

VINÍCIUS RICARDO DE SOUZA

**CONSTRUÇÃO DE UM REATOR DE OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA
PARA DESTRUIÇÃO DE RESÍDUOS FARMACÊUTICOS**

Brasília, DF

2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CEILÂNDIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM SAÚDE

VINÍCIUS RICARDO DE SOUZA

**CONSTRUÇÃO DE UM REATOR DE OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA
PARA DESTRUIÇÃO DE RESÍDUOS FARMACÊUTICOS**

Tese submetida à Coordenação da Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias em Saúde da Faculdade de Ceilândia como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências e Tecnologias em Saúde.

Orientador: Prof. Dr. Anderson de Jesus
Gomes

Co-orientador: Prof. Dr. Araken dos Santos
Werneck Rodrigues

Brasília

27 de novembro de 2015

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CEILÂNDIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS EM SAÚDE

**CONSTRUÇÃO DE UM REATOR DE OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA
PARA DESTRUIÇÃO DE RESÍDUOS FARMACÊUTICOS**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anderson de Jesus Gomes – Presidente

Universidade de Brasília

Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado

Universidade Federal de Uberlândia

Profa. Dra. Claire Nain Lunardi Gomes

Universidade de Brasília

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Universidade de Brasília

Prof. Dr. Paulo Gustavo Barboni Dantas Nascimento

Universidade de Brasília

Prof. Dra. Maria Hosana Conceição (Suplente)

Universidade de Brasília

Disse-lhe Jesus: “Eu sou o Caminho, a Verdade e a Vida.

Ninguém vem ao Pai senão por mim”.

João, 14-6.

“E eu que era triste

Descrente deste mundo

Ao encontrar você eu conheci

O que é felicidade meu amor”

Antônio Carlos Jobim

À minha esposa Keilenne,

Meu filho Vinícius Jr. e

Minha filha Luíza

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Anderson de Jesus Gomes pela disposição em me orientar, pelas palavras de ânimo e apoio a cada conquista.

Ao Prof. Dr. Araken dos Santos Werneck Rodrigues, amigo de longa data, que aceitou a proposta deste trabalho com alegria e sempre esteve presente nos momentos de paz e de dificuldade.

À Profa. Dra. Claire Nain Lunardi Gomes pelos questionamentos profundos que muito enriqueceram este projeto e lançou a base para projetos futuros.

Ao amigo Afrânio Ribeiro que muito me auxiliou com sua criatividade e competência. Que Deus lhe abençoe e guarde meu amigo!

A toda a equipe de docentes da UnB-FCE, em especial Prof. Dr. Marcelo Souza, Profa. Dra. Maria Hosana, Prof. Dr. Paulo Barboni, Prof. Dr. Juliano Chaker, Prof. Dr. Alexis Welker, Prof. Dr. Gerson Cipriano, Prof. Dr. João Durigan, Profa. Dra. Patrícia Escalda, Prof. Dr. Emerson Fachin e Prof. Dr. Alex Leite pelo apoio e incentivo em minhas pesquisas.

À Profa. Dra. Diana Moura, diretora da FCE, e toda a equipe de direção, em especial Ana Cristina e Ana Paula pelo apoio institucional. Às secretárias da pós graduação, Vanessa e Regiane, sempre dispostas a me auxiliar com dedicação, seriedade e alegria.

Ao Técnico Diego que sempre se dispôs a me ajudar nas atividades laboratoriais, principalmente nas até então desconhecidas por mim. Aos Técnicos Marcos, Sr. Teles, Léo, Elias e, mais recentemente, Renata; pessoas sensacionais das quais só tenho lembranças felizes.

Ao pessoal da manutenção Adirson, Ancelmo, Carlos Alberto, Emanuel, Wilson, e em especial, Luiz Carlos, grande amigo, pessoal sempre disposto a me auxiliar na instalação e manutenção de equipamentos e instalações necessárias para a realização deste projeto.

Ao pessoal da segurança Firmino, Barreto, João, Pedro, Mezaque, Fabiano, Antônio e Marismarques; Vilene, Helena e Naiane, sempre dispostos a me receber na UnB com alegria. Aos jardineiros França, Carlos e Josiel, que cederam um espaço no depósito do jardim para que eu pudesse manipular o reator com segurança. A todo o pessoal da copa e limpeza, em especial Rose, Edlamar, Raquel, Elma, Lusia, Marlene, Piedade, José, Alan, Raimundo, Denise, que sempre limpou com dedicação as salas de estudo, laboratórios e dependências da UnB, fundamentais para realização deste trabalho.

A todo pessoal que faz da UnB-FCE uma grande e harmônica família, em especial Mark, Alana, Aliemar, Alisson, Evilásio, Francisco, Cleber, Jeferson, Dionísio, Leopoldo, Delano, Ribamar, Carlos e Manoel.

Quero agradecer à minha família, em especial a minha esposa Keilenne que, com seu amor e dedicação incondicional, a mim e a meus filhos Vinícius Jr. e Luíza, tornou possível a realização deste trabalho.

À minha eterna amiga e mãe, Dilse. À minha vó Dalva. Ao meu irmão, quase pai, Paulo Jr. À minha irmã e amiga Denise. Aos meus sobrinhos Iago, Júlia e Davi. Ao meu cunhado Rodrigo e cunhada Solange.

Ao meu sogro Ineivan, minha sogra Neide e seus filhos Daniel e Gabriela, principalmente por tornar meus fins de semana ainda mais agradáveis.

Enfim, gostaria de agradecer o apoio financeiro da CAPES e da UnB, pelos diversos programas financeiros que auxiliaram o desenvolvimento deste trabalho. Em especial, o CDT pela parceria no pedido de patente.

A todos que de certa forma contribuíram para realização deste trabalho, meu muito obrigado! O desenvolvimento do reator foi a realização de um sonho, acompanhado por quatro anos de maravilhosas conquistas: espirituais, pessoais, familiares, profissionais, financeiras, sociais e acadêmicas.

Ao Senhor Jesus Cristo que abriu meu entendimento à Palavra (Verdade), me mostrou o Caminho estreito que leva ao Amor e me deu a oportunidade de praticar o bem que conduz à Vida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1. Objetivo Geral	6
2.2. Objetivos Específicos	6
3. REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1. A Presença de Fármacos nos Ecossistemas Aquáticos	7
3.1.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	10
3.1.2. Antiinflamatórios Não-Esteróides em Ambientes Aquáticos	10
3.2. A Presença de Compostos Fenólicos no Ambiente	16
3.3. Estado da Arte da Tecnologia OASc.....	18
3.3.1. Propriedades da Água Supercrítica	19
3.3.2. Oxidação Total em Água Supercrítica	20
3.3.3. Limitações Operacionais da OASc.....	21
3.3.4. Demanda de Energia do Processo de OASc.....	22
3.3.5. Plantas Piloto e Industriais de OASc	23
3.4. Projeto do Reator ROASc V4.1	24
3.4.1. Projeto do Vaso de Pressão	25
3.4.2. Estado Plano de Tensões.....	29
3.4.3. Estado Geral Tridimensional de Tensões.....	35
3.4.4. Critérios de Falha Estática.....	38
3.4.5. Projeto do Cabeçote-Parafuso	45
3.4.6. Mecanismos de Falha por Fadiga	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
4.1. Reator de Oxidação em Água Supercrítica	70
4.2. Metodologia OASc Utilizada.....	73
4.3. Resíduos Farmacêuticos Estudados.....	74
4.4. Técnicas Espectrofotométricas Utilizadas.....	75
4.4.1. Espectroscopia na Região do UV-Vis.....	75
4.4.2. Espectroscopia por Emissão de Fluorescência	75
4.4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	76

4.5.	Técnica de Eletrocoagulação	76
4.5.1.	Detecção e Análise do Cr (VI)	77
4.5.2.	Princípio de Funcionamento da Eletrocoagulação	79
4.5.3.	Processo de Eletrocoagulação	81
4.6.	Preparo das Soluções	83
4.6.1.	Solução Estoque de Peróxido de Hidrogênio	83
4.6.2.	Soluções Aquosas de Fármacos e Compostos Fenólicos.....	84
4.6.3.	Soluções Aquosas de Compostos Fluorescentes	86
4.6.4.	Soluções Aquosas de Etanol, Isopropanol e Terc-butanol	88
5.	RESULTADOS	90
5.1.	Pressão Máxima de Trabalho do ROASc V4.1	90
5.2.	Determinação dos Coeficientes de Segurança do ROASc V4.1	92
5.2.1.	Cálculo dos Coeficientes de Segurança do Cabeçote-Parafuso	92
5.2.2.	Cálculo dos Coeficientes de Segurança Dinâmicos do ROASc	
V4.1		93
5.3.	OASc de Paracetamol, Ibuprofeno e Ácido Acetilsalicílico.....	96
5.3.1.	Concentração Residual dos Fármacos Estudados.....	99
5.4.	OASc de Compostos Fenólicos.....	102
5.4.1.	Concentração Residual dos Compostos Fenólicos Estudados	104
5.5.	Compostos Fluorescentes.....	106
5.5.1.	OASc de Compostos Fluorescentes.....	108
5.5.2.	Concentração Residual dos Fluoróforos Estudados.....	111
5.6.	Alcoóis.....	112
5.6.1.	OASc das Soluções de Etanol, Isopropanol e Terc-butanol....	115
5.6.2.	Concentração Residual de Etanol, Isopropanol e Terc-Butanol	119
5.7.	Eletrocoagulação do Cr (VI)	120
5.7.1.	Tempo de Eletrocoagulação.....	123
5.7.2.	Análise da Concentração de Cromo	124
6.	DISCUSSÃO	128
7.	CONCLUSÕES	137
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
9.	ANEXO 1: HISTÓRICO DA CONSTRUÇÃO DOS REATORES ROASc .	154

9.1. ROASc V1.1	154
9.2. ROASc V2.1	156
9.2.1. ROASc V2.2	161
9.3. ROASc V3.1	163
9.3.1. ROASc V3.2	166
9.3.2. ROASc V3.3	168
9.4. ROASc V4.1	171
10. ANEXO 2: PEDIDO DE PATENTE	173

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Concentração média de paracetamol encontrada em ambientes aquáticos em vários países.	13
Tabela 3.2: Fatores de confiabilidade para resistências à fadiga com desvio-padrão igual ou menor a 8 % da média [86].	68
Tabela 4.1: Dados dos preparos das soluções estoques dos fármacos e compostos fenólicos.	84
Tabela 4.2: Dados dos preparos das soluções de referência dos fármacos e compostos fenólicos.	85
Tabela 4.3: Concentrações das alíquotas utilizadas para a confecção das curvas de calibração dos fármacos e compostos fenólicos.	86
Tabela 4.4: Dados dos preparos das soluções estoques dos compostos fluorescentes.	87
Tabela 4.5: Dados dos preparos das soluções de referência dos compostos fluorescentes.	87
Tabela 4.6: Concentrações das alíquotas utilizadas para a confecção das curvas de calibração dos compostos fluorescentes.	88
Tabela 5.1: Determinação do coeficiente de segurança dinâmico (N_d) para a região de pressurização do reator.	95
Tabela 5.2. Determinação dos coeficientes de segurança estático e dinâmico para a região de travamento do ROASc V4.1.	96
Tabela 5.3: Dados referentes aos picos de absorbância característicos dos fármacos e do Cr (VI) relativos às Figuras 5.3, 5.4 e 5.5.	99
Tabela 5.4: Equações das curvas de calibração utilizadas na	101

determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico tratadas por OASc e eletrocoagulação.

Tabela 5.5: Dados referentes ao cálculo da eficiência de destruição de soluções aquosas de fármacos tratadas por OASc e eletrocoagulação. 101

Tabela 5.6: Dados referentes aos picos de absorbância característicos de compostos fenólicos e do Cr (VI) relativos às Figuras 5.10, 5.11 e 5.12. 104

Tabela 5.7: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de compostos fenólicos tratadas por OASc e eletrocoagulação. 105

Tabela 5.8: Dados referentes ao cálculo da eficiência de destruição de soluções aquosas de compostos fenólicos tratadas por OASc e eletrocoagulação. 106

Tabela 5.9: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de compostos fluorescentes tratadas por OASc. 111

Tabela 5.10: Dados referentes ao cálculo da eficiência de destruição de soluções aquosas de compostos fluorescentes tratadas por OASc. 112

Tabela 5.11: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de etanol, isopropanol e terc-butanol oxidadas em água supercrítica. 119

Tabela 5.12: Dados utilizados para o cálculo da eficiência de destruição aproximada para o etanol, isopropanol e terc-butanol. 120

Tabela 5.13: Dados referentes aos picos de absorção referentes ao Cr (VI) e pH das amostras tratadas por OASc.	122
Tabela 5.14: Percentual de remoção (R) do íon Cr ⁶⁺ dos efluentes tratados por eletrocoagulação tendo como referência a absorbância em 350,0 nm.	127
Tabela 6.1: Concentrações iniciais e finais de resíduos farmacêuticos modelos e eficiência de destruição (ED) calculada para os ensaios de destruição.	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Fórmula estrutural do paracetamol.	12
Figura 3.2: Fórmula estrutural do ibuprofeno.	13
Figura 3.3: Fórmula estrutural do ácido acetilsalicílico.	14
Figura 3.4: Fórmulas estruturais dos compostos fenólicos: (a) fenol, (b) 2,6-diclorofenol indofenol e (c) azul de bromofenol.	18
Figura 3.5: Seção transversal da extremidade inferior de um vaso pressão submetido a uma pressão interna P_i e pressão externa P_e .	26
Figura 3.6: Desenho esquemático de (a) um recorte de um cilindro espesso, seu corte transversal (b) e uma porção elementar desse recorte (c) [83].	27
Figura 3.7: Estado plano de tensões: (a) representação das tensões normais (azuis) e transversais (rosas) no elemento A, (b) uma porção retangular elementar e (c) uma seção triangular elementar [83].	30
Figura 3.8: Representação gráfica das tensões máxima e mínima: (a) principais e (b) de cisalhamento [85].	32
Figura 3.9: Círculo de Mohr para o estado plano de tensões [83].	35
Figura 3.10: Estado geral de tensões tridimensional: (a) Tensões normais e de cisalhamento em um plano oblíquo qualquer; (b) Orientação de um volume elementar onde atuam apenas tensões principais; (c) Círculo de Mohr para determinação da tensão de cisalhamento máxima absoluta ($\tau_{\text{máx}}$) [83].	37
Figura 3.11: Círculo de Mohr para o estado triaxial de tensões (σ_1, σ_2	38

e σ_3) e determinação gráfica da tensão de cisalhamento máxima absoluta ($\tau_{\text{máx}}$) aplicado ao caso em que $K = 3,0$.

Figura 3.12: Teste uniaxial de tensão: (a) elemento de um material tirado de um corpo de prova; (b) círculo de Mohr para o estado uniaxial de tensão; (c) linhas de Lüder indicando os planos de tensão máxima de cisalhamento [85]. 39

Figura 3.13: Critério de falha de Tresca ou critério da máxima tensão de cisalhamento [83]. 41

Figura 3.14: Deformação de um elemento de volume do material: (a) atuação das tensões principais; (b) alteração volumétrica causada pela ação da tensão média; e (c) deformação do material [85]. 42

Figura 3.15: Critério de Von Mises ou critério da máxima energia de distorção para o estado plano de tensões [83]. 44

Figura 3.16: Conexão cabeçote-parafuso e vaso de pressão indicando a carga externa de tração G , resultante da pressão interna. 46

Figura 3.17: Diagrama típico de tensão-deformação para materiais constituintes de parafuso, mostrando a resistência à prova S_p , a resistência ao escoamento ($S_y = \sigma_e$) e a resistência última à tração S_{ut} [84]. 48

Figura 3.18: Tensões variantes no tempo [86]. 56

Figura 3.19: Valores das componentes alternada e média, e o intervalo de variação de tensões para tensões cíclicas alternadas, repetidas e pulsantes [86]. 59

Figura 3.20: Gráfico log-log da composição de curvas S-N para aços forjados com $S_{ut} < 200$ kpsi (1.400 MPa) [86]. 62

Figura 3.21: Efeitos da tensão média e da tensão alternada na resistência à fadiga de vida longa baseados em aços em testes de 64

10^7 a 10^8 ciclos [86].

Figura 3.22: Diversas curvas de falha para tensões repetidas [86]. 69

Figura 4.1: Fotografia do ROASc V4.1 desmontado. Abaixo: disco de ruptura à esquerda, cabeçote ao centro e transdutor de pressão e temperatura à direita. Acima: resistências elétricas à esquerda e vaso de reação ao centro. 70

Figura 4.2: Desenho simplificado das peças do ROASc V4.1 71

Figura 4.3: Espectros de absorção UV-Vis de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ de CrO₄⁻² em solução aquosa. Curva (a) pH 2,0 e (b) pH 12,0 [89]. 78

Figura 4.4: Diagrama esquemático do arranjo experimental: (1) fonte estabilizada de corrente contínua, regulador de voltagem (V) e regulador de corrente (A); (2) agitador magnético; (3) barra magnética; (4) célula de eletrocoagulação; (5) eletrodos de aço inox. 82

Figura 5.1: Determinação das pressões e temperaturas operacionais do ROASc V4.1 por meio da intersecção das curvas polinomiais que representam as tensões de escoamento $\beta\sigma_e(T)$ para $N_e = 1,25$ e $1,50$ e das regressões lineares que representam o aquecimento de um volume útil de 5 ml de H₂O₂ a 17 % e de água deionizada. 91

Figura 5.2: Determinação gráfica do coeficiente de segurança dinâmico N_d do ROASc V4.1 por meio do diagrama de Goodman modificado para o caso de carregamento em que a razão σ_a/σ_m é unitária. 94

Figura 5.3: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, paracetamol aquoso (10 ppm); (b) pontos vermelhos, paracetamol aquoso (4.750 ppm) tratado por OASc e contaminado com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado (EQ) para remoção do Cr (VI). 97

- Figura 5.4:** Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução ibuprofeno aquoso a 32 ppm; (b); pontos vermelhos, solução de ibuprofeno aquoso tratada por OASc e contaminada com Cr (VI) (50 % da concentração original) e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI). 98
- Figura 5.5:** Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de ácido acetilsalicílico (20 ppm) (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI). 98
- Figura 5.6:** Curva de calibração utilizada para determinação da concentração residual de paracetamol obtida pelas intensidades de absorbância de soluções aquosas de paracetamol entre 312,5 e 10.000 ppb. 99
- Figura 5.7:** Curva de calibração utilizada para determinação da concentração residual de ibuprofeno obtida pelas intensidades de absorbância das soluções aquosas de ibuprofeno entre 500 e 16.000 ppb. 100
- Figura 5.8:** Curva de calibração utilizada para determinação da concentração residual de ácido acetilsalicílico obtida pelas intensidades de absorbância das soluções aquosas de ácido acetilsalicílico entre 625 e 20.000 ppb. 100
- Figura 5.10:** Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de fenol com concentração de 62,5 ppm (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado (EQ) para remoção do Cr (VI). 102
- Figura 5.11:** Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, 103

solução aquosa de diclorofenol com concentração de 10 ppm (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI).

Figura 5.12: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de azul de bromofenol com concentração de 10 ppm (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI). 104

Figura 5.13: Fórmulas estruturais dos compostos fluorescentes: (a) fluoresceína sódica, (b) riboflavina (vitamina B2) e (c) L-triptofano. 108

Figura 5.14: Espectros de emissão de fluorescência da fluoresceína sódica (FLU): (a) pontos vermelhos, fluoresceína aquosa a 125 ppb (b); pontos pretos, fluoresceína aquosa a 1.000 ppm tratada por OASc. 109

Figura 5.15: Espectros de emissão de fluorescência da riboflavina (B2): (a) pontos vermelhos, riboflavina aquosa a 25 ppm (b); pontos pretos, riboflavina aquosa a 250 ppm tratada por OASc. 110

Figura 5.16: Espectros de emissão de fluorescência do L-triptofano (TP): (a) pontos vermelhos, L-triptofano aquoso a 650 ppb (b); pontos pretos, L-triptofano aquoso a 812,5 ppm tratado por OASc. 110

Figura 5.17: Fórmulas estruturais do (a) etanol, (b) isopropanol e (c) terc-butanol. 113

Figura 5.18: Sobreposição dos espectros das soluções aquosas de etanol entre 0 e 100 %. 115

Figura 5.19: Sobreposição dos espectros das soluções aquosas de isopropanol entre 0 e 100 %.	116
Figura 5.20: Sobreposição dos espectros das soluções aquosas de terc-butanol entre 0 e 100 %.	116
Figura 5.21: Vista ampliada da região do infravermelho utilizada para construção da curva de calibração utilizada na determinação da concentração residual de etanol presente nas soluções oxidadas no reator.	117
Figura 5.22: Vista ampliada da região do infravermelho utilizada para construção da curva de calibração utilizada na determinação da concentração residual de isopropanol presente nas soluções oxidadas no reator.	118
Figura 5.23: Vista ampliada da região do infravermelho utilizada para construção da curva de calibração utilizada na determinação da concentração residual de terc-butanol presente nas soluções oxidadas no reator.	118
Figura 5.24: Espectros UV-Vis das soluções aquosas tratadas por OASc de IBU, PC, AAS, ABF, DCF e FF nas concentrações iniciais de 400, 4750, 3250, 375, 125 e 2500 ppm, respectivamente. *O espectro do ibuprofeno representa aproximadamente 50 % da concentração de cromo original.	121
Figura 5.25: Relação entre o tempo de eletrocoagulação e a intensidade dos picos de absorbância referentes ao comprimento de onda de 256,0 nm.	123

Figura 5.26: Espectros representativos em UV-Vis de alíquotas tratadas por eletrocoagulação (EQ) provenientes dos efluentes OASc dos compostos estudados.	125
Figura 5.27: Curva de calibração para amostras contendo Cr (VI) entre 0,10 e 3,2 ppm relativa ao comprimento de onda de 350,0 nm.	126
Figura 5.28: Curva de calibração para amostras contendo Cr (VI) entre 5,0 e 50 ppm tendo como referência a absorbância em 350,0 nm.	126
Figura A1.1: ROASc V1.1 conectado ao manômetro Span® que apresenta uma leitura residual de aproximadamente 20 bar (2,0 MPa) (escala vermelha).	156
Figura A1.2: ROASc V2.1 e equipamentos acessórios. (a) termopar à esquerda, resistência elétrica ao centro e transdutor de pressão à direita. (b) da esquerda para direita: painéis indicadores Holykell® e Tholz® e o contator.	157
Figura A1.3: Desenho da ponta do transdutor de pressão Holykell® com o ombro inclinado que permite sua utilização como válvula agulha. As medidas estão em polegadas e, entre parênteses, em milímetros.	158
Figura A1.4: Painel indicador mostrando a obtenção de água supercrítica a temperatura de 375 °C e pressão de 31,75 MPa (317,5 bar).	160
Figura A1.5: Fotografia do ROASc V3.1 com o cabeçote-parafuso e duas resistências elétricas encaixadas.	164
Figura A1.6: Restos do ROASc V3.1B danificado após a explosão ocorrida no dia 27 de agosto de 2013.	166

Figura A1.7: Reator hidrostático ROASc V3.2 de 2,0 mL de volume útil. 168

INDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: HISTÓRICO DA CONSTRUÇÃO DOS REATORES HIDROSTÁTICOS	154
ANEXO 2: PEDIDO DE PATENTE	173

ÍNDICE DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área (mm ²)
a, b	Raios do Cilindro
AAS	Ácido Acetilsalicílico
ABF	Azul de Bromofenol
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs.	Absorbância (u.a.)
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AINEs	Antiinflamatórios Não-Esteróides
ASc	Água Supercrítica
ATR	Reflexão Total Atenuada
β	Constante Arbitrária
B2	Riboflavina (Vitamina B2)
C	Concentração (g.L ⁻¹)
c	Coordenada de Centro
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDEs	Compostos Desreguladores Endócrinos
CDT-UnB	Centro de Desenvolvimento Tecnológico da UnB
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM/EM	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa em Tandem
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CL-EM/EM	Cromatografia Líquida/Espectrometria de Massa em Tandem
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Conama	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COX	Ciclooxigenase
Cr (VI), Cr ⁶⁺	Cromo Hexavalente
D, d	Diâmetro Externo, Diâmetro Interno
δ	Elongação (m)
DCF	2,6-Diclorofenol Indofenol
ε	Deformação Axial
E	Módulo de Young (GPa)
ED	Eficiência de Destruição (%)
EM	Espectrômetro de Massa

EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
EQ	Eletrocoagulação
EROs	Espécies Reativas de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EtOH	Etanol
EUA	Estados Unidos da América
F	Força, Carga (N)
FAC	Fadiga de Alto-Ciclo
FBC	Fadiga de Baixo-Ciclo
FDA	Agência Americana <i>Food And Drug Administration</i>
FF	Fenol
FLU	Fluoresceína Sódica
FSc	Fluido Supercrítico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FUB	Fundação Universidade de Brasília
G	Carga Externa de Tração (N)
I	Intensidade (u.a.)
IBU	Ibuprofeno
IpOH	Isopropanol
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
J	Constante de Rigidez da Junção
K	Razão entre Raios do Cilindro
k	Rigidez ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
λ	Comprimento de Onda (nm)
l	Comprimento, Alcance ou Agarramento (m)
LCDs	Monitores de Cristal Líquido
LPX	Peroxidação Lipídica
LQ	Limite de Quantificação
MTX	Metotrexato
N	Coeficiente de Segurança
n	Número de Filetes
v	Concentração de Alíquota ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
OASc	Oxidação em Água Supercrítica

P	Pressão (MPa)
p	Passo de Rosca
P&T	Pressão e Temperatura
P.A.	Para Análise
PC	Paracetamol
PCBs	Bifenilos Policlorados
PET	Politereftalato de Etileno
PID	Controlador Proporcional Integral Derivativo
PLGA	Poli(L-Ácido Láctico-co-Ácido Glicólico)
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PVA	Poli(Álcool Vinílico)
r	Raio (m)
R	Razão de Tensão
ROASc	Reator de Oxidação em Água Supercrítica
σ	Tensão (MPa)
S	Resistência Mecânica (MPa)
S-N	Tensão-Número de Ciclos
T	Temperatura (°C)
t	Tempo (s)
τ	Tensão de Cisalhamento (MPa)
TbOH	Terc-Butanol
TP	L-Triptofano
ν	Constante de Poisson
U	Densidade de Energia ($J \cdot m^{-3}$)
UE	União Europeia
UnB-FCE	Universidade de Brasília – Faculdade de Ceilândia
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta/Visível
V	Volume (mL)
θ, φ	Ângulo (radianos)
w	Fator de Porcentagem de Passo
ω	Constante Arbitrária

RESUMO

Foi realizada neste trabalho a construção do reator de oxidação em água supercrítica, o ROASc V4.1, com o objetivo de tratar resíduos farmacêuticos modelos a partir de 12 compostos orgânicos das classes de fármacos, fenóis, fluoróforos e alcoóis; sendo utilizado peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Técnicas espectrofotométricas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho foram utilizadas para análises das concentrações residuais dos compostos por meio de curvas de calibração previamente construídas. No caso dos fármacos (paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico), frequentemente encontrados em águas superficiais, encontrou-se uma eficiência de destruição (ED) superior a 99,9 % em todos os ensaios experimentais. Nos casos da fluoresceína sódica e do L-triptofano, foram atingidas EDs superiores a 99,9999 %. Os ensaios envolvendo fenóis apresentaram EDs superiores a 99,9 % e concentrações residuais inferiores ao limite máximo estabelecido pela Resolução Conama 430/2011, de 0,5 ppm. Nos ensaios contendo isopropanol e terc-butanol, a quantidade de oxidante usada mostrou-se insuficiente. Também foi proposto no trabalho o desenvolvimento de uma técnica de eletrocoagulação de efluentes provenientes desses ensaios para remoção do íon Cr (VI), proveniente da liga metálica do reator. Em todos os ensaios realizados, a concentração residual deste íon foi inferior ao limite máximo estabelecido pela supracitada Resolução de 0,1 ppm. A utilização de técnicas analíticas mais sofisticadas podem comprovar que o ROASc V4.1 é capaz de destruir fármacos, por exemplo, a concentrações traço ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), haja visto que na maioria das análises foram atingidos os limites de quantificação determinados estatisticamente por uma planilha eletrônica. Cálculos matemáticos semi-empíricos e testes supracitados demonstraram que o ROASc V4.1 é capaz de suportar pressões tão elevadas quanto 56,0 MPa a temperaturas de 430 °C, muito além do mínimo necessário para a produção de água supercrítica (374 °C; 22,1 MPa). O custo de fabricação do ROASc V4.1 foi muito baixo, em torno de US\$ 2.000,00, se comparado com reatores comerciais do tipo que custam pelo menos US\$ 40.000,00, o que torna o processo atrativo comercialmente.

Palavras-chave: Oxidação em Água Supercrítica (OASc); Resíduos Farmacêuticos; Eletrocoagulação de Cr (VI); Projeto de Reatores.

ABSTRACT

The primary goal of this work was the construction of the supercritical water oxidation reactor, the ROASc V4.1 for the treatment of pharmaceutical wastewater models obtained from 12 organic drugs compounds as phenols, alcohols and fluorophores; hydrogen peroxide being used as oxidizing agent. Ultraviolet-visible and infrared spectrophotometric techniques were used for the analysis of residual concentrations of the compounds using calibration curves previously constructed and validated. In the case of drugs like acetaminophen, ibuprofen and acetylsalicylic acid, often found in surface water, was observed destruction efficiency (DE) greater than 99.9 % in all experimental tests. In the case of sodium fluorescein and L-tryptophan, they were hit DEs higher than 99.9999 %. The trials involving phenols showed higher DEs to 99.9 % and residual concentrations below the maximum level set by CONAMA Resolution 430/2011, of 0.50 ppm. In tests containing isopropanol and tert-butanol, the amount of oxidant used was insufficient. Other goal of this work consists in the development of an electrocoagulation technique to treat effluent from these tests for in other to removal of the ion Cr (VI) from the alloy of the reactor. In all trials, the residual concentration of this ion was below the upper limit set by the above-mentioned Resolution of 0.10 ppm. The use of a more sophisticated analytical techniques can prove that the ROASc V4.1 is capable of destroying drugs, for example, to subtherapeutic levels, as it was showed that most of the analyzes have been hit the limits of quantification determined statistically by a spreadsheet. Semi-empirical mathematical calculations showed that ROASc V4.1 is able to resist high pressures as 56.0 MPa at temperatures of 430 °C far beyond the minimum required for the production of supercritical water (374 °C; 22.1 MPa). The manufacturing cost of ROASc V4.1 was very low, was about US\$ 2,000.00, if compared to others commercial reactors available that cost at least US\$ 40,000.00, which makes the process commercially attractive.

Keywords: Supercritical Water Oxidation (SCWO); Pharmaceutical wastewater; Electrocoagulation Cr (VI); SCWO Reactor Design.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a humanidade está enfrentando uma crise de resíduos orgânicos tóxicos. Todos os anos, a quantidade de resíduos gerados por fontes industriais e domésticas aumenta rapidamente. O tratamento desses resíduos está se tornando mais difícil e dispendioso devido, principalmente, à exigência de um tratamento mais rigoroso imposto por normas ambientais e limitações de descarga. Preocupações de saúde pública tem sido a força motriz para o rigor de legislações ambientais, destinadas a promover um ambiente mais limpo e mais seguro. Neste sentido a Resolução Conama 316/2002 [1], por exemplo, impõe eficiências de destruição e remoção de até 99,9999% para alguns compostos tóxicos e uso de instalações de tratamento totalmente fechadas. O aumento de restrições ambientais e a opinião pública desfavorável tem limitado a aplicação de técnicas convencionais de gestão de resíduos e, ao mesmo tempo, tem promovido o desenvolvimento de novas tecnologias.

As tecnologias convencionais utilizadas atualmente para tratar resíduos orgânicos incluem a adsorção, oxidação biológica, oxidação química, e incineração. Cada uma destas tecnologias tem deficiências e, portanto, nenhuma delas pode ser considerada a melhor opção para tratamento de resíduos orgânicos tóxicos. A oxidação em água supercrítica (OASc) tem sido proposta como uma tecnologia capaz de destruir uma grande variedade de compostos orgânicos perigosos. Ela vem atraindo muita atenção devido à sua elevada eficiência de destruição de uma grande variedade de resíduos de alta toxicidade, tais como resíduos químicos provenientes da desmilitarização de equipamentos e da indústria química pesada [2].

Alternativamente, quando não estão disponíveis tecnologias adequadas para eliminação de resíduos perigosos, muitas vezes os aterros sanitários têm sido utilizados como depósito desses materiais. A principal vantagem do processo OASc sobre aterros sanitários é que ele é um método de destruição. Como o depósito em aterro não contempla a destruição final do resíduo tóxico, componentes destes resíduos podem acabar contaminando o solo e águas subterrâneas circundantes por infiltração. Neste sentido, o aumento do

ressentimento público tem exigido ações regulatórias mais restritivas ou até mesmo na proibição de disposição terrestre de muitos resíduos perigosos, como preconiza a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei 12.305/2010 [3].

No caso de cursos d'água, vários estudos científicos relatam a existência de novos poluentes orgânicos tóxicos, constituídos principalmente por fármacos e compostos desreguladores endócrinos [4]. Há poucas décadas, tais poluentes não eram passíveis de detecção por técnicas analíticas rudimentares, e, por isso, são considerados hoje como poluentes emergentes. Recentemente, após a aplicação de tecnologias avançadas de medição, muitos medicamentos foram identificados e detectados em níveis de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentração traço) em todo o mundo no ambiente aquático. Dentre estas tecnologias destacam-se a cromatografia líquida/espectrometria de massa em tandem, cromatografia gasosa/espectrometria de massa em tandem, cromatografia líquida de alta eficiência e bioensaio (tanto *in vitro* como *in vivo*). É notável que várias publicações recentes tem se dedicado ao monitoramento de fármacos em várias matrizes aquosas: águas superficiais, subterrâneas, esgotos, entre outras [5,6].

A presença de produtos farmacêuticos no ambiente, mesmo em concentrações traço, pode representar uma ameaça potencial para a saúde pública [7,8]. Sua persistência contra a degradação biológica e sua atividade biológica são propriedades fundamentais destes poluentes. Eles mantêm a sua estrutura química o tempo suficiente para fazer o seu trabalho terapêutico e, por sua contribuição contínua, eles poderiam permanecer no ambiente por muito tempo, sendo que sua presença pode ser considerada perigosa tanto em concentrações baixas como altas [9,10].

A excreção por seres humanos e animais, a eliminação de medicamentos não utilizados (vencidos ou indesejados), efluentes hospitalares, efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETEs), pecuária, aquicultura e efluentes de indústrias farmacêuticas têm sido apontados como representantes de fontes de entrada contínua de produtos farmacêuticos no ambiente. A fim de tentar limitar o problema, a União Europeia e a agência americana *Food and*

Drug Administration estabeleceram estudos de avaliação de riscos ambientais como pré-requisito para obter a autorização de comercialização de novos produtos médicos [11].

Segundo Morera e colaboradores (2007) [12], trinta milhões de pessoas espalhadas em todo o mundo utilizam antiinflamatórios não-esteróides (AINEs) por dia. Os membros mais comuns desse grupo de produtos farmacêuticos em termos de consumo e ação biológica incluem paracetamol, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, entre outros. Sendo as ETEs a principal rota de entrada de fármacos no meio ambiente, e assim como não são completamente removidos pelos tratamentos tradicionais aplicados, estes já foram encontrados em diversos ambientes aquáticos. Poucos estudos têm abordado a ocorrência e os efeitos de contaminantes emergentes em águas brasileiras [13]. Tais resultados preocupam, uma vez que, como já mencionado, a presença de fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, mesmo em concentrações traço.

No sentido de eliminar resíduos farmacêuticos, processos oxidativos avançados (POAs) têm sido avaliados para a remoção destes produtos em vários sistemas aquosos. Os POAs podem ser amplamente definidos como métodos de oxidação em fase aquosa com base no intermédio das espécies altamente reativas, tais como os radicais hidroxilos nos mecanismos que conduzem à destruição do poluente alvo. Os POAs principais incluem: fotocatalise heterogênea e homogênea baseada na radiação ultravioleta (UV) próxima ou por irradiação visível solar; eletrólise; ozonização; reações de Fenton; ultrassom; oxidação em ar úmido; e oxidação em água subcrítica ou supercrítica (OASc) [14].

Tendo em vista o potencial tóxico de produtos farmacêuticos em ambientes aquáticos, é proposta neste trabalho a utilização da tecnologia OASc para o tratamento de resíduos farmacêuticos modelos constituídos por alguns dos membros dos AINEs: paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico. Também serão realizados ensaios de destruição via OASc de resíduos farmacêuticos modelos constituídos por compostos fenólicos, fluoróforos e alcoóis, tendo em vista que estes compostos são frequentemente

usados em atividades de ensino e pesquisa relacionadas ao estudo de fármacos.

Considerando que a OASc é uma tecnologia nova, que vem sendo desenvolvida ao longo das últimas três décadas, a disponibilidade comercial de equipamentos necessários para a realização de pesquisas nesta área é restrita. No Brasil, não há relatos, até o momento, de nenhum grupo de pesquisa dedicado ao assunto. Reatores OASc estão disponíveis apenas no exterior a preços próximos a US\$ 40.000,00, sem contar taxas de importação e de instalação. Devido à falta de recursos, a compra de um reator importado deste tipo foi logo descartada. Desta forma, a solução encontrada foi o desenvolvimento de uma tecnologia nacional OASc, tendo como principal produto a construção de um reator de oxidação em água supercrítica, o ROASc V4.1.

Estima-se que o custo de fabricação do ROASc V4.1 é de US\$ 2.000,00. O preço é orçado em dólar americano tendo em vista que os equipamentos acessórios de medida e controle da pressão e temperatura, que constituem mais da metade do custo total do produto, são importados. A título de comparação, um reator da Parr®, adquirido pela Universidade de Brasília – Faculdade de Ceilândia (UnB-FCE), foi orçado em 2.013 por US\$ 23.300,00 (sem impostos e taxas). Vale ressaltar que tal reator não pode ser totalmente automatizado (manômetro analógico), e atinge temperatura e pressão máximas de 300 °C e 20 MPa, respectivamente. Entretanto possui alguns equipamentos acessórios não presentes no ROASc V4.1, tais como mecanismo de agitação de fluidos e válvula de recolhimento de gases.

O ROASc V4.1 foi concebido e desenvolvido na UnB-FCE com recursos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação Universidade de Brasília (FUB) como parte do projeto de doutorado do autor, vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias em Saúde entre os meses de março de 2.013 a fevereiro de 2.015.

Detalhes do projeto do ROASc V4.1, bem como o histórico de construção de reatores hidrostáticos desenvolvidos ao longo da pesquisa

podem ser vistos no Anexo 1 deste trabalho. No Anexo 2 é apresentado o pedido de patente do sistema que compõe o ROASc V4.1.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal a construção um reator de oxidação em água supercrítica (ROASc) que seja capaz de tratar resíduos farmacêuticos modelos com eficiências de destruição tão elevadas quanto 99,9%.

Almeja-se também que o pedido de patente BR 10 2014 016696 3, realizado no dia 7 de julho de 2014, em parceria com o Centro de Desenvolvimento Tecnológico da UnB (CDT-UnB), relativo ao sistema que inclui o protótipo ROASc V4.1 e todos os seus componentes acessórios, atinja o estágio de comercialização.

2.2. Objetivos Específicos

Este trabalho visa também consolidar a pesquisa básica da técnica OASc no âmbito da UnB–FCE por meio, não só da construção do protótipo ROASc V4.1, mas também por meio do levantamento de informações sobre a técnica, incluindo o desenvolvimento de projetos de reatores OASc, bem como da realização de testes básicos de destruição de resíduos farmacêuticos e do desenvolvimento de uma metodologia de remoção de Cr (VI) presente em efluentes provenientes de testes OASc.

Dessa forma, busca-se, em síntese, desenvolver uma metodologia de tratamento de resíduos orgânicos capaz de reduzir o impacto ambiental de resíduos orgânicos e farmacêuticos, destruindo os contaminantes completamente no local de fabricação, e evitando despejá-los na rede pública de esgoto, ou mesmo convertê-los a subprodutos, muitas vezes ainda tóxicos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

A seguir será apresentada uma revisão de literatura que aborda os principais tópicos estudados para o desenvolvimento da metodologia de tratamento de resíduos farmacêuticos via OASc proposta neste trabalho. Serão revisadas aqui informações de artigos e livros que, de certa forma, foram traduzidas nas soluções dos desafios encontrados tanto na construção do protótipo ROASc V4.1 quanto nos testes básicos de funcionamento e de destruição de resíduos farmacêuticos. É apresentado aqui, portanto, uma visão geral dos seguintes tópicos:

- i. **Presença de Fármacos em Ambientes Aquáticos** – com ênfase na presença dos fármacos paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico em matrizes aquosas;
- ii. **Presença de Compostos Fenólicos no Ambiente** – com ênfase nos processos de propagação destes compostos no ambiente;
- iii. **Estado da Arte da Tecnologia OASc** – com ênfase na tecnologia OASc atual utilizada em reatores em fluxo contínuo, mas com informações que contribuíram para a construção do reator ROASc V4.1;
- iv. **Projeto do Reator ROASc V4.1** – com ênfase na determinação dos coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos utilizados na construção do reator ROASc V4.1.

3.1. A Presença de Fármacos nos Ecossistemas Aquáticos

Os fármacos constituem um grande grupo de compostos de medicamentos para uso humano e veterinário e que têm sido utilizados em todo o mundo. Embora a quantidade destes fármacos no ambiente aquático seja baixa, sua entrada contínua pode constituir, em longo prazo, um risco potencial para os organismos aquáticos e terrestres. Por conseguinte, ao longo dos últimos anos, eles têm sido considerados como um problema ambiental novo [14].

Recentemente, e especialmente após a aplicação de tecnologias avançadas de medição, muitos medicamentos foram identificados e detectados em níveis de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ em todo o mundo no ambiente aquático. Dentre estas tecnologias destacam-se a cromatografia líquida / espectrometria de massa em tandem (CL-EM/EM), cromatografia gasosa / espectrometria de massa em tandem (CG-EM/EM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e bioensaio (tanto *in vitro* como *in vivo*). É notável que várias publicações recentes tem se dedicado ao monitoramento de fármacos em várias matrizes aquosas: águas superficiais, subterrâneas, esgotos, entre outras [5,6].

Fármacos acabam no solo, águas superficiais e, eventualmente, na água potável, após a sua excreção, na forma não metabolizada ou como metabólitos ativos, por seres humanos ou outros animais. Tal processo se dá através da urina ou fezes, ou por meio de sistemas de esgotos e nos afluentes de estações de tratamento de águas residuais [15]. Além da excreção metabólica, a eliminação de fármacos utilizados na agricultura, indústria, tratamentos médicos e pessoas comuns também contribuem para a entrada de produtos fármacos em corpos frescos. Produtos fármacos veterinários, por outro lado, contaminam diretamente o solo via dejetos e águas superficiais e subterrâneas pelo escoamento em campo aberto [16].

Fármacos são projetados para ter um efeito fisiológico em seres humanos e animais em concentrações traço. Sua persistência contra a degradação biológica e sua atividade biológica são propriedades fundamentais destes poluentes. Eles mantêm a sua estrutura química o tempo suficiente para fazer o seu trabalho terapêutico e, por sua contribuição contínua, eles poderiam permanecer no ambiente por muito tempo, sendo que sua presença pode ser considerada perigosa tanto em concentrações baixas como altas [9,10]. Os ingredientes ativos são selecionados ou concebidos, por causa da sua atividade contra organismos. Assim, espera-se que sejam eficazes contra bactérias, fungos e, possivelmente, em organismos superiores não alvos. Para muitos compostos, os seus possíveis efeitos sobre os seres humanos e os ecossistemas aquáticos não são completamente compreendidos, especialmente se considerar que eles coexistem em misturas com outras substâncias químicas [9].

Os destinos possíveis dos produtos farmacológicos, assim como todos os outros compostos xenobióticos, incluindo os compostos desreguladores endócrinos (CDEs), uma vez que entram no ambiente aquático, são principalmente quatro: (i) o composto é finalmente mineralizado a dióxido de carbono e água; (ii) o composto não se degrada facilmente porque é lipofílico e é parcialmente retido nas lamas de sedimentação de estações de tratamento de esgotos (ETEs); (iii) o composto é metabolizado a uma molécula mais hidrófila, passa através das águas residuais das ETEs e acaba nas águas receptoras, que são as águas de superfície, principalmente rios; e (iv) o composto é ingerido por animais de pequeno porte e são retidos, devido às suas propriedades lipofílicas, e acabam se concentrando em animais do topo da cadeia alimentar, principalmente o homem. Devido a estes fatos, estes compostos apresentam a maior persistência no meio ambiente.

Fármacos liberados no ambiente podem impor toxicidade cuja extensão depende do composto específico em qualquer nível da hierarquia biológica, ou seja: células, órgãos e organismos, população, ecossistema, ou ecoesfera. Em adição aos efeitos tóxicos, certas classes de fármacos, tais como os antibióticos, podem causar alterações em longo prazo e irreversíveis ao genoma de microrganismos mesmo em baixas concentrações. Mais importante ainda, a presença dos CDEs em sistemas aquáticos têm causado preocupação considerável uma vez que estes compostos são conhecidos por perturbar o sistema endócrino humano e de outros animais [17].

A partir das observações acima mencionadas, infere-se que a presença de fármacos residuais no ambiente e em sistemas aquáticos, em particular, constitui um grave problema ambiental uma vez que estes compostos: (i) são extremamente resistentes a processos de degradação biológica e geralmente escapam intactos a partir de plantas de tratamento convencionais; (ii) podem impor graves efeitos tóxicos para os seres humanos e outros organismos vivos; e (iii) estão presentes em concentrações diminutas, exigindo ferramentas analíticas mais sofisticadas e trabalhosas para a sua determinação precisa.

3.1.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

No sentido de eliminar tais fármacos, processos oxidativos avançados têm sido avaliados para a remoção destes produtos em vários sistemas aquosos. Os POAs podem ser amplamente definidos como métodos de oxidação em fase aquosa com base no intermédio das espécies altamente reativas, tais como (principalmente, mas não exclusivamente) os radicais hidroxilos nos mecanismos que conduzem à destruição do poluente alvo. Nas últimas três décadas, a pesquisa e o desenvolvimento de POAs tem sido imensa, especialmente por duas razões: (a) a diversidade de tecnologias envolvidas e (b) as áreas de aplicação em potencial.

Os POAs principais incluem: fotocatalise heterogênea e homogênea baseada na radiação ultravioleta próxima ou por irradiação visível solar; eletrólise; ozonização; reagente de Fenton; ultrassom; oxidação em ar úmido; e oxidação em água subcrítica ou supercrítica (OASc). Além destes, processos menos convencionais, mas em evolução, incluem radiação ionizante; microondas; plasma pulsado; e o reagente ferrato. Embora o tratamento de água e de esgoto é de longe a área mais comum para pesquisa e desenvolvimento, os POAs também têm encontrado aplicações tão diversas como o tratamento de águas subterrâneas, remediação do solo, lodo de esgoto municipal condicionado, produção de água ultrapura, tratamento de compostos orgânicos voláteis, e controle de odor [18,19].

