

6

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de oxidação de cianeto em efluentes industriais através do processo H_2O_2/UV . Assim, foram preparadas soluções sintéticas de cianeto com características como concentração de cianeto e pH semelhantes às condições de um efluente real.

O presente estudo foi dividido em 2 etapas. Na primeira etapa, quando foram realizados os testes preliminares, foi empregado um equipamento mais simples com lâmpadas de tecnologia mais antiga, mas de fundamental importância por fornecer uma visão geral da cinética de oxidação do cianeto com diferentes intensidades de radiação e ressaltar a importância do desenvolvimento de tecnologia da fonte de radiação ultravioleta.

Os testes da segunda etapa foram conduzidos em um moderno fotoreator anular onde a solução fica diretamente em contato com uma lâmpada de baixa pressão. A escolha entre um projeto de reator horizontal e um reator cilíndrico de seção anular depende não só de fatores como fonte de radiação e eficiência como também de características do efluente tais como presença de cor, turbidez, sólidos totais ou substâncias que possam formar precipitados que possam se depositar na lâmpada.

6.1

Reagentes para os testes de oxidação

Os reagentes P.A. empregados durante os testes de oxidação foram:

- KCN;
- NaOH;
- H₂SO₄;
- H₂O₂;
- ácido ascórbico;
- p-dimetilaminobenzidileno-rodamina;
- AgNO₃ 0,01M.

A solução - teste para oxidação de cianeto livre foi preparada com KCN, adicionando lentilhas de NaOH para garantir a alcalinidade da solução e evitar a volatilização do HCN. Para ajustar o pH de acordo com as condições iniciais dos experimentos, empregou-se solução de H₂SO₄ (1M) e NaOH (1M).

6.2

Determinação experimental de cianeto

A análise da eficiência do processo proposto foi feita através do acompanhamento da concentração de cianeto total. O método adotado foi prescrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association, 1981).

Os reagentes foram hidróxido de sódio 1M, AgNO_3 0,01M padronizado e indicador p-dimetilaminobenzidileno-rodamina. A solução foi titulada com uma solução padronizada de AgNO_3 0,01M usando como indicador p-dimetilaminobenzidileno-rodamina.

A indicação da presença de peróxido de hidrogênio ao final dos experimentos foi verificada através de fitas indicadoras apropriadas da Merck (kit Merckoquant[®] 1.10011.0001).

6.3

Transmitância das soluções

A transmitância das soluções foi medida empregando um espectrômetro UV/VIS da marca Perkin Elmer modelo lambda 12, selecionando o comprimento de onda 254 nm.

6.4

Testes preliminares

6.4.1

Equipamento empregado nos testes preliminares

Um esquema do equipamento empregado está apresentado na **figura 6.1** e consiste em:

1. recipiente de vidro de dimensões 30 cm x 20 cm de largura e 5 cm de profundidade;
2. 3 lâmpadas ultravioleta de 15 W cada (Modelo G15T8 da General Electric Germicidal Lamps SANKIODENKI CO., Ltda);
3. suporte para lâmpadas.

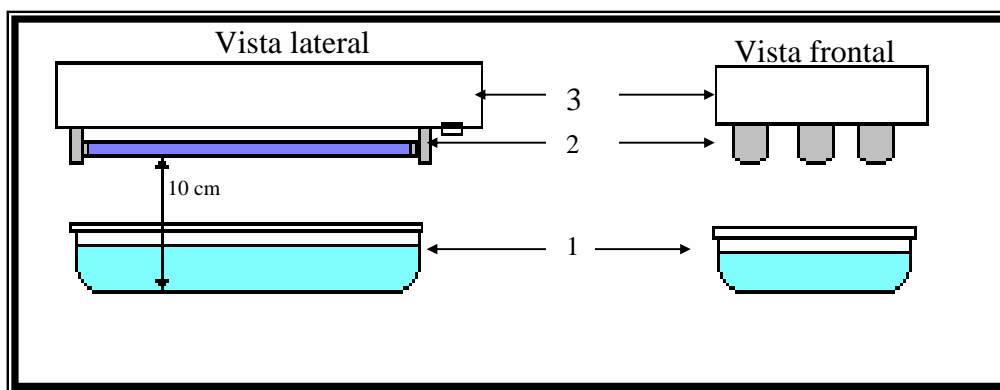


Figura 6.1- Esquema do equipamento empregado nos testes preliminares de oxidação.

A lâmpada de UV apresentava uma potência de saída de 4,8 W e uma dose de UV (ou fluxo de UV) igual a $49 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

A distância entre a superfície inferior das lâmpadas e a superfície inferior do reator é de 10 cm.

Além do material citado, um eletrodo Analion modelo V – 620 e um termômetro foram utilizados para medir periodicamente o pH e a temperatura.

