

ESTUDO DOS EFEITOS DE PARÂMETROS ESTRUTURAIS NOS PERFIS DE ESCOAMENTO EM REATORES FOTOCATALÍTICOS MICRO-ESTRUTURADOS

A. P. COURI¹, B. RAMOS² e A. C. S. C. TEIXEIRA³

¹ Aluno de Graduação da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química

² Pós-Doutorando da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química

³ Professor-Doutor da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: atieh.couri@usp.br

RESUMO – Reatores fotocatalíticos foram analisados quanto a seus perfis de escoamento através de experimentos de distribuição de tempo de residência. A micro-estruturação dos espaços reacionais deu-se através do recheio desses reatores com esferas de diâmetros apropriados. Notou-se aumento da performance dos reatores com a diminuição do diâmetro hidráulico do escoamento, indício de que tais configurações podem introduzir os benefícios de dispositivos microfluídicos em sistemas macrométricos. Discutiu-se o potencial de aplicação no domínio dos Processos Oxidativos Avançados.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de poluentes orgânicos em efluentes provenientes de plantas químicas é um foco de atenção da indústria devido à sua potencial toxicidade ao meio ambiente. Visto que o tratamento de efluentes industriais normalmente visa apenas à conformação à legislação ambiental, é essencial maximizar a eficiência dos processos mantendo os custos operacionais tão baixos quanto possível (Ramos, 2014). Os processos fotoquímicos, em especial a fotocatalise, apresentam-se como opção viável sobretudo se consideradas as numerosas configurações que reatores fotocatalíticos podem assumir para otimizar o fluxo fotônico e, consequentemente, as taxas de conversão (McCullagh *et al.*, 2011).

Neste contexto, estuda-se a distribuição do tempo de residência dentro de reatores fotocatalíticos solares para tratamento de águas contaminadas, em função dos parâmetros estruturais dos recheios utilizados para a micro-estruturação. Tais reatores apresentam potencial para intensificar as reações que neles ocorrem além de evitar o consumo energético associado à geração de radiação artificial, o que pode representar até 70% dos custos operacionais, segundo Malato *et al.* (2004). Apesar de preliminar, esta análise é fundamental para a compreensão completa destes sistemas no tocante à sua aplicabilidade para tratamento de efluentes contaminados.

1.1. Reatores fotocatalíticos micro-estruturados

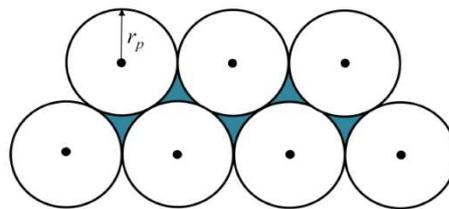
A miniaturização de espaços reacionais tem sido extensivamente estudada nas últimas décadas como instrumento de intensificação de processos pertencentes a diversas áreas de

pesquisa, como mostrado, por exemplo, nos trabalhos de Neumann e Zeitler (2012) e Pohar e Plazl (2009). A redução das dimensões características de um reator, além do consequente aumento de superfície específica de troca, resulta numa diminuição significativa das limitações de transporte de calor (Schubert *et al.*, 2001), massa (Aubin e Xuereb, 2009) e quantidade de movimento (Rouge *et al.*, 2001).

A micro-estruturação do espaço reacional de reatores de escala macrométrica permite obter um compromisso entre os benefícios dos micro-reatores, do ponto de vista da intensificação de processos, e suas principais limitações para amplo uso industrial, como a vazão reduzida a microlitros, o alto gasto energético para o bombeamento e o elevado custo de produção. O domínio da fotocatalise heterogênea é particularmente beneficiado pela micro-estruturação graças à absorção mais eficiente e homogênea de fótons no volume reacional, em relação a fotorreatores convencionais, e à extensa superfície de contato entre as espécies reativas e um catalisador imobilizado nas paredes da estrutura do reator, extinguindo limitações no transporte de massa externo (Ramos, 2014).

Um reator tubular comum pode ser micro-estruturado ao rechear-se o volume interno com estruturas compactas nas quais o escoamento pelos seus interstícios seja caracterizado por um diâmetro hidráulico de escala micrométrica. No exemplo da Figura 1, a seção transversal de um arranjo compacto de esferas no seio do reator (ou seja, desprezando-se os efeitos de parede) define interstícios de escoamento, preenchidos em azul. A área de cada interstício (A_{gap}) é definida pela Equação 1, em que r_p é o raio da partícula esférica, enquanto o perímetro de um interstício (P_{gap}) é definido pela Equação 2. Substituindo as Equações 1 e 2 na Equação 3, que define diâmetro hidráulico (d_h), encontra-se a expressão que relaciona o raio das partículas com o diâmetro hidráulico do escoamento em questão. Nota-se que, para recheios cujos raios variam entre 0,5 e 3,0 mm, os diâmetros hidráulicos situam-se entre aproximadamente 100 e 620 μm , caracterizando um micro-escoamento.