3.1.2. Antiinflamatórios Não-Esteróides em Ambientes Aquáticos

Como dito anteriormente, nos últimos anos, produtos farmacêuticos tornaram-se uma classe de contaminantes emergentes em ecossistemas aquáticos que atraiu uma preocupação crescente [20]. A presença de produtos farmacêuticos no ambiente, mesmo em concentrações traço, pode representar uma ameaça potencial para a saúde pública [7,8]. A excreção por seres humanos e animais, a eliminação de medicamentos não utilizados (vencidos ou indesejados), efluentes hospitalares, efluentes de ETEs, pecuária, aquicultura e

efluentes de indústrias farmacêuticas têm sido apontados como representantes de fontes de entrada contínua de produtos farmacêuticos no ambiente [11].

A fim de tentar limitar o problema, a União Europeia (UE) e a agência americana *Food and Drug Administration* (FDA) estabeleceram estudos de avaliação de riscos ambientais como pré-requisito para se obter a autorização de comercialização de novos produtos médicos [11].

Trinta milhões de pessoas espalhadas em todo o mundo utilizam antiinflamatórios não-esteróides por dia [12]. Os membros mais comuns desse grupo de produtos farmacêuticos em termos de consumo e ação biológica incluem paracetamol, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, entre outros. Sendo as ETEs a principal rota de entrada de fármacos no meio ambiente, e assim como não são completamente removidos pelos tratamentos tradicionais aplicados, estes já foram encontrados em diversos ambientes aquáticos.

Em algumas pesquisas com o objetivo de detectá-los nestes ambientes, o paracetamol é um dos fármacos mais detectados [21]. Paracetamol ou acetaminofeno é um fármaco com propriedades analgésicas, antipiréticas e antiinflamatórias. A origem das palavras acetaminofeno e paracetamol originam-se da nomenclatura IUPAC: N-acetil-paraaminofenol e para-acetil-aminofenol. A sua estrutura se encontra na Figura 3.1.

O paracetamol está presente numa série de medicamentos usados contra a constipação comum e sintomas de gripe. As doses recomendadas são usualmente seguras, mas o seu baixo preço e a sua grande facilidade de aquisição pelos pacientes têm provocado o aparecimento de alguns casos de sobredosagem. Após ingestão, este medicamento é metabolizado no fígado, e a sua eliminação ocorre a nível renal. De acordo com dados da literatura, cerca de 58 a 68 % do paracetamol é excretado na urina durante o uso terapêutico tendo como destino as ETEs [22].

O paracetamol é também uma alternativa eficaz para o ácido acetilsalicílico (aspirina) como um agente analgésico e antipirético. É muitas vezes auto-prescrito para o alívio da dor moderada, febre, dor de cabeça,

enxaqueca ou indicações não-específicas, sem controle médico [19], fato que contribui para disseminação deste fármaco em águas superficiais.

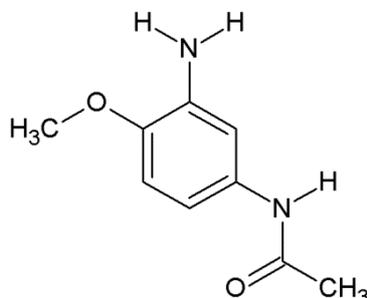


Figura 3.1: Fórmula estrutural do paracetamol.

Neste sentido, a Tabela 3.1 mostra a concentração média de paracetamol encontrada em diversos ambientes aquáticos em vários países, os quais mantêm monitoramento ambiental na última década. As concentrações médias de paracetamol medidas em rios, lagos e efluentes de ETEs por pesquisadores do Japão, Espanha, Coréia do Sul, Alemanha e Reino Unido estavam no intervalo de 10 a 59 ng·L⁻¹. Poucos estudos têm abordado a ocorrência e os efeitos de contaminantes emergentes em águas brasileiras [13]. Tais resultados preocupam, uma vez que, como já mencionado, a presença de fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, mesmo em concentrações traço, principalmente devido ao efeito da bioacumulação.

Outro fármaco frequentemente encontrado em ambientes aquáticos, em nível mundial, é o ibuprofeno, sendo a ocorrência deste fármaco avaliada em vários estudos [26,28–32]. Este medicamento apresenta uma grande taxa de consumo, sendo o terceiro fármaco mais popular do mundo, com uma produção global anual da ordem de quilotoneladas [33]. Altas contribuições de ibuprofeno em efluentes hospitalares e ETEs como fontes de contaminação foram relatadas, com concentrações que podem atingir algumas centenas de microgramas por litro [31,34,35].

Tabela 3.1: Concentração média de paracetamol encontrada em ambientes aquáticos em vários países.

Conc. Média (ng·L ⁻¹)	Matriz Aquosa	País	Referência
20	água de rio	Japão	[23]
42	água de rio	Espanha	[24]
33	água de rio e lago	Coréia do Sul	[25]
13	água de rio	Alemanha	[26]
59	efluente de ETE	Espanha	[27]
< 20	efluente de ETE	Reino Unido	[28]
10	efluente de ETE	Coréia do Sul	[25]

O ibuprofeno, ácido 2-(4-isobutilfenil) propiônico (Figura 3.2), é um fármaco não esteróide anti-inflamatório largamente usado quando uma componente inflamatória se encontra presente e no tratamento de dor e febre [10], devido a sua atividade sobre a via ciclooxygenase (COX).

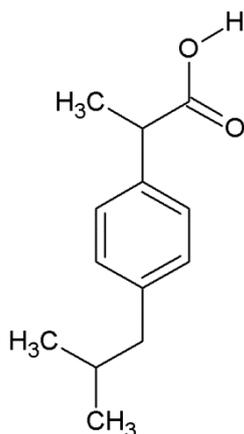


Figura 3.2: Fórmula estrutural do ibuprofeno.

Devido à sua elevada taxa de consumo combinada com a sua elevada detecção ambiental e toxicidade para os organismos aquáticos, dado que a enzima COX tem um papel importante na síntese das prostaglandinas, os quais são importantes reguladores da reprodução em ambos os vertebrados e invertebrados [36], espera-se que a exposição crônica ao ibuprofeno em ambiente aquoso possa afetar a reprodução de animais aquáticos [37,38]. Assim, em 2010, a Comissão Europeia incluiu o ibuprofeno em uma lista de 19 possíveis novas substâncias prioritárias, e está considerando a possibilidade de estabelecer limites sobre a quantidade desta droga, comumente encontrada em ecossistemas aquáticos [39].

Outro membro importante dos AINEs, frequentemente encontrado em águas superficiais, é o ácido acetilsalicílico (AAS). Devido a sua alta eficácia e baixo custo, o AAS (Figura 3.3) mantém-se, há mais de 100 anos, como um dos líderes dos medicamentos mais utilizados no mundo [40]. O AAS já foi detectado em todo o mundo em quantidades significativas em efluentes domésticos ($1,51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), em águas superficiais ($0,01$ a $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) [41], e em ETEs ($> 1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) [42]. O metabólito mais ativo do AAS já foi detectado em um sistema de abastecimento público de água em concentrações $> 4,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [43]. Na Espanha, por exemplo, o AAS foi quantificado em concentrações de até $13 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [44,45] e em até $59,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ em águas residuais de ETEs [46].

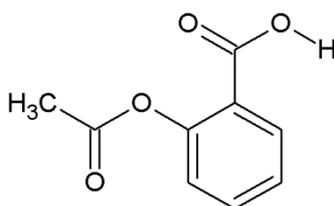


Figura 3.3: Fórmula estrutural do ácido acetilsalicílico.

Entretanto, como os outros membros dos AINE, seu mecanismo de ação envolve a inibição da síntese das prostaglandinas, devido ao bloqueio da enzima COX. Diversos estudos apontam que concentrações residuais de AAS pode induzir toxicidade em organismos como dafinídeos e algas [16,47], bem

como no *Vibrio fischeri* [48]. Marques e colaboradores [49,50] mostraram que a exposição crônica a AAS e os seus metabolitos, em concentrações de 1,8 mg·L⁻¹, afeta a reprodução em organismos como a *Daphnia magna* e a *Daphnia longispina*, causando abortos e recém-nascidos anormais.

O mecanismo da sua ação tóxica ainda não foi esclarecido, no entanto outros AINEs demonstraram induzir estresse oxidativo em espécies aquáticas, como é o caso do paracetamol em *Hyalella azteca* [51], o ibuprofeno, o paracetamol e o diclofenaco em carpa comum (*Cyprinus carpio*) [52], e diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno em *D. magna* [53].

O estresse oxidativo é produzido pela ruptura do equilíbrio de espécies reativas de oxigênio (EROs) e em sistemas anti-oxidantes no organismo. EROs são formados como um resultado de processos metabólicos realizados pelas células, mas pode ser aumentada por diversos poluentes, tais como metais, hidrocarbonetos, entre outros [54]. As mais importantes enzimas antioxidantes são: a superóxido dismutase (que converte O₂ para H₂O₂), a catalase (que reduz H₂O₂ à água), a glutathione peroxidase (que elimina o H₂O₂) e os hidroxiperóxidos orgânicos formados, por exemplo, por peroxidação lipídica (LPX). Além disso, defeitos na defesa antioxidante em desintoxicar o excesso de EROs pode levar a danos oxidativos significativos incluindo a desativação de enzimas, a degradação de proteínas, danos no ADN e LPX [55].

Diante do exposto, fica clara a necessidade de se criar mecanismos de destruição de compostos farmacêuticos em matrizes aquosas, e, se possível, que esses compostos sejam completamente mineralizados de forma que nem mesmo seus metabólitos continuem ativos.

Neste sentido, é proposta aqui a utilização da tecnologia OASc como uma ferramenta eficaz na destruição de fármacos e de resíduos farmacêuticos em soluções aquosas. Mesmo que as análises dos resultados gerados pela metodologia proposta neste trabalho sejam bastante limitadas, uma vez que não garantem que os compostos tratados tenham sido completamente mineralizados, há diversos estudos que comprovam que a OASc é capaz de

tratar compostos farmacêuticos de forma adequada, produzindo efluentes com concentrações traço.

3.2. A Presença de Compostos Fenólicos no Ambiente

Os compostos fenólicos estão presentes no meio ambiente como resultado da utilização dos mesmos e dos processos em que eles estão envolvidos. Embora possam ser originados naturalmente devido à degradação de substâncias húmicas, taninos e ligninas, muitos processos industriais, incluindo a produção de medicamentos, têxteis, corantes, pesticidas e papel, são a principal fonte destes compostos no ambiente [56]. Além disso, clorofenóis têm sido amplamente utilizados como agentes de conservação da madeira, desinfetantes, inseticidas, dielétricos, entre outros usos durante décadas, e, por isso, são encontrados dispersos no meio ambiente [57].

Um dos principais vetores de propagação de clorofenóis no ambiente é o pentaclorofenol, que, mesmo proibido na maioria dos países, ele ainda é amplamente encontrada na madeira de paletes, papelão, papel, entre outros contentores. Caixas de madeira e caixas de papelão são frequentemente utilizados para armazenar e transportar frutas frescas. Consequentemente, clorofenóis presente nestes materiais podem contaminar os frutos armazenados por migração [58]. Fenóis clorados também podem ser gerados a partir de fenóis não clorados durante a cloração da água potável [59].

Tri-, tetra- e penta-clorofenol são considerados os precursores na formação de cloroanisóis correspondentes, conhecidas por serem poderosos agentes de fragrância em cortiça e vinho. Este é um dos problemas mais críticos na indústria enológica [60]. Além disso, nitrofenóis são formados fotoquimicamente na atmosfera a partir de escapamentos de veículos [61].

Fenóis mais hidrofílicos, tais como fenóis menos clorados, são facilmente distribuídos nos meios aquáticos. Enquanto isso, os compostos não polares, mais fenóis clorados, tais como pentaclorofenol, geralmente persistem no meio ambiente, especialmente em solos e sedimentos. Fenóis, em particular

clorofenóis, são tóxicos, e potencialmente carcinogênicos, e podem afetar o sabor e odor da água potável com concentrações tão baixas quanto alguns $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Adicionalmente, alguns clorofenóis apresentam elevada persistência no meio ambiente, e são enquadrados como poluentes orgânicos persistentes (POPs). Como consequência, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) incluiu alguns fenóis, principalmente clorofenóis e nitrofenóis, em suas listas de poluentes prioritários [61]. Segundo a Resolução Conama 430/2011 [62], efluentes contendo fenol não podem ser despejados em corpos d'água se apresentarem uma concentração superior a $0,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (0,5 ppm).

As técnicas analíticas comumente utilizadas na determinação de fenóis são a cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar, em combinação com a detecção ultravioleta, detecção electroquímica ou detecção por espectrometria de massa [63,64]. Além destas, a cromatografia gasosa, usando vários métodos de detecção, como detecção de ionização de chama, detecção por captura de elétrons ou detecção por espectroscopia de massa, têm sido utilizados, embora nestes casos, uma etapa de derivação é necessária [65].

Alternativamente, neste trabalho foi utilizada a espectroscopia UV-Vis para análise das amostras utilizadas nos ensaios de destruição de compostos fenólicos por meio da técnica OASc. Sendo assim, no intuito de desenvolver uma metodologia de destruição de compostos fenólicos, em especial o fenól e fenóis substituídos simples, como o diclorofenol e o azul de bromofenol, é proposto aqui a utilização da tecnologia OASc como metodologia precursora para destruição de compostos organoclorados recalcitrantes, como os bifenilos policlorados (PCBs), por exemplo, considerados altamente tóxicos pela Convenção de Estocolmo [66]. As fórmulas estruturais do fenol, 2,6-diclorofenol indofenol e azul de bromofenol são mostradas na Figura 3.4 a seguir.

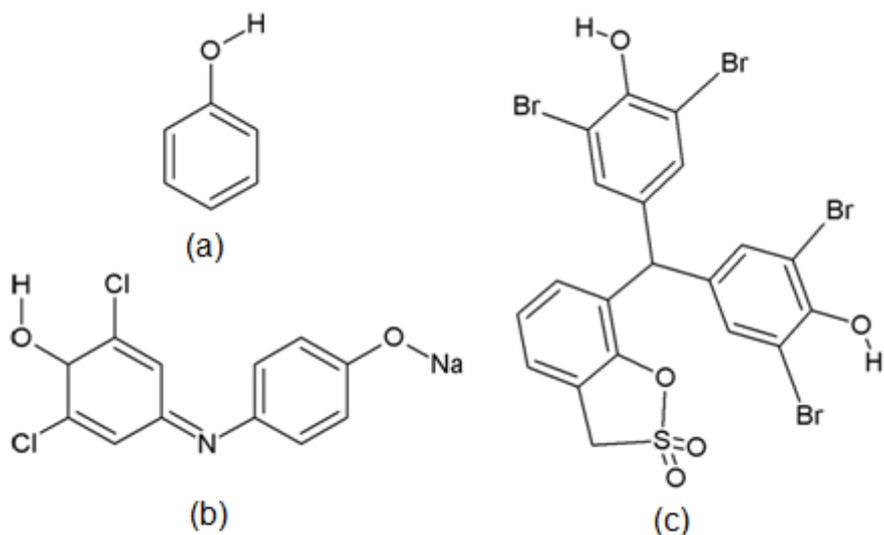


Figura 3.4: Fórmulas estruturais dos compostos fenólicos: (a) fenol, (b) 2,6-diclorofenol indofenol e (c) azul de bromofenol.

3.3. Estado da Arte da Tecnologia OASc

Do ponto de vista ambiental, a OASc é um processo que atinge a completa eliminação de material oxidável com temperaturas, pressões e tempo de permanência de reação adequado. Quase qualquer poluente orgânico pode ser completamente destruído pela OASc, e em alguns reatores, com tempos de residência menores que 1 min. Até o presente, uma grande variedade de resíduos orgânicos e inorgânicos susceptíveis de oxidação, tal como amoníacos ou cianetos, podem ser convertidos em CO_2 , água e N_2 , utilizando a OASc. Produtos de oxidação parcial, como dioxinas e furanos, NO_x e SO_x , praticamente não são produzidos. Assim, o efluente resultante da OASc estará em conformidade com as normas ambientais mais severas e podem ser descartados sem tratamento adicional [67].

Métodos de destruição baseados na oxidação da matéria orgânica incluem tratamento biológico, incineração, oxidação em ar úmido e a oxidação em água supercrítica. Do ponto de vista da sustentabilidade, considerando os aspectos de desenvolvimento sustentável, ambientais, econômicos e sociais, a OASc é mais favorável que os processos de oxidação ao ar úmido e

incineração [68]. Dessa forma, a OASc é uma tecnologia promissora para o tratamento de uma ampla variedade de efluentes domésticos e industriais. Além disso, a principal vantagem da OASc em relação a outros métodos de tratamento, tais como aterros sanitários, é que é um método de destruição.

A escolha do método a ser utilizado depende do teor de matéria orgânica contido nas águas residuais. Para o conteúdo orgânico de até 1 %, o tratamento biológico é adequado. Por outro lado, a incineração é adequada para águas residuais altamente concentradas. Entretanto, no intervalo de 1 a 20 % de matéria orgânica, a OASc é a melhor opção, principalmente devido aos gases tóxicos produzidos e ao custo elevado, relativos à incineração [69].

3.3.1. Propriedades da Água Supercrítica

De um modo geral, em uma mistura de líquido e vapor, em condições de equilíbrio, a expansão térmica faz com que o líquido se torne menos denso. Ao mesmo tempo, o gás se torna mais denso com o aumento da pressão. Na temperatura crítica as densidades das duas fases tornam-se idênticas e a distinção entre elas desaparece. Assim, para além da temperatura crítica (para a água, 374 °C), o sistema é descrito simplesmente como um fluido, denominado fluido supercrítico (FSc).

Tecnicamente um FSc é um gás e não um vapor, uma vez que não pode tornar-se líquido apenas com o aumento da pressão. Os FSc partilham propriedades físicas com gases e líquidos. Na região de transição de gás para líquido, os FSc apresentam uma combinação de propriedades que os tornam mais adequados para o desenvolvimento de novos processos que não podem ser realizados com líquidos convencionais ou solventes gasosos. A solubilidade do produto no fluido supercrítico é uma função da sua densidade, tornando solventes FSc sintonizáveis. Alguns processos, tais como a extração, cristalização, oxidação e síntese tiram partido das propriedades especiais dos FSc. Os FSc mais frequentemente utilizados são o dióxido de carbono e água [70].

Em condições supercríticas, a água é um solvente não polar miscível com materiais orgânicos, devido às mudanças da polaridade da água com aumento da pressão e temperatura. A água supercrítica (ASc) também apresenta miscibilidade completa com oxigênio, criando-se assim um meio de reação homogêneo, o que a torna um meio muito apropriado para a oxidação de compostos orgânicos. O processo conhecido como oxidação em água supercrítica ou oxidação hidrotérmica, consiste na oxidação homogênea de compostos químicos em meio aquoso usando, geralmente, oxigênio ou peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a temperaturas e pressões acima do ponto crítico da água (374 °C e 22,1 MPa) [71]. A reação de OASc pode também ser heterogênea quando o material orgânico é um sólido ou no caso da OASc catalítica heterogênea, situações não discutidas neste trabalho.

Na região próxima do ponto crítico da água, sua densidade é altamente dependente da pressão devido ao fluido ser muito compressível. Assim, no intervalo supercrítico, a densidade da água é de cerca de 0,10 g·cm⁻³, que é semelhante a densidade do gás [72]. Sua constante dielétrica tem um valor de 80 a 25 °C e 0,10 MPa e diminui para cerca de 1 a 2 a 450 °C e P > 22,1 MPa, comportando-se como um solvente não polar. Por outro lado, o baixo valor da constante dielétrica torna a solubilidade dos sais inorgânicos em água supercrítica praticamente nula. Em relação à viscosidade e difusividade, seus valores são maiores em condições supercríticas para reações que ocorrem em velocidades muito altas e sem limitações de transferência de massa [73].

3.3.2. Oxidação Total em Água Supercrítica

No caso da OASc ideal e completa, os hidrocarbonetos são mineralizados em dióxido de carbono e água em condições normais de funcionamento (cerca de 25 MPa e 450 °C) [74]:



O nitrogênio é geralmente convertido em N₂ ou N₂O. A oxidação em ASc não produz, geralmente, NO_x ou SO_x devido a “baixa” temperatura em comparação com os processos de incineração. Durante a OASc, os

heteroátomos de cloro e enxofre são convertidos em ácido clorídrico e ácido sulfúrico, respectivamente. Adicionalmente, compostos contendo fósforo formam ácido fosfórico. Entretanto, a presença de íons reativos tais como Cl^- , F^- , H_3O^+ , em combinação com a ASc e oxigênio pode levar à corrosão severa do reator. Esses íons podem ser neutralizados pela adição de hidróxido de sódio à alimentação, contudo, sais como cloreto de sódio e fluoreto de sódio podem ser formados e causar problemas de entupimento do equipamento na parte supercrítica do sistema [75].

Na maioria dos casos, ar, oxigênio puro ou H_2O_2 são usados como agentes oxidantes. No entanto, vários outros oxidantes também têm sido investigados [74]. Chang e colaboradores (1993) [76], por exemplo, demonstraram a OASc de ácido acético por oxidantes diferentes e a comparação revelou a seguinte ordem de efetividade de destruição: $\text{KMnO}_4 > \text{Cu-H}_2\text{O}_2 > \text{Fe-H}_2\text{O}_2 > \text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_2$.

3.3.3. Limitações Operacionais da OASc

O processo OASc possui algumas desvantagens que podem ser classificadas como inconvenientes técnicos e que resultam em alto investimento e altos custos operacionais. A combinação de alta pressão e temperatura (P&T), além do ambiente químico agressivo, inerente a esta aplicação, faz com que surjam os principais problemas técnicos da OASc: a corrosão e a precipitação de sais [77].

A corrosão é influenciada pela dissociação de ácidos, sais e bases, e elevada solubilidade dos gases relacionados aos produtos de corrosão que afetam diretamente a estabilidade da camada protetora de óxido metálico do vaso de pressão. No entanto, é difícil encontrar um material que pode suportar a todas essas condições, por isso, é necessário escolher o material em função das condições operacionais [78]. A enorme importância do problema de corrosão fica clara uma vez que ela tem limitado o desenvolvimento comercial da OASc. Por esta razão, muitos autores têm centrado seus trabalhos sobre o estudo detalhado deste fenômeno. Existem várias maneiras de minimizar a

corrosão, sendo que em uma delas, a estratégia de arrefecimento das paredes internas do vaso de reação, evitando condições de alta temperatura e densidade, relacionadas às altas taxas de corrosão, tem implicado em novos conceitos de reatores, como o de parede transpirante ou de filme de resfriamento [77,79].

A precipitação de sais é um problema de difícil solução, principalmente em reatores em fluxo contínuo, sendo que em reatores hidrostáticos, não chega a ser um problema. Como já mencionado, a deposição de sal na OASc ocorre devido à baixa solubilidade dos compostos inorgânicos em ASc, resultando na precipitação de sais nos reatores, e podendo conduzir à obstrução do equipamento. Os sais sólidos formam aglomerados que cobrem as paredes do equipamento, reduzem a transferência de calor nos trocadores de calor, presentes em sistemas de alimentação de plantas industriais, e produzem entupimento nos tubos da alimentação. Além disso, entre a camada de sal e a parede do reator pode existir um local inativo de reação onde podem ocorrer elevadas taxas de corrosão [79].

3.3.4. Demanda de Energia do Processo de OASc

Reações de oxidação que ocorrem em ASc são altamente exotérmicas e, portanto, uma grande quantidade de energia é liberada. No entanto, o início do processo de OASc requer inicialmente um fornecimento de energia externo que aumenta a temperatura do fluxo de águas residuais até aproximadamente 400 °C para iniciar as reações de oxidação. Este pré-aquecimento pode ser realizado por meio de resistências elétricas, enroladas sobre os tubos de alimentação ou sobre o próprio reator, ou utilizando um fluido auxiliar de aquecimento ao redor dos tubos da alimentação. Como consequência do caráter exotérmico das reações de oxidação, e uma vez que o reator é isolado termicamente, ocorre um aumento na temperatura ao longo do reator. Assim, depois que o processo é iniciado, o efluente do reator pode ser utilizado para pré-aquecer a alimentação por meio de trocadores de calor, e, se o efluente é suficientemente concentrado, o calor liberado pela reação é o suficiente para realizar o pré-aquecimento sozinho. Isso faz com que o processo seja

autossuficiente, de um ponto de vista energético, e o fornecimento de energia externo pode ser desligado [71].

O alto investimento necessário para construir uma planta comercial de OASc e seus altos custos operacionais, relacionados às condições extremas de operação adiou ou inibiu a comercialização da tecnologia de OASc em escala industrial. Por esta razão, o processo de OASc tem de ser considerado não só como um processo em que um resíduo é completamente destruído, mas também como uma possível fonte de produção de energia, devido à possibilidade de explorar a exotermicidade das reações de oxidação. Devido ao interesse na produção de energia, vários pesquisadores têm abordado a questão por meio de estudos teóricos e de simulação computacional [80].

3.3.5. Plantas Piloto e Industriais de OASc

O processo de OASc foi aplicado satisfatoriamente a uma grande quantidade de efluentes orgânicos industriais, atingindo a remoção em eficiências de até 99,9999 %, com tempos de residência da ordem de segundos [69]. Dentre os materiais industriais tratados por OASc, destacam-se: lodo de esgoto; efluentes da fabricação de etanol e de óleo de oliva; chorume; resíduos de pintura automotiva; efluentes da fabricação de LCDs (monitores de cristal líquido); borra oleosa; óleos de corte; óleos de transformadores contaminados com PCBs (bifenilos policlorados); resinas de troca iônica; águas residuais do beneficiamento de coque e de carvão; e efluentes da fabricação da acrilonitrila e de lignina. Convém destacar as dimensões diminutas dos reatores utilizados nestes processos, entre 4 (lodo de esgoto) e 650 mL (borra oleosa) [81].

Contrariamente às instalações de oxidação em águas subcríticas, onde a tecnologia atingiu a maturidade [82], há muito menos instalações de oxidação em água supercrítica. No entanto, várias instalações de planta piloto foram construídas. Neste segmento destacam-se como desenvolvedores: Exército e Marinha dos Estados Unidos da América (EUA); cidade de Orlando (EUA); Universidade de Valladolid e Cádiz (Espanha); centros de pesquisa (um em

cada país) na China, Canadá e Rússia; e as empresas General Atomic® e SuperCritical Fluids International®. Dentre os resíduos tratados destacam-se: lodo de esgoto; PCBs; efluentes provenientes de incineração; propelentes; resíduos militares explosivos, tóxicos e radioativos; óleos de corte; garrafas de politereftalato de etileno (PET); resíduos da fabricação de explosivos e de amoníacos, e resíduos industriais diversos. Vale destacar a vazão de tratamento destes resíduos, desde 0,4 kg/h (resíduos radioativos) a 400 kg/h (lodo de esgoto) [81].

Com relação às plantas industriais comerciais, destacam-se as empresas: Innoveox®, Mitsubishi®, General Atomics®, Chematur Engineering®, Hanwha Chemical®, Organo® (MODAR®) e EcoWaste Technologies®. Os principais clientes são órgãos governamentais, universidades, forças armadas dos EUA e indústrias em geral. Dentre os resíduos, destacam-se: PCBs; resíduos perigosos; armas químicas e armas obsoletas; explosivos e propelentes; tintas; catalisadores; resíduos da fabricação de produtos químicos e petroquímicos; resíduos de laboratório; resíduos da indústria alimentícia e de semicondutores; e resíduos industriais em geral. A maioria das plantas comerciais de OASc começaram a operar em meados da década de 2.000 e muitas continuam em operação. Outras tiveram o funcionamento encerrado, devido principalmente a problemas financeiros, de manutenção e de corrosão nos trocadores de calor. A primeira planta comercial de OASc foi construída pela EcoWaste Technologies® para a empresa Hunstman Chemical Corporation®, em Austin (Texas, EUA) e esteve em funcionamento entre 1.994 e 1.999 [69,81].

3.4. Projeto do Reator ROASc V4.1

Neste item serão apresentados estudos teóricos relacionados ao projeto do reator ROASc V4.1 com ênfase no desenvolvimento de cálculos teóricos acerca dos coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos do reator.

3.4.1. Projeto do Vaso de Pressão

Após alguns testes considerados bem sucedidos, embasados em cálculos descritos a seguir, foram escolhidos três parâmetros principais que resultaram na definição do projeto básico dos reatores da série ROASc, conforme descrito no pedido de patente BR 10 2014 016696 3, apresentado no Anexo 2 deste trabalho. Um breve relato dos diversos reatores ROASc produzidos neste trabalho é apresentado no Anexo 1. Os parâmetros supracitados são:

- a) Geometria das luvas de encaixe do transdutor de P&T e do disco de ruptura;
- b) Razão entre o diâmetro externo (D) e diâmetro interno (d) do vaso de pressão igual a 3,0;
- c) Geometria do cabeçote-parafuso que possibilita a vedação da câmara de reação.

O parâmetro (a) foi escolhido devido à eficiência com que o transdutor de pressão (Hollykel® HPT 124-230), utilizado no ROASc V2.1 como válvula agulha, vedava hermeticamente este reator por meio do contato preciso entre os ombros inclinados presentes no transdutor e na luva de encaixe.

Após testes realizados com o ROASc V2.1, onde ficou comprovado experimentalmente que a razão $D/d = 3,0$ era suficiente para que o vaso de pressão destes reatores suportasse pressões da ordem de 70 MPa, a razão $D/d = 3,0$ foi determinada como padrão a todos os reatores da série ROASc. Os cálculos mostrados a seguir, demonstram que a razão $D/d = 3,0$ é segura;

O parâmetro (c) foi escolhido após testes realizados com o ROASc V3.3, utilizando-se o cabeçote-parafuso como válvula agulha para vedação da câmara de reação, cuja geometria foi inspirada na geometria do transdutor de pressão. Além disso, a opção por um único parafuso foi escolhida para tornar a usinagem do reator mais simples e, conseqüentemente, mais barata. Cálculos mostrados a seguir, demonstram que esta opção é segura.

Destes três parâmetros, presentes simultaneamente no ROASc V4.1, dois deles serão analisados matematicamente a seguir: a resistência mecânica

da região de pressurização do vaso de pressão e a resistência mecânica da região de fechamento do vaso.

3.4.1.1. Cálculo das Tensões Principais

Os cálculos de resistência mecânica das paredes dos vasos de pressão dos reatores da série ROASc são baseados em cálculos de resistência de cilindros de paredes espessas (grossas).

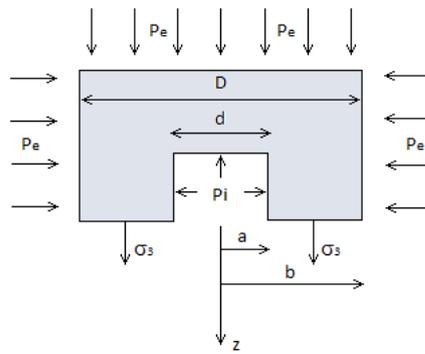


Figura 3.5: Seção transversal da extremidade inferior de um vaso pressão submetido a uma pressão interna P_i e pressão externa P_e .

Na Figura 3.5 é apresentada uma seção transversal da extremidade inferior de um vaso pressão submetido a uma pressão interna P_i e pressão externa P_e , com $P_i > P_e$. Considerando-se nula a resultante das forças em z , pode-se demonstrar facilmente que a tensão axial σ_3 possui valor constante e uniforme, dado por:

$$\sigma_3 = (a^2 P_i - b^2 P_e) / (b^2 - a^2) \quad (3.1)$$

Considerando-se apenas a pressão manométrica (P_i) no interior do vaso de pressão, ou seja, $P_e = 0$, e, fazendo-se $K = b/a$ (razão entre os raios do cilindro), pode-se mostrar que σ_3 é uma constante dada por:

$$\sigma_3 = P_i / (K^2 - 1) \quad (3.2)$$

Com relação às tensões tangencial (σ_1) e radial (σ_2), pode-se demonstrar que ambas são dependentes do raio no interior da parede do vaso de pressão.

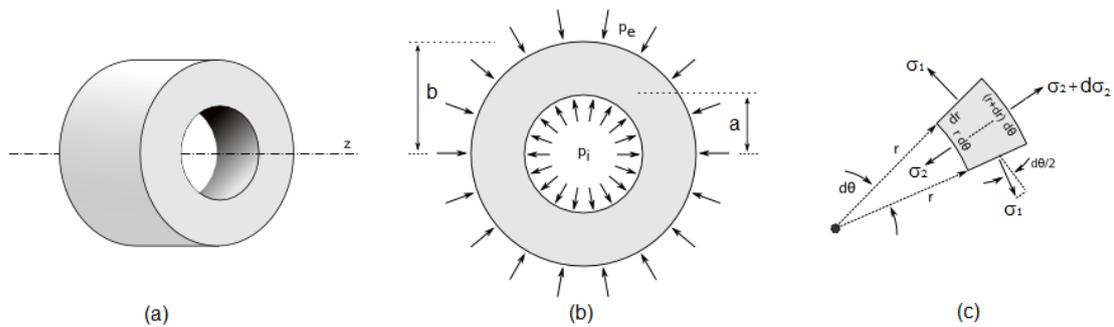


Figura 3.6: Desenho esquemático de (a) um recorte de um cilindro espesso, seu corte transversal (b) e uma porção elementar desse recorte (c) [83].

Consideremos, portanto, um recorte de uma parede de um vaso de pressão de parede espessa, como mostrado na Figura 3.6a. Se sua espessura é maior que 10 % do raio interno, as tensões internas variam significativamente e a aproximação adotada geralmente para cilindros de paredes finas, onde as tensões são uniformes, não é válida. Sendo assim, consideremos que este cilindro, cujos raios interno e externo são dados por a e b , respectivamente, é submetido a uma pressão interna P_i ou a uma pressão externa P_e , conforme é esquematizado na Figura 3.6b. A Figura 3.6c representa uma porção elementar desse recorte, limitada pelo ângulo $d\theta$ e pelos raios r e $r + dr$. A simetria da questão permite concluir que as tensões transversais no elemento são nulas e que tensões normais principais σ_1 e σ_2 dependem apenas de r e não de θ [83–86].

Considerando-se nula a resultante das forças radiais, obtém-se a seguinte equação:

$$(\sigma_2 + d\sigma_2)(r + dr)d\theta dl - \sigma_2(rd\theta)dl - 2\sigma_1 r dr d\theta \sin(d\theta/2) = 0 \quad (3.3)$$

Desenvolvendo-se a equação (3.3), aproximando-se $\text{sen}(d\theta/2) \approx d\theta/2$ e tornando nulo o termo $d\sigma_2 dr$, temos que:

$$r(d\sigma_2/dr) + \sigma_2 - \sigma_1 = 0 \quad (3.4)$$

Aplicando-se o princípio da superposição às deformações axiais ($\varepsilon_3 = \varepsilon_3' + \varepsilon_3'' + \varepsilon_3'''$) dadas pela lei de Hooke ($\varepsilon_3' = \sigma_3/E$) e pelas relações de Poisson ($\varepsilon_3'' = -\nu\sigma_1/E$ e $\varepsilon_3''' = -\nu\sigma_2/E$), onde ν é a constante de Poisson, teremos a lei de Hooke generalizada para a deformação axial, ou seja [83–87]:

$$\varepsilon_3 = (1/E)[\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \quad (3.5)$$

Como σ_3 é uma constante, dependente de P_i , pode-se demonstrar que:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = (\sigma_3 - \varepsilon_3 E)/\nu = \text{constante} \quad (3.6)$$

Alternativamente, podemos escrever:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 2\omega_1, \quad (3.7)$$

onde ω_1 é uma constante arbitrária.

Substituindo-se (3.7) em (3.4), obtemos uma equação diferencial em σ_1 , ou seja:

$$r(d\sigma_2/dr) + 2\sigma_2 = 2\omega_1 \quad (3.8)$$

De forma que sua solução é dada por:

$$\sigma_2 = \omega_1 - \omega_2/r^2, \text{ com } a \leq r \leq b \quad (3.9)$$

onde ω_2 é uma constante arbitrária.

Substituindo-se (3.9) em (3.7) teremos:

$$\sigma_1 = \omega_1 + \omega_2/r^2 \quad (3.10)$$

Aplicando-se as condições de contorno, com $P_e = 0$, teremos:

$$\sigma_2 = -P_i, \quad \text{se } r = a \quad (3.11)$$

$$\sigma_2 = -P_e = 0, \quad \text{se } r = b \quad (3.12)$$

Substituindo-se as condições de contorno (3.11) e (3.12) na equação (3.9), e lembrando que $K = b/a$, obtêm-se os valores de ω_1 e ω_2 , ou seja:

$$\omega_1 = P_i/(K^2 - 1) = \sigma_3; \text{ e} \quad (3.13)$$

$$\omega_2 = b^2 P_i/(K^2 - 1) = b^2 \sigma_3 \quad (3.14)$$

E, finalmente, substituindo-se os valores de ω_1 e ω_2 nas equações (3.9) e (3.10), obtêm-se [83–87]:

$$\sigma_2 = \sigma_3(1 - b^2/r^2), \text{ e} \quad (3.15)$$

$$\sigma_1 = \sigma_3(1 + b^2/r^2), \text{ e} \quad (3.16)$$

Como b^2/r^2 é sempre maior que 1, conclui-se que a tensão radial σ_2 é sempre uma tensão de compressão, com valor nulo para $r = b$ e igual a $-P_i$ para $r = a$. De forma análoga, conclui-se que a tensão tangencial σ_1 é sempre uma tensão de tração e que apresenta valor mínimo de $2\sigma_3$ para $r = b$ e valor máximo de $(K^2 + 1)\sigma_3$ para $r = a$. Verifica-se também que a soma entre σ_1 e σ_2 é sempre constante e igual a $2\sigma_3$.

Pode-se afirmar, portanto, que os valores da pressão tangencial, $\sigma_1 = \sigma_3(K^2 + 1)$ e da pressão radial, $\sigma_2 = -P_i$, apresentam valores máximos, em módulo, na parede interna do vaso de pressão ($r = a$). Além disso, elas ocorrem em planos principais, como indicado na Figura 3.2c, onde as tensões transversais (cisalhamento) são nulas. Entretanto, pode-se demonstrar que em outros planos, situados a 45° destes, surgem tensões de cisalhamento máximas dadas por $|\tau_{\text{máx}}| = |\sigma_1 - \sigma_2|/2$ [83–87]. A demonstração desta afirmação é realizada nas seções a seguir.

3.4.2. Estado Plano de Tensões

Seja, por exemplo, um corpo em forma de disco conforme a Figura 3.7a. A espessura (dimensão z) é pequena em relação às demais dimensões. Nessa condição, pode-se considerar que tensões normais e transversais atuantes em quaisquer partes elementares do corpo ocorrem somente no plano xy conforme

o elemento A desta figura. Essa situação é dita tensões planas ou estado plano de tensões [83–87].

Considera-se agora uma porção retangular do corpo de pequenas dimensões Δx e Δy (Figura 3.7b). A espessura é supostamente Δz , que é a espessura (pequena) do corpo. Portanto, as áreas dos lados dos eixos x e y são respectivamente $\Delta x \Delta z$ e $\Delta y \Delta z$.

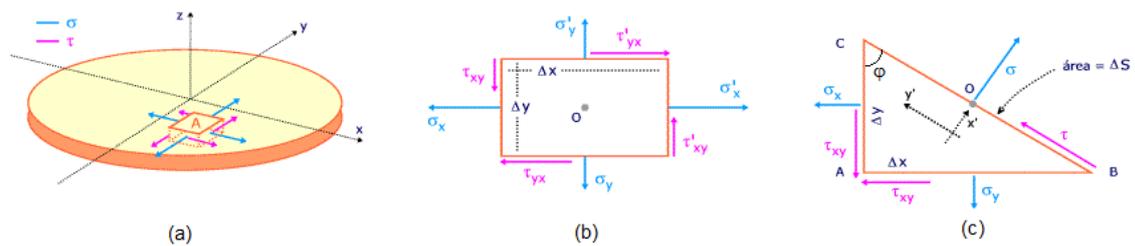


Figura 3.7: Estado plano de tensões: (a) representação das tensões normais (azuis) e transversais (rosas) no elemento A, (b) uma porção retangular elementar e (c) uma seção triangular elementar [83].

Na situação de equilíbrio estático, a soma dos momentos em relação a um ponto qualquer é nula. Seja o centro O o ponto considerado. Assim, os momentos das forças das tensões normais são nulos, pois as linhas passam pelo ponto, de forma que $\sigma_x = \sigma'_x$ e $\sigma_y = \sigma'_y$. Sobram os momentos das forças das tensões transversais. Desde que as forças correspondentes são as tensões multiplicadas pelas respectivas áreas de atuação, tem-se:

$$\tau_{xy} \Delta y \Delta z \Delta x / 2 + \tau'_{xy} \Delta y \Delta z \Delta x / 2 - \tau_{yx} \Delta x \Delta z \Delta y / 2 - \tau'_{yx} \Delta x \Delta z \Delta y / 2 = 0 \quad (3.17)$$

A igualdade pode ser dividida pelo fator comum $\Delta x \Delta y \Delta z / 2$, resultando em:

$$\tau_{xy} + \tau'_{xy} - \tau_{yx} - \tau'_{yx} = 0 \quad (3.18)$$

Sejam $\tau'_{xy} = \tau_{xy} + \Delta \tau_{xy}$ e $\tau'_{yx} = \tau_{yx} + \Delta \tau_{yx}$. Assim:

$$2\tau_{xy} + \Delta \tau_{xy} - 2\tau_{yx} - \Delta \tau_{yx} = 0 \quad (3.19)$$

Ou seja, $\tau_{xy} - \tau_{yx} = (\Delta\tau_{yx} - \Delta\tau_{xy})/2$. Numa situação limite, o lado direito dessa equação tende para zero e pode-se escrever [83–87]:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} \quad (3.20)$$

3.4.2.1. Tensões Principais

Para uma porção de seção triangular conforme Figura 3.7c, usam-se as condições de equilíbrio estático $\sum F_x = 0$ e $\sum F_y = 0$ para determinar as tensões no lado BC, σ e τ , considerando conhecidas as tensões nos eixos x e y, isto é, σ_x , σ_y , τ_{xy} e τ_{yx} (com $\tau_{xy} = \tau_{yx}$). Além disso, fazendo-se $\Delta S = BC\Delta z$ a área do lado BC, a área do lado AC é $\Delta S \cos\varphi$ e a do lado AB é $\Delta S \sin\varphi$. E, considera-se agora um sistema de coordenadas $x'y'$ tal que o eixo x' é perpendicular a BC. No equilíbrio, $\sum F_{x'} = 0$, assim [83–87]:

$$\sigma = \sigma_x \cos^2\varphi + \sigma_y \sin^2\varphi + 2\tau_{xy} \sin\varphi \cos\varphi \quad (3.21)$$

Levando-se em conta que: $\sin 2\varphi = 2\sin\varphi \cos\varphi$; $\sin^2\varphi = (1 - \cos 2\varphi)/2$; e $\cos^2\varphi = (1 + \cos 2\varphi)/2$. Temos que:

$$\sigma = (\sigma_x + \sigma_y)/2 + [(\sigma_x - \sigma_y)\cos 2\varphi]/2 + \tau_{xy} \sin 2\varphi \quad (3.22)$$

De modo análogo, se considerarmos, $\sum F_{y'} = 0$, isolando-se τ e aplicando-se as igualdades trigonométricas, chega-se a:

$$\tau = [-(\sigma_x - \sigma_y)\sin 2\varphi]/2 + \tau_{xy} \cos 2\varphi \quad (3.23)$$

Portanto, as igualdades (3.22) e (3.23) permitem determinar as tensões τ e σ em uma direção qualquer a partir das tensões conhecidas em um par de eixos ortogonais x e y. Importa agora saber quais são os valores máximos que estas tensões apresentam. Para isso, derivam-se as equações (3.22) e (3.23) em relação a φ e igualam-se os resultados a zero, ou seja [83–87]:

$$d\sigma/d\varphi = -(\sigma_x - \sigma_y)\sin 2\varphi + 2\tau_{xy} \cos 2\varphi = 0 \quad (3.24)$$

Resolvendo a equação diferencial, temos:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \tau_{xy}/[(\sigma_x - \sigma_y)/2] \quad (3.25)$$

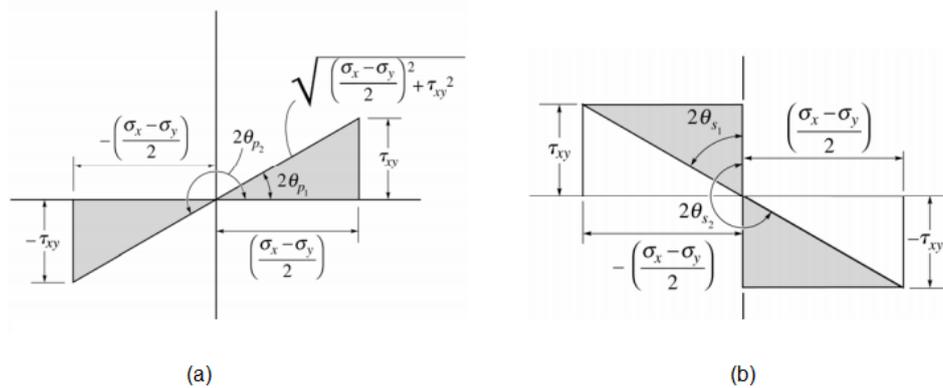


Figura 3.8: Representação gráfica das tensões máxima e mínima: (a) principais e (b) de cisalhamento [85].

Essa igualdade, por sua vez, tem duas soluções, $2\varphi_{p1}$ e $2\varphi_{p2}$, que diferem 180° entre si. Portanto, φ_{p1} e φ_{p2} diferem de 90° e a dualidade de soluções significa que há uma tensão máxima σ_1 e uma tensão mínima σ_2 . As tensões, σ_1 e σ_2 , são denominadas tensões principais e os eixos ou planos correspondentes (ângulos φ_{p1} e φ_{p2}) são denominados planos principais, que, conforme visto, são ortogonais entre si [83–87].

Da Figura 3.8a, podemos obter as seguintes relações trigonométricas: $\text{sen}2\varphi_{p1} = \tau_{xy}/R$; $\text{sen}2\varphi_{p2} = -\tau_{xy}/R$; $\text{cos}2\varphi_{p1} = (\sigma_x - \sigma_y)/2R$; $\text{cos}2\varphi_{p2} = -(\sigma_x - \sigma_y)/2R$; sendo $R = \pm[\tau_{xy}^2 + (\sigma_x - \sigma_y)^2/4]^{1/2}$. Substituindo-se essas relações nas equações (3.22) e (3.23), obtêm-se as tensões principais $\sigma_{1,2}$ (Eq. 3.26) e as tensões transversais $\tau_{1,2}$ (Eq. 3.27).

$$\sigma_{1,2} = (\sigma_x + \sigma_y)/2 \pm [\tau_{xy}^2 + (\sigma_x - \sigma_y)^2/4]^{1/2} \quad (3.26)$$

$$\tau_{1,2} = 0 \quad (3.27)$$

A equação (3.27) mostra que, nos planos principais, as tensões transversais (de cisalhamento) são nulas, conforme assumido na Figura 3.6c.