6.4.2

Planejamento Experimental dos testes preliminares

A escolha das variáveis consideradas relevantes para a eficiência do processo e das suas respectivas faixas de variação baseou-se na literatura (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997; LEAHY, 1990; <http://www.usace.army.mil/publications/eng-tech-ltrs/etl1110-1-161/a-a.pdf>, acessado em 15 de outubro de 2003; TEIXEIRA, 1994). A **tabela 6.1** descreve esta escolha.

Tabela 6.1 - Variáveis e faixas de variação dos testes preliminares

Variável	Faixa de variação
A - Concentração inicial de cianeto $[\text{CN}^-]_0$ (mg/L)	100 – 500
B - pH inicial	10,0 – 11,0
C - Relação molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{CN}^-]$	0 - 3
D - Potência da lâmpada (W)	0 – 45

A temperatura inicial foi mantida fixa, em torno de 30°C, sofrendo um aumento durante a reação.

A fim de estudar a variação da concentração de cianeto com o tempo, após intervalos de tempo de irradiação regulares, uma alíquota de 20 mL de solução foi retirada para análise. Ácido ascórbico foi adicionado para interromper a reação de oxidação.

6.5

Testes de oxidação no fotorreator

6.5.1

Equipamento para os testes de oxidação

Durante os testes de oxidação, como a transmitância da solução era total e não havia o risco de formação de precipitados, optou-se por utilizar um fotorreator anular com uma tecnologia mais avançada e uma geometria que favoreciam a otimização da absorção da radiação emitida pela fonte. Um esquema do equipamento empregado está apresentado na **figura 6.2** e consiste em:

- fotorreator modelo GPJ-0463-1 da marca GERMETEC equipado com uma lâmpada modelo GPH463T5L/4C de baixa pressão;
- bomba d'água;
- sistema de refrigeração;
- mangueiras e conexões;
- 2 termômetros: um localizado na entrada do fotorreator e outro no sistema de refrigeração.

No apêndice 4 encontram-se fotos mais detalhadas do fotorreator juntamente com o sistema de refrigeração. O fotorreator consistia de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, modelo GPJ463-1 com 570 mm de comprimento, 100 mm de diâmetro. De acordo com o fabricante, o caminho ótico ou espaço anular era de 40 mm. Apresentava uma capacidade de vazão em torno de 479 litros/hora e um volume de 1 L.

Concêntrica ao fotorreator, encontra-se uma lâmpada GERMILAMP de arco voltaico de vapor de mercúrio de baixa pressão, protegida do líquido por um bujão de quartzo. A solução teste fica em contato com a fonte de radiação. A lâmpada, modelo GPH463T5L/4C, emite energia na faixa de comprimento de onda de 254 nm.