Figura 1 – Seção transversal de leito recheado com esferas em arranjo compacto.



$$A_{gap} = (\sqrt{3} - \pi/2)r_p^2 \quad (1)$$

$$P_{gap} = \pi r_p \quad (2)$$

$$d_h = 4 \frac{A_{gap}}{P_{gap}} = \left(\frac{4\sqrt{3}-2\pi}{\pi} \right) r_p \cong 0,2053 r_p \quad (3)$$

1.2. Distribuição do tempo de residência (DTR)

A distribuição do tempo de residência indica o histórico, à saída do reator, de cada porção de fluido que nele foi inserida. A metodologia proposta por Fogler (2005) para determinação

desta distribuição baseia-se na injeção de um pulso de marcador (idealmente similar a uma função delta de Dirac) na entrada do reator e no registro da concentração do marcador na saída. A curva $C(t)$ obtida é então normalizada segundo a Equação 4, que gera a distribuição $E(t)$ denominada função densidade de probabilidade do tempo de residência:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (4)$$

O tempo de residência médio (t_m) é então definido pela Equação 5 e pode ser usado em seguida para definir a variância da dispersão (σ^2), conforme mostrado pela Equação 6.

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t)dt \quad (6)$$

Os parâmetros t_m e σ^2 permitem avaliar a idealidade do escoamento em reatores tubulares sem ou com recheio (PFRs e PBRs, respectivamente), assim como a presença de problemas de dispersão (zonas mortas, caminhos preferenciais de escoamento e difusão axial). É importante notar que o tempo de residência médio pode não corresponder ao tempo espacial (τ), definido pela Equação 7 como a razão entre o volume de escoamento (V) e a vazão volumétrica (Q).

$$\tau = V/Q \quad (7)$$

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reatores fotoquímicos empregados neste trabalho são reatores tubulares em vidro borossilicato (Per-lab) transparente à radiação UV próximo. Dois tamanhos de reator foram testados: diâmetros internos de 17,6 e 29,2 mm (espessura de parede 1,2 e 1,4 mm, respectivamente), ambos com 300 mm de comprimento. Estes reatores foram recheados com quatro tamanhos de esferas transparentes de borossilicato em arranjos compactos, cujos diâmetros (1, 3, 5 e 6 mm) atendem às condições de micro-escoamento a serem testadas. A Figura 2 (Ramos, 2014) ilustra a geometria e a disposição do reator durante os experimentos. A Figura 3 é um esquema do arranjo experimental utilizado para a determinação da DTR. Para o bombeamento de água destilada, foi utilizada uma bomba peristáltica de marca Provitec e modelo DM 5900 AX-D regulada a uma vazão constante de 33,1 mL min⁻¹. As tubulações e conexões utilizadas foram majoritariamente mangueiras de 0,8 mm de diâmetro interno em teflon, que apresentam menor risco de adsorção do corante-marcador em suas paredes em relação a mangueiras tradicionais de silicone. Ainda assim, tubos de silicone de 0,5 mm foram utilizados em trechos curtos onde um acesso mais fácil era requerido para a injeção do marcador ou a amostragem da corrente de saída do reator (ambas realizadas com uma seringa simples).

A cada experimento, injetou-se um pulso de 1,0 mL de solução aquosa 8,51x10⁻¹ mmol L⁻¹ de alaranjado de metila (Sigma-Aldrich) à corrente de água destilada na entrada do reator. A coleta de amostras de aproximadamente 1,0 mL, coletadas por gotejamento ao longo de dez segundos, foi feita na saída do reator a intervalos de tempo pré-determinados.

Figura 2 – Disposição do fotorreator tubular e do recheio utilizados.