3.4.2.2. Tensões de Cisalhamento

De forma análoga, é possível obter as tensões de cisalhamento máxima e mínima pela diferenciação da Eq. 3.23 em relação a φ e igualando o resultado a zero [83–87]. Ou seja:

$$d\tau/d\varphi = -(\sigma_x - \sigma_y)\cos 2\varphi - 2\tau_{xy}\sin 2\varphi = 0 \quad (3.28)$$

Então:

$$\operatorname{tg} 2\varphi_c = -[(\sigma_x - \sigma_y)/2]/\tau_{xy} \quad (3.29)$$

A notação $2\varphi_c$ serve para não confundir com o ângulo $2\varphi_p$ utilizado para se obter as tensões principais na equação (3.25). Sendo assim, há duas soluções $2\varphi_{c1}$ e $2\varphi_{c2}$ possíveis que diferem 180° entre si. Assim, φ_{c1} e φ_{c2} apresentam diferença de 90° .

Por comparação entre as equações (3.29) e (3.25), nota-se que o valor absoluto de um é o inverso do outro. Assim, $2\varphi_p$ e $2\varphi_c$ têm diferença de 90° e, portanto, φ_p e φ_c são separados de 45° . Ou seja, o par de eixos das tensões máxima e mínima de cisalhamento está na bissetriz do ângulo reto dos planos principais (tensões normais máxima e mínima).

Aplicando-se as relações trigonométricas à Figura 3.8b, obtêm-se os valores idênticos, em módulo, das tensões máxima e mínima de cisalhamento, ou seja:

$$\tau_{1,2} = \pm[\tau_{xy}^2 + (\sigma_x - \sigma_y)^2/4]^{1/2} \quad (3.30)$$

3.4.2.3. Círculo de Mohr para Tensões Planas

Uma relação gráfica entre as tensões normais e de cisalhamento pode ser obtida pelo círculo de Mohr. Para isso, a equação (3.22) deve ser reescrita da seguinte forma [83–87]:

$$\sigma - (\sigma_x + \sigma_y)/2 = [(\sigma_x - \sigma_y)\cos 2\varphi]/2 + \tau_{xy}\sin 2\varphi \quad (3.31)$$

Elevando-se ao quadrado as equações (3.31) e (3.23) e somando os resultados, elimina-se a variável φ , e obtém-se a seguinte equação:

$$[\sigma - (\sigma_x + \sigma_y)/2]^2 + \tau^2 = [(\sigma_x - \sigma_y)/2]^2 + \tau_{xy}^2 \quad (3.32)$$

Em um caso específico, σ_x , σ_y e τ_{xy} serão constantes conhecidas, de modo que a equação (3.32) pode ser reescrita de forma mais compacta:

$$(\sigma - \sigma_{\text{méd}})^2 + \tau^2 = R^2 \quad (3.33)$$

Assim, $\sigma_{\text{méd}} = (\sigma_x + \sigma_y)/2$ e $R = [\tau_{xy}^2 + (\sigma_x - \sigma_y)^2/4]^{1/2}$. Desta forma, se estabelecermos eixos coordenados em que σ seja positivo para a direita e τ positivo para baixo e representarmos a equação (3.33), veremos que ela forma um círculo de raio R e centro C ($\sigma_{\text{méd}}, 0$) no eixo σ (Figura 3.9). Esse círculo é chamado de círculo de Mohr, em homenagem ao engenheiro alemão Otto Mohr [83–87].

A Figura 3.9 dá exemplo de um círculo de Mohr traçado a partir de um determinado conjunto de valores σ_x , σ_y e τ_{xy} . OA é a tensão mínima σ_2 e OB a máxima σ_1 . Assim, CB e CA representam os planos principais, onde a tensão de cisalhamento τ é nula (em B e em A). Observa-se também que $\sigma_2 - \sigma_1 = 2R = 2\tau_{\text{máx}}$, assim, pode-se dizer que $\tau_{\text{máx}} = (\sigma_2 - \sigma_1)/2$. Além disso, as direções de cisalhamentos máximo e mínimo (CH e CG) estão deslocadas de $2\varphi = 90^\circ$ (ou $\varphi = 45^\circ$) dos planos principais, conforme demonstrado anteriormente. Nas direções de máximo e mínimo cisalhamento (CG e CH), as tensões normais são idênticas e iguais a $\sigma_{\text{méd}}$. Pela simetria do círculo, pode-se notar que a soma entre σ_x e σ_y é constante; e, nos cilindros de parede grossa, igual a $2\sigma_3$.

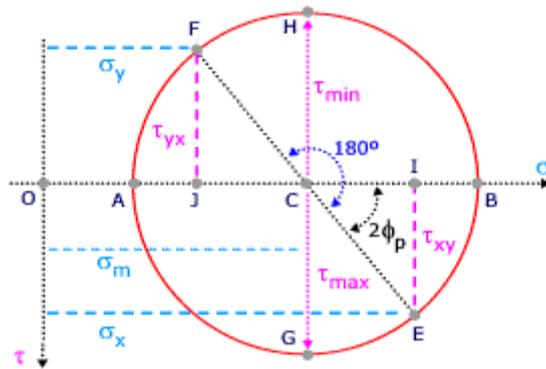


Figura 3.9: Círculo de Mohr para o estado plano de tensões [83].

3.4.3. Estado Geral Tridimensional de Tensões

Na seção anterior, foram vistas relações entre tensões em um plano qualquer e tensões em planos principais. Entretanto, o que se deseja saber, em geral, é algo similar à situação de tensões planas, ou seja, os valores máximos que as tensões tridimensionais ocorrem.

No caso de tensões no plano, há dois eixos principais nos quais só atuam tensões principais. Deduzindo para as tensões no espaço, é lógico supor, e realmente ocorre, que existem três planos principais, ortogonais entre si, sobre os quais só atuam tensões principais. Ou seja, as tensões de cisalhamento são nulas nesses planos.

As tensões normais atuantes nesses planos são ditas tensões principais e são designadas por σ_1 , σ_2 e σ_3 . Uma das três tensões principais é a máxima que ocorre e outra, a mínima. Para isso, é adotada a seguinte convenção [83–87]:

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3 \quad (3.34)$$

Também de forma similar ao estado plano, as tensões extremas de cisalhamento ocorrem nos planos bissetores dos principais. São demoninadas tensões principais de cisalhamento e são dadas por:

$$\tau_1 = (\sigma_2 - \sigma_3)/2; \tau_2 = (\sigma_1 - \sigma_3)/2; \tau_3 = (\sigma_1 - \sigma_2)/2 \quad (3.35)$$

A determinação das tensões principais tridimensionais é mais complexa matematicamente do que a do estado plano e envolve conceitos de autovalores e autovetores. Aqui é apresentado apenas o resultado na forma de soluções para a equação abaixo [83,87]:

$$\sigma^3 - A\sigma^2 + B\sigma - C = 0 \quad (3.36)$$

Essa equação tem três soluções, correspondentes às tensões principais mencionadas. Os coeficientes A, B e C são calculados por:

$$A = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \quad (3.37)$$

$$B = \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_z + \sigma_x\sigma_z - \tau_{xy}^2 - \tau_{yz}^2 - \tau_{xz}^2 \quad (3.38)$$

$$C = \sigma_x\sigma_y\sigma_z + 2\tau_{xy}\tau_{yz}\tau_{xz} - \sigma_x\tau_{yz}^2 - \sigma_y\tau_{xz}^2 - \sigma_z\tau_{xy}^2 \quad (3.39)$$

Demonstra-se que os coeficientes A, B e C são constantes em qualquer direção para a mesma matriz de tensões. Assim, as igualdades anteriores devem valer também para as tensões principais, caso em que são nulas as de cisalhamento conforme já dito. Portanto:

$$A = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad (3.40)$$

$$B = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3 \quad (3.41)$$

$$C = \sigma_1\sigma_2\sigma_3 \quad (3.42)$$

Foi demonstrado anteriormente que o estado plano de tensões pode ser graficamente representado pelo círculo de Mohr (Figura 3.9). Na Figura 3.10b, é suposto que as faces do volume coincidem com os planos principais. Portanto, cada uma está sujeita somente às tensões principais σ_1 , σ_2 e σ_3 .

Considera-se um eixo fixo que passa por σ_3 , em torno do qual o cubo gira. Nessa situação, as tensões atuantes nas faces de σ_1 e σ_2 se comportam como um estado duplo e podem ser representadas pelo círculo de Mohr de centro C_3 (Figura 3.10c). A tensão σ_3 , perpendicular ao plano considerado, não afeta o comportamento. Usando o mesmo raciocínio para os demais eixos, chega-se ao conjunto de círculos da Figura 3.10c [83–87].

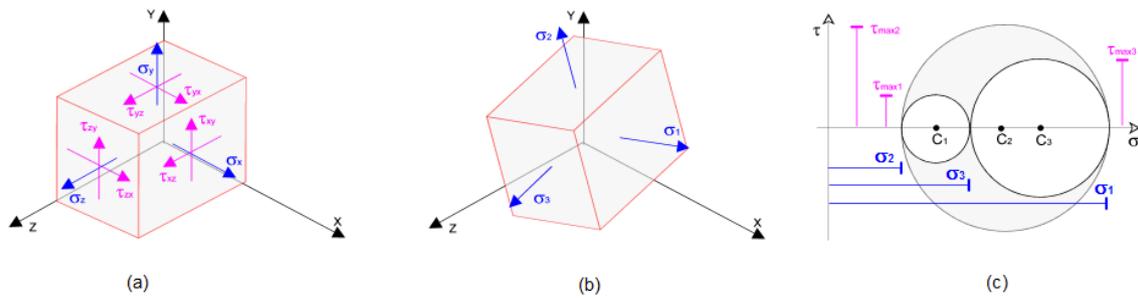


Figura 3.10: Estado geral de tensões tridimensional: (a) Tensões normais e de cisalhamento em um plano oblíquo qualquer; (b) Orientação de um volume elementar onde atuam apenas tensões principais; (c) Círculo de Mohr para determinação da tensão de cisalhamento máxima absoluta ($\tau_{\text{máx}}$) [83].

É possível demonstrar que, para rotações em torno de outros eixos, os pontos de tensões se localizam na área cinza da Figura 3.10c. As tensões máximas de cisalhamento indicadas ($\tau_{\text{máx}1}$, $\tau_{\text{máx}2}$ e $\tau_{\text{máx}3}$) são as máximas para rotações em torno de cada eixo perpendicular a um plano principal conforme já comentado. As coordenadas dos centros são calculadas pelas expressões a seguir [83–87]:

$$c_1 [(\sigma_2 + \sigma_3)/2] \quad (3.43)$$

$$c_2 [(\sigma_1 + \sigma_3)/2] \quad (3.44)$$

$$c_3 [(\sigma_1 + \sigma_2)/2] \quad (3.45)$$

Os valores das tensões principais indicados na Figura 3.10c são: $\sigma_{\text{máx}} = \sigma_1$, $\sigma_{\text{int}} = \sigma_3$, $\sigma_{\text{mín}} = \sigma_2$; e o da tensão de cisalhamento máxima absoluta é dado por $\tau_{\text{máx}} = \tau_{\text{máx}2}$. No caso do ROASc V4.1, em particular, temos: $\sigma_{\text{máx}} = \sigma_1 = \sigma_3(K^2 + 1)$, $\sigma_{\text{int}} = \sigma_3$, $\sigma_{\text{mín}} = \sigma_2 = -Pi$ e $\tau_{\text{máx}} = (\sigma_1 - \sigma_2)/2 = \sigma_3 K^2$.

A Figura 3.11 mostra o círculo de Mohr aplicado ao caso em que $K = 3,0$. Os valores das tensões principais, neste caso, são: $\sigma_1 = 1,25P_i$, $\sigma_2 = -Pi$ e $\sigma_3 = 0,125P_i$. Está indicado também o valor da tensão de cisalhamento máxima absoluta ($\tau_{\text{máx}} = 1,125P_i$) que ocorre a 45° do plano principal.

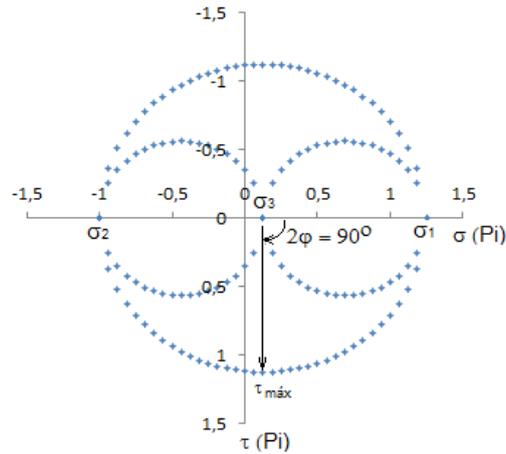


Figura 3.11: Círculo de Mohr para o estado triaxial de tensões (σ_1 , σ_2 e σ_3) e determinação gráfica da tensão de cisalhamento máxima absoluta ($\tau_{máx}$) aplicado ao caso em que $K = 3,0$.

3.4.4. Critérios de Falha Estática

De forma genérica, pode-se dizer que os materiais estruturais são submetidos a uma combinação espacial de esforços, ou melhor, a um estado triaxial de tensões, graficamente representado pelas tensões principais em (b) da Figura 3.12. As teorias (ou critérios) de falha (ou resistência) procuram em geral estabelecer uma tensão equivalente (ou tensão de comparação) de forma a possibilitar a comparação do estado bi ou triaxial de tensões com os resultados de esforços uniaxiais obtidos por ensaios comuns de tração ou de compressão, como mostrado na Figura 3.12a [83–87].

Há uma razoável variedade de critérios para a questão. Aqui serão tratados apenas dois deles: o critério de Tresca e o critério de von Mises, indicados para materiais dúcteis como o aço inox 304 utilizado neste trabalho.

Para a adoção destes critérios, os materiais são supostamente isotrópicos, isto é, apresentam as mesmas propriedades em todas as direções. O tipo de critério a empregar depende em geral da natureza do material (frágil ou dúctil). Normalmente, um critério é adequado para apenas um tipo, não para ambos [83–87].

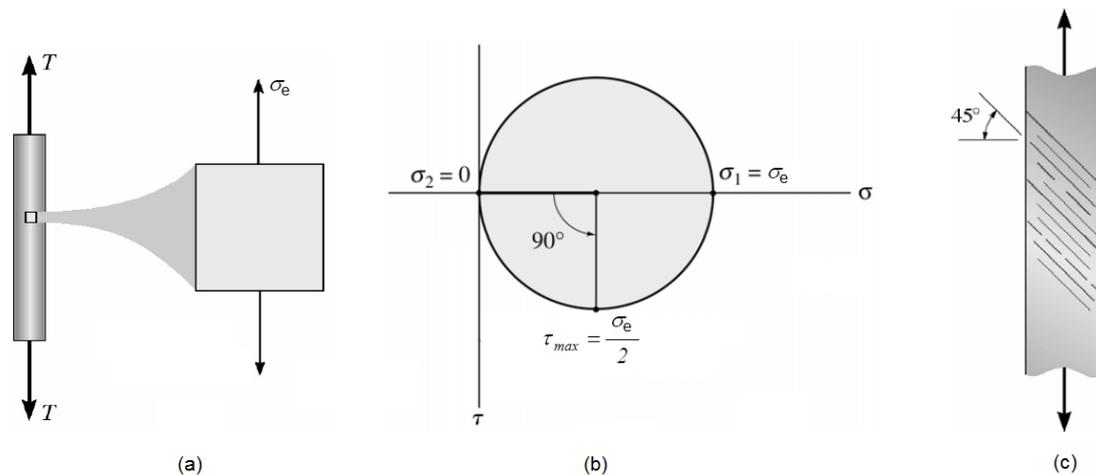


Figura 3.12: Teste uniaxial de tensão: (a) elemento de um material tirado de um corpo de prova; (b) círculo de Mohr para o estado uniaxial de tensão; (c) linhas de Lüder indicando os planos de tensão máxima de cisalhamento [85].

Os critérios se referem sempre a tensões principais. Portanto, se uma direção genérica for dada (Figura 3.10a), ele deverá ser transformada em direções principais (Figura 3.10b). Outro ponto importante é que esses critérios não são necessariamente os únicos a obedecer. A seguir é apresentado o critério de Tresca ou o critério da máxima tensão de cisalhamento.

3.4.4.1. Critério da Máxima Tensão de Cisalhamento

O caso mais comum de escoamento de um material dúctil, como o aço, é o deslizamento que ocorre ao longo dos planos de contato dos cristais que, aleatoriamente ordenados, formam o próprio material. Esse deslizamento deve-se à tensão de cisalhamento. Se fizermos um corpo de prova com uma tira cilíndrica fina altamente polida e a submetermos a um ensaio de tração simples, como mostrado na Figura 3.12a, poderá ser visto como a tensão provoca o escoamento do material. As linhas apresentadas na Figura 3.12c mostram claramente os planos de deslizamento, que ocorrem a 45° do eixo da tira [83–87].

Considerando-se um elemento do material tirado de um corpo de prova para um ensaio de tração, submetido apenas ao limite de escoamento σ_e , como apresenta a Figura 3.12a, a tensão de cisalhamento máxima é determinada a partir do círculo de Mohr apresentado na Figura 3.12b. Dessa forma tem-se:

$$\tau_{\text{máx}} = \sigma_e/2 \quad (3.46)$$

Como já demonstrado, a tensão de cisalhamento atua nos planos inclinados a 45° a partir dos planos de tensão principal. Tais planos inclinados coincidem com as direções das linhas de Lüder (Figura 3.12c), indicando que a ruptura ocorre por cisalhamento.

Utilizando a idéia de que os materiais dúcteis falham por cisalhamento, Henri Tresca propôs em 1.868 a sua teoria que é usada para prever a tensão de falha de um material dúctil submetido a qualquer tipo de carregamento estático. Segundo esta teoria, o escoamento do material começa quando a tensão de cisalhamento máxima absoluta atinge o valor da tensão de cisalhamento que provoca escoamento do material quando ele está submetido apenas à tensão axial [85].

Considerando o caso em que as tensões principais apresentam sinais opostos, então o valor da tensão de cisalhamento máxima é obtido pela metade do módulo da diferença dessas tensões, ou seja: $\tau_{\text{máx}} = |\sigma_1 - \sigma_2|/2$. Nos casos em que uma das tensões principais é nula, a tensão de cisalhamento é dada pela metade do módulo da tensão principal não nula ($\tau_{\text{máx}} = |\sigma_{1,2}|/2$). Sendo assim, adotando-se a tensão de escoamento σ_e como referência e comparando os dois casos anteriores com a equação (3.46), o critério estabelece valores absolutos das tensões principais menores que σ_e , bem como a sua diferença, ou seja :

$$|\sigma_1| < \sigma_e; |\sigma_2| < \sigma_e; |\sigma_1 - \sigma_2| < \sigma_e \quad (3.46)$$

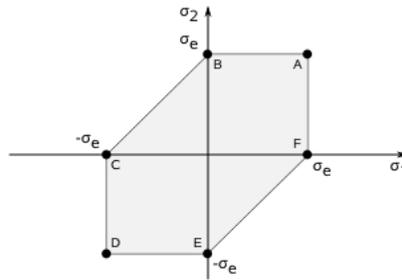


Figura 3.13: Critério de falha de Tresca ou critério da máxima tensão de cisalhamento [83].

Das relações acima, demonstra-se facilmente que as tensões principais devem estar dentro de um hexágono irregular conforme Figura 3.13. Assim, se qualquer ponto do material estiver sujeito a um estado plano de tensões e suas tensões principais forem representadas pelas coordenadas (σ_1, σ_2) marcadas no limite ou fora da área hexagonal sombreada, o material escoará no ponto e ocorrerá falha [83–87].

3.4.4.2. Critério da Máxima Energia de Distorção

A teoria da máxima energia de distorção foi apresentada, pela primeira vez, por James Clerk Maxwell (físico e matemático escocês) em 1.865, mas é geralmente atribuída a Richard Edler Von Mises (matemático austríaco) que a aperfeiçoou em 1.913.

Esta teoria se baseia no fato de que um material, quando deformado por um carregamento externo, tende a armazenar energia internamente em todo o seu volume. A energia por unidade de volume do material é chamada de densidade de energia de deformação u , se ele estiver sujeito a uma tensão uniaxial (σ) essa densidade é escrita como [83–87]:

$$u = \sigma\varepsilon/2 \tag{3.47}$$

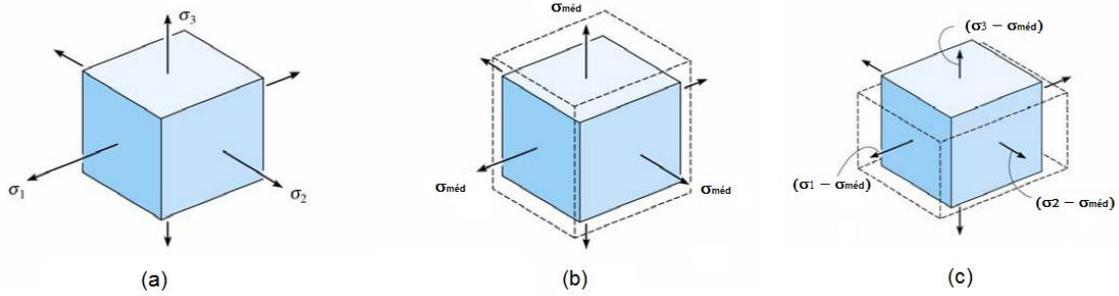


Figura 3.14: Deformação de um elemento de volume do material: (a) atuação das tensões principais; (b) alteração volumétrica causada pela ação da tensão média; e (c) deformação do material [85].

A densidade de energia de deformação em um elemento de volume do material submetido às três tensões principais σ_1 , σ_2 e σ_3 , como mostrado na Figura 3.14a, é dada por:

$$u_0 = (\sigma_1 \varepsilon_1 + \sigma_2 \varepsilon_2 + \sigma_3 \varepsilon_3) / 2 \quad (3.48)$$

Se o material se comporta de maneira linear elástica a lei de Hooke generalizada se aplica, ou seja [83–87]:

$$\varepsilon_1 = (1/E)[\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)]; \quad \varepsilon_2 = (1/E)[\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)]; \quad \varepsilon_3 = (1/E)[\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)]; \quad (3.49)$$

Substituindo-se as equações acima na equação (3.48) e simplificando, temos:

$$u_0 = 1/2E[\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\nu(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3)] \quad (A1.50)$$

Essa densidade de energia de deformação é considerada a soma de duas partes, uma das quais representa a densidade de energia necessária para provocar uma mudança de volume do elemento sem alterar sua forma (u_h); e a outra, a densidade de energia necessária para distorcer o elemento (u_d). Deste modo, podemos escrever [83–87]:

$$u_0 = u_h + u_d \quad (3.51)$$

Especificamente a densidade energia armazenada no elemento como resultado da sua mudança de volume (u_h) é provocada pela aplicação da

tensão principal média, $\sigma_{\text{méd}} = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$, uma vez que essa tensão provoca deformações principais iguais no material, como apresenta a Figura 3.14b. Dessa forma, substituindo σ_1 , σ_2 e σ_3 na equação (3.50) por $\sigma_{\text{méd}}$, podemos obter a densidade de energia u_h , ou seja:

$$u_h = (3/2E)(1 - 2\nu)\sigma_{\text{méd}}^2 \quad (3.52)$$

Substituindo-se $\sigma_{\text{méd}}$ por $(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$ na equação (3.52), obtemos:

$$u_h = (1/6E)(1 - 2\nu)[\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + 2(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3)] \quad (A1.53)$$

A parte restante das tensões, $(\sigma_1 - \sigma_{\text{méd}})$, $(\sigma_2 - \sigma_{\text{méd}})$ e $(\sigma_3 - \sigma_{\text{méd}})$, provoca a densidade de energia de distorção (u_d) como apresenta a Figura 3.14c. Podemos obter u_d substituindo-se os valores de u_h (Eq. 3.53) e de u_0 (Eq. 3.50) na equação (3.51), ou seja:

$$u_d = (1/6E)(1 + \nu)[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2] \quad (A1.54)$$

Experimentos demonstram que materiais não escoam quando submetidos a uma tensão uniforme (hidrostática), tal como a $\sigma_{\text{méd}}$. Com base nisso, em 1.904, M. Huber propôs que ocorre escoamento em um material dúctil quando a densidade de energia de distorção do material (u_d) é igual ou maior que a densidade de energia de distorção (u_{de}) do mesmo material quando ele é submetido a escoamento em um teste de tração simples (Eq. 3.47) [83–87]. Dessa forma, como num teste de tração simples $\sigma_1 = \sigma_e$ e $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, podemos obter u_{de} substituindo estes valores na equação (3.54), ou seja:

$$u_{de} = (1/3E)(1 + \nu)\sigma_e^2 \quad (A1.55)$$

Igualando-se as equações (3.54) e (3.55), podemos obter uma relação entre σ_e e as tensões principais σ_1 , σ_2 e σ_3 , ou seja:

$$\sigma_e^2 > (1/2)[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2] = \sigma_{VM}^2 \quad (A1.56)$$

No estado plano de tensões, $\sigma_3 = 0$, e a equação (3.54) se reduz a:

$$\sigma_{ep}^2 > \sigma_1^2 - \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2 \quad (A1.57)$$

A equação (3.57) representa uma elipse como a mostrada na Figura 3.15. Desta forma, presume-se que ocorrerá falha no material caso uma coordenada qualquer (σ_1, σ_2) esteja posicionada no limite ou fora da área sombreada. A comparação dos dois critérios, Von Mises e Tresca, no estado plano de tensões, é apresentada na Figura 3.15. A linha tracejada indica o polígono do critério de Tresca, mostrando que este último é mais conservador. Esta informação pode ser confirmada para o caso específico em que $K = 3,0$. Substituindo-se os valores $\sigma_1 = (5/4)P_i$, $\sigma_2 = -P_i$ e $\sigma_3 = (1/8)P_i$ nas equações (3.46; crit. de Tresca) e (3.56; crit. de von Mises), obtém-se, respectivamente:

$$P_i^T < (4/9)\sigma_e \text{ (critério de Tresca)} \quad (3.58)$$

$$P_i^M < (2/\sqrt{3})(4/9)\sigma_e = \beta\sigma_e \text{ (critério de von Mises)} \quad (3.59)$$

onde β é uma constante arbitrária igual a $(2/\sqrt{3})(4/9)$.

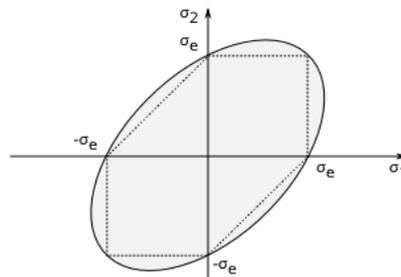


Figura 3.15: Critério de Von Mises ou critério da máxima energia de distorção para o estado plano de tensões [83].

Comparando-se as equações (3.58) e (3.59), verifica-se que $P_i^M = (2/\sqrt{3})P_i^T$, ou seja, a pressão máxima no interior do vaso de pressão permitida pelo critério de von Mises (P_i^M) é quase 15,5 % maior que o permitido pelo critério de Tresca (P_i^T). Entretanto, devido à utilização do critério de von Mises para determinação do coeficiente de segurança dinâmico, descrito mais adiante, utilizaremos neste trabalho o critério de von Mises prioritariamente.

Podemos definir o coeficiente de segurança estático N_e como sendo a razão entre a pressão interna máxima atingível definida pelo critério de von Mises ($\sigma_{VM} = \beta\sigma_e$) e a pressão interna no vaso de pressão (P_i), ou seja:

$$N_e = \beta\sigma_e/P_i \quad (3.60)$$

3.4.5. Projeto do Cabeçote-Parafuso

Consideremos agora o que ocorre quando uma carga externa G de tração, resultante da pressão interna, como na Figura 3.16, é aplicada na conexão cabeçote-parafuso (parafuso) e vaso de pressão (membro). Deve-se assumir, naturalmente, que a força de engaste, a qual chamaremos de pré-carga (F_i), foi corretamente aplicada, apertando-se o parafuso antes que G fosse aplicada. Para garantir a pré-carga, são utilizadas chaves comuns para o aperto do cabeçote, do transdutor de P&T e do disco de ruptura do ROASc V4.1. A nomenclatura utilizada nos cálculos, para determinação da tensão máxima no parafuso do reator, é descrita a seguir:

F_i = pré-carga; G = carga externa de tração; G_b = porção de G absorvida pelo parafuso; G_m = porção de G absorvida pelo membro; $F_b = G_b + F_i$ = carga resultante no parafuso; $F_m = G_m - F_i$ = carga resultante no membro; J = fração da carga externa G carregada pelo parafuso; $1 - J$ = fração da carga externa G carregada pelo membro (vaso de pressão).

A carga G é a tração e faz a conexão esticar-se, ou alongar-se, por alguma distância δ , segundo a lei de Hooke. Podemos relacionar essa alongação às rigidezes (k), onde k é a força dividida pela deflexão [84,86]. Logo:

$$\delta = G_b/k_b = G_m/k_m \text{ ou } G_m = G_b k_m/k_b \quad (3.66)$$

Visto que $G = G_b + G_m$, temos:

$$G_b = k_b/(k_b + k_m) = J \cdot G; \text{ e } G_m = G - G_b = (1 - J)G \quad (3.67)$$

Onde $J = k_b/(k_b + k_m)$ é denominada constante de rigidez da junção. A carga resultante do parafuso é:

$$F_b = G_b + F_i = JP + F_i; \quad (3.68)$$

E a carga resultante no membro é:

$$F_m = G_m - F_i = (1 - J)G - F_i; F_m < 0 \quad (3.69)$$

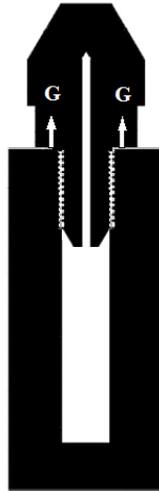


Figura 3.16: Conexão cabeçote-parafuso e vaso de pressão indicando a carga externa de tração G, resultante da pressão interna.

Naturalmente, esses resultados são válidos, contanto que alguma carga de engaste permaneça no membro (vaso de pressão); isso é indicado pelo qualificador na equação (3.69). O agarramento contém somente dois membros, ambos de aço, sem arruelas. As razões J e 1 - J são os coeficientes de G nas equações (3.68) e (3.69), respectivamente. Elas descrevem a proporção da carga externa absorvida pelo parafuso e pelos membros, respectivamente. Em todos os casos, os membros absorvem mais de 80 % da carga externa [84,86].

Se o comprimento global de um parafuso pudesse ser medido com um micrômetro quando fosse montado, a elongação do parafuso decorrente da pré-carga (F_i) poderia ser computada usando-se a lei de Hooke. Assim, o parafuso seria simplesmente apertado até que ele se alongasse pela distância δ . Isso asseguraria que a pré-carga desejada foi atingida.

Entretanto, a elongação do parafuso quando inserido no reator ROASc V4.1 não pode ser medida, pois a extremidade rosqueada está em um orifício cego. Nessa situação, o torque da chave requerido para desenvolver a pré-carga especificada deve ser estimado. Dessa forma, o método do giro do parafuso poderá ser utilizado.

O método do giro do parafuso requer que primeiro definamos o significado de um aperto confortável. A condição de aperto confortável é o arrocho obtido pelo esforço completo de uma pessoa usando uma chave de grifo, por exemplo. Quando tal condição é atingida, todo giro adicional desenvolve tração adicional útil no parafuso. O método do giro do parafuso requer que se compute o número fracionário de voltas necessário para desenvolver a pré-carga requerida a partir da condição de aperto confortável. Para parafusos estruturais cegos de cabeça hexagonal e de grande capacidade de carga, a especificação do giro do parafuso declara que este deve ser girado num mínimo de 180° a partir da posição de aperto confortável sob condições ótimas [84,86]. Para garantir este giro adicional mínimo, foi utilizado neste projeto uma morsa de bancada para fixação do reator e de uma chave de grifo para aplicação do torque adequado.

3.4.5.1. Tensão Máxima de Tração no Parafuso

As equações (3.68) e (3.69) representam as forças em uma junção de parafuso e membro com pré-carga. Obviamente, a tensão de tração no parafuso (σ_b) está relacionada com a pressão interna do vaso de pressão ($P_i = P/A_t$) e pode ser encontrada a partir da seguinte equação:

$$\sigma_b = J \cdot G / A_t + F_i / A_t = J \cdot P_i + F_i / A_t \quad (3.70)$$

A_t é a área de tensão de tração da rosca do parafuso.

O valor limitante de σ_b é a resistência à prova S_p , cujo valor é retirado de um diagrama típico de tensão-deformação (Figura 3.17) para materiais constituintes de parafusos, geralmente feitos com materiais frágeis, como o aço revenido [84,86]. Assim:

$$S_p = J \cdot P_i + F_i / A_t \quad (3.71)$$

A Figura 3.17 é o diagrama de tensão-deformação de um material de parafuso de boa qualidade. Observe que não existe ponto de escoamento claramente definido e que o diagrama progride suavemente à fratura, a qual corresponde à tensão última de resistência (S_{ut}). Isso significa que ele reterá sua capacidade de carregar carga, não importa a quantidade de pré-carga fornecida ao parafuso. Isso é o que o mantém apertado e determina a resistência da junção. A tensão de pré-carga é o "músculo" da junção, e sua magnitude é determinada pela resistência do parafuso. Se a resistência total deste não for usada ao desenvolver a pré-tração, a junção será mais fraca, o que será um desperdício, inclusive de dinheiro.

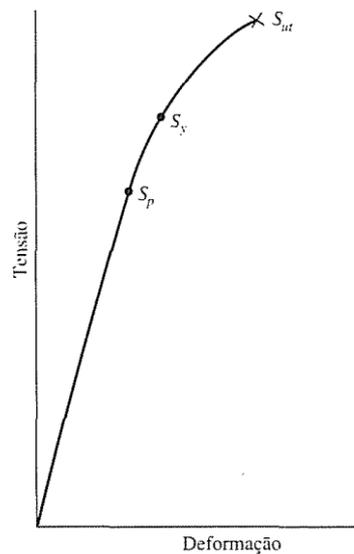


Figura 3.17: Diagrama típico de tensão-deformação para materiais constituintes de parafuso, mostrando a resistência à prova S_p , a resistência ao escoamento ($S_y = \sigma_e$) e a resistência última à tração S_{ut} [84].

Parafusos de boa qualidade podem ser pré-carregados dentro do intervalo plástico, de modo a desenvolver maior resistência. Parte do torque de parafuso de porca utilizado no aperto produz torção, que por sua vez aumenta a tensão principal de tração. Contudo, essa torção é mantida somente pela fricção da cabeça do parafuso e do membro; com o tempo, ela pode relaxar e

diminuir a tração de parafuso ligeiramente. Assim, como regra, um parafuso irá sofrer fratura durante o aperto, ou então não.

Uma elongação verdadeira do parafuso deve ser utilizada sempre que possível, especialmente com carregamento de fadiga. De fato, se alta confiabilidade é um requisito do projeto, então a pré-carga deve ser sempre determinada pela elongação do parafuso.

As recomendações da Russell, Burdsall& Ward Inc. (RB&W) para pré-carga são de 60 kpsi (413,7 MPa) para parafusos de grau 5 da SAE para conexões não permanentes. Bowmans recomenda uma pré-carga de 75 % da carga de prova, o que é aproximadamente igual às recomendações da RB&W para parafusos reutilizáveis. Em vista dessas diretrizes, é recomendado, para carregamento estático de parafusos reutilizáveis, que a pré-carga (F_i) seja igual a 75 % da carga de prova (F_p), ou seja [84,86]:

$$F_i = 0,75F_p = 0,75A_tS_p \quad (3.72)$$

Substituindo-se F_i da equação acima na Eq. (3.71) elimina-se A_t no cálculo de P_i e obtém-se seu valor máximo, ou seja:

$$P_i < S_p/4J \quad (3.73)$$

Para a maioria dos materiais utilizados na fabricação de parafusos, um valor aproximado da resistência à prova é $S_p = 0,85\sigma_e$ [84,86], de modo que:

$$P_i < 0,85\sigma_e/4J \quad (3.74)$$

Para parafusos de aço de alta resistência usados como conectores estruturais de aço, se métodos de aperto avançado forem utilizados, o aperto deve ser realizado até o escoamento, garantindo-se assim, a maior pré-carga possível e a validade da equação acima. Resta-nos agora determinar o valor da constante de rigidez da junção (J) para obtermos o valor máximo de P_i .

3.4.5.2. Constante de Rigidez do Parafuso

Quando se deseja uma conexão que possa ser desmontada sem métodos destrutivos e que seja forte o suficiente para resistir a cargas externas de tração, a cargas de momento e de cisalhamento, ou a uma combinação destas, então a junção parafusada simples, em um orifício cego ou com porcas usando arruelas de aço endurecido, é uma boa solução. Uma junção desse tipo pode ser perigosa, a menos que propriamente projetada.

O propósito do parafuso é reter duas ou mais partes. Sendo assim, aparafusar o parafuso em uma rosca ou em um orifício cego, faz com que ele se estique de modo a produzir a força de retenção. Essa força de retenção (ou engaste), como já mencionado, é denominada pré-tração ou pré-carga do parafuso. Ela existe na conexão depois de o parafuso ter sido propriamente apertado, não obstante a carga G de tração externa ter sido exercida ou não. Naturalmente, visto que os membros estão sendo retidos juntos, a força de retenção que produz tensão no parafuso induz a compressão neles.

Para um membro elástico tal como um parafuso, a razão entre a força aplicada ao membro e a deflexão produzida pela força é dada pela lei de Hooke [84,86]:

$$\sigma = E\varepsilon \Rightarrow F/A = E\Delta/l \text{ ou } F = (AE/l)\Delta \quad (3.75)$$

Da qual se obtém a razão de mola (k), ou seja:

$$k = AE/l \quad (3.76)$$

onde A é a área, E o módulo de Young e l o alcance ou agarramento.

Podemos usar a equação (3.76) para encontrar a constante de rigidez de um fixador em qualquer conexão parafusada. O alcance ou agarramento de uma conexão é a espessura total do material retido.

A rigidez da porção de um parafuso de porca ou daquele sem porca dentro da zona de retenção geralmente consistirá em duas partes: a da porção de haste não-rosqueada e a da porção rosqueada. No nosso caso, há apenas

uma porção rosqueada. Assim, a constante de rigidez do parafuso (k_b) é dado por [84,86]:

$$K_b = A_t E / l_t \quad (3.77)$$

onde A_t é a área de tensão de tração e l_t é o comprimento da porção rosqueada.

No caso do ROASc V4.1, foi confeccionado um parafuso M20 x 2,5 de 3,0 cm de altura na parte inferior do cabeçote, de forma que $A_t = 244,79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ e $l_t = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Como $E = 193 \text{ GPa}$ (aço inox 304), temos:

$$k_b = 1.574.816 \text{ N/m} \quad (3.78)$$

3.4.5.3. Constante de Rigidez do Vaso de Pressão

Na seção anterior, determinamos a rigidez do parafuso na zona de retenção. Nesta seção, pretendemos estudar a rigidez da parede do vaso de pressão nessa mesma zona. Ambas as rigidezes devem ser conhecidas para que saibamos o que acontecerá quando a conexão montada for submetida a um carregamento de tração. Budynas e Nisbett (2009) [84] definem a rigidez do membro (k_m) como sendo:

$$k_m = E d A \exp(Bd/l) \quad (3.79)$$

onde d é o diâmetro de face do parafuso e l é o agarramento do parafuso. A e B são constantes cujos valores para o aço são iguais a 0,78715 e 0,62873, respectivamente. No caso do ROASc V4.1 temos: $d = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$; $l = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Dessa forma:

$$k_m = 4.620.413 \text{ N/m} \quad (3.80)$$

Determinamos, portanto, a rigidez da junção (J) em função dos valores de k_b e k_m , obtidos das equações (3.78) e (3.80), respectivamente:

$$J = k_b / (k_b + k_m) = 0,25 \quad (3.81)$$

Aplicando-se esse valor na equação (3.74), obtemos o valor máximo da pressão suportada pelo parafuso:

$$P_i^P < 0,85\sigma_e \quad (3.82)$$

3.4.5.4. Tensão de Cisalhamento no Parafuso do Cabeçote

Um possível modo de falha por cisalhamento envolve o rasgamento de filetes de rosca tanto do membro (vaso de pressão) quanto do parafuso. O que, se um ou outro desses casos ocorrer, depende das resistências relativas dos materiais do membro e parafuso. Se o material do membro for mais fraco, os seus filetes de rosca podem ser cortados ao longo do seu diâmetro maior (d). Se o parafuso é mais fraco, pode ter os seus filetes de rosca rasgados ao longo do seu diâmetro menor (d_r). Se ambos os materiais possuem resistência idêntica, o conjunto pode ser rasgado ao longo do diâmetro primitivo (d_p). Em todo caso, devemos supor algum grau de compartilhamento da carga entre os filetes de rosca a fim de calcular as tensões. Um modo de proceder consiste em considerar que, uma vez que uma falha completa requer que todos os filetes de rosca sejam rasgados, estas podem ser consideradas como compartilhando a carga igualmente. Essa hipótese é provavelmente válida desde que o membro ou parafuso (ou ambos) seja dúctil de modo a permitir que cada rosca escoe à medida que o conjunto começa a falhar. Contudo, se ambas as partes são frágeis (por exemplo, aços de alta resistência ou ferro fundido) e o ajuste dos filetes de rosca é pobre, podemos imaginar cada filete assumindo toda a carga por turnos até que haja fratura e o trabalho seja repassado para o próximo filete. A realidade está inserida entre esses extremos. Se expressarmos a área sob cisalhamento em termos do número de filetes de rosca engajados, um julgamento deve ser feito em cada caso para determinar o grau de compartilhamento de carga apropriado [86].

A área sob cisalhamento de rasgamento A_s para um filete de rosca é a área do cilindro de seu diâmetro menor (d_r):

$$A_s = \pi d_r w_i p \quad (3.83)$$

onde p é o passo de rosca e w_i é o fator que define a porcentagem do passo ocupado pelo metal no diâmetro menor. Para parafusos padrões ISO, como os utilizados neste trabalho, o valor de w_i é de 0,80 [84,86].

A área para um passo de rosca, obtida a partir da equação (3.83), pode ser multiplicada por todos, um, ou alguma fração do número total de filetes de rosca engajados de acordo ao que julgar correto o projetista, sempre levando em conta os fatores discutidos acima para cada caso em particular. No nosso caso consideraremos 75 % do número total de filetes (n), de modo que a equação (3.83) torna-se:

$$A_s = 0,75n\pi d_r w_i p \quad (3.84)$$

Para o rasgamento da rosca do membro no seu diâmetro maior (d), a área sob cisalhamento para 75 % dos filetes da rosca é:

$$A_s = 0,75n\pi d w_o p \quad (3.85)$$

onde w_o é o fator que define a porcentagem do passo ocupado pelo metal no diâmetro maior. Para parafusos padrões ISO, o valor de w_o é de 0,88 [84,86].

A tensão de cisalhamento para rasgamento de rosca é então calculada a partir de:

$$\tau_s = F/A_s \quad (3.86)$$

O valor de F , a força de tração, pode ser obtida pela divisão de P_i na equação (3.82) pela área de tração A_t , de forma que:

$$F = P_i A_t = 0,85\sigma_e A_t \quad (3.87)$$

Sendo assim, incluindo-se os resultados das equações (3.87) e (3.84) na equação (3.86) obtém-se a tensão de cisalhamento para rasgamento de rosca para o parafuso e o membro, respectivamente:

$$\tau_s^p = 0,85\sigma_e A_t / (3/4)n\pi d_r w_i p \quad (3.88)$$

$$\tau_s^m = 0,85\sigma_e A_t / (3/4)n\pi d w_o p \quad (3.89)$$

onde $A_t = 244,79 \text{ mm}^2$, $n = 12$, $d_r = 16,93 \text{ mm}$, $d = 20 \text{ mm}$, $w_i = 0,80$ e $w_0 = 0,88$. Assim, podemos escrever:

$$\tau_s^p = 0,22\sigma_e \quad (3.90)$$

$$\tau_s^m = 0,17\sigma_e \quad (3.91)$$

3.4.5.5. Tensões na Região de Travamento do Reator

Na região de travamento do reator, além da tensão de cisalhamento presente na rosca do vaso de pressão, expressa pela equação (3.91), surgem outras duas tensões: uma tensão de compressão (σ_c) e uma tensão de tração (σ_t) [84,86]. Essas duas tensões são expressas, respectivamente, por:

$$\sigma_c = - P/A_t = - P_i = - 0,85\sigma_e \quad (3.92)$$

$$\sigma_t = 4P/\pi(D^2 - d^2) = 4(0,85\sigma_e)A_t/\pi(D^2 - d^2) \quad (3.93)$$

onde D é o diâmetro externo do vaso de pressão (50,8 mm), d é o diâmetro maior da rosca (20 mm) e A_t é a área de tração da rosca (244,79 mm²). Aplicando estes valores na equação acima, temos:

$$\sigma_t = 0,12\sigma_e \quad (3.94)$$

Como pode ser visto, a tensão de cisalhamento, equação (3.91), e a tensão de tração, equação (3.94), são praticamente desprezíveis na região de travamento do reator. Ou seja, apenas a tensão de compressão é significativa, equação (3.92), e, como os materiais do parafuso e do vaso de pressão são iguais, o respectivo coeficiente de segurança é igual, em módulo, ao obtido para o parafuso, como indicado na equação (3.82). Portanto, as tensões na região de travamento do reator estão em um nível de segurança considerado aceitável. Um resumo contendo os cálculos das tensões nas regiões de pressurização e de fechamento do vaso de pressão do ROASc V4.1, com uma análise do coeficiente de segurança dinâmico (N_d) para a pressão máxima de trabalho deste reator será mostrado no final da seção a seguir.

3.4.6. Mecanismos de Falha por Fadiga

As falhas por fadiga sempre têm início com uma pequena trinca, que pode estar presente no material desde a sua manufatura ou desenvolver-se ao longo do tempo devido às deformações cíclicas ao redor das concentrações de tensões. Praticamente todas as partes de uma estrutura contêm descontinuidades, variando de microscópicas ($< 0,010$ polegada) até macroscópicas, introduzidas nos seus processos de fabricação ou de manufatura [86].

3.4.6.1. Estágios na Falha por Fadiga

Existem três estágios na falha por fadiga: início da trinca, propagação da trinca e ruptura repentina devido ao crescimento instável da trinca. O primeiro estágio pode ter uma pequena duração; o segundo estágio envolve o maior tempo da vida da peça; e o terceiro e último estágio é instantâneo [84,86].

