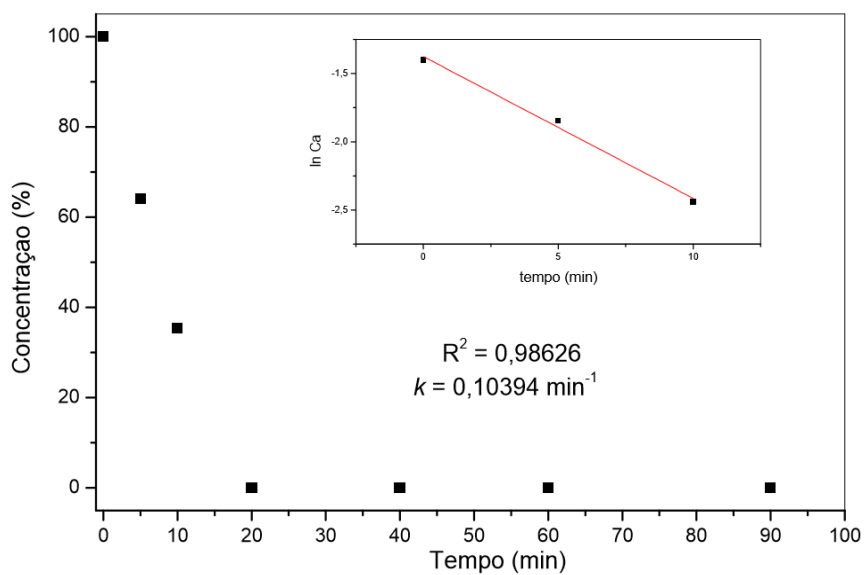
Figura 11 - Sistema batelada.



Fonte: Autoria própria (2017).

Os resultados referentes ao teste batelada, com catalisador imobilizado ZnO, são apresentados na Figura 12.

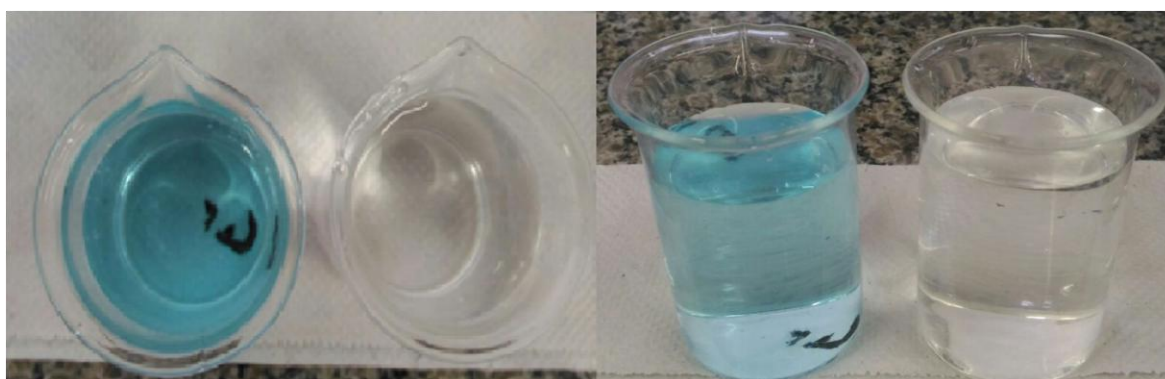
Figura 12 - Teste com reator batelada



Fonte: Autoria própria (2017).

O teste no reator batelada foi realizado visando determinar a eficiência e o tempo aproximado na descoloração para o corante Azul de Metileno. Observou-se uma total remoção de cor no tempo aproximado de 20 minutos. A constante de velocidade da descoloração fotocatalítica na solução aquosa, descrita pelo modelo cinético de primeira ordem, $\ln (C/C_0) = kt$, em que C_0 é a concentração inicial e C é a concentração em um tempo t , foi de $0,10394 \text{ min}^{-1}$ (ver detalhe da Figura 12). Na Figura 13 pode-se visualizar a solução inicial e após o tempo de reação.

Figura 13 - Soluções inicial e final.