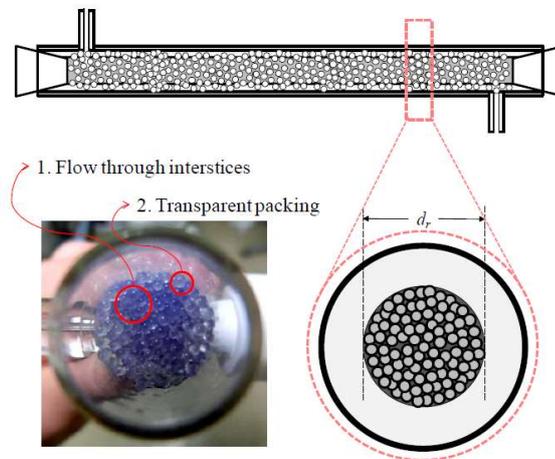
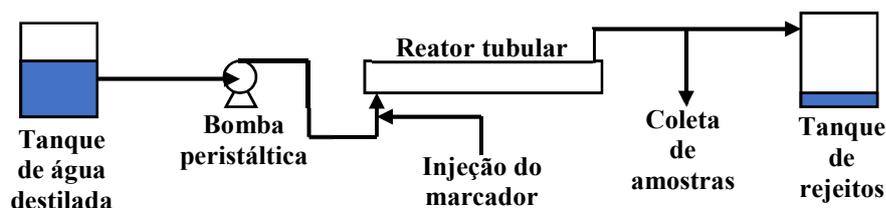


Figura 3 – Esquema do arranjo experimental para determinação da DTR.



Todas as amostras foram diluídas em água destilada e analisadas quanto à concentração de alaranjado de metila em um espectrofotômetro UV-visível Varian modelo Cary 50 Probe através de uma curva de calibração previamente preparada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de distribuição do tempo de residência (função $E(t)$) para os dois reatores analisados estão representadas na Figura 4. Para simplificar a análise, os reatores de diâmetro interno de 29,2 e 17,6 mm serão chamados concisamente de reatores “grande” e “pequeno”. Nota-se que nenhum dos arranjos apresentou curto-circuito, recirculação interna nem formação de caminhos preferenciais de escoamento, o que teria gerado picos secundários. Para ambos os reatores, o experimento sem qualquer recheio (*i.e.* com os reatores não empacotados) resultou em curvas com “caudas” que se prolongam para além da duração do experimento, indicando a estagnação de uma porção do fluido (e, conseqüentemente, do marcador utilizado) em regiões com pouca circulação. As curvas referentes aos arranjos empacotados apresentam picos próximos, relativamente simétricos e com largura decrescente conforme se diminui o diâmetro das esferas, sugerindo que a presença do recheio produz escoamentos tipo pistão. Isto pode ser explicado pela segmentação do fluxo em canais de escoamento menores, o que é intensificado pela redução do tamanho dos obstáculos. Quanto às curvas dos reatores sem recheio, a defasagem dos picos se justifica pelo maior volume disponível para escoamento, implicando tempos de residência maiores a vazões constantes. A largura superior dos picos, que passam a ser fortemente assimétricos, pode ser explicada por escoamentos próximos do regime laminar.

Figura 4 – Resultados das determinações de DTR para ambos reatores em função de sua estruturação interna.

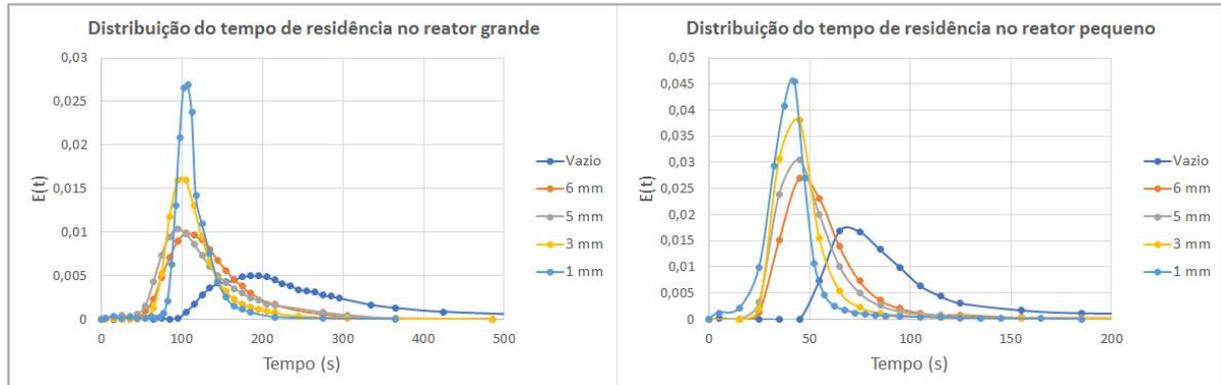


Tabela 1 – Resultados dos experimentos de DTR realizados

Reator	r_p (mm)	d_h (mm)	V (mL)	τ (s)	t_m (s)	$ \tau - t_m $ (s)	σ^2 (min ²)	N_d (-)	N_T (-)
Grande	Ausente	29,200	164,2	298	254	43	3,10	N/A	N/A
	3,0	0,616	67,2	122	132	10	0,99	0,08	8
	2,5	0,513	67,2	122	138	16	0,75	0,11	6
	1,5	0,308	64,2	116	122	6	0,68	0,04	13
	0,5	0,103	60,2	109	116	7	0,21	0,01	39
Pequeno	Ausente	17,600	62,2	113	107	6	0,88	N/A	N/A
	3,0	0,616	31,2	57	60	4	0,30	0,07	9
	2,5	0,513	28,7	52	52	0	0,11	0,05	11
	1,5	0,308	24,7	45	52	7	0,33	0,05	11
	0,5	0,103	24,2	44	41	3	0,07	0,02	21