Estágio de início da trinca

Suponha que o material é um metal dúctil e, sendo manufaturado, não apresenta trincas, mas possui partículas, inclusões, etc., que são comuns em materiais de engenharia. Em uma escala microscópica, os metais não são homogêneos e isotrópicos. Suponha, em seguida, que existam algumas regiões de concentração geométrica de tensão (entalhes) em locais com tensões variantes no tempo significativas que contenham uma componente positiva (tração), como mostra a Figura 3.18. Conforme as tensões no entalhe oscilam, pode ocorrer escoamento local devido à concentração de tensão, mesmo que a tensão nominal na seção esteja bem abaixo do valor da tensão de escoamento do material [84,86].

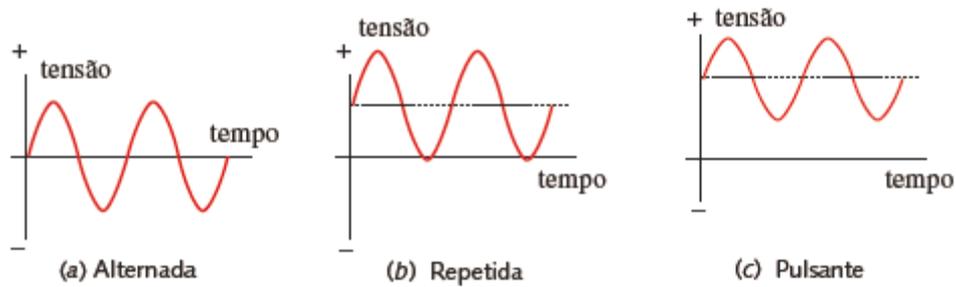


Figura 3.18: Tensões variantes no tempo [86].

Estágio de propagação da trinca

Uma vez que uma trinca microscópica se estabelece (ou está presente desde o início), os mecanismos da mecânica da fratura entram em funcionamento. A trinca mais severa (pontaguda) cria concentração de tensões maiores que a proporcionada pelo entalhe original. Desenvolve-se, assim, uma zona plástica na ponta da trinca, cada vez que uma tensão de tração alonga-a, abrandando-se as tensões em suas pontas e reduzindo a concentração de tensão efetiva. A trinca cresce um pouco [84,86].

Corrosão

Outro mecanismo para a propagação de trincas é a corrosão. Se uma peça contendo uma trinca estiver em um meio corrosivo, a trinca irá crescer submetida a tensões estáticas. A combinação de tensão e meio corrosivo possui um efeito sinérgico e o material corrói mais rapidamente do que se não estivesse submetido a alguma tensão. Essa condição combinada é chamada, às vezes, de trincas por corrosão sob tensão ou trincamento auxiliado pelo ambiente [84,86].

Fratura

A trinca continuará a crescer enquanto tensões de tração cíclicas ou fatores de corrosão de severidade suficiente estiverem presentes. Em um certo ponto, o tamanho da trinca torna-se grande o bastante para aumentar o fator

de intensidade de tensão na extremidade da trinca até o nível da tenacidade à fratura do material, quando ocorre, de maneira instantânea, uma falha repentina no próximo ciclo de tensão de tração [84,86].

3.4.6.2. Modelos de Falha por Fadiga

Existem três modelos de falha por fadiga em uso atualmente, e cada um possui uma área de aplicação e um propósito. As abordagens são: o modelo tensão-número de ciclos (S-N), o modelo deformação-número de ciclos e o modelo da mecânica da fratura linear-elástica. O primeiro é o mais simples e o mais frequentemente utilizado nas aplicações que envolvem fadiga de alto-ciclo, sendo, portanto, o modelo utilizado neste trabalho [84,86].

Regimes de fadiga

Com base no número de ciclos de tensão ou deformação, ao qual se espera que a peça seja submetida durante a sua vida em operação, pode-se definir um regime de fadiga de baixo-ciclo (FBC) ou um regime de fadiga de alto-ciclo (FAC). Não existe uma linha divisória bem definida entre os dois regimes e vários estudiosos sugerem uma ligeira distinção entre eles. Geralmente define a fadiga de alto-ciclo como a fadiga que tem início por volta de 10^2 até 10^4 ciclos de tensão/deformação, com esse número variando de acordo com o tipo de material. Shigley (2011) [88] sugere um valor igual a 10^3 ciclos e este será o critério aqui adotado, já que é uma aproximação razoável para diferenciar o regime de baixo-ciclo em relação ao de alto-ciclo.

Tensão-Número de Ciclos

Este é o mais antigo dos três modelos citados e ainda é o mais frequentemente utilizado nas aplicações que envolvem FAC, nas quais espera-se que o conjunto mecânico opere por mais de 10^3 ciclos de tensão aproximadamente. Esta abordagem proporciona melhores resultados quando

as amplitudes das solicitações são conhecidas e consistentes ao longo da vida da peça. Trata-se de um modelo baseado na tensão, que busca determinar a resistência à fadiga ou o limite de fadiga para o material, de modo que as tensões cíclicas possam ser mantidas abaixo deste nível e, com isso, evita-se a falha para o número de ciclos requerido [84,86].

3.4.6.3. Cargas de Fadiga

Qualquer carga que varie no tempo pode, potencialmente, provocar uma falha devido à fadiga. O comportamento desse tipo de carga varia substancialmente de uma aplicação para outra. Em máquinas rotativas, as cargas tendem a ser consistentes na amplitude ao longo do tempo e repetem-se com alguma frequência. Em equipamentos de serviço (veículos de todos os tipos), as cargas tendem a variar completamente a sua amplitude e frequência no transcorrer do tempo, podendo até mesmo assumir uma natureza aleatória. A forma da onda da carga em função do tempo parece não ter nenhum efeito significativo na falha por fadiga na ausência de corrosão. Assim, geralmente descreve-se a função, esquematicamente, como uma onda senoidal ou em forma de dente de serra. Além disso, a presença ou ausência de períodos de inatividade no histórico da carga não é tão significativa em um ambiente não corrosivo (a corrosão irá provocar um crescimento contínuo da trinca mesmo na ausência de quaisquer flutuações na carga). A formada onda tensão-tempo ou deformação-tempo terá a mesma aparência geral e frequência que a onda carga-tempo. Os fatores significativos são a amplitude e o valor médio da onda de tensão-tempo (ou deformação-tempo) e o número total de ciclos de tensão/deformação a que a peça é submetida [84,86].

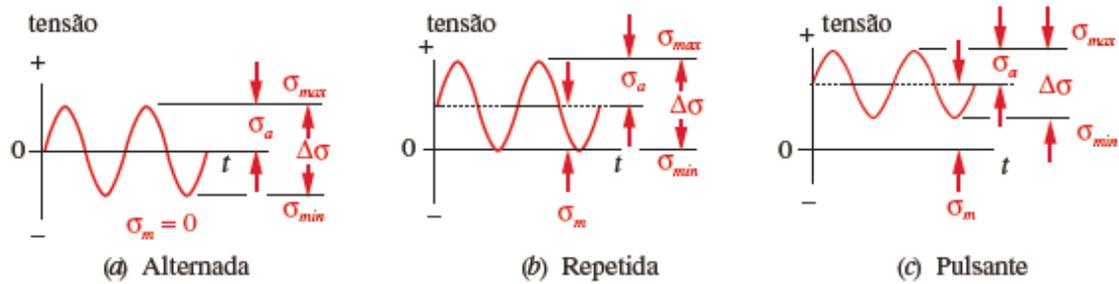


Figura 3.19: Valores das componentes alternada e média, e o intervalo de variação de tensões para tensões cíclicas alternadas, repetidas e pulsantes [86].

Carregamento em máquinas rotativas

As funções típicas de tensão-tempo, experimentadas por máquinas rotativas, podem ser modeladas conforme mostra a Figura 3.19, que as ilustra como ondas senoidais. A Figura 3.19a representa o caso da tensão alternada, na qual o valor médio é zero. A Figura 3.19b representa o caso da tensão repetida, na qual a formada onda varia de zero a um máximo com um valor médio igual à componente alternada. Já a Figura 3.19c ilustra uma versão do caso mais geral (chamado de tensão pulsante) na qual todas as componentes têm valor diferente de zero. (Observe que qualquer parcela da onda poderia estar também no regime de tensão de compressão). Qualquer um dos tipos de onda citados pode ser caracterizado por meio de dois parâmetros: componentes média e alternada, valores máximo e mínimo ou por meio da razão desses valores [84,86].

O intervalo de tensões $\Delta\sigma$ é definido como:

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}} \quad (3.95)$$

A amplitude da variação de tensão σ_a (ou componente alternada) é obtida de:

$$\sigma_a = (\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}})/2 \quad (3.96)$$

E a tensão média σ_m é:

$$\sigma_m = (\sigma_{\text{máx}} + \sigma_{\text{mín}})/2 \quad (3.97)$$

Duas razões podem ser definidas:

$$R = \sigma_{\text{máx}}/\sigma_{\text{mín}} \text{ e } A = \sigma_a/\sigma_m \quad (3.98)$$

onde R é a razão de tensão e A é a razão de amplitude.

Quando a tensão é alternada (Figura 3.19a), $R = -1$ e $A = \infty$. Quando a tensão é repetida (Figura 3.19b), $R = \infty$ e $A = 1$. Quando as tensões máxima e mínima têm o mesmo sinal, como na Figura 3.19c, tanto R quanto A são positivos e $0 \leq R \leq 1$. Esses padrões de variação da carga podem resultar da aplicação de tensões de flexão, de torção, normais ou de uma combinação desses tipos de sollicitação. Mais adiante, será visto que a presença de uma componente de tensão média pode ter um efeito significativo na vida em fadiga do componente em questão [84,86].

3.4.6.4. Critérios de Medição da Falha por Fadiga

Atualmente, existem várias técnicas de ensaios experimentais diferentes com o propósito de realizar a medição do comportamento dos materiais com relação a tensões e deformações que variam ao longo do tempo. A abordagem mais antiga nesta área refere-se aos experimentos de Wöhler, que submeteu um eixo giratório em balanço a um carregamento de flexão para obter variações de tensão com o transcorrer do tempo. Mais tarde, R. R. Moore adaptou essa técnica para um eixo biapoiado giratório causando uma flexão pura alternada. Nos últimos 40 anos, com o advento do controle servo-hidráulico utilizado em máquinas de ensaio normal, tem sido possível uma maior flexibilidade na forma da onda realizada nos ensaios de tensão e de deformação, que podem ser aplicados aos corpos de prova. A maioria das informações disponíveis sobre resistência à fadiga provém de ensaios em eixos girantes sujeitos à flexão alternada [84,86].

Ensaio de Flexão Rotativa e Limite de Fadiga

O volume de dados geralmente disponível sobre resistência à fadiga sob tensões alternadas deve-se a ensaios de flexão rotativa, no qual um corpo de prova, altamente polido e de aproximadamente 0,3 polegada de diâmetro, é montado em um suporte de fixação que permite a aplicação de um momento fletor (flexão pura) de magnitude constante, enquanto o corpo de prova gira a 1.725 rpm. Essa configuração gera tensões alternadas de flexão em qualquer ponto da circunferência do corpo de prova, como mostrado na Figura 3.19a.

O ensaio é iniciado em um nível de tensão particular, até o corpo de prova falhar, então o número de ciclos até a ruptura e o nível de tensão aplicada são registrados. O tempo de ensaio para alcançar 10^6 ciclos é de cerca de 12 horas, enquanto que para 10^8 ciclos o tempo é de aproximadamente 40 dias. O ensaio é repetido com diversos corpos de prova de mesmo material e solicitados a níveis diferentes de tensão. Os dados coletados são, posteriormente, grafados como resistência à fadiga normalizada S_f/S_{ut} em função do número de ciclos (normalmente em coordenadas logarítmicas, log-log) para obter-se o diagrama S-N [84,86].

A Figura 3.20 exhibe os resultados de vários ensaios de flexão rotativa em aços forjados de até aproximadamente 200 kpsi (1.400 MPa) de resistência à tração (S_{ut}). Os dados revelam que amostras submetidas, no ensaio, a elevados níveis de tensão alternada falham após um número menor de ciclos. Em níveis de tensão menores, alguns corpos de prova não apresentam falha (no interior do círculo rotulado como sem ruptura) antes que os seus ensaios sejam interrompidos em um número próximo a 10^7 ciclos.

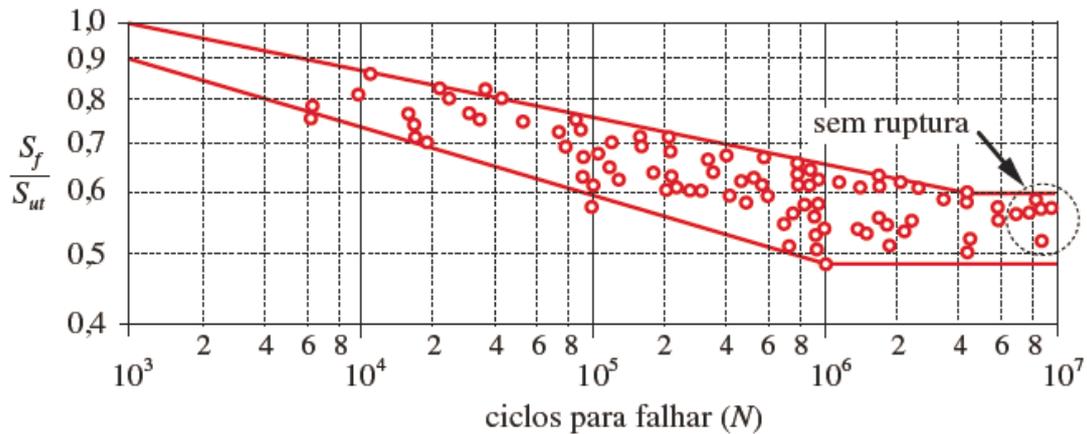


Figura 3.20:Gráfico log-log da composição de curvas S-N para aços forjados com $S_{ut} < 200\text{kpsi}$ (1.400 MPa) [86].

Observe que a resistência à fadiga S decai contínua e linearmente (em coordenadas log-log) em função de N , até atingir uma inflexão por volta do intervalo entre 10^6 e 10^7 ciclos. Essa inflexão (“joelho”) define o limite de fadiga S_e' para o material, cuja definição é o nível de tensão abaixo do qual não ocorrem mais falhas por fadiga, podendo-se continuar os ciclos de tensão ilimitadamente. Na curva inferior da faixa de dispersão, além da inflexão, pode-se definir um limite de fadiga aproximado para os aços [84,86]:

$$S_e' \cong 0,50 S_{ut}; \quad S_{ut} < 200 \text{ ksi (1.400 MPa)} \quad (3.99)$$

Nem todos os materiais apresentam essa inflexão. Muitos aços-liga de baixo carbono, alguns aços inoxidáveis, ferros, ligas de molibdênio, ligas de titânio e alguns polímeros apresentam, de fato, essa inflexão. Outros materiais, como o alumínio, magnésio, cobre, ligas de níquel, alguns aços inoxidáveis e aços-liga e de alto carbono exibem curvas S-N que continuam o seu decaimento com o aumento de N , embora a inclinação possa tornar-se menor além de aproximadamente 10^7 ciclos. Para aplicações que requerem um tempo de operação inferior a 10^6 ciclos, pode-se definir uma resistência à fadiga, S_i , para qualquer N dos dados em questão. O termo limite de fadiga é usado para representar a resistência para uma vida infinita somente para os materiais que apresentam essa grandeza característica [84,86].

Ensaio de Fadiga sob Força Normal

O diagrama S-N também pode ser obtido para um material por meio de um ensaio de fadiga sob força normal, no qual um corpo de prova, semelhante ao ilustrado na Figura 3.19a, é carregado ciclicamente em uma máquina de ensaios servo-hidráulica. A principal diferença, com relação ao ensaio de flexão rotativa, refere-se ao fato de que, aqui, toda a seção transversal é solicitada (uniformemente) em tração ou compressão axial, em vez de ter-se uma distribuição linear de tensões ao longo do diâmetro do corpo de prova, sendo que a tensão é máxima na fibra mais externa e nula no centro da seção. Um dos resultados dos ensaios sob força normal é que a resistência à fadiga apresenta valores inferiores aos obtidos nos ensaios de flexão rotativa. Acredita-se que esse fato esteja ligado à maior probabilidade de uma micro trinca estar presente na área maior sujeita a altas tensões em um corpo de prova sob tensão uniforme do que em uma menor área sujeita a altas tensões do corpo de prova sob flexão rotativa. Vários autores relatam que o valor da resistência à fadiga sob força normal alternada pode ser de 10 % até 30 % inferior ao valor encontrado pela flexão rotativa para um mesmo material [84,86].

Tensões média e alternada combinadas

A presença de uma componente de tensão média tem um efeito significativo na falha. Quando uma componente de tensão média de tração é somada à componente alternada, como exemplificado nas Figuras 3.19b, o material apresenta falhas com tensões alternadas inferiores às que ocorreriam sob um carregamento puramente alternado. A Figura 3.21 mostra os resultados de ensaios realizados com aços entre 10^7 a 10^8 ciclos para vários níveis de tensões médias e alternadas combinadas. Os gráficos são normalizados por meio da divisão da tensão alternada σ_a pela resistência à fadiga S_f do material sob tensões alternadas (para um mesmo número de ciclos) e, também, com a divisão da tensão média σ_m pela resistência à tração S_{ut} do material. Há muita dispersão nos dados, mas uma parábola que intercepta ambos os eixos no

ponto de valor igual a 1,0, chamada de curva de Gerber, pode ser ajustada aos dados grafados com uma razoável precisão. Uma linha reta conectando a resistência à fadiga (ponto igual a 1,0 no eixo y) com a resistência à tração (ponto igual a 1,0 no eixo x), chamada de curva de Goodman, é um ajuste razoável para o conjunto mais baixo dos dados. A curva de Gerber é uma medida do comportamento médio desses parâmetros (para materiais dúcteis) e a curva de Goodman é uma medida do comportamento mínimo. A curva de Goodman é frequentemente utilizada como um critério de projeto, já que é mais segura do que a curva de Gerber [84,86].

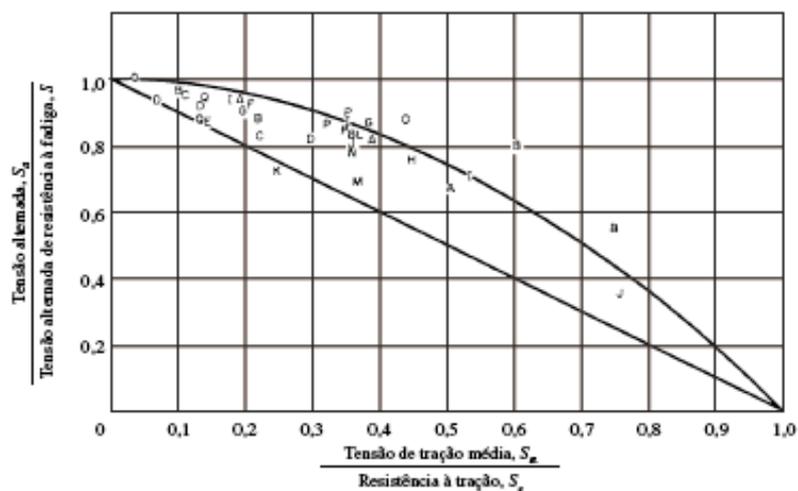


Figura 3.21: Efeitos da tensão média na tensão alternada de resistência à fadiga de vida longa baseados em aços em testes de 10^7 a 10^8 ciclos [86].

3.4.6.5. Critérios para Estimar a Falha por Fadiga

A melhor informação a respeito da resistência à fadiga de um material para uma vida finita, ou seu limite de resistência à fadiga para uma vida infinita, provém de ensaios com montagens reais ou com os protótipos dos dispositivos de um projeto real, como descrito anteriormente. Nos casos em que essa alternativa não é possível, a próxima melhor informação provém dos ensaios de fadiga em corpos de prova retirados do mesmo material com o qual a peça será fabricada (isto é, tipos como fundidos, forjados, usinados, etc.). Também

não sendo possível realizar a última alternativa citada, dados de resistência à fadiga podem estar disponíveis na literatura ou com os fabricantes ou fornecedores de material, apesar de eles se referirem a ensaios com corpos de prova polidos e de pequenas dimensões ensaiados em ambientes controlados. Na ausência até mesmo desses valores, será necessário fazer alguma estimativa do limite de fadiga ou resistência à fadiga do material com base nos dados disponíveis de ensaios estáticos. Essa opção se limita a informações sobre a resistência à tração S_{ut} e a resistência ao escoamento S_y [84,86].

Limite de Fadiga Corrigido (S_e)

Os limites de fadiga obtidos de ensaios com corpos de prova padrão ou de estimativas baseadas em testes estáticos devem ser modificadas para considerar, em seus valores finais, as diferenças físicas entre os corpos de prova e a peça real que está sendo projetada. Diferenças de temperatura e de meio ambiente (umidade, efeitos de corrosão, etc.) entre as condições do ensaio e as condições a que a peça estará submetida no futuro (condições reais) devem ser levadas em consideração, além das diferenças na maneira de aplicação do carregamento. Esses e outros fatores estão incorporados dentro de um conjunto de fatores de redução da resistência que são, depois, multiplicados pela estimativa teórica para se obter a resistência à fadiga corrigida ou o limite de fadiga corrigido para uma aplicação em particular [84,86].

$$S_e = C_{carreg} \cdot C_{tam} \cdot C_{sup} \cdot C_{temp} \cdot C_{conf} \cdot S_e' \quad (3.100)$$

onde S_e representa o limite de fadiga corrigido para um material que exibe um ponto de inflexão em sua curva S-N. Os fatores de redução da resistência, utilizados na equação (3.101), serão definidos a seguir.

Efeitos do Carregamento

Uma vez que as relações descritas anteriormente e a maioria dos dados publicados de resistência à fadiga se referem a ensaios sob flexão rotativa, um

fator de redução da resistência para a solicitação (C_{carreg}) devido à força normal deve ser aplicado, em geral de 30 % [84,86]:

$$C_{\text{carreg}} = 0,7 \quad (3.101)$$

Efeitos do Tamanho

Os corpos de prova sujeitos a ensaios estáticos ou sujeitos à flexão rotativa possuem pequenas dimensões, por volta de 0,3 polegada de diâmetro (d). Se a peça em questão é maior do que a dimensão citada, um fator de tamanho (C_{tam}) que reduz a resistência deve ser aplicado. Shigley (2011) [88] sugere a seguinte relação para peças cilíndricas de aço:

$$8 \text{ mm} < d \leq 250 \text{ mm}; \quad C_{\text{tam}} = 1,189d^{-0,097} \quad (3.102)$$

Efeitos da Superfície

O corpo de prova padrão da viga rotativa é polido com um acabamento espelhado para impedir que imperfeições superficiais atuem como intensificadores de tensão. Normalmente, não é prático realizar este tipo de acabamento por inteiro em uma peça real. Acabamentos mais grosseiros diminuem a resistência à fadiga devido à introdução de concentrações de tensão ou alteração das propriedades físicas da camada superficial da peça. Um fator de superfície de redução da resistência, C_{sup} , faz-se necessário para considerar essas diferenças. Shigley (2011) [88] sugere a utilização de uma equação exponencial da seguinte forma:

$$C_{\text{sup}} = A(S_{\text{ut}})^b; \text{ com } C_{\text{sup}} \leq 1 \quad (3.103)$$

sendo o coeficiente A e o expoente b para aço usinado, com S_{ut} em MPa, de 4,51 e -0,265, respectivamente.

Efeitos da Temperatura

Ensaio de fadiga são mais comumente realizados a temperatura ambiente. A tenacidade à fratura diminui a baixas temperaturas e aumenta de valor em temperaturas moderadamente elevadas (até por volta de 350°C). Entretanto, o ponto de inflexão (“joelho”) do limite de fadiga na curva S-N desaparece em altas temperaturas, fazendo com que a resistência à fadiga continue a diminuir com o aumento do número de ciclos. Além disso, a resistência ao escoamento decai continuamente com temperaturas acima da temperatura ambiente e, em alguns casos, isso pode provocar o fenômeno do escoamento antes mesmo da falha por fadiga. Nas temperaturas acima de aproximadamente 50 % da temperatura de fusão absoluta do material, a fluência passa a ser um fator significativo para o comportamento do material da peça e a abordagem do modelo tensão-número de ciclos não é mais válida. A abordagem deformação-número de ciclos leva em consideração a influência combinada da fluência e fadiga sob elevadas temperaturas e, portanto, deve ser utilizada nesses casos. Diversas fórmulas aproximadas têm sido propostas para o cálculo da redução no limite de fadiga em temperaturas moderadamente elevadas. No caso do aço inoxidável 304 utilizado neste trabalho, sua temperatura de fusão é de 1.510 °C. Define-se, assim, um fator de temperatura C_{temp} para aços. Shigley (2011) [88] sugere que:

$$\text{se } T \leq 450 \text{ } ^\circ\text{C:} \quad C_{temp} = 1$$

$$\text{se } 450 \text{ } ^\circ\text{C} < T \leq 550 \text{ } ^\circ\text{C:} \quad C_{temp} = 1 - 0,0058(T - 450) \quad (3.104)$$

Efeitos da Confiabilidade

Muitos dos dados de resistência registrados na literatura referem-se a valores médios. Existe, no entanto, uma considerável dispersão nos ensaios realizados com o mesmo material sob condições semelhantes de ensaio. Norton (2013) [86] informa que os desvios-padrão das resistências à fadiga de aços raramente excedem 8 % de seus valores médios. A Tabela 3.2 exibe os fatores de confiabilidade (C_{conf}) para um valor assumido para o desvio-padrão igual a 8 % da média.

Tabela 3.2:Fatores de confiabilidade para resistências à fadiga com desvio-padrão igual ou menor a 8 % da média [86].

Confiabilidade %	C_{conf}
50	1,000
90	0,897
95	0,868
99	0,814
99,99	0,702

3.4.6.6. Tensões Uniaxiais Repetidas

Tensões repetidas ou pulsantes, como mostrado na Figura 3.19b e 3.19c, apresentam componentes médias não nulas, e estas devem ser consideradas na determinação do coeficiente de segurança do projeto. A Figura 3.21 mostra evidências experimentais do efeito da componente tensão média na falha quando presente em combinação com tensões alternadas. Essa situação é bastante comum em elementos de máquinas de todos os tipos, incluindo reatores hidrostáticos [84,86].

A Figura 3.22 ilustra a curva de Goodman modificada, a parábola de Gerber, a curva de Soderberg e a curva de escoamento grafadas nos eixos σ_m - σ_a . A parábola de Gerber ajusta-se melhor aos dados experimentais de falha e a curva de Goodman modificada ajusta-se abaixo da dispersão de dados, como mostra a Figura 3.22, a qual sobrepõe essas curvas nos pontos experimentais de falha. Ambas as curvas passam pelo limite de fadiga corrigido S_e ou pela resistência à fadiga S_f no eixo σ_a e por S_{ut} no eixo σ_m . Uma curva de escoamento que conecta S_y em ambos os eixos é também mostrada para servir como um limite no primeiro ciclo de tensão. Se a peça escoar, ela falha, independentemente de sua segurança na fadiga. A curva de Soderberg liga S_e ou S_f ao limite de escoamento S_y e é, portanto, um critério de falha mais conservador, porém elimina a necessidade de invocar a curva de escoamento. Também elimina certas combinações σ_m - σ_a que são seguras, como pode ser visto na Figura 3.22. Quaisquer que sejam as curvas escolhidas para

representar a falha, as combinações seguras de σ_m e σ_a recaem à esquerda e abaixo da mesma. Essas curvas de falha são definidas por [84,86]:

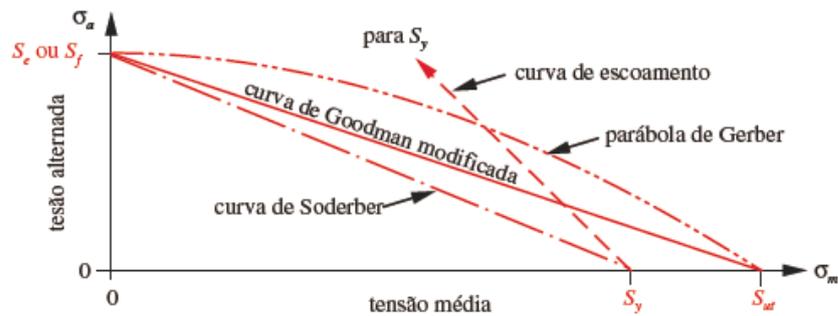


Figura 3.22: Diversas curvas de falha para tensões repetidas [86].

Parábola de Gerber $\sigma_a = S_e(1 - \sigma_m^2/S_{ut}^2)$ (3.105)

Curva de Goodman modificada $\sigma_a = S_e(1 - \sigma_m/S_{ut})$ (3.106)

Curva de Soderberg $\sigma_a = S_e(1 - \sigma_m/S_y)$ (3.107)

Enquanto a curva de Gerber é um bom ajuste aos dados experimentais, o que a torna útil para a análise de falha de peças, a curva de Goodman modificada é um critério de falha mais conservador e mais usado no projeto de peças sujeitas a tensões médias em adição a alternadas. A curva de Soderberg é menos usada por ser conservadora demais [84,86].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão descritos a seguir os equipamentos, materiais e métodos utilizados para a construção do reator ROASc V4.1 e realização dos ensaios de destruição de resíduos farmacêuticos modelos por meio da técnica OASc, além dos ensaios de eletrocoagulação responsáveis pela remoção do Cr (VI) presente nos efluentes tratados.

4.1. Reator de Oxidação em Água Supercrítica

Devido a sua simplicidade, o reator ROASc V4.1 foi confeccionado a partir de duas peças únicas: vaso de pressão e cabeçote-parafuso. Uma fotografia do ROASc V4.1 desmontado pode ser vista na Figura 4.1. Dentre suas principais características, destacam-se: projeto simples, automatizado, baixo custo, excelente vedabilidade, elevadas P&T de funcionamento, rápido e eficiente, confiável e de boa reprodutibilidade, de fácil manipulação, pequeno e, portanto, portátil.



Figura 4.1: Fotografia do ROASc V4.1 desmontado. Abaixo: disco de ruptura à esquerda, cabeçote ao centro e transdutor de pressão e temperatura à direita. Acima: resistências elétricas à esquerda e vaso de pressão ao centro.

Para confecção do vaso de pressão e cabeçote, foi utilizado um tarugo de aço inox 304 de 25 cm de comprimento por 2,0 polegadas de diâmetro. Após a usinagem, o vaso do reator apresentava diâmetro externo de 2,0 polegadas e 13 cm de altura; uma rosca M20 x 2,5 de 3,0 cm de altura; e uma câmara de reação com 17 mm de diâmetro e 7,0 cm de altura. O cabeçote apresenta diâmetro externo de 2,0 polegadas e 8,0 cm de altura; um suporte cônico de 3,0 cm de altura para encaixe por rosca seguido de solda das luvas de conexão; uma cabeça chanfrada de 4,0 cm de altura; uma rosca M20 x 2,5 de 3,0 cm de altura; e um furo liso centrado de 6,0 mm de diâmetro por 6,0 cm de altura para possibilitar o fluxo livre de gases provenientes da câmara de reação ao transdutor de P&T. O volume aproximado da câmara de reação juntamente com o do furo liso do cabeçote é de 15 mL, sendo o volume útil de 5,0 mL. Um desenho simplificado das peças do ROASc V4.1 pode ser visualizado na Figura 4.2.

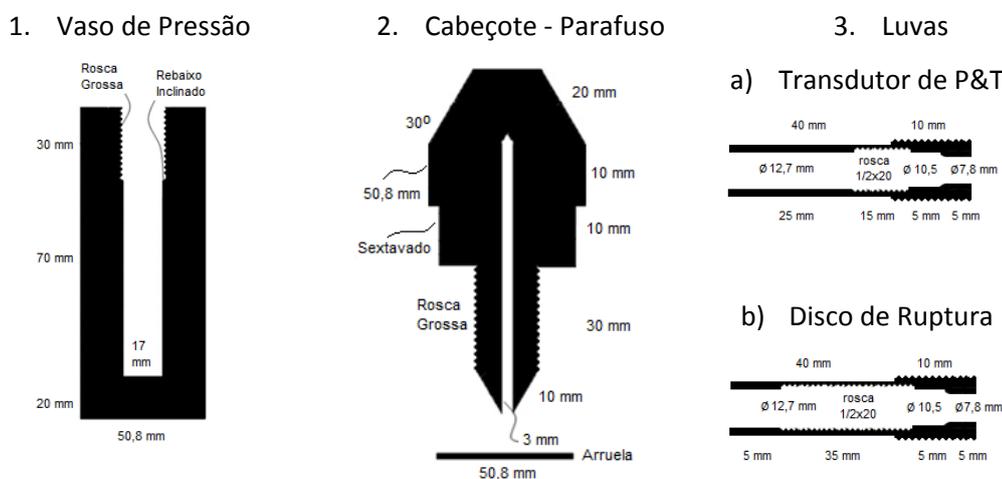


Figura 4.2: Desenho simplificado das peças do ROASc V4.1

Devido à impossibilidade de encaixe direto do transdutor de P&T (modelo PT4626) e do disco de ruptura (modelo BP), ambos da marca Sand®, ao cabeçote-parafuso, foram confeccionadas duas luvas de encaixe a partir de um tarugo de 12 cm de comprimento por 1,0 polegada de diâmetro. Estas

luvas, após a usinagem, foram rosqueadas e depois soldadas ao cabeçote, formando-se assim uma peça única (vide Figura 4.1). Estas duas luvas possuem praticamente o mesmo formato geométrico, diferenciando-se apenas no comprimento da rosca $\frac{1}{2}$ x 20 UNF, 35 mm para a luva do disco de ruptura e 15 mm para a luva do transdutor. As demais medidas são as mesmas para ambas as luvas e podem ser visualizadas na Figura 4.2. Ambas as luvas foram fabricadas com suas extremidades abertas, permitindo o contato destes equipamentos aos gases provenientes da câmara de reação através do furo liso contido no interior do cabeçote. Tanto o transdutor de P&T, como o disco de ruptura são partes móveis do reator ROASc V4.1.

Duas resistências elétricas de 1,0 kW cada são utilizadas para o aquecimento do ROASc V4.1. Foi verificado que uma delas deve ser posicionada ao redor do cabeçote e ligada antes da resistência acoplada ao vaso de pressão, aguardando, pelo menos, um aumento 10 °C de temperatura no cabeçote. Isto deve ser feito para evitar vazamentos na entrada do vaso de pressão quando a temperatura for superior a 100 °C, verificados quando ambas as resistências elétricas foram encaixados no vaso de pressão. Assim, a manutenção da temperatura do cabeçote um pouco superior a do vaso de pressão, garante a expansão térmica do cabeçote que reforça a vedação do vaso de pressão.

O ROASc V4.1 pode ser associado a um controlador proporcional integral derivativo (PID) digital que permite um controle adequado de aquecimento por meio da inserção digital de parâmetros via interface computacional. Dentre estes parâmetros, destacam-se a taxa de elevação/decréscimo da temperatura, alarmes, temperatura final de aquecimento, tempo de residência a determinada temperatura, ativação e desativação das resistências elétricas responsáveis pelo aquecimento do reator através de um contator. Ele também pode ser aquecido no interior de uma manta de aquecimento para melhor controle das taxas de aquecimento e resfriamento, aquecimento mais rápido do reator e, portanto, economia de energia térmica associada às resistências elétricas.

O reator está associado também a um painel digital de leitura que permite a leitura simultânea de P&T em tempo real através do transdutor de P&T digital. O programa que permite a interface computacional entre este painel de leitura e um computador pessoal qualquer está em desenvolvimento pelo autor e deverá ser objeto de registro em órgão brasileiro competente, por se tratar de um produto inédito, assim que for plenamente comprovado seu funcionamento adequado.

Em síntese, o protótipo ROASc V4.1 é um reator em escala de bancada com volume útil de 5,0 mL, capaz de atingir P&T acima do ponto crítico da água e automatizado. Foi desenvolvido inicialmente para a demonstração da tecnologia OASc no tratamento de resíduos farmacêuticos pertencentes às classes de fármacos, fenóis, fluoróforos e alcoóis.

4.2. Metodologia OASc Utilizada

Todos os resíduos farmacêuticos modelos estudados nesta pesquisa foram tratados por OASc no reator ROASc V4.1. Em cada ensaio destrutivo foi utilizado um volume de 5,0 mL. A concentração de peróxido de hidrogênio, utilizado como oxidante em todos os ensaios, foi de 12 %. A metodologia OASc utilizada foi a seguinte:

- (i) Aquecimento a partir da temperatura ambiente, 25 °C (0,0 MPa, pressão manométrica), até a temperatura de 400 °C (50,0 MPa máximo) num período de tempo de 26 minutos, em média;
- (ii) Aquecimento por inércia térmica, com o desligamento das resistências elétricas, a partir da temperatura de 400 °C até a temperatura de 430 °C (56,0 MPa máximo) num período de tempo de 4,0 minutos, em média;
- (iii) Resfriamento rápido (30 segundos) em água fria até a temperatura ambiente (25 °C);
- (iv) Abertura do reator e coleta do efluente líquido.

Além do reator ROASc V4.1, foram utilizados para os ensaios experimentais: duas resistências elétricas de 1,0 kW cada; um transdutor de P&T (modelo PT4626), um painel de leitura (modelo PS1016T), e um disco de ruptura (modelo BP), ambos da marca Sand®. O disco de ruptura foi projetado para romper a 60,0 MPa.

Estima-se que a quantidade média de energia elétrica gasta em cada ensaio de destruição utilizando-se o ROASc V4.1 seja de 1,0 kWh, levando-se em conta a energia dissipada pelas resistências elétricas. As medidas de tempo foram realizadas utilizando-se um cronômetro Casio® modelo HS-3V.

4.3. Resíduos Farmacêuticos Estudados

Este trabalho está concentrado no desenvolvimento da técnica OASc, um processo oxidativo avançado, com o objetivo principal de demonstrar sua capacidade destrutiva a um determinado grupo de fármacos, muito comumente encontrados em águas superficiais, constituído por:

(A) **Fármacos:** paracetamol (PC), ibuprofeno (IBU) e ácido acetilsalicílico (AAS).

Também serão apresentados resultados de ensaios destrutivos de compostos modelos comumente utilizados em atividades de ensino e de pesquisa farmacêuticas, divididas em três grupos:

(B) **Compostos fenólicos:** fenol (FF), azul de bromofenol (ABF) e 2,6-diclorofenol indofenol (DCF).

(C) **Fluoróforos:** fluoresceína sódica (FLU), riboflavina – vitamina B2 (B2), e o L-triptofano (TP); e

(D) **Alcoóis:** etanol, isopropanol, e terc-butanol;

Os procedimentos da preparação das soluções aquosas destinadas aos ensaios destrutivos serão apresentados na seção 4.6.

4.4. Técnicas Espectrofotométricas Utilizadas

As técnicas espectrofotométricas utilizadas para analisar as soluções modelos de fármacos, compostos fenólicos e fluorescentes e alcoóis foram:

- (i) Espectroscopia na Região do UV-Vis (Grupos A e B);
- (ii) Espectroscopia por Emissão de Fluorescência (Grupo C);
- (iii) Espectroscopia na Região do Infravermelho (Grupo D).

4.4.1. Espectroscopia na Região do UV-Vis

Foram realizadas varreduras espectrofotométricas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (ultravioleta-visível) de duplo feixe, duplo monocromador, com fotomultiplicador da marca Hitachi®, modelo U3900H. Adotou-se nas medidas fenda para passagem de luz de 1,0 nm, cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e temperatura ambiente. A linha de base foi corrigida com água deionizada. As medidas de absorvância foram realizadas no modo de varredura dentro da faixa espectral de 200,0 a 800,0 nm, com velocidade de escaneamento de 240,0 nm/min. Os dados obtidos foram tratados com o software UV Solutions® 3.0 e transferidos para o programa de construção gráfica Origin® 8.

4.4.2. Espectroscopia por Emissão de Fluorescência

Espectros de emissão de fluorescência foram obtidos para os compostos em estudo utilizando-se um espectrofotômetro modelo F-7000 da marca Hitachi®. Os registros foram realizados utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, contendo as soluções em estudo. Os espectros foram registrados de maneira a cobrir uma faixa espectral de 200,0 a 800,0 nm, sob temperatura ambiente, escaneamento com velocidade de 240,0 nm/min e janelas de excitação com 2,5 nm de abertura e de emissão com 5,0 nm. Os

dados foram tratados com o software FL Solutions 2.1® e transferidos para o programa de construção gráfica Origin® 8.

4.4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Espectros de infravermelho das soluções do Grupo D foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR (*Fourier Transform Infrared*), modelo IR Prestige 21 da marca Shimadzu®. Para leitura foi utilizado o módulo ATR (*Attenuated Total Reflection*) com prisma de ZnSe (índice de refração de 2,4). Para cada leitura foram obtidos 32 registros, com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na região compreendida entre $4.000,0$ e $400,0\text{ cm}^{-1}$, e modo de porcentagem de transmitância. Para a construção das curvas de calibração foi utilizada a absorbância como modo de leitura do sinal. Os dados foram tratados com o programa IR Solution® 1.5 e transferidos para o programa de construção gráfica Origin® 8.

4.5. Técnica de Eletrocoagulação

Após vários testes de oxidação de matéria orgânica em água sub/supercrítica ou simplesmente testes para obtenção de água supercrítica no reator ROASc V4.1, ficou constado que os efluentes provenientes destes testes apresentavam coloração amarelada. Após várias tentativas para diminuir ou mesmo eliminar impurezas que provocavam este efeito, foram encontrados dois parâmetros operacionais críticos que possibilitaram a redução da intensidade desta coloração, são eles:

- a redução da temperatura final dos testes, próximas a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; ou
- o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio utilizada nos testes.

A redução da temperatura está relacionada com a diminuição do tempo em que a parede da câmara de reação do reator está em contato direto com a água sub/supercrítica, juntamente com resíduos da oxidação da matéria

orgânica tais como ácidos e bases simples, bem como gases corrosivos. Já o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio está relacionado com o aumento de oxidante (oxigênio, neste caso) presente na câmara de reação e, conseqüentemente, a uma maior formação da camada de cromo oxidado que protege as paredes internas do reator.

Mesmo com a redução da temperatura e elevação da concentração de peróxido de hidrogênio em testes envolvendo o reator ROASc V4.1, ainda havia casos onde a análise espectrofotométrica na região do UV-Vis demonstrava a presença de contaminantes no efluente, mesmo que estes já não apresentavam a cor amarelada a olho nu. Mais tarde, verificou-se que tais contaminantes estavam associados à presença de cromo, principalmente sob a forma de Cr (VI).

Também foi verificado que, com uma concentração elevada de peróxido de hidrogênio, utilizando a solução estoque deste composto, descrita a seguir, era possível elevar a temperatura final do processo OASc para valores próximos a 430 °C sem atingir pressões superiores a 56,0 MPa, mesmo em ensaios de destruição contendo elevadas concentrações de compostos orgânicos. Entretanto, a presença de Cr (VI) solubilizado nestes casos não podia ser negligenciada, tendo em vista o potencial tóxico deste íon. Desta forma, foi necessária a aplicação da técnica de eletrocoagulação para a remoção do Cr (VI) presente em efluentes tratados por OASc descritos neste trabalho.

4.5.1. Detecção e Análise do Cr (VI)

O cromo está presente na liga de aço inox 304, e em testes envolvendo água subcrítica (T entre 100 e 374 °C, P entre 0,1 e 22,1 MPa) ou supercrítica (T \geq 374 °C, P \geq 22,1 MPa), o Cr (VI) se solubiliza a partir da parede interna da câmara de reação. Uma das formas de se detectar o cromo solúvel em água é pela espectrometria UV-Vis. Por ser uma técnica simples, de baixo custo e de excelente disponibilidade, esta técnica foi utilizada neste trabalho para análise

da presença de cromo em efluentes provenientes de testes realizados no reator ROASc V4.1.

A detecção do Cr (VI) se dá pela forte absorbância de luz ultravioleta nos comprimentos de onda 256,0 e 350,0 nm em pH igual a 2,0 e nos comprimentos de onda 273,0 e 373,0 nm em pH igual a 12,0. Desta forma, variando-se o pH de soluções de dicromato de potássio, por exemplo, por meio da adição controlada e sistematizada de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, por exemplo, pode-se obter uma série de espectros em UV-Vis que possibilita a determinação do pH do efluente em função do comprimento de onda dos picos de absorção. Como a concentração de dicromato de potássio não interfere na posição dos picos, mas apenas na intensidade do pico de absorção, esta pode ser fixa [89]. A Figura 4.3 mostra a posição dos picos de absorção do Cr (VI) solubilizado em água dependendo do pH da solução.

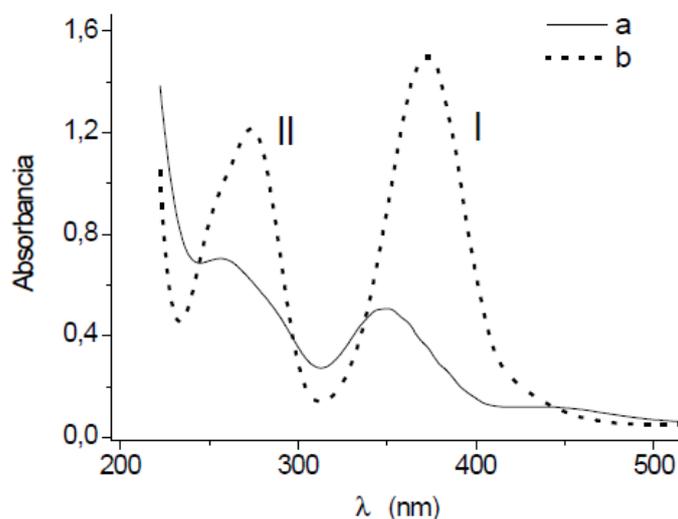


Figura 4.3: Espectros de absorção UV-Vis de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de CrO_4^{-2} em solução aquosa. Curva (a) pH 2,0 e (b) pH 12,0 [89].

Foi observado que praticamente todos os efluentes provenientes de testes de oxidação de matéria orgânica utilizando-se o reator ROASc V4.1 apresentavam picos de absorção próximos a 350,0 nm. Desta forma, duas curvas de calibração foram confeccionadas a partir de seis amostras de

soluções aquosas de dicromato de potássio cada uma, tendo como referência o pico de 350,0 nm. Uma delas foi utilizada para determinar a concentração inicial de Cr (VI) nesses efluentes e a outra para determinar a concentração residual de Cr (VI) após a aplicação da técnica de eletrocoagulação nos efluentes tratados pela técnica OASc. Estas curvas de calibração são mostradas na seção 5.7.

4.5.2. Princípio de Funcionamento da Eletrocoagulação

O princípio de funcionamento da eletrocoagulação consiste na aplicação de um potencial elétrico a uma solução aquosa, através de eletrodos metálicos, promovendo a dissolução (corrosão) deste metal com a geração de íons e gases (oxigênio e hidrogênio), que em pH apropriado formam reações de coagulação-floculação apropriadas para o tratamento de resíduos líquidos industriais e sanitários [90].