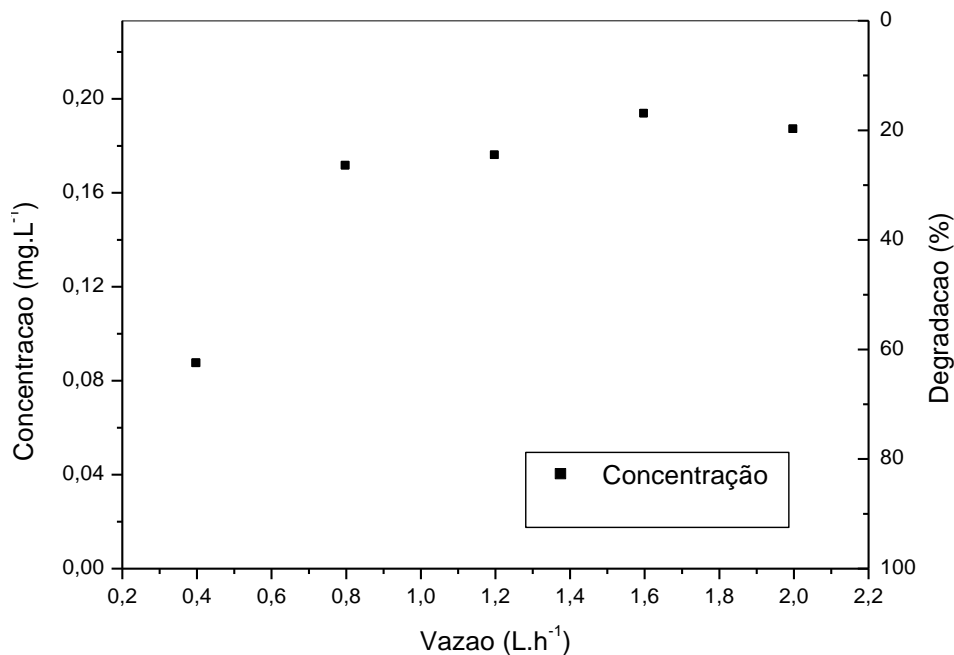
Fonte: A autoria própria (2017).

6.4 SISTEMA CONTÍNUO

O primeiro teste no reator tubular contínuo, em leito fluidizado com o catalisador ZnO, está indicado na Figura 14.

Para a elaboração do gráfico foram utilizadas concentrações médias das três amostras retiradas durante o experimento.

Figura 14 - Teste com reator contínuo.



Fonte: Autoria própria (2017).

Os resultados mostram que com o aumento da vazão de corante ocorreu um decréscimo na eficiência do processo. Isto devido ao menor tempo de residência no reator. Entretanto, o processo em condições de vazão baixa (0,4 mL min⁻¹ e tempo residência de 8 minutos) indicou uma remoção na cor de aproximadamente 65%. Contudo, com o aumento da vazão, a descoloração ficou em torno de 20 a 30%, em um tempo de residência menor, 3 minutos.

6.5 PLANTA PILOTO

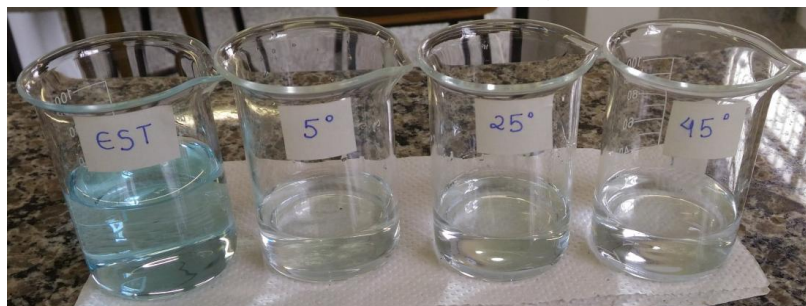
Os resultados dos experimentos realizados na planta piloto são apresentados a seguir. Na Figura 15 é possível visualizar a estrutura utilizada após a montagem, instalação das lâmpadas e dos reatores.

Figura 15 - Planta Piloto.

Fonte: Autoria própria (2017).

No detalhe em vermelho, é mostrada a parte do sistema onde se encontram os cinco tubos de reação, contendo o catalisador imobilizado, por onde a solução passa. Nessa configuração, o sistema apresenta uma abertura de 45° .

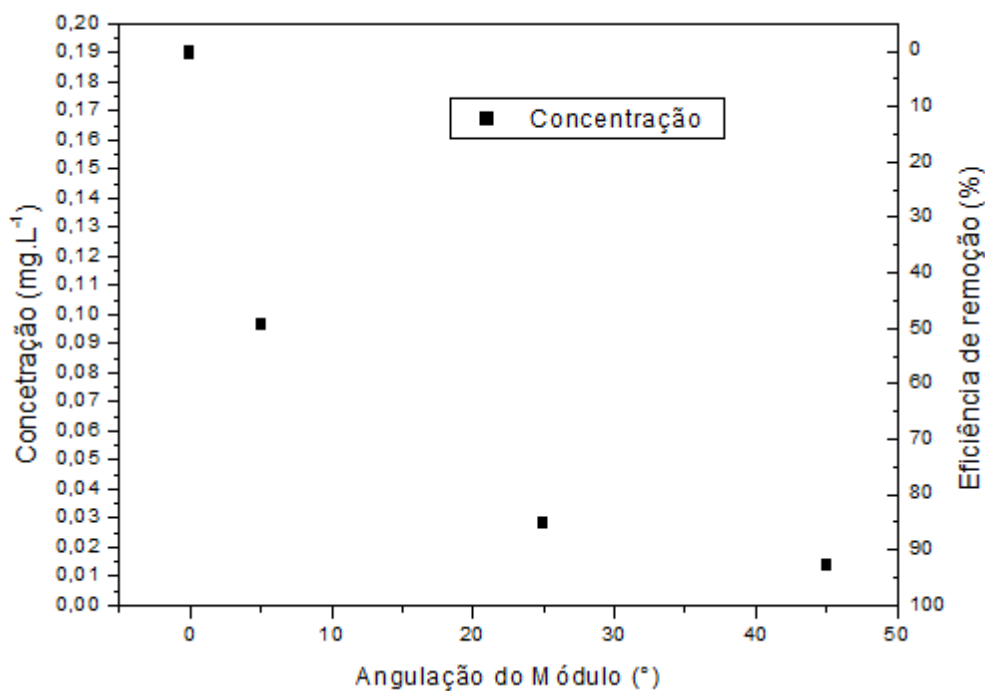
Na Figura 16 são apresentados os resultados visuais das remoções, conforme angulação.