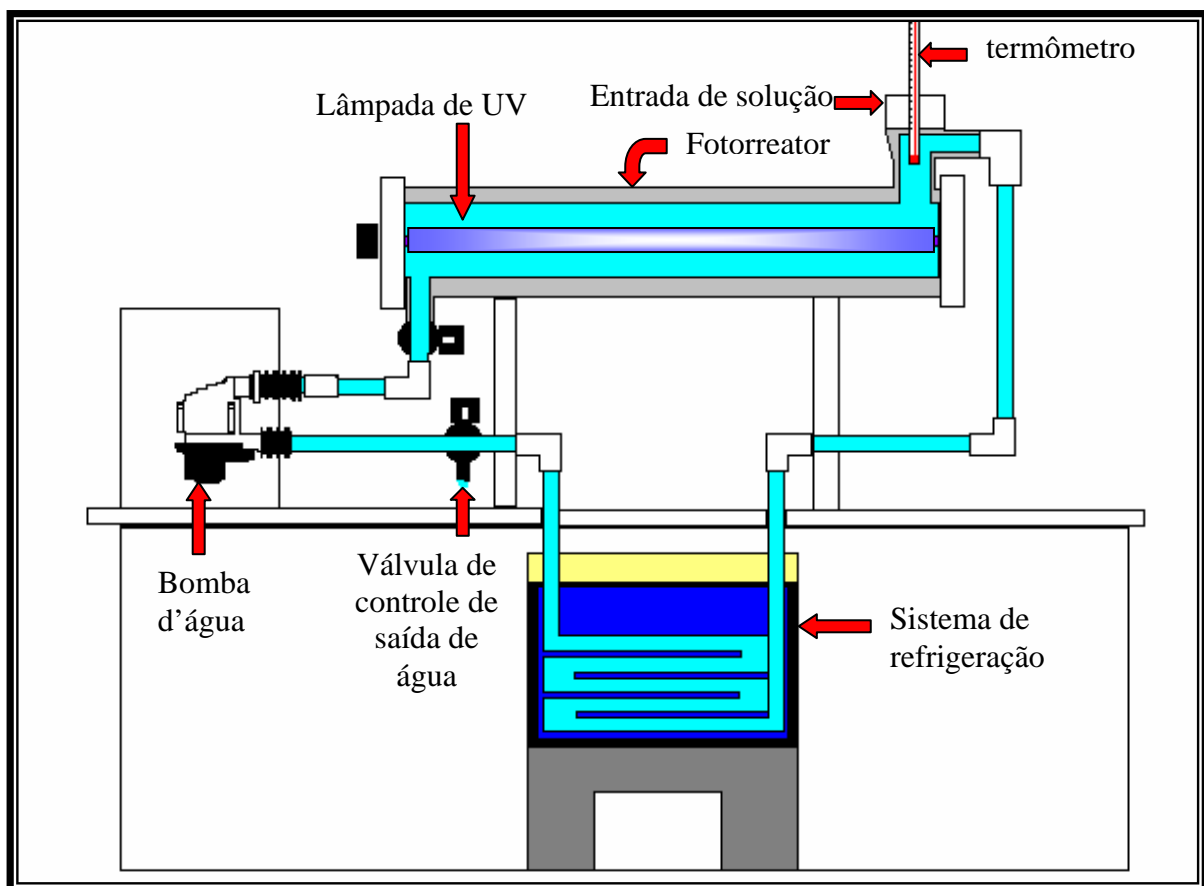


Figura 6.2 - Esquema do equipamento empregado nos testes de oxidação

As características da lâmpada são:

- Comprimento da base: 463 mm
- Comprimento de arco específico: 387 mm
- Diâmetro da lâmpada: 15 mm

- Corrente de operação: 420 mm
- Voltagem da lâmpada: 62V
- Potência de entrada da lâmpada: 28 W
- Potência de saída: 7,7 W
- Dose de UV: $76 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
- Vida útil: 9000 horas

O contato entre a lâmpada e a solução resultava em um aumento de temperatura em torno de 2°C a cada meia hora e isto afetava o estudo cinético ao qual o presente trabalho se propunha, além de danificar o fotorreator. Para solucionar a questão, foi empregado um sistema de refrigeração a base de água e álcool que se mantinha a aproximadamente 0°C e uma bomba d'água para recircular a solução. Assim, a temperatura da solução recirculante era mantida constante em torno de $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. A bomba foi mantida a uma vazão igual a 250 mL/s.

O sistema como um todo tinha capacidade para 1,5 L.

O sistema de refrigeração consistia em:

1. uma unidade de refrigeração da marca Elgin de $\frac{1}{2}$ HP na parte inferior,
2. um recipiente de aço na parte superior com uma mistura de água e etanol na proporção 1:1 em volume e uma mangueira enrolada por onde passava a solução recirculante.

Inicialmente, cerca de 1,5 L de solução nas condições pré-estabelecidas para o teste eram colocados na entrada do fotorreator junto com uma quantidade adequada de peróxido de hidrogênio. Com o sistema de refrigeração previamente ligado, a bomba era acionada para recircular a solução, evitando o aumento da temperatura. Alíquotas de 20 ml eram retiradas em intervalos de tempo regulares, dependendo das condições experimentais específicas de cada teste.

Além do material citado, um eletrodo Analion modelo V – 620 foi utilizado para medir o pH inicial e final da solução.

6.5.2

Planejamento Experimental Para os Testes de Oxidação

A escolha das variáveis consideradas relevantes para a eficiência do processo e das suas respectivas faixas de variação baseou-se na literatura. A **tabela 6.2** descreve esta escolha.

Tabela 6.2 - Variáveis e faixas de variação dos testes de oxidação no fotorreator.

Variável	Faixa de variação	
	Nível inferior	Nível superior
A - Concentração inicial de cianeto $[CN^-]_0$ (mg/L)	100	300
B - pH inicial	9,5	11,0
C - Relação molar $[H_2O_2]/[CN^-]$	1	3
D - Potência da lâmpada (W)	0	28

Além destes testes, foram feitos três experimentos em torno do ponto central. Como o design do fotorreator impedia a variação da potência da lâmpada, a lâmpada do fotorreator foi ligada e desligada em intervalos de 2 minutos para que a solução ficasse apenas metade do tempo irradiada.

A **tabela 6.3** descreve o planejamento fatorial adotado, com as condições experimentais de cada teste. A ordem de execução foi aleatória.

Tabela 6.3 – planejamento fatorial dos testes de oxidação do cianeto no fotorreator.

Experiência	a [CN] ₀ (mg/L)	b pH	c I _{UV} (W)	d [H ₂ O ₂]:[CN]	Ordem de execução
L	100	9,5	0	1	3
a	300	9,5	0	1	13
b	100	11,0	0	1	2
ab	300	11,0	0	1	15
c	100	9,5	28	1	4
ac	300	9,5	28	1	12
bc	100	11,0	28	1	1
abc	300	11,0	28	1	9
d	100	9,5	0	3	5
ad	300	9,5	0	3	16
bd	100	11,0	0	3	7
cd	100	9,5	28	3	6
abd	300	11,0	0	3	14
acd	300	9,5	28	3	10
bcd	100	11,0	28	3	8
abcd	300	11,0	28	3	11
Ponto central	200	10,25	14	2	