Os eletrodos metálicos podem ser constituídos de vários elementos químicos, dentre eles, o alumínio e o ferro. Foram realizados inicialmente testes com eletrodos de alumínio, entretanto a presença de grande volume de precipitado, quase 20 % do volume tratado, mostrou a inviabilidade do uso destes eletrodos. Novos testes foram feitos com aço inoxidável 304 com o intuito de reduzir significativamente o volume de precipitado. Estes testes mostraram que o volume precipitado era menor que 5,0 % do volume tratado em praticamente todos os testes realizados, sendo este proporcional à concentração de Cr (VI). Diante dos excelentes resultados obtidos, eletrodos de aço inox 304 são agora utilizados, em absoluto, em operações de tratamento de efluentes provenientes de tratamentos de matéria orgânica realizados no reator ROASc V4.1.

As reações de oxi-redução que ocorrem nos eletrodos de ferro (equações 4.1 a 4.10), maior constituinte do aço inoxidável, são descritas por Mollah e colaboradores (2001) [91]. O ferro, mediante oxidação num sistema eletrolítico, produz hidróxido de ferro, Fe(OH)_n . Dois mecanismos têm sido propostos para a produção de Fe(OH)_n , onde $n = 2$ ou 3 . São eles:

Reações do ferro para n=2 [91]

• **Ânodo:**



• **Cátodo:**



• **Reação Global:**



Reações do ferro para n=3 [91]

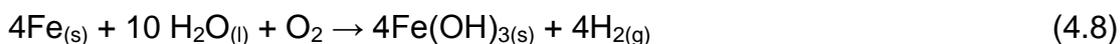
• **Ânodo:**



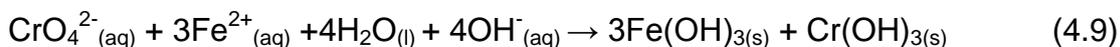
• **Cátodo:**



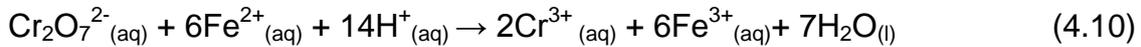
• **Reação Global:**



Íons $\text{Cr}^{6+}(\text{CrO}_4^{2-})$ presentes em efluentes podem ser removidos por meio da técnica de eletrocoagulação utilizando ferro como o ânodo de sacrifício. O íon ferroso (Fe^{2+}) gerado por eletroxidação do ânodo de ferro pode reduzir o Cr^{6+} a Cr^{3+} sob condições alcalinas e é ele próprio oxidado em íon férrico (Fe^{3+}) de acordo com a seguinte equação [91]:



Os íons $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ são, em seguida, precipitados na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, respectivamente, através do aumento do pH da solução. Os íons $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ também podem reduzir o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ sob condições ácidas de acordo com a seguinte reação [91]:



Com base nas informações acima descritas, foram realizados testes com o objetivo de demonstrar a eficiência do processo de eletrocoagulação com eletrodos de aço inoxidável na remoção de Cr (VI) contido em efluentes provenientes de testes OASc de matéria orgânica realizados no reator ROASc V4.1.

4.5.3. Processo de Eletrocoagulação

Para os ensaios de eletrocoagulação foram utilizados eletrodos constituídos por duas placas de aço inoxidável do tipo austenítico, classificado pela ABNT como sendo 304, cuja composição é: 0,08 % de C, 2,00 % de Mn, 1,00 % de Si, 0,045 % de P, 0,030 % de S, de 8 a 10,50 % de Ni e de 18 a 20 % de Cr [92]. Os eletrodos utilizados nos experimentos apresentavam as seguintes dimensões (aproximadas) quando submersos no efluente a ser tratado: 20 mm de comprimento, 10 mm de largura e 1,5 mm de espessura. A distância aproximada entre as placas era de 15 mm.

Os eletrodos, ambos do tipo monopolar, foram acoplados a uma fonte estabilizada de corrente contínua. O reator utilizado foi um reator de vidro com capacidade de 10 mL, no qual foram inseridos verticalmente os eletrodos. Um diagrama esquemático do arranjo experimental pode ser visto na Figura 4.4.

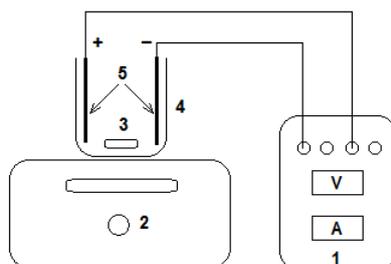


Figura 4.4: Diagrama esquemático do arranjo experimental: (1) Fonte estabilizada de corrente contínua com regulador de voltagem (V) e regulador de corrente (A); (2) agitador magnético; (3) barra magnética; (4) célula de eletrocoagulação; (5) eletrodos de aço inox.

A densidade de corrente (i) foi ajustada para $1.000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, o que equivale a uma corrente elétrica entre os terminais do eletrodo de 200 mA. O ajuste da densidade de corrente foi realizado adicionando-se em torno de 200 μL de uma solução aquosa de cloreto de sódio com concentração de $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ aos efluentes a serem tratados até atingir o valor desejado. No caso da amostra proveniente da OASc do ibuprofeno foram adicionados 300 μL dessa solução de forma que a corrente elétrica entre os terminais do eletrodo foi de 300 mA, o que ocasionou uma redução no tempo de eletrocoagulação.

Durante o processo de eletrocoagulação, verifica-se a formação de pequenos coágulos de cor marrom que vão se aglomerando na superfície do líquido em tratamento. Ao mesmo tempo, verifica-se que a intensidade da cor amarelada, característica de uma solução contendo Cr (VI), vai sendo diminuída até que se observa um líquido transparente com coágulos agora esverdeados. Neste ponto, o processo é interrompido por meio do desligamento da corrente elétrica. Experiências realizadas anteriormente mostraram que tal procedimento é adequado, resultando na remoção total do cromo da amostra a níveis inferiores ao estabelecido pela Resolução Conama 430/2011 [62].

Ao final do processo de eletrocoagulação, o lodo gerado é decantado por centrifugação a 10.000 rpm por 10 minutos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ numa centrífuga

Hettich® Mikro 200R e o material sobrenadante é submetido à análise de Cr (VI) total pela técnica de espectrometria UV-Vis, tendo como referência a absorbância registrada no comprimento de onda de 350,0 nm com o auxílio de uma curva de calibração construída especificamente para este fim. Todas as curvas de calibração construídas neste trabalho foram validadas pela planilha eletrônica Validar.xls [93].

4.6. Preparo das Soluções

Para cada um dos compostos farmacêuticos estudados foi preparada uma solução aquosa modelo cujo volume era de 15 mL, dividido em três volumes de 5,0 mL cada, o volume útil do ROASc V4.1. Estas soluções foram preparadas com água deionizada obtida de um sistema ultrapurificador de água da marca Elga®, modelo Purelab Classic DI MK2, operado a 18,20 mΩ·cm. Foram utilizadas micropipetas automáticas com escalas variáveis de 2-20 µL, 20-200 µL e 100-1000 µL, marca Capp®, modelo Ecopipette, para o preparo dessas soluções.

Medidas de massa foram realizadas em ambiente climatizado, tarandose a balança antes de cada medição e adotando-se o uso de luvas, pinças e espátulas. Os compostos usados para preparação das amostras estavam no formato de pó (exceto os alcoóis), de forma que, antes de terem suas massas medidas, eles foram secados em estufa, previamente aquecida a 100 °C, por 5 minutos para remoção de umidade.

4.6.1. Solução Estoque de Peróxido de Hidrogênio

Uma solução estoque de 100 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) aquoso a 24 % foi preparada a partir da diluição de 48 mL de H₂O₂ aquoso a 50 % (Dinâmica® 50 % P.A.) em 52 mL de água deionizada. Esta solução foi utilizada na razão de 1:1 em todos os ensaios destrutivos via OASc dos

resíduos farmacêuticos estudados de forma que a concentração final de H₂O₂ em cada um dos ensaios foi de 12 %.

4.6.2. Soluções Aquosas de Fármacos e Compostos Fenólicos

Os ensaios de destruição dos fármacos (paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico) e compostos fenólicos (fenol, 2,6-diclorofenol indofenol e azul de bromofenol) foram realizados a partir do preparo de soluções estoques destes compostos conforme mostra a Tabela 4.1. Nesta tabela, a concentração da solução estoque (C_E) é obtida pela razão entre a massa do composto e o volume de água deionizada. Já as concentrações finais (C_F), utilizadas nos ensaios destrutivos, foram obtidas pela diluição de 2,5 mL da solução estoque de cada composto em 2,5 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio.

Tabela 4.1: Dados dos preparos das soluções estoques de fármacos e compostos fenólicos.

Composto	Massa (mg)	Volume (mL)	C_E (mg·L⁻¹)	C_F (mg·L⁻¹)
Paracetamol	95,0	10,0	9.500	4.750
Ibuprofeno	20,0	25,0*	800	400
Ác. Acetilsalicílico	65,0	10,0**	6.500	3.250
Fenol	50,0	10,0	5.000	2.500
2,6-Diclorofenol Indofenol	10,0	40,0	250	125
Azul de Bromofenol	30,0	40,0	750	375

* solução aquosa de NaOH a 0,015 mol·L⁻¹; ** solução aquosa de etanol a 1 %.

Os compostos mostrados na Tabela 4.1 se apresentavam na forma de pó com as seguintes especificações: paracetamol (Fluka® 98,0-102,0 %); ibuprofeno (Sigma-Aldrich® ≥ 98 %); ácido acetilsalicílico (Vetec® 99 %); fenol (Synth® P.A.), 2,6-Diclorofenol Indofenol (Vetec® 98 %) e azul de bromofenol (Synth® P.A.).

A Tabela 4.2 mostra os dados dos preparos das soluções de referência de fármacos e compostos fenólicos utilizadas para a obtenção dos picos de referência na espectroscopia UV-Vis. As concentrações das soluções de referência (coluna C_R) foram obtidas pela adição de água deionizada (coluna V_2) aos volumes (coluna V_1) referentes às alíquotas obtidas das soluções estoques, representadas na coluna C_E da Tabela 4.1.

Tabela 4.2: Dados dos preparos das soluções de referência de fármacos e compostos fenólicos.

Composto	V_1 (μL)	V_2 (μL)	C_R ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ibuprofeno	80,0	1.920*	32,0
Fenol	25,0	1.975	62,5
2,6-Diclorofenol Indofenol	80,0	1.920	10,0
Azul de Bromofenol	20,0	1.980	7,5

* solução aquosa de NaOH a $0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A solução de referência de paracetamol foi preparada pela diluição de 10 mg de paracetamol em um volume de 1.000 mL de água deionizada, de modo que a concentração final desta solução era de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Já a solução de referência de ácido acetilsalicílico foi preparada pela diluição de 10 mg de AAS em um volume de 500 mL de solução aquosa de etanol a 1 %, de modo que a concentração final desta solução era de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A Tabela 4.3 mostra as concentrações das alíquotas utilizadas para a confecção das curvas de calibração dos fármacos e compostos fenólicos. Estas curvas foram utilizadas para determinação quantitativa das concentrações residuais desses compostos após o tratamento OASc e a eletrocoagulação para remoção do cromo VI. Um volume total de 2 mL da solução de referência de cada composto foi usada como alíquota inicial, representada pela coluna v_1 na Tabela 4.3. Após a leitura da absorvância no espectrofotômetro UV-Vis relativa ao pico de referência para cada um dos compostos, retirava-se 1 mL da solução v_n e adicionava-se 1 mL de água deionizada, de modo que a

concentração final da alíquota v_{n+1} era exatamente igual à metade da concentração da alíquota v_n .

Tabela 4.3: Concentrações das alíquotas utilizadas para a confecção das curvas de calibração de fármacos e compostos fenólicos.

Comp	v_1 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_4 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_5 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_6 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
PC	10.000	5.000	2.500	1.250	625	312,5
IBU*	16.000	8.000	4.000	2.000	1.000	500,0
AAS	20.000	10.000	5.000	2.500	1.250	625,0
FF	62.500	31.250	15.625	7.813	3.906	1.953,1
DCF	10.000	5.000	2.500	1.250	625	312,5
ABF	7.500	3.750	1.875	937,5	469	234,4

* O primeiro passo de diluição foi suprimido.

4.6.3. Soluções Aquosas de Compostos Fluorescentes

Os ensaios de destruição dos compostos fluorescentes (fluoresceína sódica, riboflavina e L-triptofano) foram realizados a partir do preparo de soluções estoques destes compostos conforme mostra a Tabela 4.4. Nesta tabela, a concentração da solução estoque (C_E) é obtida pela razão entre a massa do composto e o volume de água deionizada. Já as concentrações finais (C_F), utilizadas nos ensaios destrutivos, foram obtidas pela diluição de 2,5 mL da solução estoque de cada composto em 2,5 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio.

Os compostos mostrados na Tabela 4.4 se apresentavam na forma de pó com as seguintes especificações: fluoresceína sódica (Sigma-Aldrich®); riboflavina (Sigma-Aldrich® $\geq 98\%$) e L-triptofano (Merck® $\geq 99\%$).

Tabela 4.4: Dados dos preparos das soluções estoques de compostos fluorescentes.

Composto	Massa (mg)	Volume (mL)	C_E (mg·L⁻¹)	C_F (mg·L⁻¹)
Fluoresceína Sódica	20	10	2.000	1.000
Riboflavina	10	20	500	250
L-Triptofano	65	40	1.625	813

A Tabela 4.5 mostra os dados dos preparos das soluções de referência dos compostos fluorescentes utilizadas para a obtenção dos picos de referência na espectroscopia por emissão de fluorescência. As concentrações das soluções de referência (coluna C_R) foram obtidas pela adição de água deionizada (coluna V₂) aos volumes (coluna V₁). As concentrações relativas ao volume V₁ são apresentadas na coluna C₁. Nota-se que para a fluoresceína foram preparadas três soluções de referência e duas para os compostos riboflavina e L-triptofano. A concentração C₁ da primeira solução de referência (subíndice a) para cada um dos compostos se refere às alíquotas obtidas das soluções estoques (coluna C_E da Tabela 4.4), as demais concentrações se referem às concentrações de referência do passo de diluição anterior.

Tabela 4.5: Dados dos preparos das soluções de referência dos compostos fluorescentes.

Composto	V₁ (μL)	C₁ (mg·L⁻¹)	V₂ (μL)	C_R (μg·L⁻¹)
FLU_a	10	2.000	1.990	10.000
FLU_b	25	10	1.975	125*
FLU_c	20	10	1.980	100**
B2_a	100	500	1.900	25.000*
B2_b	80	25	1.920	1.000**
TP_a	20	1.625	1.980	16.250*
TP_b	80	16,25	1.920	650**

* Soluções utilizadas na determinação dos picos de emissão de fluorescência;

** Soluções utilizadas nas confecções das curvas de calibração.

A Tabela 4.6 mostra as concentrações das alíquotas utilizadas para a confecção das curvas de calibração dos compostos fluorescentes. Estas curvas foram utilizadas para determinação quantitativa das concentrações residuais desses compostos após o tratamento OASc. Um volume total de 2 mL da solução de referência de cada composto foi usada como alíquota inicial, representada pela coluna v_1 na Tabela 4.6. Após a leitura da intensidade de emissão de fluorescência relativa ao pico de referência para cada um dos compostos, retirava-se 1 mL da solução v_n e adicionava-se 1 mL de água deionizada, de modo que a concentração final da alíquota v_{n+1} era exatamente igual à metade da concentração da alíquota v_n .

Tabela 4.6: Concentrações das alíquotas utilizadas para a confecção das curvas de calibração dos compostos fluorescentes.

Comp	v_1 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_4 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_5 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	v_6 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
FLU*	6.250	3.125	1.562,5	781,25	390,63	195,31
B2**	250.000	125.000	62.500	31.250	15.625	7.812,5
TP***	20.313	10.156	5.078,1	2.539,06	1.269,53	634,77

* Foram suprimidos os passos 1, 2, 3 e 4 de diluição;

** Foram suprimidos os passos 1 e 2 de diluição.

*** Foram suprimidos os passos 1, 2, 3, 4 e 5 de diluição.

4.6.4. Soluções Aquosas de Etanol, Isopropanol e Terc-butanol

Os ensaios de destruição de etanol, isopropanol e terc-butanol foram realizados a partir do preparo de uma solução estoque para cada um destes alcoóis com uma concentração aproximada de 10 %. Estas soluções foram preparadas assumindo-se as concentrações contidas nos frascos de etanol P.A. (Vetec® 99,8 %), isopropanol P.A. (Vetec® $\geq 99,5$ %) e terc-butanol P.A. (Vetec® 99,0 %) como sendo absolutas, ou seja, 100 %. Assim, cada uma das

soluções estoques foi preparada adicionando-se 1,0 mL de cada um dos alcoóis P.A. a 9,0 mL de água deionizada. Em cada um dos experimentos, retirava-se um volume de 2,5 mL destas soluções e o inseria junto com 2,5 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio na câmara de reação do reator. Desta forma, a concentração final para os três testes de destruição de cada álcool era de aproximadamente 5,0 %.

Outros três grupos, contendo cada um seis soluções desses alcoóis com volume igual a 1,0 mL, foram preparados para obtenção de espectros na região do infravermelho. A 1ª solução de cada grupo foi obtida pela retirada de um volume de 2,0 mL de um determinado álcool P.A., considerado como absoluto (100 %), e armazenado em um tubo de microcentrífuga (eppendorf®). A 2ª solução foi obtida pela adição de 1,0 mL da 1ª amostra com 1,0 mL de água deionizada, de modo que ela apresentava concentração aproximada de 50 %. De forma análoga, a 3ª, 4ª, 5ª e 6ª soluções foram preparadas, de modo que apresentavam, aproximadamente, as concentrações de 25 %, 12,5 %, 6,25 % e 3,125 %, respectivamente.

5. RESULTADOS

Neste item serão mostrados os resultados de testes básicos de funcionamento do reator ROASc V4.1, tais como curvas de pressurização em função da temperatura, necessários para determinação dos coeficientes estáticos e dinâmicos das regiões de pressurização e travamento do reator.

Também serão mostrados os resultados dos ensaios de destruição de resíduos farmacêuticos modelos com o objetivo de demonstrar a capacidade de remoção destes resíduos por meio da tecnologia OASc em níveis tão baixos quanto $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram utilizadas para este fim as técnicas espectrofotométricas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho.

5.1. Pressão Máxima de Trabalho do ROASc V4.1

A tensão de escoamento para o aço inox 304 é uma função da temperatura, como mostra a curva em vermelho na Figura 5.1. Os dados utilizados para confecção desta curva foram obtidos do manual *Pressure Vessel Design* [94]. A partir destes, obtém-se a seguinte regressão polinomial, sendo $\beta\sigma_e(T)$ em bar e T em °C:

$$\beta\sigma_e = -1,212 \cdot 10^{-6} T^3 + 0,0027 T^2 - 2,162 T + 1241,15; r^2 = 0,995 \quad (5.1)$$

Um aumento da pressão interna do vaso de pressão pode ser obtido por meio do aquecimento de uma solução aquosa contida no volume útil (5 mL) do reator ROASc V4.1. Na Figura 5.1 são mostrados os comportamentos das pressões internas para água deionizada (P_i^A) e solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 17 % (P_i^P) em função da temperatura. Para obtenção dos dados experimentais, foi adotada uma temperatura máxima de 400 °C de modo a evitar que pressões próximas a $\beta\sigma_e(T)$ fossem atingidas. A partir desses dados foram obtidas as seguintes regressões lineares para água deionizada e H_2O_2 a 17 %, representadas nas cores rosa e ciano, respectivamente, na Figura 5.1:

$$P_i^A(\text{bar}) = 3,7507 \cdot T(^{\circ}\text{C}) - 1084,3; r^2 = 0,999 \quad (5.2)$$

$$P_i^P(\text{bar}) = 2,872 \cdot T(^{\circ}\text{C}) - 586,52; r^2 = 0,998 \quad (5.3)$$

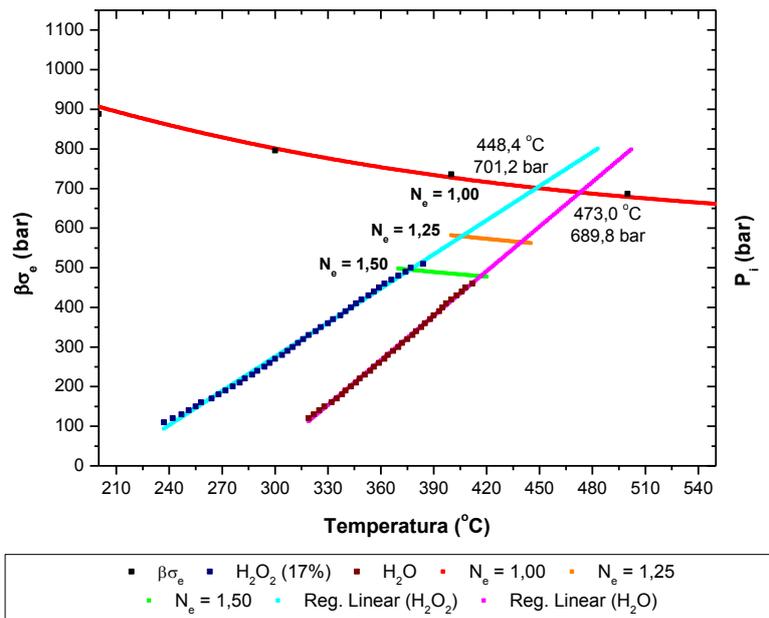


Figura 5.1: Determinação das pressões e temperaturas operacionais do ROASc V4.1 por meio da intersecção das curvas polinomiais que representam as tensões de escoamento $\beta\sigma_e(T)$ para $N_e = 1,25$ e $1,50$ e das regressões lineares que representam o aquecimento de um volume útil de 5 ml de H_2O_2 a 17 % e de água deionizada.

Podemos descobrir os valores máximos atingíveis da temperatura e pressão do vaso de pressão igualando-se as equações (5.2) e (5.3) à equação (5.1). Dessa forma, obtém-se, respectivamente, as temperaturas às quais os volumes úteis de água deionizada e H_2O_2 a 17 % apresentam pressões internas iguais à $\beta\sigma_e$, à temperatura de operação, do aço inox 304 utilizado na fabricação do reator ROASc V4.1, ou seja:

$$T^A = 473,0 \text{ °C} @ P_i^A = 689,8 \text{ bar} \text{ (68,98 MPa)} \quad (5.4)$$

$$T^P = 448,4 \text{ °C} @ P_i^P = 701,2 \text{ bar} \text{ (70,12 MPa)} \quad (5.5)$$

As temperaturas e pressões indicadas nas equações 5.4 e 5.5 representam valores máximos atingíveis para o ROASc V4.1, e correspondem a um coeficiente de segurança estático $N_e = 1,0$, conforme determina a

equação 3.60. Vale ressaltar, entretanto, que os dados obtidos de Moss e Basic (2013) [94] para a confecção da curva de $\beta\sigma_e(T)$ devem ser utilizados apenas como referência à tensão de escoamento do aço inox 304 em função da temperatura e não representam o comportamento real do material utilizado para a fabricação do ROASc V4.1. Portanto, um valor mínimo razoável de $N_e = 1,25$ deve ser respeitado.

Considerando-se que a pressão máxima atingível no ROASc V4.1 para os volumes úteis de 5 mL de H_2O_2 (17 %) e água deionizada é próxima de 70 MPa, e aplicando-se os valores de $N_e = 1,25$ e $\beta\sigma_e = 70,0$ MPa na equação 3.60, obtém-se a Pressão Máxima de Trabalho (P_i^{MT}) do ROASc V4.1, ou seja:

$$P_i^{MT} = \beta\sigma_e/N_e = 70,0/1,25 = 56,0 \text{ MPa} \quad (5.6)$$

Para a pressão P_i^{MT} , as temperaturas máximas operacionais estarão entre 399,3 °C para H_2O_2 a 17 % (Eq. 5.3) e 438,4 °C para água deionizada (Eq. 5.2). De um modo geral, as pressões e temperaturas que promovem a oxidação em água supercrítica no ROASc V4.1 são aquelas delimitadas pelo polígono irregular determinado na Figura 5.1 pela intersecção das curvas polinomiais que representam as tensões de escoamento $\beta\sigma_e(T)$ para N_e igual a 1,25 (curva laranja) e 1,50 (curva verde), e das regressões lineares que representam o aquecimento de um volume útil de 5 ml de H_2O_2 a 17 % (curva ciano) e de água deionizada (curva rosa).

5.2. Determinação dos Coeficientes de Segurança do ROASc V4.1

A seguir são apresentados os cálculos para determinação dos coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos para a região de pressurização e travamento do reator.

5.2.1. Cálculo dos Coeficientes de Segurança do Cabeçote-Parafuso

Tendo em vista que a Pressão Máxima de Trabalho (P_i^{MT}) do ROASc V4.1, definida pela equação 5.6, é $P_i^{MT} = \beta\sigma_e(T)/1,25$, e que a pressão máxima

suportada pelo parafuso é $P_i^P < 0,85 \cdot \sigma_e(T)$, segundo a equação 3.82, podemos definir o coeficiente de segurança do parafuso N_p como sendo a razão entre a pressão interna máxima suportada pelo parafuso P_i^P e a Pressão Máxima de Trabalho (P_i^{MT}), ou seja:

$$N_p = P_i^P / P_i^{MT} = 2,07 \quad (5.7)$$

Qualquer valor de $N_p > 1$ na equação (5.7) assegura que a tensão no parafuso é menor que a resistência à prova de seu material constituinte, garantindo que não haverá rompimento do material [84]. O valor de N_p superior a 2 indica que o projeto do parafuso do cabeçote do ROASc V4.1 está adequado.

5.2.2. Cálculo dos Coeficientes de Segurança Dinâmicos do ROASc V4.1

A Figura 5.2 mostra uma vista da face de tensão do diagrama de Goodman modificado aumentado, representada pela curva preta que intercepta o eixo das tensões alternadas (σ_a) no ponto que representa o limite de fadiga corrigido S_e e intercepta o eixo das tensões médias (σ_m) no ponto que representa a tensão de resistência à tração S_{ut} , segundo a equação 3.106. O valor do limite à fadiga corrigido ($S_e = 108$ MPa) foi obtido por meio da equação 3.100, tendo como base o valor da resistência à tração ($S_{ut} = 540$ MPa) do aço inox 304 utilizado na fabricação do ROASc V4.1 obtido com o fornecedor do material (Carbinox®) [95].

Já a curva em vermelho na Figura 5.2 mostra a relação de tensões médias e alternadas de von Mises, representando o ROASc V4.1 sujeito a tensões variadas. Para a verificação dinâmica das regiões de pressurização considera-se o fato de que a pressão interna do ROASc V4.1 varia de 0 a $\sigma_{m\acute{a}x}$, portanto, as componentes mínimas ($\sigma_{m\acute{i}n}$) radial, tangencial e axial são sempre nulas. Desta forma, como determinam as equações 3.96 e 3.97, os valores da tensão alternada (σ_a) e média (σ_m) do ROASc V4.1 serão sempre iguais.

O coeficiente de segurança dinâmico (N_d) para qualquer estado de tensões variadas depende da maneira como as componentes médias e

alternadas possam variar entre si em serviço [84,86]. Como mostrado na Figura 5.2, ambas as componentes alternada e média podem aumentar sob as condições de serviço, porém sua razão permanecerá constante e igual a 1 (linha de carregamento vermelha na Figura 5.2).

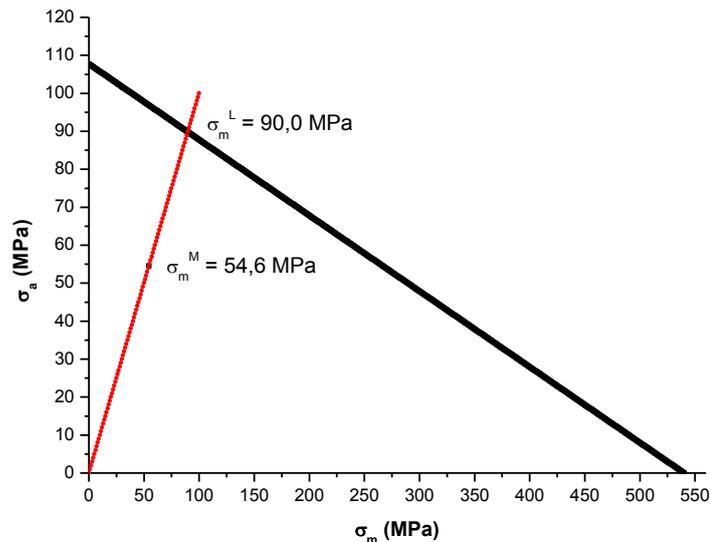


Figura 5.2: Determinação gráfica do coeficiente de segurança dinâmico N_d do ROASc V4.1 por meio do diagrama de Goodman modificado para o caso de carregamento em que a razão σ_a/σ_m é unitária.

A falha ocorrerá no ponto de intersecção (σ_m^L) das curvas preta e vermelha mostradas na Figura 5.2. Assim, o coeficiente de segurança dinâmico N_d pode ser definido como sendo a razão entre a tensão média (ou alternada) limite (σ_m^L) e a tensão média (ou alternada) máxima (σ_m^M) correspondente à Pressão Máxima de Trabalho definida pela equação 5.6. A Tabela 5.1 mostra os dados utilizados para o cálculo de σ_m^M . Assim,

$$N_d = \sigma_m^L / \sigma_m^M = 1,65 \quad (5.8)$$

O valor encontrado para o coeficiente de segurança dinâmico ($N_d = 1,65$) mostra que o projeto do ROASc V4.1 apresenta critério de segurança dinâmico

adequado, haja vista que um valor superior a 1,2 é razoável [96]. Esse valor indica boa confiabilidade do projeto, mesmo para uma vida infinita. Vale ressaltar que não foram considerados aqui os efeitos da corrosão no projeto, efeitos estes que não devem ser negligenciados em hipótese alguma.

Tabela 5.1: Determinação do coeficiente de segurança dinâmico (N_d) para a região de pressurização do reator.

Var.	Valor	Unid.	Eq.	Var.	Valor	Unid./Coment.	Eq.
P_i	56,0	MPa	-	C_{car}	0,70	Normal	3.101
a	8,47	mm	-	C_{tam}	0,81	d=50,8mm	3.102
b	25,40	mm	-	C_{sup}	0,86	Usinado	3.103
K	3,0	-	-	C_{temp}	1,00	< 450 °C	3.104
σ_e	240,00	MPa	-	C_{conf}	0,81	99 %	Tab. 3.1
S_{ut}	540,00	MPa	-	S_e	107,7	MPa	3.100
S_r	-56,0	MPa	3.15	$\sigma_{ra}=\sigma_{rm}$	-28,0	MPa	3.96/3.97
S_t	70,0	MPa	3.16	$\sigma_{ta}=\sigma_{tm}$	35,0	MPa	3.96/3.97
S_z	7,0	MPa	3.2	$\sigma_{za}=\sigma_{zm}$	3,5	MPa	3.96/3.97
σ_{VM}	109,1	MPa	3.56	σ_a	54,6	MPa	3.56
S_e'	270,0	MPa	3.99	σ_m	54,6	MPa	3.56
				N_d	1,65	-	5.8

Alternativamente à solução gráfica indicada pela equação 5.8 para o ROASc V4.1, é possível mostrar que o valor de N_d pode ser obtido conhecendo-se apenas o valor da tensão de resistência à tração (S_{ut}), do limite de fadiga corrigido (S_e) e da tensão média (σ_m) [86]. Isso pode ser feito combinando-se a equação 3.106 à equação $\sigma_m = \sigma_a$, comum a todos os casos de carregamento do ROASc V4.1, e considerando-se ainda a definição do coeficiente dinâmico (N_d), representado pela equação 5.8, ou seja:

$$N_d = S_{ut} S_e / [\sigma_m (S_{ut} + S_e)] \quad (5.9)$$

Na Tabela 5.2 são mostrados os dados utilizados para os cálculos dos coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos para a região de travamento do reator. Como pode ser visto, todos os coeficientes foram determinados com valores superiores a 2, o que indicam boa confiabilidade do projeto.

Tabela 5.2. Determinação dos coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos para a região de travamento do ROASc V4.1.

Variável	Valor	Unidade	Variável	Valor	Unidade	Equação
d_p	18,38	Mm	τ	11,0	MPa	3.86
A_t	244,79	mm ²	$\tau_a = \tau_m$	5,5	MPa	3.96/3.97
N	12,0		n_e	11,2		3.60
d	20,0	Mm	n_d	16,3		5.9
p	2,5	Mm	σ_c	56,0	MPa	3.92
w_0	0,88		$\sigma_{ca} = \sigma_{cm}$	28,0	MPa	3.96/3.97
d_r	16,93	Mm	n_e	2,2		3.60
D	50,8	Mm	n_d	3,2		5.9
			σ_t	8,0	MPa	3.93
			$\sigma_{ta} = \sigma_{tm}$	4,0	MPa	3.96/3.97
			n_e	15,4		3.60
			n_d	22,4		5.9

5.3. OASc de Paracetamol, Ibuprofeno e Ácido Acetilsalicílico

São apresentados nesta seção os resultados das OASc de soluções aquosas de paracetamol (PC), ibuprofeno (IBU) e ácido acetilsalicílico (AAS) bem como a análise quantitativa de sua concentração residual por meio da espectrofotometria UV-Vis, um método simples e economicamente viável, onde as amostras podem ser analisadas sem tratamento prévio, produzindo resultados de interpretação bastante simples.

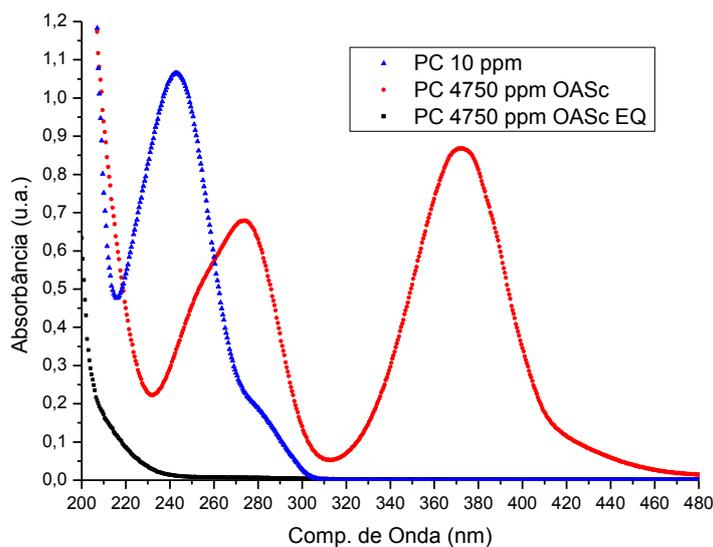


Figura 5.3: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, paracetamol aquoso (10 ppm); (b) pontos vermelhos, paracetamol aquoso (4.750 ppm) tratado por OASc e contaminado com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado (EQ) para remoção do Cr (VI).

Os espectros das soluções aquosas de paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico nas concentrações de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente são apresentados como referência na cor azul nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5. Nestas mesmas figuras, em vermelho, são apresentados os espectros das soluções desses fármacos tratadas por OASc e contaminadas com Cr (VI). Os pontos em preto nessas figuras representam os efluentes eletrocoagulados para a remoção do Cr (VI). Nestes espectros verificam-se claramente a inexistência dos picos característicos da presença do Cr (VI), bem como a ausência dos picos característicos dos fármacos, o que indica a inexistência qualitativa dessas substâncias. A Tabela 5.3, resume os dados dessas figuras.

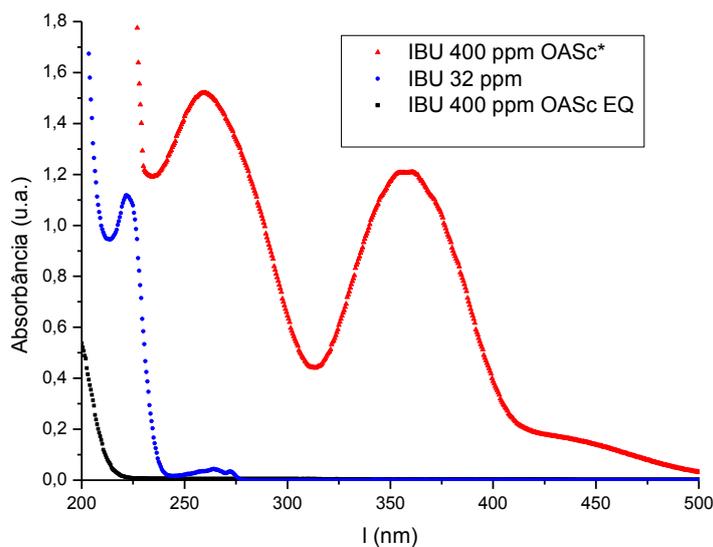


Figura 5.4: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução ibuprofeno aquoso a 32 ppm; (b); pontos vermelhos, solução de ibuprofeno aquoso tratada por OASc e contaminada com Cr (VI) (50 % da concentração original) e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI).

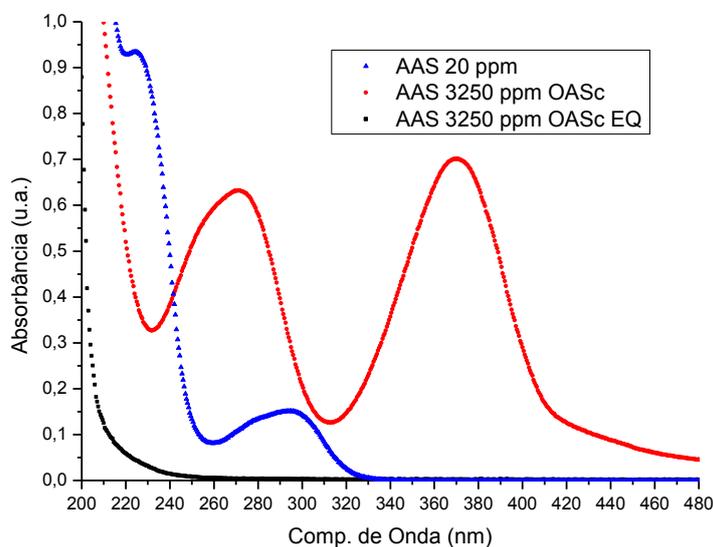


Figura 5.5: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de ácido acetilsalicílico (20 ppm) (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI).

Tabela 5.3: Dados referentes aos picos de absorvância característicos dos fármacos e do Cr (VI) relativos às Figuras 5.3, 5.4 e 5.5.

Fármaco	Pico1* (nm)	Pico2** (nm)	Pico3** (nm)
Paracetamol	243,0	274,0	373,0
Ibuprofeno	222,0	260,0	357,0
Ácido Acetilsalicílico	225,0	271,0	370,0

Picos de absorvância característicos do(s): * fármacos; ** Cr (VI).

5.3.1. Concentração Residual dos Fármacos Estudados

A partir da compilação das absorvâncias de seis amostras para cada um dos fármacos estudados, foram construídas três curvas de calibração para determinação da concentração residual destes fármacos contida nos efluentes tratados por OASc e eletrocoagulação. Essas curvas são apresentadas nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8. Já as equações que as representam são mostradas na Tabela 5.4.

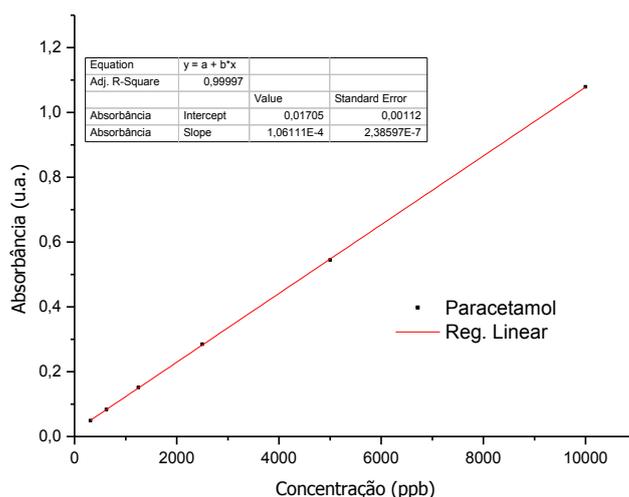


Figura 5.6: Curva de calibração utilizada para determinação da concentração residual de paracetamol obtida pelas intensidades de absorvância de soluções aquosas de paracetamol entre 312,5 e 10.000 ppb.

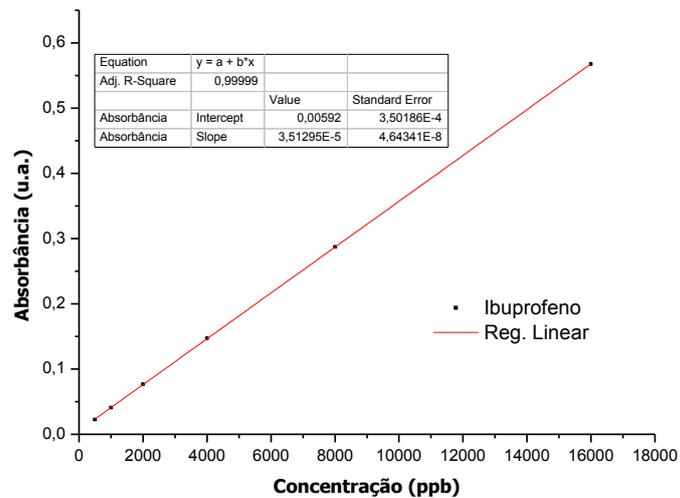


Figura 5.7: Curva de calibração utilizada para determinação da concentração residual de ibuprofeno obtida pelas intensidades de absorbância das soluções aquosas de ibuprofeno entre 500 e 16.000 ppb.

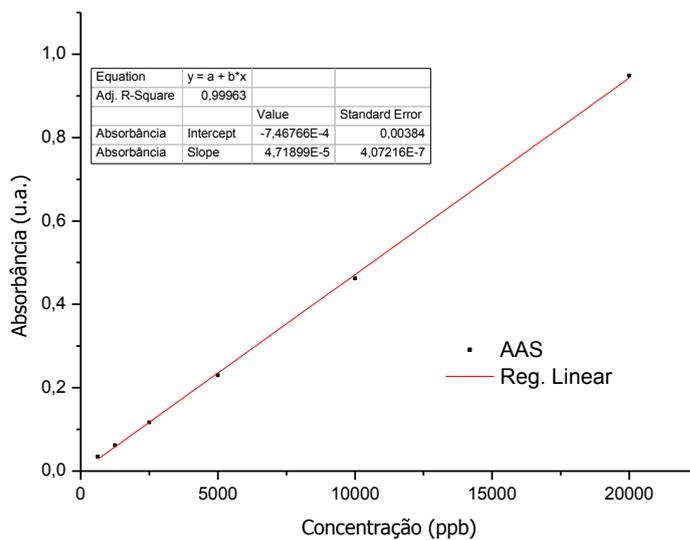


Figura 5.8: Curva de calibração utilizada para determinação da concentração residual de ácido acetilsalicílico obtida pelas intensidades de absorbância das soluções aquosas de aspirina entre 625 e 20.000 ppb.

Tabela 5.4: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de paracetamol, ibuprofeno e ácido acetilsalicílico tratadas por OASc e eletrocoagulação.

Fármaco	Curva de Calibração*	R ²	Equação
Paracetamol	$A = 0,0171 + 1,0611 \cdot 10^{-4} C_f$	0,99997	5.10
Ibuprofeno	$A = 0,0059 + 3,5130 \cdot 10^{-5} C_f$	0,99999	5.11
Ácido Acetilsalicílico	$A = -7,4677 \cdot 10^{-4} + 4,7190 \cdot 10^{-5} C_f$	0,99963	5.12

*A é a intensidade da absorvância em u.a. e C_f a concentração final em µg·L⁻¹

A análise estatística realizada pela planilha eletrônica Validar.xls [93] permitiu calcular os limites de quantificação das equações 5.10, 5.11 e 5.12 aplicando-se a análise de variância com um nível de 95 % de confiança (p<0,05). Os dados referentes aos fármacos estudados, tais como localização do pico de absorvância, a intensidade média de absorvância (Abs.), a concentração inicial (C_i), a concentração final calculada (C_f) por meio das equações 5.10, 5.11 e 5.12, o limite de quantificação (LQ), e a eficiência de destruição (ED) calculada por meio da equação 5.13 são mostrados na Tabela 5.5.

$$ED(\%) = 100 \cdot [1 - C_f(\text{ppb})/C_i(\text{ppb})] \quad (5.13)$$

Tabela 5.5: Dados referentes ao cálculo da eficiência de destruição de soluções aquosas de fármacos tratadas por OASc e eletrocoagulação.

Fármaco	Pico (nm)	Abs (u.a.)	C _i (mg·L ⁻¹)	C _f (µg·L ⁻¹)	LQ (µg·L ⁻¹)	ED (%)
Paracetamol	243,0	0,0114±0,0011	4.750	0	105	99,998
Ibuprofeno	222,0	0,0113±0,0010	400	153	121	99,962
Ácido Acetilsalicílico	225,0	0,0431±0,0039	3.250	929	758	99,971

Os valores de intensidade média de absorvância (Abs) mostrados na Tabela 5.5 se referem às três amostras tratadas via OASc e eletrocoagulação para cada um dos fármacos estudados. No caso do paracetamol verificou-se que a concentração final (C_f) calculada pela equação 5.10 foi inferior ao limite de quantificação (LQ), desta forma, considerou-se o valor de LQ, neste caso, para o cálculo de ED na Tabela 5.5.

5.4. OASc de Compostos Fenólicos

São apresentados nesta seção os resultados das OASc de soluções aquosas de fenol (FF), 2,6-diclorofenol indofenol (DCF) e azul de bromofenol (ABF) bem como a análise quantitativa de sua concentração residual por meio da espectrofotometria UV-Vis. As fórmulas estruturais desses compostos fenólicos são apresentadas na Figura 5.9.

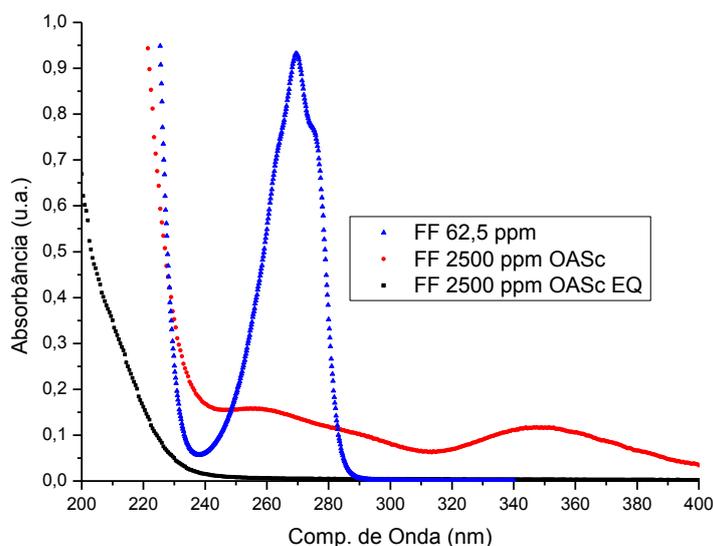


Figura 5.10: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de fenol com concentração de 62,5 ppm (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado (EQ) para remoção do Cr (VI).