A Tabela 1 traz os valores do tempo espacial (τ), do tempo médio de residência (t_m) e da variância do tempo de residência (σ^2) calculados a partir das curvas apresentadas na Figura 4 e das medidas dos volumes livres para escoamento (V). A diferença neste último se deve à presença de recheio e, entre os reatores recheados, a efeitos de parede que são mais significativos para diâmetros maiores de partícula. Observa-se similaridade entre os tempos de residência médios e os tempos espaciais para todos os arranjos exceto para o reator grande não recheado, cujo tempo de residência curto confirma a presença significativa de zonas de estagnação. Para reiterar a análise visual dos gráficos da Figura 4, dois modelos de escoamento (sintetizados por Levenspiel, 1999) foram ajustados aos dados experimentais: o modelo de dispersão e o modelo de tanques em série, de onde se tira respectivamente os números de dispersão (N_d) e de tanques em série (N_T) que são indicadores da idealidade de um escoamento pistão. Verifica-se que a redução do diâmetro hidráulico diminuiu a dispersão axial do corante-marcador nos reatores estudados e aumentou o número equivalente de tanques, comprovando a tendência, sugerida pela Figura 4, a perfis de escoamento pistonados cada vez mais próximos de um escoamento ideal. Estes modelos não puderam ser aplicados aos reatores sem recheio pois o escoamento, nestes casos, possui um caráter próximo do laminar, sendo um modelo de convecção pura mais adequado.

4. CONCLUSÃO

Verificou-se que, ao menos sob a perspectiva dos perfis de escoamento, os reatores fotocatalíticos beneficiam-se significativamente da micro-estruturação. Além de contornar problemas tais como presença de zonas de volume morto e formação de caminhos preferenciais, a redução do diâmetro hidráulico provou-se valiosa no estreitamento da dispersão da DTR em tais reatores. Isto é especialmente relevante no tratamento de efluentes devido à necessidade de que todas as porções de fluido apresentem o mesmo histórico dentro dos sistemas de tratamento, garantindo a degradação homogênea e eficiente dos contaminantes ao evitar a formação de subprodutos indesejados resultantes de reações paralelas em regiões de retro-mistura.

Contempla-se, na sequência deste trabalho, a análise dos reatores fotocatalíticos micro-estruturados no tocante ao fluxo fotônico que alimentará as reações em seu interior. Pretende-se avaliar este parâmetro através de medidas físicas (espalhamento de luz incidente) e químicas (actinometria) em relação à influência de diferentes materiais e tamanhos de recheio.

6. REFERÊNCIAS

- AUBIN, J.; XUEREBA, C. Micromixers. In: DIETRICH, T. R. *Microchemical Engineering in Practice*. John Wiley & Sons: Hoboken, 2009.
- FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Quarta edição, Prentice Hall, 2005.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. Terceira edição, Wiley, 1999.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ, P.; ALARCON, D.; COLLARES, M.; FARINHA, J.; CORREIA, J. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, vol. 77, p. 513-524, 2004.
- MCCULLAGH, C.; SKILLEN, N.; ADAMS, M.; ROBERSON, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, p. 1002-1017, 2011.
- NEUMANN, M.; ZEITLER, K. Application of Microflow Conditions to Visible Light Photoredox Catalysis. *Org. Lett.*, vol. 14(11), p. 2658-2661, 2012.
- POHAR, A.; PLAZL, I. Process Intensification through Microreactor Application. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 23(4), p. 537-544, 2009.
- RAMOS, B. Intensification of photo-induced oxidation processes by using micro-structured reaction spaces. 2014. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology: Tóquio, 2014.
- ROUGE, A.; SPOETZL, B.; GEBAUER, K.; SCHENK, R.; RENKEN, A. Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, p. 1419-1427, 2001.
- SCHUBERT, K.; BRANDNER, J.; FICHTNER, M.; LINDER, G.; SCHYGULLA, U.; WENKA, A. Microstructured devices for applications in thermal and chemical engineering. *Nanosc. Microsc. Therm.*, vol. 5, p. 17-39, 2001.