Figura 16 - Resultado visual da remoção do corante.

Fonte: Autoria própria (2017).

Na imagem acima é possível observar, da esquerda pra direita, a solução estoque, de concentração inicial de $0,19 \text{ mg.L}^{-1}$, e as soluções após percorrerem todos os reatores com o catalisador nas diferentes angulações. Na Figura 17 têm-se os resultados numéricos.

Figura 17 - Degradação de acordo com a angulação do módulo.



Fonte: Autoria própria (2017).

Neste caso, fica evidente a influência da angulação na degradação do corante, que pode ser explicada da seguinte forma: quanto maior a angulação no módulo, mais dispersas as esferas de catalisador se encontram, promovendo maior remoção dentro de um mesmo tempo de residência. Assim como o contrário é válido, quando menor a angulação, as esferas se encontram mais empacotadas, tendo menor contato com o líquido e, portanto, apresentando uma eficiência menor. Com as partículas de catalisador mais dispersas, maior quantidade delas é ativada pela radiação emitida pelas lâmpadas, fazendo com que o processo de fotocatalise seja ativado e, portanto, seja mais eficiente, removendo assim mais quantidade de corante da solução.

7 CONCLUSÃO

Observando todos os resultados apresentados, pode-se concluir que a união das técnicas de catálise heterogênea, imobilização de catalisadores pelo método de gelificação e a fluidização, apresenta-se como uma alternativa viável no tratamento de resíduos de água.

Foi possível avaliar a capacidade de remoção do catalisador imobilizado ZnO, tanto nos testes bancada como no teste com a planta piloto, sendo que ele apresentou taxas de remoção de 100% para o teste com reator batelada, com apenas 20 minutos de reação, e de 63% para o reator contínuo (bancada), para uma vazão de 0,4 L.h⁻¹. Para o teste na planta piloto o catalisador teve uma eficiência de 50% de remoção, na menor angulação (5°), e de 93% de remoção para a maior inclinação (45°).

Todas essas técnicas contribuíram para melhorar a remoção do corante presente na solução analisada; a remoção se mostrou influenciável de acordo com a configuração do módulo, planta piloto, ou seja, a remoção variou de acordo com a inclinação do módulo.

Sem nenhuma inclinação também houve remoção do corante, mas com menor eficiência, tendo em vista que as partículas se encontravam “empacotadas”, mais próximas, e recebendo menor quantidade de radiação e, assim, apresentando menor capacidade de remoção.

De uma forma geral, todos os objetivos foram concluídos satisfatoriamente e, desta maneira, foi possível estudar e aplicar a fluidização de catalisadores imobilizados para aplicação ambiental.

REFERÊNCIAS

BRASIL. **Portaria nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 20 abr. 2017

CULPI, T. A. et al. Importância de parâmetros de controle na elaboração de micropartículas de Ca^{2+} - alginato. **Visão Acadêmica**, v. 11, n. 1, 2010.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO_2 imobilizado em esferas de alginato.** 2016.

FERREIRA, I. V. L.. **Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** 2005. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GEBARA, D. **Desempenho de um reator aeróbio de leito fluidizado no tratamento de esgoto sanitário.** 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GONZÁLEZ, Félix H. Diaz. 6. BIOQUÍMICA CLÍNICA. **PATOLOGIA CLÍNICA VETERINÁRIA: TEXTO INTRODUTÓRIO**, p. 140.

HARIKUMAR, P. S.; JOSEPH, Litty; DHANYA, A. Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Environmental Engineering and Ecological Science**, v. 2, n. 1, p. 2, 2013.

HELLSTRÖM, Matti et al. An SCC-DFTB repulsive potential for various ZnO polymorphs and the ZnO–Water system. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 33, p. 17004-17015, 2013.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering.** Elsevier, 2013.

MIERZWA, José Carlos et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78-87, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura**, 1997.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C.. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 121, p. 263-270, 2015.

SEARÁ, E. C. R. Estudo de rotas para remoção de contaminantes (selênio, chumbo, bário e arsênio) da água de poços tubulares. In: SICITE. 2016.

TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 197-201, 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3, p. 83, 2004.

VON SPERLING, M.. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.