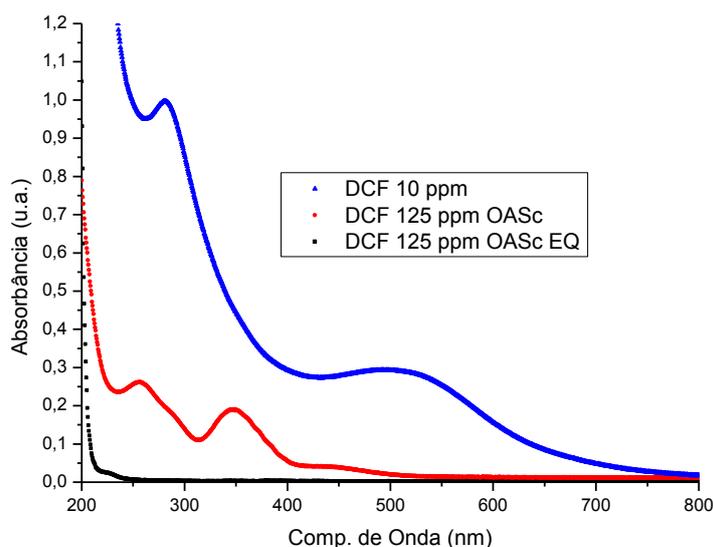


Figura 5.11: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de diclorofenol com concentração de 10 ppm (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI).

Os espectros das soluções aquosas de fenol, diclorofenol e azul de bromofenol nas concentrações de $62,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente são apresentados como referência na cor azul nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12. Nestas mesmas figuras, em vermelho, são apresentados os espectros das soluções desses compostos fenólicos tratadas por OASc e contaminadas com Cr (VI). Os pontos em preto nessas figuras representam os efluentes eletrocoagulados para a remoção do Cr (VI). Nestes espectros verificam-se claramente a inexistência dos picos característicos da presença do Cr (VI), bem como a ausência dos picos característicos dos compostos fenólicos, o que indica a inexistência qualitativa tanto do Cr (VI) como dos compostos fenólicos. A Tabela 5.6, resume alguns dados dessas figuras.

Tabela 5.6: Dados referentes aos picos de absorvância característicos de compostos fenólicos e do Cr (VI) relativos às Figuras 5.10, 5.11 e 5.12.

Composto Fenólico	Pico1* (nm)	Pico2** (nm)	Pico3** (nm)
Fenol	270,0	256,0	350,0
Diclorofenol	280,5	256,0	350,0
Azul de Bromofenol	590,4	256,0	350,0

Picos de absorvância característicos do(s): * compostos fenólicos; ** Cr (VI).

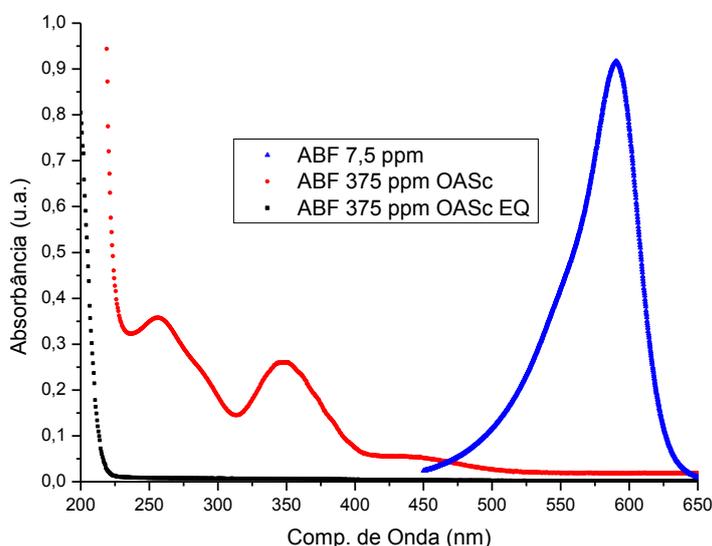


Figura 5.12: Espectros na região do UV-Vis: (a) pontos azuis, solução aquosa de azul de bromofenol com concentração de 10 ppm (b); pontos vermelhos, solução tratada por OASc contaminada com Cr (VI); e (c) pontos pretos, efluente eletrocoagulado para remoção do Cr (VI).

5.4.1. Concentração Residual dos Compostos Fenólicos Estudados

A partir da compilação das absorvâncias de seis amostras para cada um dos compostos fenólicos estudados, foram construídas três curvas de calibração para determinação da concentração residual destes compostos

contida nos efluentes tratados por OASc e eletrocoagulação. As equações que representam essas curvas são mostradas na Tabela 5.7.

A análise estatística realizada pela planilha eletrônica Validar.xls [93] permitiu calcular os limites de quantificação das equações 5.14, 5.15 e 5.16 aplicando-se a análise de variância com um nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$). Os dados referentes aos compostos fenólicos estudados, tais como localização do pico de absorbância, a intensidade média de absorbância (Abs.), a concentração inicial (C_i), a concentração final calculada (C_f) por meio das equações 5.14, 5.15 e 5.16, o limite de quantificação (LQ), e a eficiência de destruição (ED) calculada por meio da equação 5.13 são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.7: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de compostos fenólicos tratadas por OASc e eletrocoagulação.

Fenóis	Curva de Calibração*	R ²	Equação
Fenol	$A = 0,0158 + 1,4884 \cdot 10^{-5} \cdot C_f$	0,99999	5.14
Diclorofenol	$A = 0,0252 + 9,7968 \cdot 10^{-5} \cdot C_f$	0,99993	5.15
Azul de Bromofenol	$A = 0,0687 + 1,2130 \cdot 10^{-4} \cdot C_f$	0,99998	5.16

*A é a intensidade da absorbância em u.a. e C_f a concentração final em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Os valores de intensidade média de absorbância (Abs.) mostrados na Tabela 5.8 se referem às três amostras tratadas via OASc e eletrocoagulação para cada um dos compostos fenólicos estudados. Em todos os casos analisados na Tabela 5.8, verificou-se que a concentração final (C_f) calculada pelas equações 5.14, 5.15 e 5.16 foi inferior ao limite de quantificação (LQ). Desta forma, considerou-se o valor de LQ para o cálculo de ED nesta tabela.

Tabela 5.8: Dados referentes ao cálculo da eficiência de destruição de soluções aquosas de compostos fenólicos tratadas por OASc e eletrocoagulação.

Fenóis	Pico (nm)	Abs. (u.a.)	C_i (mg·L⁻¹)	C_f (µg·L⁻¹)	LQ (µg·L⁻¹)	ED (%)
Fenol	270,0	0,0051±0,0005	2.500	0	402	99,98
Diclorofenol	280,5	0,0043±0,0006	125	0	164	99,87
Azul de Bromofenol	590,4	0,0016±0,0005	375	0	72	99,98

5.5. Compostos Fluorescentes

Um fluoróforo (ou fluorocromo, analogamente a um cromóforo) é um composto químico fluorescente que emite luz após ser excitado por uma luz de maior energia. Fluoróforos normalmente contêm vários grupos aromáticos combinados, ou moléculas cíclicas com várias ligações π [97].

Os fluoróforos são frequentemente utilizados por si só, como um marcador nos fluidos, tal como um corante para coloração de certas estruturas; ou como um substrato de enzimas; ou como uma sonda ou indicador, quando a sua fluorescência é afetada por agentes ambientais, tais como a polaridade, presença de íons, etc. Entretanto, é mais geralmente ligado covalentemente a uma macromolécula que serve como um marcador (ou corante, ou marca, ou repórter) ou a reagentes bioativos (anticorpos, peptídeos, ácidos nucleicos). Os fluoróforos são nomeadamente utilizados para corar tecidos, células ou materiais, em uma variedade de métodos analíticos, por exemplo, imagiologia fluorescente e espectroscopia [98].

A fluoresceína sódica é um dos mais populares fluoróforos com aplicações que vão da rotulagem de anticorpos à ácidos nucleicos. Outros fluoróforos historicamente comuns são os derivados de rodamina, cumarina, e cianina [97]. As novas gerações de fluoróforos, muitos dos quais são patenteados, apresentam, muitas vezes, um melhor desempenho (mais

fotoestáveis, mais brilhantes, ou menos sensíveis a diferenças de pH) do que os tradicionais corantes com excitação e emissão comparáveis [98,99].

O fluoróforo absorve a energia luminosa de um comprimento de onda específico e emite luz a um comprimento de onda mais longo. Os comprimentos de onda absorvidos, a eficiência de transferência de energia e de tempo de emissão dependem tanto da estrutura do fluoróforo e do seu ambiente químico, bem como a molécula no seu estado animado interage com moléculas vizinhas. Os comprimentos de onda de absorção máxima (excitação) e de emissão são os termos típicos utilizados para se referir a um determinado fluoróforo, mas todo o espectro pode ser importante a considerar. O espectro de comprimento de onda de excitação pode ser uma banda muito estreita ou mais larga. O espectro de emissão é geralmente mais acentuado do que o espectro de excitação, e é de um comprimento de onda mais longo e, correspondentemente, menor energia. Energias de excitação variam do ultravioleta ao espectro visível, e as energias de emissão pode continuar a partir da luz visível ao infravermelho próximo [100].

As proteínas fluorescentes geralmente são agrupadas em proteínas verdes, amarelas ou vermelhas e podem ser ligadas a outras proteínas específicas para formar uma proteína de fusão, sintetizadas em células após a transfecção de um adequado plasmídeo transportador. Há também os fluoróforos não proteicos que pertencem a diversas famílias químicas, dentre elas os xantenos, as cianinas, as cumarinas, entre outras. Eles podem ser ligados à grupos funcionais específicos, tais como grupos aminos, carboxilos, tiol e azida. Além disso, vários grupos funcionais podem estar presentes para modificar as suas propriedades, tais como solubilidade, ou conferir propriedades especiais, tais como o ácido borônico que se liga a açúcares ou vários grupos carboxilos para se ligar a certos cátions. Quando a tinta contém um doador de elétrons e um grupo aceitador de elétrons, em extremidades opostas do sistema aromático, este corante provavelmente será sensível à polaridade do ambiente (solvatocrômico), por isso chamado sensível ao ambiente [98].

Nesta seção serão apresentados ensaios de destruição via OASc dos seguintes compostos fluorescentes: fluoresceína sódica, riboflavina (vitamina B2) e L-triptofano. Estes compostos foram escolhidos por apresentarem elevada absorvidade molar, o que aumenta a sensibilidade de detecção destes compostos pela técnica de espectroscopia de emissão de fluorescência. Outro aspecto importante considerado foi a elevada disponibilidade destes compostos na UnB-FCE, devido ao uso frequente deles em práticas de ensino e de pesquisa.

5.5.1. OASc de Compostos Fluorescentes

São apresentados nesta seção os resultados das OASc de soluções aquosas de fluoresceína sódica (FLU), riboflavina (B2) e L-triptofano (TP), bem como a análise quantitativa de sua concentração residual por meio da espectrofotometria por emissão de fluorescência. As fórmulas estruturais desses compostos são apresentadas na Figura 5.13.

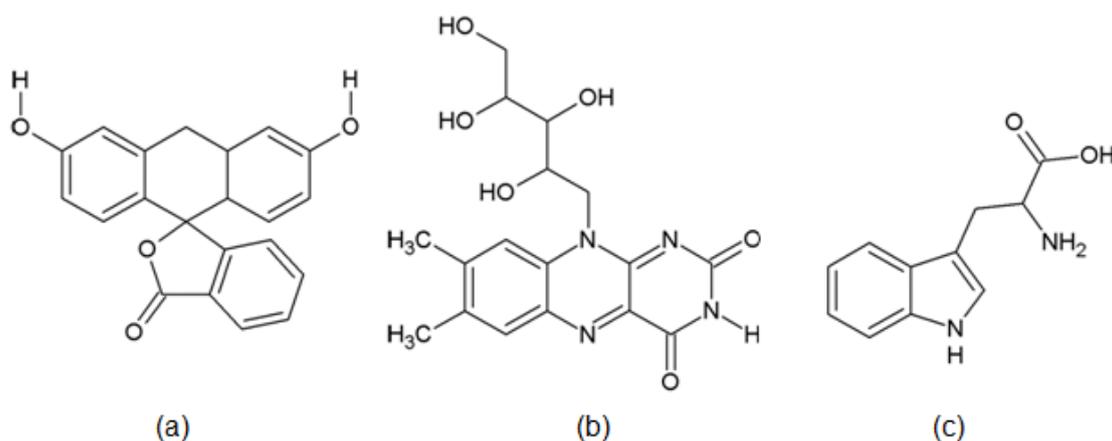


Figura 5.13: Fórmulas estruturais dos compostos fluorescentes: (a) fluoresceína sódica, (b) riboflavina (vitamina B2) e (c) L-triptofano.

Os espectros das soluções aquosas de fluoresceína, riboflavina e L-triptofano nas concentrações de $125 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $650 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,

respectivamente são apresentados como referência na cor vermelha nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16. Nestas mesmas figuras, em preto, são apresentados os espectros das soluções aquosas desses compostos tratadas por OASc. Nestes espectros verifica-se claramente a inexistência dos picos característicos dos compostos fluorescentes, o que indica a inexistência qualitativa deles.

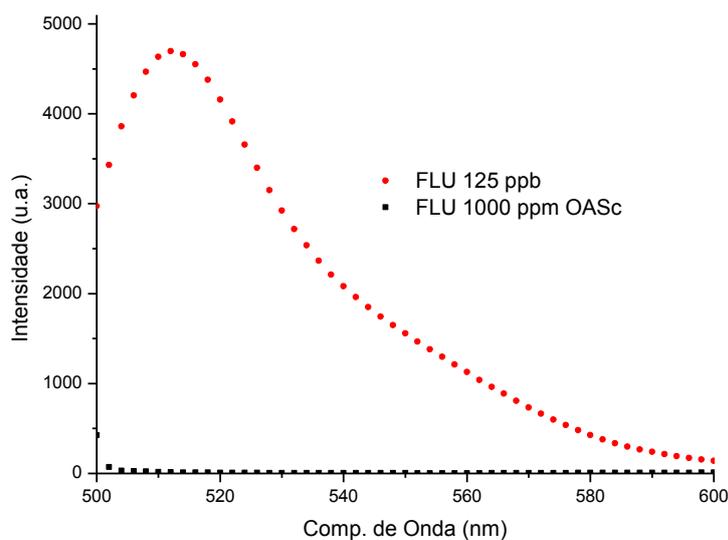


Figura 5.14: Espectros de emissão de fluorescência da fluoresceína sódica (FLU): (a) pontos vermelhos, fluoresceína aquosa a 125 ppb (b); pontos pretos, fluoresceína aquosa a 1.000 ppm tratada por OASc.

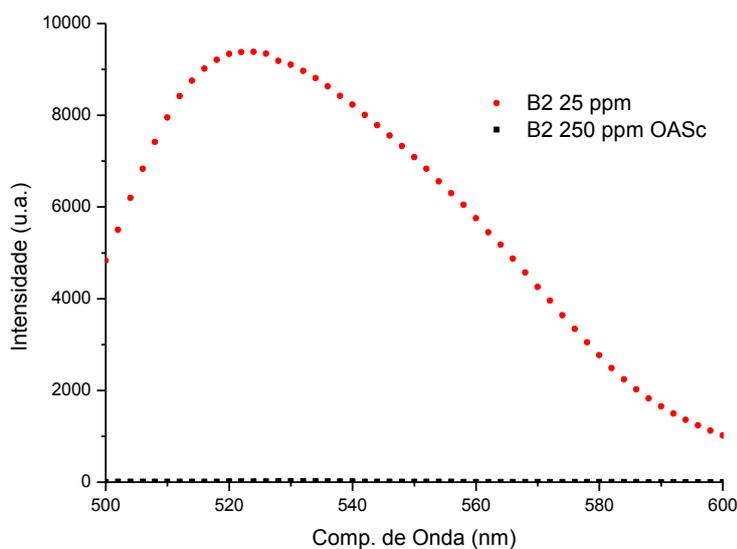


Figura 5.15: Espectros de emissão de fluorescência da riboflavina (B2): (a) pontos vermelhos, riboflavina aquosa a 25 ppm (b); pontos pretos, riboflavina aquosa a 250 ppm tratada por OASc.

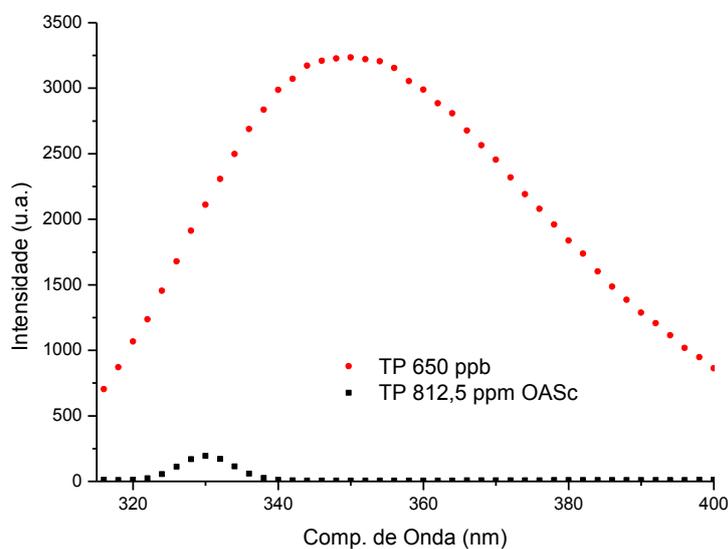


Figura 5.16: Espectros de emissão de fluorescência do L-triptofano (TP): (a) pontos vermelhos, L-triptofano aquoso a 650 ppb (b); pontos pretos, L-triptofano aquoso a 812,5 ppm tratado por OASc.

5.5.2. Concentração Residual dos Fluoróforos Estudados

A partir da compilação das absorvâncias de seis amostras para cada um dos compostos fluorescentes estudados, foram construídas três curvas de calibração para determinação da concentração residual destes compostos contida nos efluentes tratados por OASc. As equações que representam essas curvas são mostradas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de compostos fluorescentes tratadas por OASc.

Fluoróforo	Curva de Calibração*	R ²	Equação
Fluoresceína	$A = 5,7552 + 0,0148 \cdot C_f$	0,99998	5.17
Riboflavina	$A = 6,7499 + 0,0010 \cdot C_f$	0,99953	5.18
L-Triptofano	$A = 3,4199 + 0,0057 \cdot C_f$	0,99976	5.19

*A é a intensidade da absorvância em u.a. e C_f a concentração final em $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

A análise estatística realizada pela planilha eletrônica Validar.xls [93] permitiu calcular os limites de quantificação das equações 5.17, 5.18 e 5.19 aplicando-se a análise de variância com um nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$). Os dados referentes aos compostos fluorescentes estudados, tais como os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e de emissão (λ_{em}), a intensidade média de emissão (I), a concentração inicial (C_i), a concentração final calculada (C_f) por meio das equações 5.17, 5.18 e 5.19, o limite de quantificação (LQ), e a eficiência de destruição (ED) calculada por meio da equação 5.13 são mostrados na Tabela 5.10 a seguir.

Os valores de intensidade média (I) mostrados na Tabela 5.10 se referem às três amostras tratadas via OASc para cada um dos compostos fluorescentes estudados. Verifica-se que a concentração final (C_f) calculada pelas equações 5.18 e 5.19 para a riboflavina e o L-triptofano, respectivamente,

foi inferior ao limite de quantificação (LQ). Desta forma, considerou-se o valor de LQ para o cálculo de ED na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Dados referentes ao cálculo da eficiência de destruição de soluções aquosas de compostos fluorescentes tratadas por OASc.

Fluoróforo	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	I (u.a.)	C_i (mg·L ⁻¹)	C_f (ng·L ⁻¹)	LQ (ng·L ⁻¹)	ED (%)
Fluoresceína	492	511	14,3±0,9	1.000	578	119	99,99994
Riboflavina	440	521	14,6±0,8	250	7.860	12.275	99,99520
L-Triptofano	280	348	5,8±0,50	812,5	423	978	99,99990

5.6. Alcoóis

A refletância total atenuada acoplada à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) é apropriada para utilização com uma grande variedade de amostras. Esta técnica pode ser aplicada de forma simples numa base de rotina analítica. É um instrumento de análise não destrutiva, versátil para a análise qualitativa e quantitativa, que requer apenas uma pequena quantidade de amostra, sem qualquer pré-tratamento.

Contudo, a análise quantitativa é limitada quando existe algum grau de sobreposição entre as bandas de absorção selecionadas e as causadas pela presença de outros constituintes. Outra complicação surge quando a água é o componente principal da amostra (> 80 %) porque a sua forte banda de absorção no infravermelho obscurece as bandas de grupos funcionais de alcoóis, por exemplo. No entanto, as forças de ATR-FTIR podem ser reforçadas e as suas fraquezas superadas combinando-as com modelos matemáticos como a regressão linear.

Este modelo foi utilizado para a determinação da correlação entre as concentrações das amostras conhecidas e, posteriormente, para a determinação da concentração residual de etanol (EtOH), isopropanol (IpOH) e terc-butanol (TbOH) (Figura 5.17) presentes em soluções oxidadas em água

supercrítica na presença de peróxido de hidrogênio. Esta combinação proporciona uma abordagem matemática ideal para correlacionar a informação espectral, com a concentração de um componente específico em uma solução aquosa. Este método de avaliação é extremamente útil nos casos específicos de sobreposição, as interações moleculares entre os componentes ou aumento desproporcional de absorvância com a concentração.

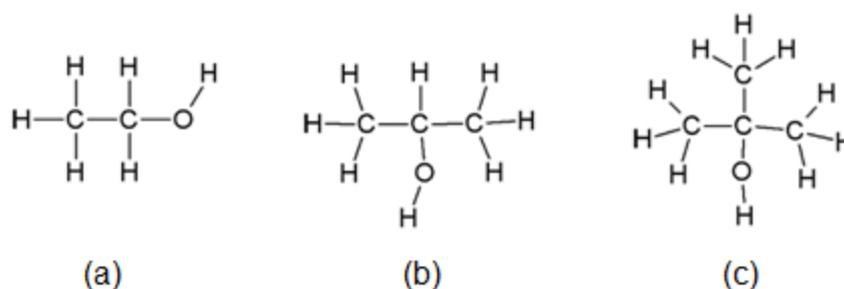


Figura 5.17: Fórmulas estruturais do (a) etanol, (b) isopropanol e (c) terc-butanol.

Na molécula de etanol, cuja fórmula molecular é $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, temos vários tipos de ligações químicas, a saber: (i) dois tipos diferentes de ligações C-H, uma oriunda do grupo funcional CH_3 e outra de um grupo CH_2 ; (ii) uma ligação C-O; (iii) uma ligação simples C-C; e ainda (iv) uma ligação O-H, que realmente caracteriza a função orgânica álcool. O etanol é uma molécula poliatômica não-linear com 21 modos vibracionais no seu espectro. O espectro vibracional do etanol pode ser observado na Figura 5.18, e alguns comentários podem ser feitos em relação a ele.

Cada uma das bandas que aparecem no espectro referem-se à absorção da radiação eletromagnética associada a um movimento vibracional, e percebe-se que nem todos os 21 modos estão presentes no espectro, informando assim que vários deles não aparecem porque não modificam o momento de dipolo intrínseco da molécula, e assim não são ativos no infravermelho.

As bandas que aparecem na região de 2.800 a 3.000 cm^{-1} referem-se ao movimento vibracional dos grupos funcionais C-H, existentes nos dois grupos funcionais, CH_2 e CH_3 . A banda que aparece em 1.200 cm^{-1} refere-se ao movimento de vibração do grupo C-O, e o modo vibracional observado em 3.400 cm^{-1} refere-se ao grupo funcional O-H. A banda em 1.600 cm^{-1} refere-se ao movimento de deformação de ângulo das ligações CH_2 e CH_3 . Pode-se perceber que não há no espectro bandas associadas à ligação C-C, pois o movimento vibracional dessa ligação não afeta o momento de dipolo efetivo da molécula [101].

Muitos líquidos têm uma capacidade significativa de absorção no infravermelho, mas a água é a mais problemática uma vez que mostra bandas muito intensas e largas sobre a região do infravermelho médio (Figuras 5.18, 5.19 e 5.20). Duas bandas intensas são observadas a 3.300 cm^{-1} e 1.634 cm^{-1} , causadas pelo alongamento O-H e flexão das ligações O-H-O, respectivamente. A banda a 3.000-3.600 cm^{-1} é muito ampla, devido às pontes de hidrogênio entre as moléculas de água. Devido à sua elevada absorção de luz infravermelha, esta região não pode ser utilizada para análise de outras espécies. Além disso, observa-se uma banda menor, centrada em 2.114 cm^{-1} , que é o resultado do acoplamento da flexão das ligações O-H e uma banda larga no infravermelho próximo. Desta forma, deve-se levar em conta estas contribuições na análise de soluções aquosas de álcoois [101].

As considerações feitas acima para o etanol são ligeiramente diferentes para o isopropanol e terc-butanol, outros alcoóis utilizados no estudo desta seção. Entretanto, elas são válidas tanto para o isopropanol como para o terc-butanol se levarmos em conta que todas as análises das concentrações residuais destes alcoóis serão concentradas em uma região específica do infravermelho, de 1.050 a 1.250 cm^{-1} , referente ao movimento de vibração do grupo C-O para estes alcoóis.

Álcool isopropílico e isopropanol são as denominações usuais para o propan-2-ol, uma substância química incolor e de forte odor. É representado pela fórmula química $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{HCOH}-\text{CH}_3$), sendo o mais simples exemplo de um álcool secundário. É isômero de posição do propanol ou n-propanol. O

álcool isopropílico é um líquido transparente e incolor, solúvel em água, volátil e altamente inflamável. Já o terc-butanol, ou 2-metilpropan-2-ol, é representado pela fórmula química $C_4H_{10}O$, sendo o mais simples exemplo de um álcool terciário. É um dos quatro isômeros de butanol. O terc-butanol é um líquido límpido, ou um sólido incolor, com um ponto de fusão ligeiramente acima de 25 °C, com um odor semelhante à cânfora. É muito solúvel em água e miscível com etanol e éter dietílico.

5.6.1. OASc das Soluções de Etanol, Isopropanol e Terc-butanol

Os espectros de três grupos de soluções aquosas de etanol, isopropanol e terc-butanol, mais o espectro de 1,0 mL de água deionizada, foram obtidos utilizando-se a técnica FTIR-ATR e são mostrados nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20, respectivamente.

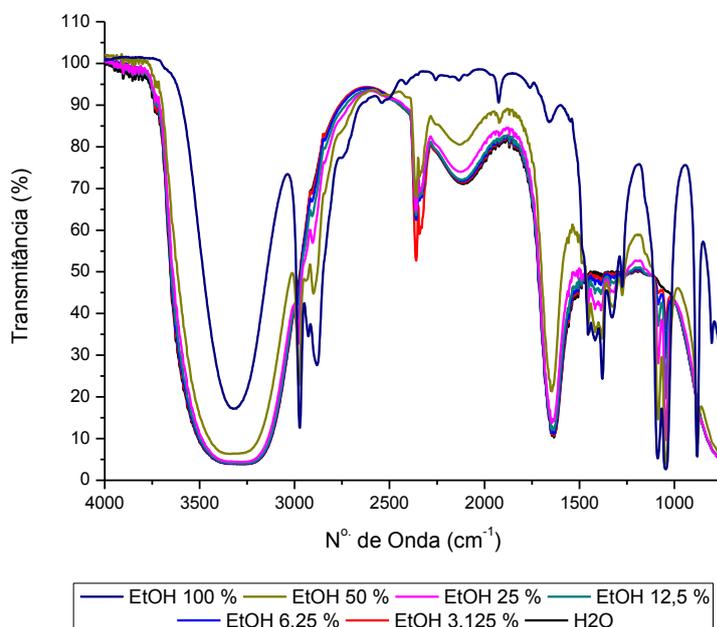


Figura 5.18: Sobreposição dos espectros das soluções aquosas de etanol entre 0 e 100 %.

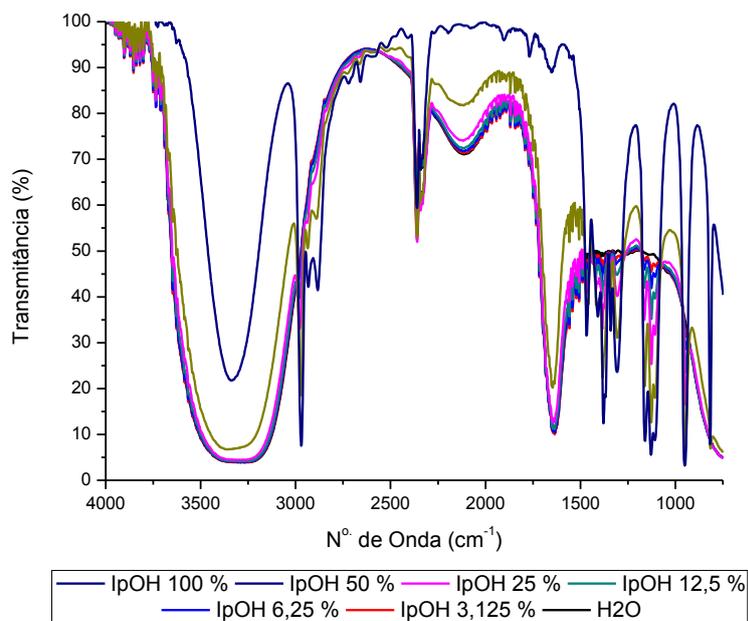


Figura 5.19: Sobreposição dos espectros das soluções aquosas de isopropanol entre 0 e 100 %.

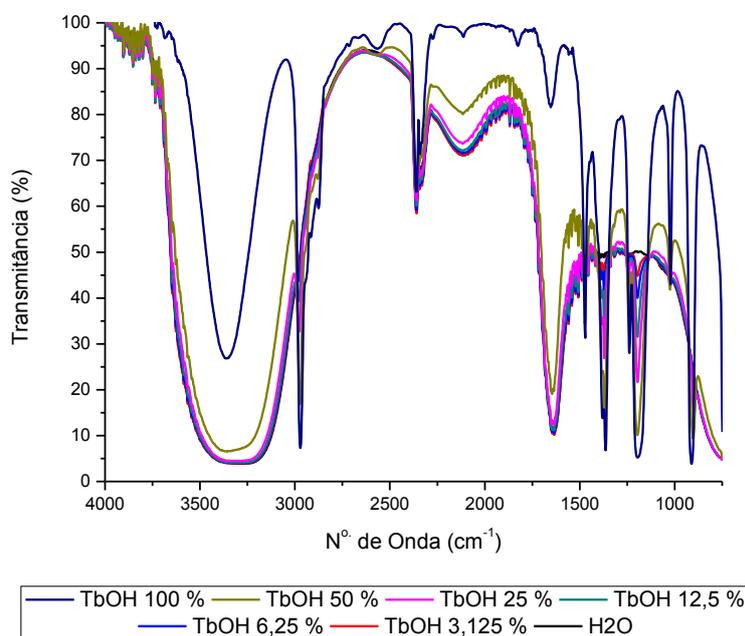


Figura 5.20: Sobreposição dos espectros das soluções aquosas de terc-butanol entre 0 e 100 %.

Foram realizados três ensaios de destruição para cada um dos supracitados alcoóis. Em cada um dos experimentos, retirava-se um volume de 2,5 mL da solução estoque do determinado álcool e o inseria junto com 2,5 mL da solução estoque de peróxido de hidrogênio na câmara de reação do reator. Desta forma, a concentração final de cada álcool nas três amostras utilizadas para os três testes de destruição era de aproximadamente 5,0 % de álcool.

A sobreposição dos espectros da água e dos alcoóis foi determinante para a escolha da região do infravermelho utilizada nas construções das curvas de calibração utilizadas na determinação da concentração residual contida em cada uma das três soluções aquosas oxidadas no reator ROASc V4.1. A sobreposição dos espectros das soluções aquosas desses alcoóis entre 0 e 100 % (Figuras 5.21, 5.22 e 5.23) demonstra que a região entre 1.050 e 1.250 cm^{-1} é pouco afetada pela presença de água na solução, tornando os modelos de regressão mais precisos.

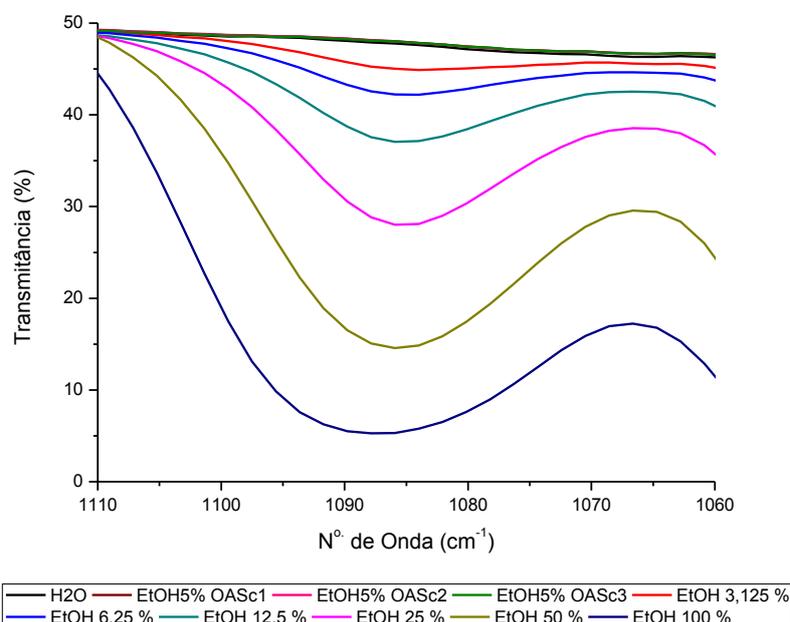


Figura 5.21: Vista ampliada da região do infravermelho utilizada para construção da curva de calibração utilizada na determinação da concentração residual de etanol presente nas soluções oxidadas no reator.

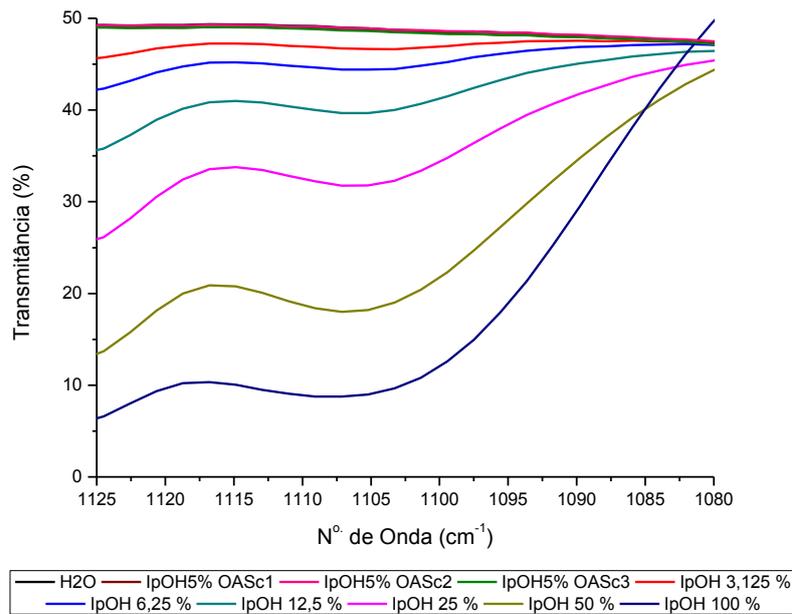


Figura 5.22: Vista ampliada da região do infravermelho utilizada para construção da curva de calibração utilizada na determinação da concentração residual de isopropanol presente nas soluções oxidadas no reator.

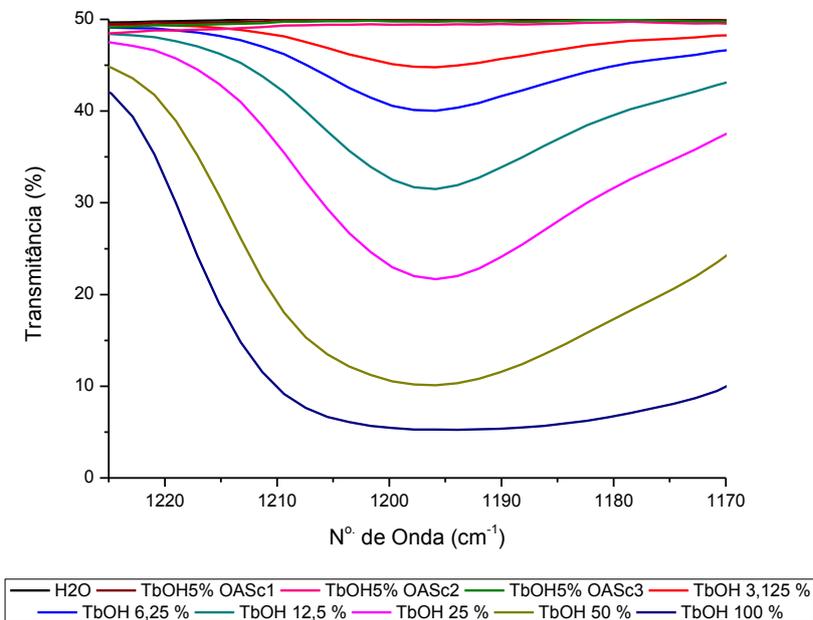


Figura 5.23: Vista ampliada da região do infravermelho utilizada para construção da curva de calibração utilizada na determinação da concentração residual de terc-butanol presente nas soluções oxidadas no reator.

Como pode ser visto nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23, os espectros das soluções oxidadas se sobrepõem ao espectro da água deionizada (pontos pretos), demonstrando qualitativamente a oxidação total dos alcoóis contidos nas amostras. Esta afirmação é confirmada pelas curvas de calibração construídas por meio das intensidades de absorbância obtidas por pelo software IR Solutions® utilizado para construção dos espectros.

5.6.2. Concentração Residual de Etanol, Isopropanol e Terc-Butanol

Com o intuito de se obter curvas de calibração para a determinação quantitativa da concentração residual de cada uma das três soluções aquosas de etanol, isopropanol e terc-butanol oxidadas em água supercrítica, sete amostras de soluções aquosas destes alcoóis nas concentrações de 100 %, 50 %, 25 %, 12,5 %, 6,25 %, 3,125 % e 0 % (água deionizada) foram avaliadas medindo-se a absorção da luz infravermelha de número de onda 1.087 cm^{-1} para o etanol, 1.105 cm^{-1} para o isopropanol e 1.196 cm^{-1} para o terc-butanol, referente ao movimento de vibração do grupo C-O. A partir da compilação das intensidades de absorção dessas amostras, foram construídas as curvas de calibração para esses alcoóis. As equações que representam estas curvas, para cada um dos alcoóis estudados, são mostradas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Equações das curvas de calibração utilizadas na determinação quantitativa da concentração residual das soluções aquosas de etanol, isopropanol e terc-butanol oxidadas em água supercrítica.

Álcool	Curva de Calibração*	R ²	Equação
Etanol	$A = 0,3114 + 0,0098 C_f$	0,99942	5.20
Isopropanol	$A = 0,3094 + 0,0074 C_f$	0,99956	5.21
t-butanol	$A = 0,3114 + 0,0138 C_f$	0,99992	5.22

*A é a intensidade da absorbância em u.a. e C_f a concentração final em %.

Tabela 5.12: Dados utilizados para o cálculo da eficiência de destruição aproximada para o etanol, isopropanol e terc-butanol.

Álcool	Nº. de Onda (cm ⁻¹)	A _{água} (u.a.)	A _f (u.a.)	C _f (%)	ED (%)
Etanol	1.087	0,320	0,318 ± 0,002	0,00	100,0
Isopropanol	1.105	0,311	0,312 ± 0,012	0,18	96,4
T-butanol	1.196	0,301	0,304 ± 0,020	0,22	95,7

Como já mencionado, foram realizados três testes de destruição via OASc para cada um dos alcoóis aqui estudados, sendo que a concentração inicial de todas as nove amostras era de 5,0 %. Na Tabela 5.12 são apresentadas as intensidades médias de absorbância registradas para o número de onda correspondente a cada uma das curvas de calibração (Tabela 5.11). Também é apresentada nesta tabela o valor médio de absorbância da água, utilizada como referência (0,0 %) para o cálculo da eficiência de destruição (ED) conforme determina a Eq. 5.13. No caso do etanol, como a absorbância média (0,318 ± 0,002) das 3 amostras usadas nos ensaios de destruição foi menor que o valor obtido para a água (0,320), adotou-se o valor de 0,0 % para C_f do etanol, de forma que foi calculada uma ED aproximada de 100 % na concentração do substrato.

5.7. Eletrocoagulação do Cr (VI)

Efluentes aquosos provenientes de seis ensaios de destruição via OASc de soluções aquosas de dois grupos de compostos orgânicos, um deles contendo três fármacos e o outro contendo três compostos fenólicos, foram utilizados para servir de modelos para testes de eletrocoagulação do Cr (VI) contido nestas amostras. O grupo de fármacos era constituído pelo ibuprofeno (IBU), paracetamol (PC) e ácido acetilsalicílico (AAS) nas concentrações iniciais, antes da OASc, de 400, 4.750 e 3.250 ppm, respectivamente. O grupo dos compostos fenólicos era constituído pelo azul de bromofenol (ABF), 2,6-

diclorofenol indofenol (DCF) e fenol (FF), nas concentrações iniciais de 375, 125 e 2.500 ppm, respectivamente. Os ensaios de destruição desses compostos foram descritos nas seções 5.3 e 5.4. Vale lembrar que as soluções originais de ibuprofeno foram preparadas a partir de uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração de $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$, substância altamente corrosiva que ocasionou uma concentração bastante elevada de Cr (VI) no efluente proveniente da OASc desta solução.

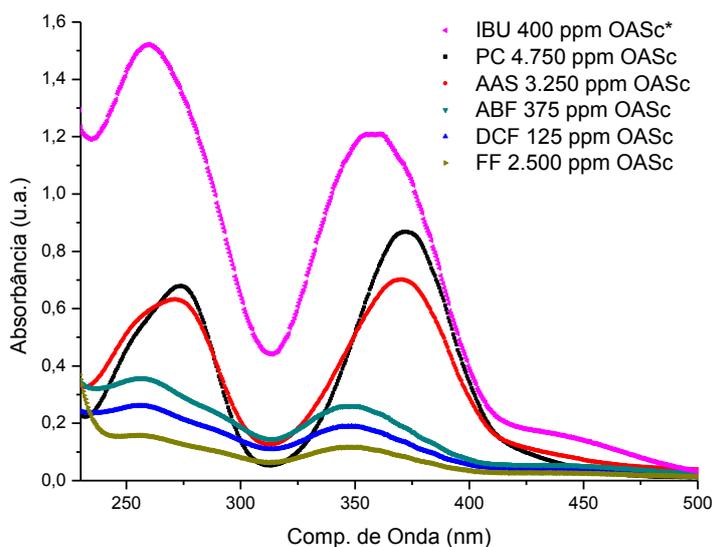


Figura 5.24: Espectros UV-Vis das soluções aquosas tratadas por OASc de IBU, PC, AAS, ABF, DCF e FF nas concentrações iniciais de 400, 4750, 3250, 375, 125 e 2500 ppm, respectivamente. *O espectro do ibuprofeno representa aproximadamente 50 % da concentração de cromo original.

Espectros representativos dos compostos supracitados podem ser vistos na Figura 5.24. Nestes espectros é possível verificar, em cada um deles, a existência de dois picos típicos de soluções aquosas contendo Cr (VI) em diferentes pH. Todas as amostras, exceto a de ibuprofeno, foram analisadas da forma como foram retiradas do reator. No caso do ibuprofeno, devido à elevada concentração de Cr (VI), foi usada uma alíquota de 20 % (1,0 mL) da amostra original para obtenção do espectro. A esta alíquota foi adicionada mais 1,0 mL

de água deionizada de modo que a concentração de cromo nesta amostra final representa aproximadamente 50 % da amostra original. Na Tabela 5.13 são apresentados os dados referentes aos picos de absorção e pH dessas amostras.

Tabela 5.13: Dados referentes aos picos de absorção e pH das amostras tratadas por OASc.

Amostra	Pico 1 (nm)	Abs. 1 (u.a.)	Pico 2 (nm)	Abs. 2 (u.a.)	Tempo (s)	pH
IBU*	260,0	1,5212	357,0	1,2081	852	2,5
PC	274,0	0,6789	373,0	0,8679	448	11,5
AAS	271,0	0,6325	370,0	0,7013	430	11,2
ABF	256,0	0,3578	350,0	0,2603	295	3,2
DCF	256,0	0,2617	350,0	0,1897	238	2,8
FF	256,0	0,1578	350,0	0,1161	189	3,4

*As absorbâncias 1 e 2 referentes à amostra de ibuprofeno representa aproximadamente 50 % da concentração de cromo original.

Pode-se verificar que a amostra de IBU apresenta picos em 260,0 e 357,0 nm. As amostras de ABF, DCF e FF apresentam picos em 256,0 e 350,0 nm. Já as amostras de PC e AAS apresentam picos próximos a 273,0 e 373,0 nm. Comparando os espectros da Figura 5.24 com os da Figura 4.1 é possível prever que as amostras tratadas de IBU, ABF, DCF e FF apresentam pH ácido e as amostras tratadas de PC e AAS apresentam pH básico. Este fato foi confirmado pela leitura do pH destas amostras utilizando-se um pHmetro Multitec® PG 1800.

Após a análise por espectrometria UV-Vis, as amostras foram armazenadas em tubos de microcentrífuga para serem posteriormente tratadas por eletrocoagulação. O volume total das amostras tratadas era de aproximadamente 5,0 mL, o volume útil do ROASc V4.1.

5.7.1. Tempo de Eletrocoagulação

Após o término de todos os processos de eletrocoagulação das amostras supracitadas, foi verificado que o tempo de eletrocoagulação dessas amostras era proporcional à intensidade da absorvância do pico de menor comprimento de onda, em torno de 256,0 nm. Esse comportamento parece óbvio, pois a intensidade da absorvância é proporcional à concentração de Cr (VI), logo o tempo de eletrocoagulação será tanto maior quanto maior for a quantidade de cromo presente na amostra. Vale ressaltar que este comportamento linear não foi verificado com a amostra de ibuprofeno, uma vez que foi utilizada uma corrente elétrica 50 % maior do que as outras amostras. A Figura 5.25 mostra a relação entre o tempo de eletrocoagulação e a intensidade dos picos de absorvância.

Como pode ser visto na Figura 5.25, a relação entre o tempo de eletrocoagulação e a intensidade de absorvância é linear e, de acordo com os dados utilizados neste experimento, apresenta a seguinte relação:

$$t(s) = 110,1749 + 502,2863 \cdot A(\text{u.a.}) \quad (5.23)$$

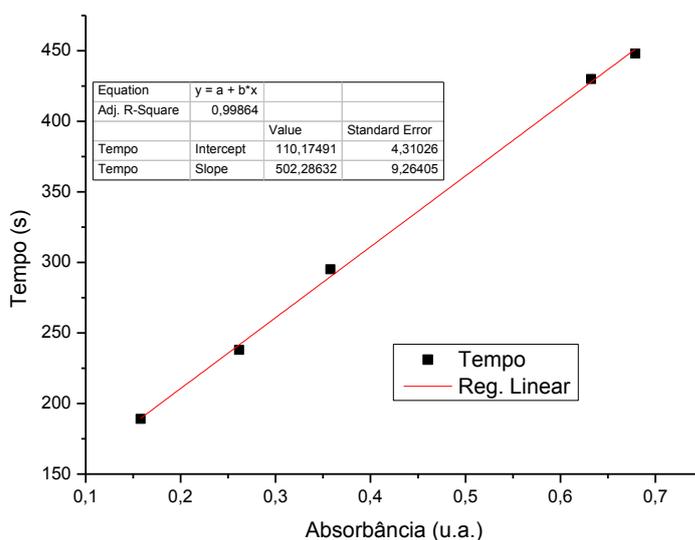


Figura 5.25: Relação entre o tempo de eletrocoagulação e a intensidade dos picos de absorvância referentes ao comprimento de onda de 256,0 nm.

No caso da amostra relacionada ao ibuprofeno, considerando-se que a intensidade da absorvância da amostra inicial é o dobro da indicada na Tabela 5.13, o tempo de eletrocoagulação, seguindo este modelo, seria de aproximadamente 25,8 minutos. Assim, optou-se por aumentar a corrente elétrica fornecida ao processo de modo a reduzir o tempo, pois verificou-se, em experimentos anteriores, que tempos elevados resultam em concentrações elevadas de coágulo e diminuem a eficiência de remoção de Cr (VI) do processo. Neste caso, o tempo de eletrocoagulação foi de 852 s ($\approx 14,2$ min.).

5.7.2. Análise da Concentração de Cromo

Ao final de cada tratamento, correspondente a cada um dos 6 compostos estudados, três alíquotas de 2,0 mL do lodo gerado foi decantado por centrifugação e o material sobrenadante foi submetido à análise pela técnica de espectrometria UV-Vis, cujos espectros são mostrados na Figura 5.26.

Espectros UV-Vis de cada alíquota tratada por eletrocoagulação, contendo os efluentes de oxidação, foram analisados usando o programa UV-Vis Solution®, obtendo-se assim as intensidades de absorvância nos picos referentes ao comprimento de onda de 350,0 nm. Esses dados foram então inseridos na curva de calibração do Cr (VI) (Eq. 5.24) obtendo-se, assim, os valores de concentração de Cr (VI) residual em cada amostra.

Para a confecção da curva de calibração do Cr (VI), as intensidades de absorvância em 350,0 nm de seis soluções aquosas de dicromato de potássio, com concentrações entre 0,10 e 3,2 ppm foram utilizadas como referências. Foram realizadas cinco medidas para cada uma das amostras. A curva de sensibilidade elementar do espectrômetro UV-Vis para a série é mostrada na Figura 5.27.

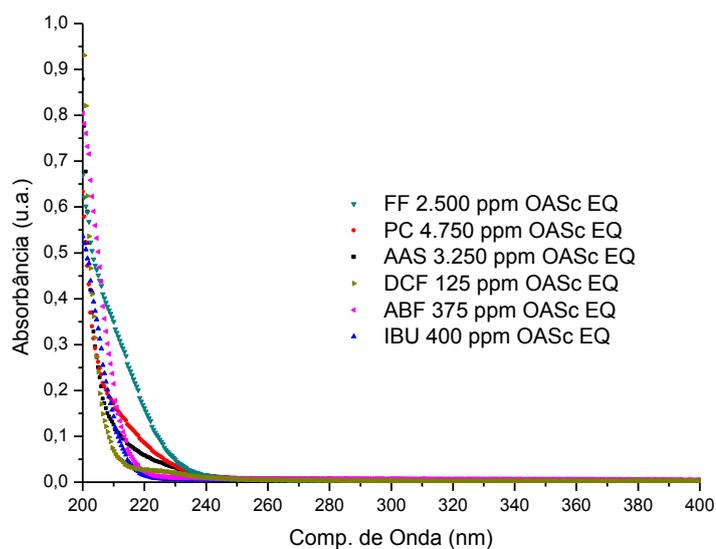


Figura 5.26: Espectros representativos em UV-Vis de alíquotas tratadas por eletrocoagulação (EQ) provenientes dos efluentes OASc dos compostos estudados.

No ajuste linear dos dados experimentais, a sensibilidade elementar referente ao íon Cr^{6+} é representada pela equação (5.24). O ajuste linear apresenta $R^2 = 0,99981$, limite de detecção de 0,06 ppm e limite de quantificação de 0,10 ppm, ambos com 95 % de confiabilidade segundo tratamento estatístico realizado pela planilha eletrônica Validar.xls [93].

$$C_i(\text{ppm}) = -0,03641 + 24,36811 \cdot A(\text{u.a.}) \quad (5.24)$$

Para o cálculo das concentrações iniciais de Cr (VI) (C_i) foi utilizada outra curva de calibração, formulada a partir de dez amostras de dicromato de potássio nas concentrações entre 5,0 e 50 ppm tendo como referências as absorbâncias relativas ao comprimento de onda de 350,0 nm (Figura 5.28). A sensibilidade elementar referente ao íon Cr^{6+} é representada pela equação (5.25). O ajuste linear apresenta $R^2 = 0,9999$, limite de quantificação entre 5,0 e 50 ppm.

$$C_i(\text{ppm}) = -2,7002 + 67,9113 \cdot A(\text{u.a.}) \quad (5.25)$$

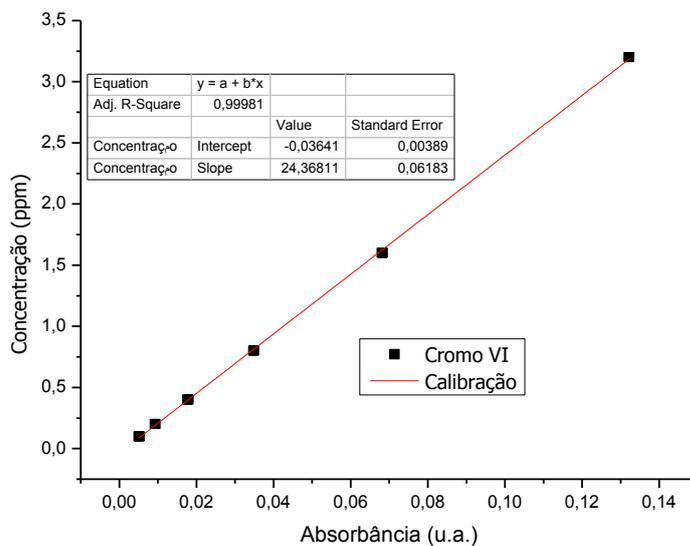


Figura 5.27: Curva de calibração para amostras contendo Cr (VI) entre 0,10 e 3,2 ppm relativa ao comprimento de onda de 350,0 nm.

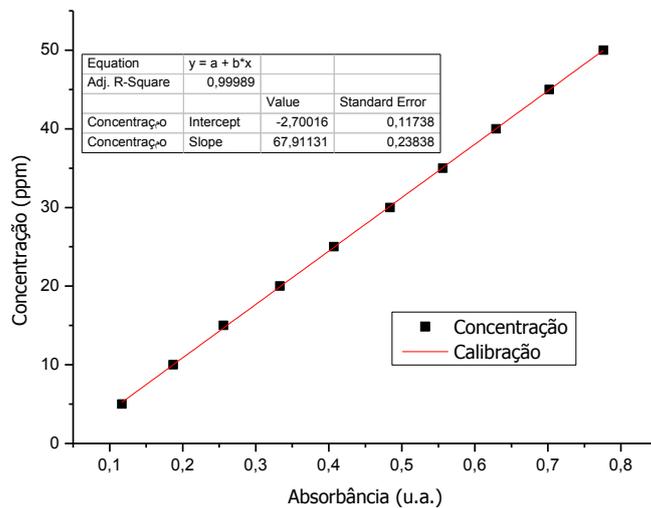


Figura 5.28: Curva de calibração para amostras contendo Cr (VI) entre 5,0 e 50 ppm tendo como referência a absorbância em 350,0 nm.

Conhecendo-se as concentrações dos efluentes tratados (C_f) e a concentração do efluente bruto (C_i), calculou-se o percentual de remoção (R) de cada uma das soluções tratadas por OASc por meio da equação 5.26, sendo os valores resultantes desses cálculos mostrados na Tabela 5.14.

$$R(\%) = 100 \cdot [1 - C_f(\text{ppm})/C_i(\text{ppm})] \quad (5.26)$$

Os cálculos das concentrações finais (C_f), realizados para todas as amostras analisadas por meio da equação 5.24, tendo os dados da absorbância final (A_f) como referência, apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação da curva de calibração proposta, ou seja 0,10 ppm ($p < 0,05$), de forma que adotou-se este valor a todas as amostras.

Tabela 5.14: Percentual de remoção (R) do íon Cr^{6+} dos efluentes tratados por eletrocoagulação tendo como referência a absorbância em 350,0 nm.

Amostra	A_i (u.a.)	C_i (ppm)	A_f (u.a.)	C_f (ppm)	R (%)
IBU	2,3496*	156,9	0,0041	0,10	99,9
PC	0,5011	32,0	0,0017	0,10	99,7
AAS	0,5071	31,7	0,0024	0,10	99,7
ABF	0,2603	15,0	0,0061	0,10	99,3
DCF	0,1897	10,2	0,0037	0,10	99,0
FF	0,1161	5,2	0,0031	0,10	98,0

* Absorbância estimada.

6. DISCUSSÃO

O desenvolvimento do ROASc V4.1 foi bastante trabalhoso, como pode ser visto no Anexo 2 desta Tese que relata o Histórico de Construção dos Reatores Hidrostáticos. A busca por informações em artigos científicos e patentes não mostrava em detalhes como eram constituídas as conexões entre as partes móveis do reator. Geralmente as informações contidas nos artigos se limitavam ao modelo dos reatores comerciais utilizados ou à sequência de peças que constituíam o equipamento. Dessa forma, a solução encontrada foi a compra de alguns equipamentos básicos, comuns em reatores comerciais, como manômetro, termopar, gaxetas, reguladores de pressão e disco de ruptura na tentativa de extrair informações sobre o funcionamento deles e, assim, criar um modelo diferenciado de reator.

No entanto, nem todos os acessórios foram utilizados, como, por exemplo, as gaxetas. As gaxetas circulares Grafoil®, projetadas para suportar pressões e temperaturas acima do ponto crítico da água, seriam úteis caso fosse utilizada a geometria típica de reatores comerciais, que apresentam diâmetros em torno 3 polegadas para comportar grande quantidade de líquidos, em torno de 300 mL. Entretanto, o problema de se usar um vaso de pressão com uma boca muito larga é a precisão extrema que o projeto exige de modo que não ocorram vazamentos. Além disso, não haveria inovação no projeto do reator. Neste sentido, procurou-se projetar os reatores ROASc de forma que eles não necessitassem de gaxetas Grafoil® ou similares e pudessem ser usinados de maneira simples. Neste sentido, utilizou-se a tecnologia de válvula agulha para as partes móveis dos reatores. Em contrapartida, o volume útil dos reatores ficou pequeno, entre 2,0 e 5,0 mL, mas o suficiente para a realização de pesquisas envolvendo a tecnologia OASc, sendo que alguns dos principais resultados foram relatados neste trabalho.

Reatores hidrostáticos comerciais, descritos em muitos artigos científicos, apresentavam comumente um regulador de pressão. Geralmente, esses reatores operavam em modo contínuo, inserindo continuamente compostos orgânicos aquosos no interior do reator por meio de bombas de alta pressão, e trabalhavam a uma pressão máxima de 25 MPa. Contudo, apenas

uma bomba de alta pressão, comum nesses artigos, apresenta atualmente um custo aproximado de US\$ 10.000,00. Desta forma, devido à falta de recursos, optou-se por trabalhar com o confinamento do material a ser oxidado em água supercrítica. Com isso, as pressões médias dos ensaios de destruição passavam dos 50 MPa, de forma que ficou inviável a utilização de um regulador de pressão.

O aparente insucesso na compra de alguns equipamentos forçou o levantamento de pesquisas relacionadas à projetos de reatores hidrostáticos, de forma que fosse garantida a segurança do equipamento mesmo com pressões entre 50 e 70 MPa por meio do aumento da espessura da câmara de reação. Outro fator que exigiu um estudo sistemático relativo à resistência dos materiais foi o uso do aço inox 304, um material barato e de ampla disponibilidade comercial. Vários artigos científicos relatavam o uso de ligas especiais como Hastelloy® e Inconel® em suas pesquisas, entretanto, estes materiais não são encontrados no Brasil e necessitam ser importados. A empresa Carbinox®, por exemplo, foi consultada na expectativa de fornecer algumas amostras dessas ligas, entretanto ela informou que só realiza a importação desse material em grandes quantidades, com pelo menos 12 metros, com preços tão altos quanto US\$ 100,00 o metro para tubos de 1 polegada, por exemplo.

Diante deste novo desafio, restou projetar o reator ROASc V4.1 com aço inoxidável comercial 304. Dados levantados de manuais como o *Pressure Vessel Design Manual* [94] mostravam que era possível a construção de reatores hidrostáticos com esse tipo de material. Entretanto, estudos relativos à resistência dos materiais mostravam que seria necessário, pelo menos, uma razão igual a 3,0 entre o diâmetro externo e o diâmetro interno do vaso de pressão. Muitos pesquisadores na área da tecnologia OASc trabalham com esta razão igual a 2,0, mas trabalham com pressões de até 25 MPa. Felizmente, finalizado o projeto do ROASc V4.1, ficou comprovado que o reator apresenta coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos que demonstram a viabilidade do projeto. Contudo, a presença de Cr (VI) nos efluentes provenientes de ensaios OASc realizados neste trabalho mostra que ligas metálicas especiais, que apresentem uma concentração reduzida de cromo em

sua composição, deverão ser priorizadas em novos projetos de reatores ROASc.

Outro fator que contribuiu para o desenvolvimento do projeto ROASc V4.1 foi o alto custo dos manômetros capazes de medir elevadas pressões simultaneamente a elevadas temperaturas. No Brasil, manômetros como este não são encontrados e necessitam ser importados. O manômetro analógico importado da Parr®, por exemplo, utilizado no ROASc V1.1, teve um custo de R\$ 1.023,82, sendo que, já na primeira utilização, ele apresentou leitura residual em torno de 20 bar (2,0 MPa), além de apresentar leitura máxima de 345 bar (34,5 MPa). A leitura residual é um problema comum em manômetros analógicos projetados para elevadas P&T [102] e não seria problema em ensaios realizados com água supercrítica, haja vista que apenas o registro de elevadas pressões é suficiente. Entretanto, a leitura máxima é um grande problema para reatores hidrostáticos sem regulador de pressão, e manômetros analógicos que registram pressões entre 50 e 70 MPa não estão disponíveis. Além disso, a utilização desse equipamento tornaria inviável a possibilidade de tornar os reatores ROASc automatizados por meio da leitura digital de P&T.

Diante desses problemas, buscou-se encontrar um novo dispositivo capaz de ler pressões entre 50 e 70 MPa e ainda suportar temperaturas superiores a 400 °C. Os únicos dispositivos capazes de realizar esta tarefa são os transdutores de P&T comumente utilizados em indústrias pesadas de extração de petróleo e fabricação de polímeros, por exemplo. No Brasil estes dispositivos são muito caros, e apenas a empresa Digitrol®, representante da Dynisco®, os disponibiliza mediante importação por um custo próximo a US\$ 3.000,00. Novamente, devido à falta de recursos, fornecedores alternativos foram procurados na China. Neste caso, dois fornecedores foram encontrados, as indústrias chinesas Holykell® e Sand®, que forneceram os transdutores de P&T, painéis de leitura e discos de ruptura para os reatores ROASc V2.2 e V4.1, respectivamente. Os preços de todos estes três equipamentos na China não passa dos US\$ 1.000,00, enquanto no Brasil, foram orçados pela Digitrol® por volta dos US\$ 5.000,00.

Sendo assim, a configuração básica dos reatores ROASc estava pronta. O reator ROASc V4.1 foi construído com baixíssimo custo, e capaz de operar a temperaturas superiores a 374 °C simultaneamente a pressões de até 56 MPa. Estima-se que o total gasto para o desenvolvimento de todos os protótipos ROASc, excluindo-se os gastos com remuneração de pessoal e instalações fornecidas pela UnB, foi de aproximadamente R\$ 20.000,00, ou US\$ 5.000,00 hoje. Se contarmos os gastos realizados pelo Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDT-UnB), relativos ao pedido de patente do sistema que integra o ROASc V4.1, este valor atinge os R\$ 40.000,00 (US\$ 10.000,00) aproximadamente. Entretanto, estes valores são pequenos, se comparados ao custo do reator comercial da Parr® existente na UnB-FCE, por exemplo, que pronto, custa em torno de R\$ 160.000,00 (US\$ 40.000,00) e não é capaz de realizar pesquisas de oxidação em água supercrítica.

Finalizados os testes básicos de operação do ROASc V4.1, foram iniciados os ensaios de destruição de compostos farmacêuticos modelos. As análises dos resíduos provenientes dos ensaios de destruição foram limitadas às técnicas espectroscópicas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, de forma que esta pesquisa inicial comprovou apenas a inexistência do composto original após o tratamento. Desta forma, não foi possível uma análise detalhada dos resíduos líquidos e gasosos provenientes da destruição dos compostos analisados, por meio de técnicas analíticas comumente utilizadas em pesquisas envolvendo a OASc como a Carbono Orgânico Total (COT), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG/EM).

As análises dos efluentes provenientes das OASc de fármacos e compostos fenólicos, após o tratamento de eletrocoagulação, foram realizadas com um espectrofotômetro UV-VIS. Um espectrofotômetro de emissão de fluorescência foi utilizado para as análises dos efluentes provenientes das OASc de compostos fluorescentes e um espectrofotômetro FTIR/ATR foi utilizado para as análises dos efluentes provenientes das OASc de alcoóis. A Tabela 6.1 mostra as concentrações iniciais e finais de todos os resíduos farmacêuticos estudados, bem como a eficiência de destruição (ED) calculada para os ensaios de destruição via OASc. Verifica-se que em todos os ensaios

realizados foram encontradas EDs superiores a 99,9 %, exceto para os ensaios referentes ao isopropanol e terc-butanol, onde provavelmente não houve oxidação total dos compostos.

No caso das OASc de fármacos do grupo dos AINEs, a concentração final dos resíduos esteve na casa dos $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mas muito acima das concentrações encontradas por diversos pesquisadores em águas superficiais e residuais. Desta forma, novos testes podem ser realizados aumentando-se o tempo de residência de destruição no reator para tentar reduzir ainda mais a concentração final dos resíduos. Contudo, acredita-se que a limitação em termos de concentração se deve à técnica analítica utilizada, no caso, a espectrofotometria UV-Vis. Sendo assim, a utilização de técnicas mais sofisticadas, como a CLAE e a CG-EM, deverá ser aplicada no intuito de detectar concentrações residuais na ordem dos $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 6.1: Concentrações iniciais e finais de resíduos farmacêuticos modelos e eficiência de destruição (ED) calculada para os ensaios de destruição.

Composto	C_i ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ED (%)
PC	4.750	105	99,998
IBU	400	153	99,962
AAS	3.250	929	99,971
FF	2.500	400	99,984
ABF	375	72	99,981
DCF	125	164	99,869
Composto	C_i ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_f ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	ED (%)
FLU	1.000	578	99,99994
B2	250	12.000	99,99520
TP	812,5	978	99,99990
Composto	C_i (%)	C_f (%)	ED (%)
EtOH	5,0	0,00	100,0
IpOH	5,0	0,18	96,4
TbOH	5,0	0,22	95,7

No caso do AAS, em especial, os resultados apontam para uma concentração final no valor próximo a $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (1,0 ppm), muito longe do esperado pelo tratamento com técnica OASc, da ordem de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Entretanto, este valor está quase no limite de quantificação da curva de calibração proposta (758 ppb, $p < 0,05$), de forma que pode-se considerar que o tratamento foi realizado de maneira adequada. Vale ressaltar que os espectros em UV-Vis de todos os efluentes eletrocoagulados apresentam absorvâncias muito elevadas na região entre 200,0 e 250,0 nm (Figura 5.26). Desta forma, a análise quantitativa da concentração residual do AAS, e dos demais fármacos, ficou comprometida. Outro pico de absorvância (295,0 nm) presente no espectro do AAS (Figura 5.5) poderia ser utilizado, entretanto sua intensidade é muito baixa, mesmo em elevadas concentrações, de forma que tornaria a curva de calibração baseada neste comprimento de onda impreciso para baixas concentrações.

Além da espectroscopia UV-Vis, utilizada nas análises das OASc do paracetamol, ibuprofeno e aspirina, poderia ter sido utilizada a técnica FTIR/ATR para análise dos resultados, com a vantagem de evitar o processo de eletrocoagulação, uma vez que a presença de Cr (VI) não interferiria nos espectros desses fármacos. Contudo, em todas as análises realizadas com a técnica FTIR, utilizando-se o módulo ATR para amostras líquidas ou pastilhas de KBr para resíduos sólidos provenientes da secagem dos efluentes tratados, demonstrou-se que a técnica não era adequada, uma vez que produzia resultados inconclusivos. Além disso, como os fármacos estudados não apresentam fluorescência, a espectroscopia de emissão de fluorescência também não pode ser utilizada.

No caso das OASc de compostos fenólicos, em todos os ensaios as concentrações residuais encontradas estavam abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (500 ppb), conforme determina a Resolução Conama 430/2011 [62]. No caso do diclorofenol e do azul de bromofenol, as concentrações residuais foram, respectivamente, 3 e 7 vezes menores que o limite estabelecido pelo Conama. Este fato demonstra que a

metodologia adotada de OASc para compostos fenólicos é adequada mesmo para compostos orgânicos de maior dificuldade de degradação, como o ABF e o DCF, com eficiências de destruição superiores a 99,9 %.

No caso das OASc de fluoróforos, utilizando uma técnica analítica mais sensível, a espectroscopia de emissão de fluorescência, foi possível atingir eficiências de destruição tão elevadas quanto 99,9999 % para as OASc da fluoresceína sódica e do L-triptofano. Nestes casos, a concentração final dos resíduos esteve na casa dos $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, atingiu-se um limite de quantificação tão baixo quanto se atingiria se tivessem sido utilizadas técnicas mais sofisticadas como a CL-EM/EM ou CG-EM/EM.

Quanto à fluoresceína, embora a concentração residual ($578 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) tenha ficado muito acima do limite mínimo de quantificação ($119 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, $p < 0,05$), o que demonstra que ainda há margem para análises de quantidades ainda menores do substrato, este resultado é bastante significativo, e demonstra que os resultados obtidos anteriormente com a destruição de fármacos e compostos fenólicos via OASc não foram por acaso, sendo confirmada por outras técnicas de espectroscopia.

No caso da riboflavina, embora a ED (99,99520 %) não tenha sido tão expressiva quanto a obtida com os ensaios de destruição de fluoresceína e L-triptofano, ela confirma a eficiência da OASc na destruição de compostos orgânicos complexos. Entretanto, convém ressaltar que são necessários testes complementares que confirmem que a fluorescência da riboflavina, bem como da fluoresceína e do L-triptofano, não foi comprometida devido ao confinamento a elevadas temperaturas e pressões. Neste caso, uma análise do carbono orgânico total seria adequada.

Contudo, análises por espectroscopia UV-Vis demonstram que o constituinte principal dos efluentes provenientes das OASc dos compostos fluorescentes, e também dos demais compostos analisados, é o íon Cr (VI) em solução aquosa. Além disso, a análise visual dos efluentes demonstra que todos os compostos coloridos tiveram sua coloração modificada para amarelo claro ou tornaram-se transparentes, devido a uma concentração média ou

baixa, respectivamente, de Cr (VI). Tal fato demonstra, qualitativamente, que os compostos foram destruídos.

No caso da OASc do L-triptofano, a adoção de uma concentração residual igual ao limite de quantificação ($978 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) da curva de calibração proposta, mesmo superior a duas vezes o valor obtido pelo referido modelo ($423 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), demonstra que a curva precisa ser melhorada, de modo a aproveitar, ao máximo, os benefícios da técnica espectroscópica empregada. Mesmo assim, uma ED na ordem dos seis nove foi obtida, comprovando a eficiência da OASc na destruição de compostos orgânicos.

Quanto aos ensaios de destruição dos alcoóis, como era de se esperar, a Tabela 6.1 mostra que a ED do etanol foi a maior de todas, haja vista que o etanol é o álcool mais simples dos compostos envolvidos neste estudo. Vale lembrar, entretanto, que a análise dos resíduos provenientes das OASc de alcoóis foi semi-quantitativa, haja vista que foram utilizadas concentrações aproximadas nas soluções, e, talvez por isso, foi encontrado um valor tão elevado para a ED do etanol. No caso do isopropanol, um álcool secundário, observa-se uma redução significativa no valor de ED, mostrando que houve uma maior dificuldade na destruição do composto via OASc. Neste sentido, verifica-se que os testes realizados como o terc-butanol foram os que apresentaram menor ED, mostrando que, quanto maior a complexidade do álcool, menor será a eficiência de destruição do processo OASc.

Quanto a metodologia de eletrocoagulação, proposta para remoção do Cr (VI), esta propiciou uma ótima porcentagem de remoção entre 98,0 e 99,9 %, reduzindo as concentrações de Cr (VI) tão altas quanto $157 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para valores inferiores a $0,10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, abaixo do limite da concentração máxima permitida pela legislação brasileira. Além disso, o tempo de eletrocoagulação mostrou-se adequado, variando de 3 a 7,5 minutos aproximadamente para concentrações entre 5,2 e $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. E ainda, o aumento na corrente elétrica para 300 mA no caso de amostras contendo mais que $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr (VI) mostrou-se adequado pela redução do tempo de eletrocoagulação e evitando a formação de grandes quantidades de coágulos e, conseqüentemente, de precipitado.

Ficou demonstrado também que o eletrodo de aço inox apresenta propriedades bastante adequadas para tratamento dos efluentes contaminados com Cr (VI). Dentre suas principais propriedades, destacam-se: alta eficiência de remoção de Cr (VI); baixo tempo necessário para a máxima remoção de Cr (VI) do efluente; pequena quantidade de precipitado; corrosão quase imperceptível do eletrodo; e material de baixo custo e de grande disponibilidade comercial. Pode-se concluir, portanto, que a metodologia proposta foi adequada e deverá ser utilizada para todos os efluentes tratados no reator ROASc V4.1.

7. CONCLUSÕES

O protótipo ROASc V4.1 foi finalizado e encontra-se em pleno funcionamento. Com ele foi possível gerar água supercrítica e mantê-la confinada no vaso de pressão por longos períodos de tempo sem que ocorresse vazamentos, comprovando a eficiência da tecnologia da válvula agulha na vedação das partes móveis do reator. Com esse reator ficou comprovada também a capacidade destrutiva da tecnologia OASc para uma série de resíduos farmacêuticos modelos, altamente concentrados, com eficiências de destruição da ordem de 99,9999 %.

Além de apresentar elevadas eficiências de destruição, o ROASc V4.1 apresenta baixíssimo custo e coeficientes de segurança adequados, sendo estes os principais fatores que demonstram a viabilidade comercial do projeto. Verificou-se que o coeficiente de segurança estático do projeto, N_e , para a pressão máxima de trabalho, apresenta valor igual a 1,25, o que demonstra que o projeto apresenta critério de segurança estático adequado, mesmo considerando o efeito da temperatura no valor da tensão de escoamento do aço inox 304. Quanto ao coeficiente de segurança dinâmico, N_d , Fortulan e Outros (2014) [96] informam que um valor superior a 1,2 é aceitável. Sendo assim, o valor igual a 1,65 indica boa confiabilidade do projeto, mesmo para uma vida infinita. O valor encontrado para o coeficiente de segurança do parafuso N_p foi igual a 2,07 e indica que o projeto do parafuso do cabeçote do ROASc V4.1 está adequado. Como já dito, qualquer valor de $N_p > 1$ na equação (5.7) assegura que a tensão no parafuso é menor que a resistência à prova de seu material constituinte, garantindo que não haverá rompimento do material [84]. A confiabilidade do projeto é confirmada pelos cálculos dos coeficientes de segurança estáticos e dinâmicos para a região de travamento do reator, já que foram determinados com valores superiores a 2,0 em todos os casos.

Vale lembrar que os cálculos realizados para as verificações estática e dinâmica nas regiões de pressurização e travamento do vaso de pressão do ROASc V4.1 poderiam ter sido menos conservadores se ensaios analíticos em corpos de prova com o próprio material de construção do reator, no caso, aço

inox 304, tivessem sido realizados para o conhecimento dos valores de referência da tensão de escoamento, resistência à tração e tensão limite de fadiga. Também uma consideração de vida finita de alta ciclagem poderia ser aplicada para o equipamento em questão considerando que esta classe de equipamentos não deve atingir sequer 1.000 ciclos com a garantia de que a propagação de trincas não seja catastrófica. Além disso, ensaios de ultrassom e líquido penetrante devem ser feitos com periodicidade a cada 100 ou 200 ciclos, haja vista os efeitos danosos da corrosão ao equipamento.

Terminada a fase de projeto, foram iniciados os testes de funcionamento do reator ROASc V4.1. Destes testes, verificou-se que, das duas resistências elétricas utilizadas, uma delas deve ser posicionada ao redor do cabeçote e ligada antes da resistência acoplada ao vaso de pressão, aguardando, pelo menos, um aumento 10 °C de temperatura no cabeçote. Isto deve ser feito para evitar vazamentos na entrada do vaso de pressão quando a temperatura for superior a 100 °C, verificados quando ambos as resistências foram encaixadas no vaso de pressão. Assim, a manutenção da temperatura do cabeçote um pouco superior a do vaso pressão, garante a expansão térmica do cabeçote que reforça a vedação do vaso de pressão.

Com o intuito de determinar as condições limites de operação do ROASc V4.1, foi realizado o levantamento das curvas termodinâmicas (Figura 5.1) levando-se em conta que a tensão de escoamento do aço inox 304 diminui com o aumento da temperatura. Para este fim foram utilizadas água deionizada e soluções de peróxido de hidrogênio a 17 %. Destes testes verificou-se que a pressão máxima de trabalho do reator ROASc V4.1 é de 56,0 MPa. Por critério de segurança, a operação do reator ROASc V4.1 foi limitada a soluções aquosas de compostos orgânicos contendo, no máximo, 12 % de peróxido de hidrogênio a fim de evitar que pressões superiores a 56 MPa fossem atingidas. Ensaios descritos neste trabalho demonstram que esta concentração é suficiente para destruir resíduos farmacêuticos altamente concentrados, sendo obtidos resultados satisfatórios.

Entretanto, após as análises dos efluentes provenientes das OASc dos resíduos farmacêuticos, percebeu-se a importância da inclusão de uma válvula

de coleta de gases para que seja demonstrada a oxidação completa (mineralização) desses resíduos. Isto porque foi verificada, em todos os ensaios realizados, no momento da abertura do reator, a expansão de um volume não desprezível de gases sob pressão. Neste sentido, além da inclusão dessa válvula, técnicas de análises complementares às utilizadas neste trabalho, como a CLAE e COT para a fase líquida e CG-EM para a fase gasosa, por exemplo, deverão ser utilizadas de modo a garantir que nelas não estejam presentes resíduos do composto tratado, nem de subprodutos provenientes da decomposição deles. No caso de compostos voláteis, como os alcoóis, por exemplo, a análise da fase gasosa é ainda mais importante.

Ainda que os resultados obtidos para a maioria dos resíduos farmacêuticos estudados demonstraram-se bastante promissores, haja vista que as concentrações finais dos efluentes tratados estão no nível de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppb) e até $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppt), atingindo-se o limite das técnicas utilizadas (UV-Vis e fluorimetria), novos testes deverão ser realizados com amostras contendo concentrações iniciais em torno de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ com o objetivo de atingir concentrações inferiores $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e ainda verificar se as eficiências de destruição desses compostos atingem valores tão elevados quanto 99,9999 %, obtidas com a fluoresceína e L-triptofano, por exemplo.

No caso dos fármacos, por exemplo, testes nesse sentido são muito importantes, tendo em vista que a presença destes produtos no ambiente, mesmo em concentrações traço ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), pode representar uma ameaça potencial para a saúde pública. Infelizmente, neste trabalho, não foi possível demonstrar a capacidade da tecnologia OASc em destruir fármacos de maneira tão eficiente que seus efluentes possam ser considerados inofensivos.

Eficiências de destruição (ED) inferiores a 99 %, como no caso das OASc do isopropanol e do terc-butanol, também foram verificadas neste trabalho. Contudo, tendo em vista o potencial de destruição da técnica OASc, é bem provável que o baixo valor de ED encontrado para esses alcoóis seja devido à inexistência de oxidante suficiente para oxidação total da quantidade de álcool utilizada, aqui no caso, 5,0 %. Testes futuros, com menor quantidade

de álcool, evitando-se assim um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio, podem ser realizados para a comprovação deste fato.

No caso dos compostos fenólicos, os efluentes resultantes de seus tratamentos via OASc mostraram-se seguros, tendo em vista que a concentração residual destes compostos ficou abaixo do limite máximo de $0,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,50 \text{ ppm}$) estabelecido pela Resolução Conama 430/2011 [62].

Esta mesma resolução determina que efluentes contendo concentrações superiores a $0,10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,10 \text{ ppm}$) do íon Cr (VI) não podem ser lançados em corpos d'água. Neste sentido, Costa e colaboradores (2010) [89] alertam que o principal efeito tóxico promovido por esse íon inclui sua ação carcinogênica para o homem. Desta forma, como os efluentes provenientes dos ensaios de destruição realizados no reator ROASc V4.1 apresentavam concentrações de Cr (VI) muito acima do permitido, foi proposto o desenvolvimento de uma técnica de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes contendo Cr (VI). Felizmente, em todos os ensaios realizados, foi verificada uma concentração final de Cr (VI) inferior ao limite máximo estabelecido por essa norma. Desta forma, pode-se concluir que a técnica de eletrocoagulação proposta apresentou resultados satisfatórios. Entretanto, vale lembrar que como foi atingido o limite de quantificação ($0,10 \text{ ppm}$) da técnica analítica utilizada, espectroscopia UV-Vis neste caso, uma nova técnica deverá ser utilizada para comprovar os resultados, como, por exemplo, a espectroscopia por absorção atômica.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que as técnicas de análises utilizadas neste trabalho, UV-Vis, fluorimetria e FTIR/ATR, demonstraram ser importantes ferramentas analíticas, mesmo que alternativas, de efluentes provenientes de resíduos farmacêuticos tratados pela tecnologia OASc. A espectroscopia UV-Vis, por exemplo, além de analisar resíduos farmacêuticos e de eletrocoagulação de maneira satisfatória, a técnica foi capaz de identificar impurezas altamente tóxicas à saúde humana nos efluentes provenientes do ROASc V4.1. A fluorimetria se destacou pela detecção de concentrações residuais extremamente baixas de fluoróforos contidos em efluentes provenientes de ensaios OASc. Vale ressaltar também que, junto com a técnica FTIR/ATR, a fluorimetria dispensa o tratamento de eletrocoagulação necessário para eliminação do Cr (VI), que, de certa forma,

pode interferir nos resultados. As curvas de calibração utilizadas, em conjunto com o tratamento estatístico realizado pela planilha eletrônica Validar.xls [93], demonstraram que foram atingidos os limites dessas técnicas analíticas e, portanto, em novas pesquisas envolvendo o reator ROASc V4.1 deverão ser utilizadas técnicas analíticas mais sofisticadas.

Pode-se concluir, entretanto, que os ensaios de destruição de resíduos farmacêuticos realizados com o reator ROASc V4.1 apresentaram resultados bastante satisfatórios, principalmente pelo fato de terem sido tratados resíduos farmacêuticos altamente concentrados, entre 125 e 50.000 mg·L⁻¹. O reator ROASc V4.1 apresentou boa reprodutibilidade, demonstrou ser confiável e eficaz em tratar tais resíduos a níveis tão altos quanto 99,9999 %. O reator da forma como está no momento poderia ser aplicado no tratamento de pequenas quantidades de resíduos orgânicos tóxicos provenientes de pesquisas acadêmicas, por exemplo, consumindo uma pequena quantidade de energia elétrica. Para grandes quantidades de resíduos orgânicos, um reator de maior escala, ou em fluxo contínuo (mais adequado), poderia ser utilizado, haja vista que a tecnologia necessária para construção desses reatores é praticamente a mesma utilizada neste trabalho.

Este trabalho é finalizado com a certeza de que um bom passo inicial foi dado. Além disso, a contribuição para a sociedade brasileira é clara, haja vista que a OASc se trata de uma tecnologia até então inédita no Brasil, e é capaz de tratar de maneira adequada poluentes ambientais altamente danosos à vida a um baixo custo e com baixa complexidade.

Adicionalmente, almeja-se que este trabalho seja um guia inicial para futuras pesquisas envolvendo a tecnologia OASc no Brasil, e, por isso, foram apresentados aqui uma breve revisão de literatura sobre o assunto; todos os passos seguidos para a construção de reatores OASc de baixo custo; um dimensionamento de projeto exaustivo, porém, didático; testes básicos de destruição de resíduos farmacêuticos; e um processo barato e eficaz de remoção de Cr (VI). Muito ainda deverá ser realizado, e de uma forma mais refinada e precisa, mostrando a real capacidade da tecnologia OASc na resolução de problemas ambientais de um modo simples e inovador.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conama, Resolução No. 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama, MMA, 2002.
2. Galkin AA, Lunin V V. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. *Russ Chem Rev.* 2005;74(1):21–35.
3. Brasil, Decreto Nº 5.472: Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. *Diário Oficial da União, Brasília, DF*; 20 de junho de 2005.
4. Sodré FF, Montagner CC, Locatelli M a. F, Jardim WF. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). *J Brazilian Soc Ecotoxicol.* 2007;2(2):187–96.
5. Hua W, Bennett ER, Letcher RJ. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Res.* 2006;40(12):2259–66.
6. Fatta D, Achilleos a., Nikolaou a., Meriç S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC - Trends Anal Chem.* 2007;26(6):515–33.
7. Daughton CG, Ternes T a. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ Health Perspect.* 1999;107(SUPPL. 6):907–38.
8. Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Henderson AK, Reissman DB. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-

- treatment plant. *Sci Total Environ.* 2004 15;329(1-3):99–113.
9. Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Res.* 2008;42(1-2):386–94.
 10. Méndez-Arriaga F, Torres-Palma RA, Pétrier C, Esplugas S, Gimenez J, Pulgarin C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Res.* 2008;42(16):4243–8.
 11. Santos LHMLM, Araújo AN, Fachini A, Pena A, Delerue-Matos C, Montenegro MCBSM. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J Hazard Mater.* 2010 15;175(1-3):45–95.
 12. Morera Salas M, Aparicio Llanos A, Xirinachs Salazar Y, Barber Pérez P. Consumo de antiinflamatorios no esteroideos en atención primaria en Costa Rica: evolución y variabilidad geográfica. *Gac Sanit.* 2007;21(6):458–64.
 13. Sodré FF, Locatelli MAF, Jardim WF. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais . *Química Nova . Scielo ;* 2010. p. 216–9.
 14. Michael I, Frontistis Z, Fatta-Kassinos D. Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle - Occurrence and Transformation in the Environment. *Comprehensive Analytical Chemistry.* Elsevier; 2013. 345-407 p.
 15. Dalrymple OK, Yeh DH, Trotz MA. Review. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J Chem Technol Biotechnol.* 2007;82(September 2006):121–34.
 16. Khetan SK, Collins TJ. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to Green Chemistry. *Chem Rev. United States;* 2007;107(6):2319–64.

17. Bredhult C, Backlin B-M, Olovsson M. Effects of some endocrine disruptors on the proliferation and viability of human endometrial endothelial cells in vitro. *Reprod Toxicol. United States*; 2007;23(4):550–9.
18. Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, Vogna D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res. England*; 2003;37(5):993–1004.
19. Skoumal M, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Rodríguez RM, Garrido JA, et al. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Appl Catal B Environ.* 2006;66(3-4):228–40.
20. Richardson SD. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Anal Chem. United States*; 2012;84(2):747–78.
21. Kuhne M, Ihnen D, Moller G, Agthe O. Stability of tetracycline in water and liquid manure. *J Vet Med A Physiol Pathol Clin Med. GERMANY*; 2000;47(6):379–84.
22. Muir N, Nichols JD, Stillings MR, Sykes J. Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol following single dose administration of soluble and plain tablets. *Curr Med Res Opin. ENGLAND*; 1997;13(9):491–500.
23. Nakada N, Komori K, Suzuki Y, Konishi C, Houwa I, Tanaka H. Occurrence of 70 pharmaceutical and personal care products in Tone River basin in Japan. *Water Sci Technol. England*; 2007;56(12):133–40.
24. Gros M, Petrovic M, Barcelo D. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta. England*; 2006;70(4):678–90.
25. Kim Y, Choi K, Jung J, Park S, Kim P-G, Park J. Aquatic toxicity of

- acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ Int.* United States; 2007;33(3):370–5.
26. Wiegel S, Aulinger A, Brockmeyer R, Harms H, Löffler J, Reincke H, et al. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere.* England; 2004;57(2):107–26.
 27. Martínez Bueno MJ, Agüera A, Gómez MJ, Hernando MD, García-Reyes JF, Fernández-Alba AR. Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. *Anal Chem.* American Chemical Society; 2007;79(24):9372–84.
 28. Roberts PH, Thomas K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci Total Environ.* Netherlands; 2006;356(1-3):143–53.
 29. Thomas PM, Foster GD. Determination of Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs, Caffeine, and Triclosan in Wastewater by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *J Environ Sci Heal Part A.* 2004;39(8):1969–78.
 30. Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* England; 2007;41(5):1013–21.
 31. Lin AY-C, Tsai Y-T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Sci Total Environ.* Netherlands; 2009;407(12):3793–802.
 32. Pailler J-Y, Krein A, Pfister L, Hoffmann L, Guignard C. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in

- surface water and wastewater in Luxembourg. *Sci Total Environ. Netherlands*; 2009;407(16):4736–43.
33. Ali I, Singh P, Aboul-Enein HY, Sharma B. Chiral Analysis of Ibuprofen Residues in Water and Sediment. *Anal Lett.* 2009;42(12):1747–60.
 34. Hilton MJ, Thomas K V. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A. Netherlands*; 2003;1015(1-2):129–41.
 35. Kosma CI, Lambropoulou DA, Albanis TA. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *J Hazard Mater. Netherlands*; 2010;179(1-3):804–17.
 36. Hayashi Y, Heckmann L-H, Callaghan A, Sibly RM. Reproduction recovery of the crustacean *Daphnia magna* after chronic exposure to ibuprofen. *Ecotoxicology. United States*; 2008;17(4):246–51.
 37. Flippin JL, Huggett D, Foran CM. Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquat Toxicol. Netherlands*; 2007;81(1):73–8.
 38. Han S, Choi K, Kim J, Ji K, Kim S, Ahn B, et al. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*. *Aquat Toxicol. Netherlands*; 2010;98(3):256–64.
 39. SCHER. Opinion on draft environmental quality standards under the Water Framework Directive—Ibuprofen, 2011.
 40. Lorenzo MGLLHMSPP, Fernández PL. Velázquez. *Farmacología Básica y Clínica*. Editorial Médica Panamericana.
 41. Parolini M, Binelli A, Cogni D, Riva C, Provini A. An in vitro biomarker approach for the evaluation of the ecotoxicity of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). *Toxicol In Vitro. England*; 2009;23(5):935–

- 42.
42. Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 1998;32(11):3245–60.
43. Ternes T, Bonerz M, Schmidt T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A. Netherlands*; 2001;938(1-2):175–85.
44. Farre ML, Ferrer I, Ginebreda A, Figueras M, Olivella L, Tirapu L, et al. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J Chromatogr A. Netherlands*; 2001;938(1-2):187–97.
45. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett. Netherlands*; 2002;131(1-2):5–17.
46. Metcalfe CD, Koenig BG, Bennie DT, Servos M, Ternes TA, Hirsch R. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ Toxicol Chem. United States*; 2003;22(12):2872–80.
47. Cleuvers M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol Environ Saf. United States*; 2004;59(3):309–15.
48. Brun GL, Bernier M, Losier R, Doe K, Jackman P, Lee H-B. Pharmaceutically active compounds in atlantic canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic aquatic toxicity. *Environ Toxicol Chem. United States*; 2006;25(8):2163–76.
49. Marques CR, Abrantes N, Goncalves F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: II. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid metabolites. *Environ Toxicol. United States*; 2004;19(5):527–40.

50. Marques CR, Abrantes N, Goncalves F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans: I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid. *Environ Toxicol. United States*; 2004;19(5):518–26.
51. Gómez-Oliván L, Neri-Cruz N, Galar-Martínez M, Vieyra-Reyes P, García-Medina S, Razo-Estrada C, et al. Assessing the Oxidative Stress Induced by Paracetamol Spiked in Artificial Sediment on *Hyalella azteca*. *Water, Air, Soil Pollut. Springer Netherlands*; 2012;223(8):5097–104.
52. Nava-Alvarez R, Razo-Estrada a C, Garcia-Medina S, Gomez-Olivan LM, Galar-Martinez M. Oxidative Stress Induced by Mixture of Diclofenac and Acetaminophen on Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Water Air Soil Pollut.* 2014;225(2).
53. Gomez-Olivan LM, Galar-Martinez M, Garcia-Medina S, Valdes-Alanis A, Islas-Flores H, Neri-Cruz N. Genotoxic response and oxidative stress induced by diclofenac, ibuprofen and naproxen in *Daphnia magna*. *Drug Chem Toxicol. England*; 2014;37(4):391–9.
54. Vlahogianni T, Dassenakis M, Scoullou MJ, Valavanidis A. Integrated use of biomarkers (superoxide dismutase, catalase and lipid peroxidation) in mussels *Mytilus galloprovincialis* for assessing heavy metals' pollution in coastal areas from the Saronikos Gulf of Greece. *Mar Pollut Bull. England*; 2007;54(9):1361–71.
55. Barata C, Varo I, Navarro JC, Arun S, Porte C. Antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in the freshwater cladoceran *Daphnia magna* exposed to redox cycling compounds. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol. United States*; 2005;140(2):175–86.
56. Solomon KR. Chlorine in the Bleaching of Pulp and Paper. *Pure Appl Chem.* 1996;68(9):1721–30.
57. Ohlenbusch G, Kumke MU, Frimmel FH. Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction. *Sci Total Environ. NETHERLANDS*; 2000;253(1-3):63–74.

58. Kontsas H, Rosenberg C, Pfaffli P, Jappinen P. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of chlorophenols in the urine of sawmill workers with past use of chlorophenol-containing anti-stain agents. *Analyst*. ENGLAND; 1995;120(6):1745–9.
59. McKague AB. Phenolic constituents in pulp mill process streams. *J Chromatogr A*. 1981;208(2):287–93.
60. Martínez-Uruñuela A, Rodríguez I, Cela R, González-Sáiz JM, Pizarro C. Development of a solid-phase extraction method for the simultaneous determination of chloroanisoles and chlorophenols in red wine using gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal Chim Acta*. 2005;549(1-2):117–23.
61. EPA. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List. Hazardous Waste. 2002. 1-49 p.
62. Conama, Resolução N^o 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama, MMA, 2011.
63. Masque N, Galia M, Marce RM, Borrull F. Influence of chemical modification of polymeric resin on retention of polar compounds in solid-phase extraction. *Chromatographia*. 1999;50(1-2):21–6.
64. Wissiack R, Rosenberg E, Grasserbauer M. Comparison of different sorbent materials for on-line solid-phase extraction with liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry of phenols. *J Chromatogr A*. 2000;896(1-2):159–70.
65. Hart AP, Dasgupta A. A novel derivatization of phenol after extraction from human serum using perfluorooctanoyl chloride for gas chromatography-mass spectrometric confirmation and quantification. *J Forensic Sci*. UNITED STATES; 1997;42(4):693–6.

66. Brasil, Decreto Nº 5.472: Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Diário Oficial da União, Brasília, DF; 20 de junho de 2005.
67. Svanstrom M, Froling M, Olofsson M, Lundin M. Environmental assessment of supercritical water oxidation and other sewage sludge handling options. Waste Manag Res. England; 2005;23(4):356–66.
68. Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. Chem Eng J. 2001;83(3):207–14.
69. Marrone P a. Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. J Supercrit Fluids. 2013;79:283–8.
70. Savage PE. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. Chem Rev. 1999;99(2):603–22.
71. Bermejo MD, Cocero MJ. Supercritical water oxidation: A technical review. Aiche J. 2006;52(11):3933–51.
72. Weingärtner H, Franck EU. Supercritical water as a solvent. Angew Chemie - Int Ed. 2005;44(18):2672–92.
73. Shaw RW. Supercritical water oxidation (SCWO) and the army. NACE - International Corrosion Conference Series. 2009.
74. Wellig B, Weber M, Lieball K, Příkopský K, Rudolf von Rohr P. Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor. J Supercrit Fluids. 2009;49(1):59–70.
75. THOMASON TB, MODELL M. Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes. Hazard Waste. Mary Ann Liebert, Inc., publishers; 1984;1(4):453–67.

76. Chang K-C, Li L, Gloyna EF. Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate. *J Hazard Mater.* 1993;33(1):51–62.
77. Marrone PA, Hong GT. Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes. *J Supercrit Fluids.* 2009;51(2):83–103.
78. Brunner G. Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes. *J Supercrit Fluids.* 2009;47(3):382–90.
79. Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO). *Chem Eng J.* 2001;83(3):207–14.
80. Vadillo V, García-Jarana MB, Sánchez-Oneto J, Portela JR, Martínez De La Ossa EJ. Simulation of real wastewater supercritical water oxidation at high concentration on a pilot plant scale. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(22):12512–20.
81. Vadillo V, Sánchez-Oneto J, Portela JR, Martínez de la Ossa EJ. Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions. *Ind Eng Chem Res.* 2013;52(23):7617–29.
82. Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal Today.* 1996;27(1-2):195–202.
83. MSPC – Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/>. Acesso em: 25/11/2015.
84. Budynas R, Nisbett K. Shigley's Mechanical Engineering Design, SI Version. Book. 2009. 1-1054 p.
85. Hibbeler RC. Resistência dos Materiais. Resistência Materiais. 2010. 637 p. São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2010.
86. Norton, R.L. Projeto de máquinas: uma abordagem integrada. 4. ed., Porto Alegre, Bookman, 2013.

87. Dewolf J. Mechanics Of Materials (In Si Units). McGraw-Hill Education (India) Pvt Limited; 2004.
88. Shigley JE, Mischke CR, Budynas RG. Mechanical Engineering Design. Mechanical Engineering. 2002. 408-409 p.
89. Costa LDS, Pereira FRDS, Farias RF De, Pereira FC. Avaliação espectrofotométrica das formas CR+3, CRO4-2 e CR2O7-2. Eclética Química. 2010;35:157–67.
90. Crespilho FN, Santana CG, Rezende MOO. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação . Química Nova . scielo ; 2004. p. 387–92.
91. Mollah MY, Schennach R, Parga JR, Cocke DL. Electrocoagulation (EC)--science and applications. J Hazard Mater. Netherlands; 2001;84(1):29–41.
92. ABNT NBR 5601:2011. Aços inoxidáveis — Classificação por composição química. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. São Paulo, 2011.
93. Ribeiro FADL, Ferreira MMC, Morano SC, Da Silva LR, Schneider RP. Planilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Quim Nova. 2008;31(1):164–71.
94. Moss DR, Basic M. Pressure Vessel Design Manual. Pressure Vessel Design Manual. Elsevier; 2013. 1-36 p.
95. Carbinox – Produtos/Divisão Inoxidáveis/Barras/Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.carbinox.com.br/>. Acesso em: 25/11/2015.
96. Fortulan CA, Pedroso MPG, Penazzi LA, Purquerio BM. Prensa isostática de vasos gêmeos : projeto. Cerâmica. 2014;60:199–204.
97. Rietdorf, J. Microscopic Techniques. Advances in Biochemical

- Engineering / Biotechnology. Berlin: Springer. pp. 246–9, 2005.
98. Tsien RY, Ernst L, Waggoner A. Fluorophores for confocal microscopy: Photophysics and photochemistry. *Handb Biol Confocal Microsc Third Ed.* 2006; 338–52.
 99. Lakowicz JR. Principles of fluorescence spectroscopy. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* 2006. 1-954 p.
 100. Liu JJ, Liu C, He W. Fluorophores and Their Applications as Molecular Probes in Living Cells. *Curr Org Chem.* 2013; 17(6):564–79.
 101. Atkins P, Paula J. *Physical Chemistry.* In: New York. 2006. p. 830.
 102. Barrado, C.M. Desenvolvimento de célula hidrotérmica e sua utilização na síntese de compostos nanocristalinos de alta pureza. Tese de Doutorado. São Carlos, UFScar, 2009.
 103. MTE – Ministério do Trabalho e Emprego - NR-13: Manual técnico de caldeiras e vasos de pressão. – Edição comemorativa 10 anos da NR-13. Brasília: MTE, 2006.

9. ANEXO 1: HISTÓRICO DA CONSTRUÇÃO DOS REATORES ROASc

Foram construídos 10 protótipos de reatores de oxidação em água supercrítica (ROASc). A descrição destes reatores, em ordem cronológica de construção e testes, é realizada a seguir:

9.1. ROASc V1.1

Esta versão do reator foi testada uma única vez no dia 18 de março de 2013, devido à sua fragilidade. Trata-se de um cilindro de oxigênio de 3,6 L fabricado pela empresa White Martins®, confeccionado em aço carbono, usado, e projetado para uma pressão máxima de trabalho de 150 bar (15,0 MPa) a temperatura ambiente. Entretanto, a estrutura do cilindro foi projetada para suportar pressões de até 300 bar (30,0 MPa). É denominado aqui como ROASc V1.1.

Foi utilizado com o objetivo de testar a vedabilidade da rosca cônica NPT a elevadas pressões e temperaturas e verificar o funcionamento das resistências elétricas e dos equipamentos de monitoramento do reator, a saber: manômetro analógico SPAN® (modelo 593HC50AD, 5.000 psi) e termopar tipo “J” (modelo A472E) fornecidos pela empresa estadunidense Parr®; e painel de leitura de P&T fornecido pela empresa chinesa Holykell® (modelo PY 602).

O cabeçote de conexão entre o cilindro e o manômetro foi usinado em latão, com rosca cônica NPT revestida com fita de politetrafluoretileno. Foram utilizadas duas resistências elétricas blindadas de 1,0 kW cada, adaptadas de estufas à seco, para aquecimento do reator, obtidas no comércio local. Para monitoramento remoto do sistema, foi utilizada uma câmara portátil (*webcam*) acoplada a um computador também portátil (*notebook*), com iluminação realizada por uma lâmpada fluorescente de 15 W.

Por questão de segurança, foi confeccionada uma casamata subterrânea em formato cúbico de 0,5 metro de aresta aproximadamente recoberta internamente com tijolos refratários e cobertura de madeira de lei sob quatro blocos de concreto intercalados (meios-fios). A fiação proveniente do

termopar e câmara portátil foi conectada ao painel de leitura e ao computador, respectivamente, presentes numa estação de trabalho situada a 3,0 metros da casamata.

O experimento foi monitorado da seguinte forma: temperatura monitorada visualmente via painel de leitura e pressão monitorada indiretamente via câmara conectada ao computador. A ponta do termopar foi colocada em contato externo na parte lateral superior do reator (cilindro).

A duração do experimento foi de 2 horas e foi finalizado quando o manômetro registrou a pressão de 250 bar (25,0 MPa). Neste momento, o painel de leitura registrou a temperatura de 320 °C. Foram utilizados 1,0 L de água como fluido de trabalho confinado no interior do reator. O aquecimento do reator ocorreu de forma lenta e suave, sem mudanças bruscas. Não foram verificados estalos ou vazamentos. As resistências elétricas foram desligadas, por segurança, quando foi atingida a pressão supracitada. Ao desmontar o sistema, o cilindro apresentou indícios de corrosão.

Mesmo não sendo verificado o estado supercrítico da água (374 °C, 22,1 MPa), os objetivos do experimento foram alcançados. As resistências elétricas foram capazes de aquecer uma grande quantidade de água até 320 °C; a rosca cônica NPT suportou sem vazamentos pressões acima da pressão supercrítica da água; o painel de leitura demonstrou ser confiável e adequado para leitura da temperatura; e o manômetro mostrou-se bastante resistente a P&T elevadas. Entretanto, este último, após sua desmontagem a temperatura ambiente, apresentou uma leitura residual de aproximadamente 20 bar (2,0 MPa), provavelmente por relaxamento do anel interno de medida devido a temperatura elevada de operação. Fato semelhante ocorreu com o manômetro associado ao reator da Parr® que se encontra na UnB-FCE e também pode ser verificado em outros manômetros analógicos que trabalham com altas P&T [102]. A Figura A1.1 mostra a leitura residual do manômetro conectado ao ROASc V1.1. Vale ressaltar que este manômetro foi testado outras vezes e continua funcionando.



Figura A1.1: ROASc V1.1 conectado ao manômetro Span® que apresenta uma leitura residual de aproximadamente 20 bar (2,0 MPa) (escala vermelha).

9.2. ROASc V2.1

O segundo protótipo, ROASc V2.1, foi fabricado no início do mês de abril de 2013 e utilizado até o mês de maio de 2013. Seguindo a simplicidade do ROASc V1.1, foram confeccionadas as duas peças do reator: vaso de pressão e cabeçote de conexão; sendo utilizados um transdutor de pressão (Holykell® HPT 124-230) e um termopar (Parr®) para leituras digitais da pressão e temperatura, respectivamente.

Para confecção do vaso de pressão e cabeçote, foi utilizado um tarugo de aço inox 304 de 20 cm de comprimento por 3,0 polegadas de diâmetro. Após a usinagem, o vaso do reator apresentava diâmetro externo de 3,0 polegadas e 13 cm de altura; uma rosca NPT de 1,0 polegada e 3,0 cm de altura; e uma câmara de reação com 1,0 polegada de diâmetro e 7,0 cm de altura.

O cabeçote apresentava diâmetro externo de 3,0 polegadas e 7,0 cm de altura; um suporte cônico de 3,0 cm de altura para encaixe das luvas de conexão (descritas a seguir); uma cabeça sextavada de 1,0 cm de altura; uma rosca NPT de 1,0 polegada; e um furo liso centrado de 5,0 mm de diâmetro por

5,0 cm de altura para possibilitar o fluxo livre de gases provenientes da câmara de reação ao transdutor de pressão.

O volume da câmara de reação juntamente com o do furo liso do cabeçote era de 36 mL, sendo o volume útil de 12 mL. Uma fotografia do ROASc V2.1 pode ser visualizada na Figura A1.2.



Figura A1.2: ROASc V2.1 e equipamentos acessórios. (a) termopar à esquerda, resistência elétrica ao centro e transdutor de pressão à direita. (b) da esquerda para direita: painéis indicadores Holykell® e Tholz® e o contator.

Devido à impossibilidade de encaixe direto do transdutor de pressão (Holykell®) e do termopar (Helegil®) ao cabeçote, foram confeccionadas duas luvas de encaixe a partir de um tarugo de aço inox 304 de 20 cm de comprimento por 1,0 polegada de diâmetro (vide Figura A1.2). Estas luvas foram rosqueadas e depois soldadas ao cabeçote, formando-se assim uma peça única.

A luva do termopar foi construída formando-se um cilindro com uma das extremidades fechada, de modo que o termopar media a temperatura da parede interna da luva em contato com a parte superior do cabeçote de conexão. Já a luva do transdutor de pressão foi fabricada com ambas as extremidades abertas, permitindo o contato do transdutor com os gases provenientes da câmara de reação através do furo liso contido no interior do

cabeçote. Também foi confeccionada nesta luva uma rosca $\frac{1}{2} \times 20$ UNF seguida por um ombro inclinado a 45° para o encaixe do transdutor de pressão que também apresenta um ombro inclinado a 45° , conforme pode ser visualizado na Figura A1.3.

O aperto proporcionado pela rosca $\frac{1}{2} \times 20$ UNF, presente na luva e no transdutor de pressão, possibilita a vedação hermética metal-metal entre ombros inclinados a 45° . Esta tecnologia de vedação metal-metal é o que possibilita o funcionamento de uma válvula agulha, representada neste projeto pela ponta do transdutor de pressão, e é proporcionada pelo contato de ombros igualmente inclinados (qualquer ângulo, desde que sejam iguais) devido ao aperto de roscas diversas.

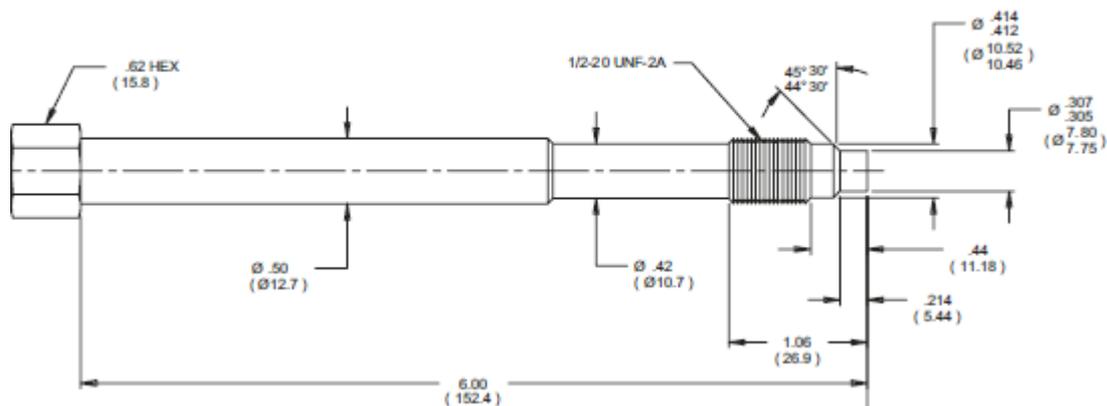


Figura A1.3: Desenho da ponta do transdutor de pressão Holykell® com o ombro inclinado que permite sua utilização como válvula agulha. As medidas estão em polegadas e, entre parênteses, em milímetros.

Nesta configuração do sistema reator-equipamentos do ROASc V2.1, o transdutor de pressão digital foi ligado ao painel de leitura (ambos fornecidos pela empresa Holykell®), e um novo termopar (Helegil®) foi ligado ao controlador de temperatura (Tholz® modelo MVL546n). Este, por sua vez, controlava o fluxo de corrente elétrica a uma resistência elétrica do tipo coleira (Indeplek®) de 1,0 kW por meio de um contator de 25 A. O termopar da

empresa Parr® não foi utilizado neste sistema. Não foram utilizadas câmaras de monitoramento, de forma que a visualização dos valores da temperatura e pressão foi realizada de forma direta pelos painéis de leitura das empresas Tholz® e Holykell®, respectivamente. Também não foi utilizada uma casamata de segurança, haja vista que este novo reator foi projetado para suportar uma pressão máxima de trabalho de 56,0 MPa. Fotografias com a montagem do sistema podem ser vistas nas Figuras A1.2 e A1.4.

De modo a diminuir as perdas de calor para o ambiente, permitindo um rápido aquecimento do reator, além de homogeneizar a temperatura em seu interior, foi confeccionada uma manta de aquecimento com encaixe interno para acomodação do reator. Esta manta foi confeccionada no interior de uma lata de tinta de 3,6 litros revestida internamente com papel cerâmico de 5,0 mm e preenchida com lã de cerâmica (materiais fornecidos pela empresa Reframaster®). Foram feitos furos na lata para a saída da fiação das resistências elétricas. O conjunto reator e manta de aquecimento foi ainda isolado do ambiente utilizando-se tijolos refratários.

Os testes com o ROASc V2.1 foram efetuados com o objetivo principal de se obter água supercrítica, comprovando-se a eficácia de vedação da rosca cônica NPT entre o cabeçote e o vaso de pressão e a vedabilidade da válvula agulha entre a luva e o transdutor de pressão. Também teve como objetivos secundários verificar:

- a capacidade da resistência elétrica do tipo coleira em aquecer o volume útil de água (12 mL) contido no ROASc V2.1 a temperaturas superiores a 374 °C;
- a capacidade de isolamento térmico da manta de aquecimento;
- o funcionamento adequado dos equipamentos de monitoramento da pressão por meio do transdutor de pressão e do painel de leitura (Holykell®); e
- o funcionamento adequado dos equipamentos de monitoramento e controle da temperatura, por meio do termopar (Helegil®) e do controlador de temperatura (Tholz®) associado ao contator de 25 A.

Apertos sucessivos das roscas (NPT e $\frac{1}{2}$ x 20 UNF) foram realizados em vários testes para se evitar vazamentos que resultavam em perdas de pressão no interior do reator. No dia 20 de abril de 2013 foi comprovada a formação de água supercrítica no interior do reator (Figura A1.4). Entretanto, testes posteriores realizados com temperaturas superiores a 380 °C mostraram vazamentos na rosca cônica NPT.



Figura A1.4: Painel de leitura mostrando a obtenção de água supercrítica a temperatura de 375 °C e pressão de 31,75 MPa (317,5 bar).

Conforme mostra a Figura A1.4, o objetivo principal do ROASc V2.1 foi alcançado pela obtenção de água supercrítica. Entretanto, problemas de vazamento com a rosca cônica NPT demonstraram que ela não era o mecanismo ideal para vedação da câmara de reação e, por isso, foi substituída. Já a vedação entre o transdutor de pressão e sua respectiva luva de encaixe por meio da tecnologia da válvula agulha demonstrou ser eficaz. Contudo, a necessidade de se fazer apertos sucessivos na rosca $\frac{1}{2}$ x 20 UNF mostrou que foi preciso realizar a conformação da ponta do transdutor ao ombro inclinado presente na luva, demonstrando-se, assim, a necessidade de uma usinagem com excelente acabamento na fabricação da luva de modo a evitar danos à ponta do transdutor.

Quanto aos objetivos secundários, a resistência elétrica do tipo coleira conseguiu aquecer os 12 mL de água a temperaturas superiores a 374 °C, mas

de uma forma muito lenta quando utilizada sem a manta de aquecimento. Dessa forma, ela foi substituída pelo conjunto de resistências elétricas utilizado no ROASc V1.1. A manta de aquecimento funcionou bem, permitindo um aquecimento mais rápido do reator, entretanto criou um problema de resfriamento lento, uma vez que a mesma não poderia ser retirada com o reator aquecido. O controlador de temperatura mostrou-se bastante eficiente, permitindo o aumento da temperatura de forma controlada a taxas tão baixas quanto 1 °C /min., além de estabilizar uma determinada temperatura (380 °C) e realizar o desligamento automático da resistência elétrica após um período de tempo pré-definido. Quanto aos sensores de pressão e temperatura, estes funcionaram muito bem, sem ruídos ou instabilidades de sinal, em conjunto com seus respectivos painéis de leitura.

9.2.1. ROASc V2.2

Com o objetivo de suprimir vazamentos entre o cabeçote e o vaso de pressão a temperaturas superiores a 380 °C, foi construído o ROASC V2.2, nova versão utilizada entre os meses de junho e julho de 2013. A construção do cabeçote deste reator foi baseada na tecnologia de vedação do transdutor de pressão. As dimensões utilizadas no ROASc V2.2 foram praticamente iguais às utilizadas no ROASc V2.1, sendo assim, o volume total aproximado do ROASc V2.2 era de 36 mL, sendo o volume útil de 12 mL. Entretanto, foram alteradas as roscas seguidas por ombros inclinados presentes no vaso de pressão e no cabeçote. Dessa forma, na parte inferior do cabeçote foi confeccionada uma rosca UNC de 1½ polegada seguida por um ombro inclinado a 30°, que se encaixava em um ombro inclinado de mesmo ângulo contido no final da rosca do vaso de pressão. Foi constituída assim uma válvula agulha entre o cabeçote e o vaso de pressão. Também foram mantidos os projetos das luvas de encaixe do transdutor de pressão e do termopar como os utilizados para a fabricação do ROASc v2.1.

No lugar da resistência do tipo coleira de 1,0 kW, foram utilizadas as duas resistências elétricas utilizadas no ROASc V1.1 de 1,0 kW cada. Isto foi feito para realizar o rápido aquecimento do ROASc V2.2 mesmo sem o uso da

manta de aquecimento. Com a retirada da manta de aquecimento, o isolamento térmico do reator era realizado apenas com o empilhamento de tijolos sólidos comuns.

De modo a tornar o sistema ROASc automatizado, foram realizados testes de comunicação entre o painel de leitura (Holykell®) e um computador portátil. A comunicação se tornou possível por meio de um conversor de sinal RS485/USB e o software PY1.0® fornecido pela empresa Holykell®. Infelizmente o software era limitado ao registro da pressão. Dessa forma, um novo software será desenvolvido para leitura simultânea da pressão e temperatura.

Logo nos primeiros testes, foi verificado vazamento na conexão do cabeçote em temperaturas próximas a 100 °C. Uma nova usinagem do cabeçote melhorou a vedação, mas não impossibilitou novos vazamentos, devido a falhas de contato proporcionadas pela má usinagem dos ombros inclinados.

Como a fabricação do cabeçote é a mais cara na fabricação dos reatores da série ROASc, optou-se por soldá-lo ao vaso de pressão para evitar novos vazamentos e confirmar definitivamente a eficácia de vedação da válvula agulha na conexão do transdutor de pressão, permitindo a obtenção de água supercrítica mesmo a temperaturas superiores a 400 °C. Feito isso, a única entrada e saída de fluidos no interior do reator se dava apenas pela luva do transdutor de pressão.

Realizada a solda entre o cabeçote e o vaso de pressão, vários testes comprovaram a obtenção de água supercrítica com o ROASc V2.2. Também foram realizados testes de destruição de soluções aquosas de paracetamol e etanol. Os testes mostraram também que a válvula agulha é a tecnologia chave que permite a vedação hermética nas diversas conexões entre as peças móveis que compõe os protótipos da série ROASc, a saber: vaso de pressão e cabeçote; luva e transdutor de pressão; e luva e disco de ruptura.

9.3. ROASc V3.1

Com o objetivo de vedar a câmara de reação por meio de uma válvula agulha, mas apresentando esta um diâmetro menor do que o utilizado no ROASc V2.2, no mês de julho de 2013, o cabeçote do ROASc V2.2 foi retirado através de um corte um pouco abaixo de sua solda. No seu lugar foi construída uma tampa de 3,0 polegadas de diâmetro e 5,0 cm de altura a partir de um tarugo de aço inox 304. Na parte superior da tampa foi feita uma rosca UNC de $\frac{1}{2}$ polegada por 3,0 cm de altura, seguida por um ombro inclinado a 45° que desembocava em um furo de $\frac{3}{4}$ polegada que servia de acesso à câmara de reação (agora com 1,0 polegada de diâmetro e 9,0 cm de altura). Internamente à tampa, foi confeccionada uma superfície cônica para servir de funil entre a câmara de reação e o furo de acesso, constituindo-se assim, a única entrada e saída de fluidos do reator. A conexão entre a tampa e o vaso do reator foi realizada através de rosca seguida por solda, para evitar vazamentos.

Um novo cabeçote, em formato de parafuso, com rosca e ombro inclinado de dimensões iguais aos da tampa do reator, foi feito para vedar o furo de acesso à câmara de reação, atuando como uma válvula agulha. Na parte superior do cabeçote-parafuso foi feito um furo de 3,0 mm de diâmetro por onde se encaixava o termopar Helegil®, conectado ao painel de leitura da marca Holykell®. Nesta nova configuração, a leitura da pressão do ROASc V3.1 era feita de forma indireta por meio da medida da temperatura, utilizando-se curvas de calibração obtidas com o ROASc V2.2 (não mostradas neste trabalho).

Novas resistências elétricas com 1,0 kW de potência cada foram obtidas para este novo reator. Assim, utilizando-se mais uma resistência elétrica antiga, o ROASc V3.1 funcionava com uma potência de 3,0 kW, conseguindo atingir temperaturas superiores a 400°C em menos de 20 minutos mesmo sem o uso da manta de aquecimento. Um fotografia do ROASc V3.1 montado com as novas resistências elétricas pode ser vista no Figura A1.5.



Figura A1.5: Fotografia do ROASc V3.1 com o cabeçote-parafuso e duas resistências elétricas encaixadas.

Como já dito, ROASc V3.1 foi construído com o objetivo de testar a tecnologia de válvula agulha na vedação da câmara de reação. Neste intuito, foram realizados testes de pressurização da câmara de reação contendo apenas com água pura e testes de destruição de soluções aquosas de paracetamol e etanol, nas mesmas concentrações usadas em testes com o ROASc V2.2. Os resultados foram muito semelhantes aos obtidos com o ROASc V2.2, de forma que ficou comprovada a capacidade dos reatores ROASc V2.2 e V3.1 em produzir água supercrítica e em destruir alguns compostos orgânicos.

As análises dos resíduos de destruição provenientes dos testes supracitados foram realizadas com espectrofotômetros na região do ultravioleta e visível para as soluções aquosas de paracetamol e na região do infravermelho para o etanol. Embora os resultados obtidos com os testes de destruição tivessem sido bastante expressivos, foi observada nos efluentes provenientes dos testes com paracetamol a presença de picos de absorção nos comprimentos de onda de 274,0 e 373,0 nm. Resultados similares eram encontrados quando eram realizados apenas testes de pressurização com água, sendo verificados, nestes casos, picos de absorção próximos a 265,0 e

362,0 nm. Estes efluentes apresentavam-se amarelados e foram associados à presença de impurezas no interior deste reator.

Diante deste problema, no final do mês de agosto de 2013, foi solicitada a reforma do ROASc V3.1. Entretanto, antes da realização da solda, a tampa e o vaso do reator foram limpos com água régia de modo a eliminar qualquer impureza que pudesse contaminar o interior do novo reator, o ROASc V3.1B.

Logo no primeiro teste, após atingir uma temperatura próxima a 300 °C, o ROASc V3.1B explodiu. A ruptura ocorreu na solda, mantendo-se intacta a conexão entre a tampa e o cabeçote-parafuso. O termopar também se manteve intacto, rompendo-se apenas sua fiação elétrica. Entretanto, uma resistência elétrica mais antiga foi danificada. O resultado da destruição pode ser vista na Figura A1.6, mostrada a seguir.

Um dia depois, o ROASc V3.1C foi construído a partir do vaso de reação do ROASc V3.1B, limpo novamente com água régia e soldado. Desta vez foi realizado um reforço na solda, acreditando ter sido a solda o defeito que ocasionou a explosão. Sendo assim, o reator foi novamente testado e, da mesma forma que no dia anterior, explodiu, no mesmo local da solda. Dessa vez, o termopar Helegil® foi completamente destruído.

Dos fatos ocorridos, concluiu-se que não deve ser realizada solda em vasos de pressão dos reatores da série ROASc, muito menos realizar a limpeza dos mesmos com ácidos fortes. Como a água supercrítica (ASc) é solvente de compostos orgânicos, a presença de oxigênio ou H₂O₂ junto com ASc é suficiente para realizar a autolimpeza desses reatores. O fato do ROASc V3.1 ter sido utilizado por quase dois meses, mesmo com solda no vaso de pressão, não garante que ele não iria explodir.



Figura A1.6: Restos do ROASc V3.1B danificado após a explosão ocorrida no dia 27 de agosto de 2013.

Meses depois, ficou constado que a cor amarelada dos efluentes do ROASc V3.1 era devido à presença de cromo, presente na liga de aço inox 304, que se despreendeu da parede interna da câmara de reação na forma de Cr (VI), caracterizado pela forte absorbância de luz ultravioleta nos comprimentos de onda 256,0 e 350,0 nm em pH 2,0 e 273,0 e 373,0 nm em pH 12,0. Os efluentes amarelados também foram verificados nos processos de oxidação do etanol, entretanto, quando observados por espectrofotometria na região do infravermelho, os espectros desses efluentes se mostravam muito próximos dos obtidos com água pura. Diante desse problema, foi desenvolvido um processo de purificação de efluentes provenientes de processos de oxidação em reatores da série ROASc utilizando-se a técnica de eletrocoagulação.

9.3.1. ROASc V3.2

Dias depois da completa inutilização do ROASc V3.1C, foi fabricado um novo reator, o ROASc V3.2. Nesta nova versão, mantendo-se a simplicidade dos demais reatores, foram fabricados o vaso de pressão e o cabeçote-parafuso, nos moldes do ROASc V3.1, mas sem o uso de solda.

O vaso de pressão deste reator apresentava 1,5 polegadas de diâmetro externo por 11 cm de altura. Em sua parte superior, apresenta uma rosca UNF de 5/8 polegadas por 3,0 cm de altura, seguida por um ombro inclinado de 27°. Sua câmara de reação possui um diâmetro de ½ polegada por 6,0 cm de altura. Devido o prolongamento da ponta cônica do cabeçote-parafuso, o volume da câmara de reação do ROASc V3.2 é de 6,0 mL, de forma que seu volume útil é de 2,0 mL.

O cabeçote-parafuso do ROASc V3.2 possui uma rosca e ombro inclinado de dimensões iguais aos do vaso de pressão deste reator. No topo do cabeçote, foi feito um furo liso de 3,0 mm para entrada do termopar (Parr®) conectado ao painel de leitura Tholz®. Foram feitos dois chanfros, na parte lateral superior, para encaixe da chave utilizada para aperto do cabeçote. Da mesma forma que o ROASc V3.1, a leitura da pressão do ROASc V3.2 era feita de forma indireta por meio da medida da temperatura.

O ROASc V3.2 se destaca por seu projeto extremamente simples e de pequeno volume. A Figura A1.7 mostra o ROASc V3.2. Infelizmente, o único teste realizado com o ROASc 3.2 logo mostrou que o uso de roscas UNF não é adequado para a vedação de seu vaso de pressão. O problema não foi de vedação, visto que foi atingida a temperatura de 400 °C sem vazamentos, utilizando-se apenas água no reator. A inadequação ficou demonstrada pelo travamento da conexão entre o cabeçote-parafuso e o vaso de pressão após o resfriamento natural do reator.



Figura A1.7: Reator hidrostático ROASc V3.2 de 2,0 mL de volume útil.

Provavelmente, o aquecimento elevado da câmara de reação, muito próxima à rosca UNF, proporcionado pelas duas resistências elétricas de 1,0 kW cada, associado ainda à elevada pressão, deve ter danificado a rosca permanentemente. No caso do transdutor de pressão utilizado nos reatores ROASc V2.1 e V2.2, como sua rosca fina ($\frac{1}{2}$ x 20 UNF) está localizada em local distante das resistências elétricas, a temperatura sobre a rosca é um pouco menor que a do vaso de reação e, por isso, não emperra quando o reator é resfriado.

9.3.2. ROASc V3.3

No mesmo mês da construção do ROASc V3.2, em setembro de 2013, foi construído um novo reator, exatamente igual ao ROASC V3.2, exceto pelo uso de rosca UNC de 5/8 polegadas (grossa) ao invés da rosca UNF (fina) no cabeçote-parafuso e no vaso de pressão.

A eficácia deste novo reator foi logo comprovada, desde sua primeira utilização. Vários experimentos foram realizados, desde operações de limpeza do ROASc V3.3 com água pura e peróxido de hidrogênio até ensaios de destruição de diversos compostos orgânicos. Nestes ensaios, não foi utilizado

nenhum tipo de isolamento térmico, devido à extrema velocidade com que o reator atingia a temperatura de 400 °C, em menos de 10 minutos, sem o uso de qualquer isolamento térmico, e utilizando-se as mesmas duas resistências elétricas do ROASc V3.2 (2 kW). O painel de leitura utilizado para leitura da temperatura, e indiretamente da pressão, foi o da marca Tholz®.

No mês de outubro de 2013, em um experimento destinado a verificar a resistência mecânica do ROASc V3.3 a temperaturas próximas a 530 °C (temperatura máxima de operação do transdutor de pressão), utilizando-se apenas água, o reator, após resfriamento natural, apresentou emperramento do cabeçote-parafuso. Antes desse fato, o resfriamento do ROASc V3.3 se dava por choque térmico com uso de água fria para resfriamento rápido do reator. Ao se tentar retirar o cabeçote-parafuso o mesmo foi danificado, juntamente com a rosca do vaso de pressão, inutilizando-se o ROASc V3.3.

Provavelmente, o calor intenso de 530 °C, associado a pressões acima de 50 MPa, pode ter deslocado o cabeçote de sua correta posição no vaso de pressão. Além disso, o resfriamento lento pode ter mantido o cabeçote nesta posição, o que resultou no emperramento da rosca que inutilizou o ROASc V3.3. Entretanto, talvez um choque térmico pudesse ter solucionado o problema.

Dias depois ao emperramento do cabeçote, um novo reator foi construído, exatamente igual ao anterior, sem exceções. Por segurança, ficou determinado que a temperatura máxima de operação do novo ROASc V3.3B seria de 430 °C para testes contendo soluções de peróxido de hidrogênio aquoso a, no máximo, 12 %. Foi verificado em diversos testes que tal concentração era suficiente para destruir completamente uma grande quantidade de resíduos orgânicos aquosos com concentrações de até 5,0 % em massa sem atingir pressões superiores a 56,0 MPa.

Mesmo assim, em outro experimento com o novo ROASc V3.3B, ainda foi verificado emperramento do cabeçote-parafuso após ser aquecido a 445 °C, com água pura apenas, e depois resfriado naturalmente. Neste caso, o reator foi novamente aquecido e resfriado por choque térmico, de forma que foi possível a retirada do cabeçote.

Verificou-se neste experimento que a curvatura da superfície externa do vaso de pressão impedia a fixação adequada do ROASC V3.3B na morsa utilizada para sua fixação durante sua montagem e desmontagem. Dessa forma, foi providenciada a usinagem de dois pequenos chanfros nas laterais do vaso de pressão que solucionaram o problema de fixação do reator na morsa e, conseqüentemente, os problemas de travamento da rosca, mesmo com o resfriamento por perda natural de calor. Isso foi comprovado por meio de testes do reator contendo apenas água deionizada ou com soluções aquosas de peróxido de hidrogênio.

Vale ressaltar que o vaso de pressão utilizado nos reatores ROASC V2.1, V2.2, V3.1, V3.1B e V3.1C era o mesmo e apresentava em sua extremidade inferior dois chanfros para apoio de fixação na morsa, de forma que eram raros os problemas de emperramento.

Comprovado o funcionamento adequado do novo ROASC V3.3B a temperaturas de até 430 °C, foram iniciados vários testes de gaseificação de biomassa e destruição de compostos orgânicos, a saber:

- Gaseificação de glicose e etanol para obtenção de hidrogênio;
- Destruição de nanopartículas de PLGA contendo metotrexato (MTX) e fluoresceína (FLU), além de testes de destruição de associações entre os compostos orgânicos PLGA, PVA, MTX e FLU;
- Destruição de compostos fenólicos;
- Destruição de fluoróforos, tais como fluoresceína, riboflavina e L-triptofano.

Os testes de gaseificação da biomassa foram realizados utilizando-se apenas o ar contido naturalmente na câmara de reação e não demonstraram bons resultados, uma vez que foi verificada com frequência a conversão da biomassa em alcatrão sem a produção significativa de hidrogênio. Talvez os testes poderiam ter sido mais satisfatórios se fosse utilizado um detector específico de hidrogênio, uma vez que foi utilizado um detector para gases inflamáveis em geral. Sendo assim, testes envolvendo gaseificação da biomassa foram interrompidos, focalizando o trabalho em testes de destruição de compostos orgânicos utilizando-se uma grande quantidade de oxigênio

proveniente da decomposição do peróxido de hidrogênio. Os demais testes de destruição de nanopartículas, fármacos, fenóis e fluoróforos foram realizados com êxito, sendo obtidas eficiências de destruição tão elevadas quanto 99,99999 % com soluções aquosas de fluoresceína sódica e L-triptofano.

9.4. ROASc V4.1

Após a comprovação do funcionamento adequado da tecnologia de válvula agulha para a fabricação das conexões entre as partes móveis do reator, e a comprovação da eficiência de destruição de compostos orgânicos obtida com o ROASc V3.3B, tornou-se possível a construção definitiva do ROASc V4.1 como reator final deste projeto. Este reator pode ser visto, em detalhes, na seção 4.1 deste trabalho.

Para o ROASc V4.1 foram encomendados um transdutor de P&T e o, até então inédito, disco de ruptura, ambos fornecidos pela empresa chinesa Sand®. A presença do disco de ruptura é uma exigência legal da norma regulamentadora (NR 13) do Ministério do Trabalho e Emprego do Brasil [103] e foi adquirido para servir como válvula de segurança, liberando os gases no interior do reator quando a pressão interna do reator atingisse 600 bar (60,0 MPa).

Uma inovação trazida pelo ROASc V4.1 em relação ao ROASc V2.2 é a leitura simultânea da pressão (até 800 bar) e temperatura (até 538 °C) realizada por um único instrumento, o transdutor de P&T. Um novo painel de leitura também foi fornecido pela empresa Sand®.

Tendo em vista que a tecnologia da válvula agulha foi testada com sucesso na conexão entre o vaso de pressão e cabeçote no ROASc V3.3, essa mesma conexão foi utilizada no ROASc V4.1. O vaso de pressão e o cabeçote foram confeccionados a partir de um tarugo de aço inox 304 de 2,0 polegadas. O volume final do ROASc V4.1 é de aproximadamente 15 mL, sendo 5,0 mL úteis.

Após a realização de alguns testes, foi verificado que uma das resistências elétricas deve ser encaixada no cabeçote, e a outra no vaso de pressão do ROASc V4.1. Além disso, a resistência do cabeçote deve ser ligada antes da resistência do vaso de pressão, aguardando, pelo menos, um aumento 10 °C de temperatura no cabeçote. Isto deve ser feito para evitar vazamentos na entrada do vaso de pressão quando a temperatura for superior a 100 °C, verificados quando ambos as resistências elétricas foram encaixadas no vaso de pressão. Assim, a manutenção da temperatura do cabeçote um pouco superior a do vaso pressão, garante a expansão térmica do cabeçote que reforça a vedação entre ele e o vaso de pressão. As duas resistências elétricas apresentam potências iguais a 1,0 kW.

Tal procedimento não é necessário, por exemplo, no ROASc V3.3B (ainda em operação), devido à estatura reduzida deste reator, em especial a do cabeçote-parafuso, em comparação com o cabeçote do ROASc V4.1. Sendo assim, a compactação do ROASc V3.3B possibilita uma maior homogeneidade da temperatura ao longo de toda sua estrutura. Entretanto, no ROASc V4.1, o volume a ser aquecido é consideravelmente maior, de modo que, mesmo com um aperto adequado do cabeçote, caso o vaso de pressão apresente aquecimento superior, este expande-se mais que o cabeçote permitindo vazamentos.

10. ANEXO 2: PEDIDO DE PATENTE

DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, COM KIT PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA COM CONTROLE E AQUISIÇÃO DIGITAL DE PRESSÃO E TEMPERATURA E SEU USO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se à disposição utilizada na construção de reatores de alta pressão e alta temperatura, que permite o processamento de materiais por meio das tecnologias de oxidação em água supercrítica (OASc), gaseificação em água supercrítica (GASc) e oxidação parcial em água supercrítica (OPASc). Particularmente, refere-se a tecnologias de reatores que empregam água supercrítica como o meio reativo para o processamento de materiais, com a finalidade de realizar o tratamento de resíduos tóxicos, a síntese de cristais e nanomateriais, e a produção de gás inflamável constituído, principalmente, de hidrogênio. Especificamente, refere-se a reatores utilizados para o tratamento de resíduos farmacêuticos, nanomateriais e poluentes orgânicos tóxicos persistentes em água supercrítica.

ESTADO DA TÉCNICA

[002] Atualmente, diferentes tecnologias para a eliminação de resíduos vem sendo amplamente utilizadas. A deposição em aterro e a incineração são as mais utilizadas, no entanto, não oferecem a melhor solução.

[003] O aterro está se tornando cada vez menos viável, uma vez que não oferece eliminação aos resíduos, mas apenas o armazenamento subterrâneo dos mesmos. Assim, a tendência é que o aterro seja predominantemente utilizado para armazenar os subprodutos de outros tipos de processamento de resíduos, como a incineração, por exemplo, do que para a deposição de resíduos primários.

[004] A incineração, que exige a oxidação de resíduos a altas temperaturas, com um grande volume de ar, seguida da separação dos gases efluentes a partir da cinza produzida e do material particulado arrastado, tem se mostrado uma

tecnologia de eliminação de resíduos complicada e cara, embora, à primeira vista, parece ser um processo de "queima simples de lixo". Adicionalmente, produtos de oxidação parcial, como dioxinas, derivados de nitrogênio (NO_x) e compostos de enxofre (SO_x) são comumente encontrados nos gases efluentes.

[005] Nos últimos anos, oxidação em água supercrítica (OASc) tem sido utilizada como um método promissor de eliminação de resíduos, dado o desenvolvimento de novos materiais ultra resistentes. A oxidação em água supercrítica (OASc) ou oxidação hidrotérmica, consiste na oxidação homogênea de compostos químicos utilizando, geralmente, oxigênio ou peróxido de hidrogênio como agente oxidante dissolvido em água supercrítica.

[006] Além da oxidação em água supercrítica (OASc), existem tecnologias de processamento de materiais orgânicos em água supercrítica com a possibilidade de geração de gás inflamável. São elas: a gaseificação em água supercrítica (GASc) e a oxidação parcial em água supercrítica (OPASc). A GASc faz uso das características especiais da água no estado supercrítico, na qual, sem a presença de um agente oxidante, reações como hidrólise e pirólise da matéria orgânica ocorrem para gerar gás inflamável, constituído, principalmente, de hidrogênio. A OPASc também faz uso das características especiais da água supercrítica para decompor a matéria orgânica e gerar gás inflamável, constituído principalmente, de hidrogênio, com a premissa de fornecer agente oxidante parcialmente.

[007] A água supercrítica (ASc) é um estado especial da água, em que sua temperatura e pressão são maiores do que seu ponto crítico ($T = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 22,12 \text{ MPa}$) no diagrama de fase líquido/vapor da água. Neste ponto verifica-se apenas uma fase única de fluido. Embora esta fase não se apresente nem como líquido nem como vapor, ela se comporta e parece ter mais um aspecto de gás do que de um líquido a pressões próximas à pressão crítica. À medida que a pressão é elevada, um comportamento mais próximo de líquido é observado, incluindo maior solubilidade da matéria inorgânica.

[008] Neste estado, a quantidade de ligações de hidrogênio entre suas moléculas diminui drasticamente, sua constante dielétrica se aproxima a de um solvente

orgânico, e ela apresenta um alto coeficiente de difusão e baixa viscosidade. A água supercrítica também apresenta miscibilidade completa com oxigênio, criando um meio de reação homogêneo, o que a torna um meio muito apropriado para a oxidação de compostos orgânicos. A solubilidade da matéria inorgânica, especialmente sais, é extremamente baixa em ASc, dessa forma, a matéria inorgânica pode ser facilmente separada.

[009] Do ponto de vista ambiental, a OASc é um processo que atinge a completa eliminação de material oxidável com temperaturas, pressões e tempo de permanência de reação adequado. Quase qualquer poluente orgânico pode ser completamente destruído pela OASc com tempos de residência menores que 60 segundos e eficiência maior que 99%. Existe uma grande variedade de resíduos orgânicos e inorgânicos susceptíveis de oxidação, tais como amoníacos ou cianetos, que podem ser convertidos em CO_2 , água e N_2 , utilizando a OASc. Por sua vez, produtos de oxidação parcial, como dioxinas, derivados de nitrogênio (NO_x), compostos de enxofre (SO_x) ou monóxido de carbono (CO) praticamente não são produzidos. Assim, o efluente resultante da OASc estará em conformidade com as normas ambientais mais severas, tais como a Lei n^o 12.305/ 2010, conhecida como Política Nacional dos Resíduos Sólidos, e podem ser descartados sem tratamento adicional.

[010] Do ponto de vista econômico, a OASc permite o uso de equipamentos mais compactos e simples devido ao tempo reduzido de reação, tornando-se assim, uma promissora tecnologia de eliminação de resíduos inclusive para processamento de resíduos em pequena escala. A oxidação em água supercrítica também tem a vantagem de produzir produtos que favorecem a reciclagem, tais como: água pura; gases simples como CO_2 , O_2 , N_2 ; ácidos e bases simples; e materiais inorgânicos precipitados, como fósforo e metais nobres. O vapor d'água, proveniente das reações de OASc, pode ser utilizado como fluido de aquecimento ou para produção de eletricidade, com vistas a tornar processos de oxidação em água supercrítica autossustentáveis.

[011] Apesar do processo de OASc possibilitar a redução de custos frente a outras tecnologias no que se refere ao processamento de resíduos,

principalmente, devido à possibilidade de ser autossustentável, ele ainda apresenta fatores financeiros não desejáveis. O principal deles é o alto investimento, relacionado aos custos de equipamentos que compõem uma planta de OASc. Juntamente a isso, o ambiente de trabalho é extremamente perigoso devido ao risco de explosões, o que exige sistemas de segurança altamente eficazes e mão de obra bastante qualificada. Há ainda inconvenientes técnicos, que são resultantes das condições de operação do sistema, como alta pressão, elevada temperatura e ambiente químico severo que reduz o tempo útil dos equipamentos e exige manutenção e troca de peças constantemente. A seguir indicamos os principais inconvenientes técnicos do processo de OASc:

1) A corrosão é influenciada pela dissociação de ácidos, sais e bases, e elevada solubilidade dos gases relacionados aos produtos de corrosão que afetam diretamente a estabilidade da camada protetora de óxido metálico da câmara de reação. Em reações em ASc, heteroátomos de cloro e enxofre são convertidos em HCl e H₂SO₄, respectivamente. Adicionalmente, compostos contendo fósforo formam H₃PO₄. A presença de íons reativos, tais como Cl⁻, F⁻, H₃O⁺, em combinação com ASc e oxigênio pode levar à corrosão severa do equipamento. Testes provaram que ligas de aço inoxidável compostas por níquel e titânio, ou por outros materiais com elevada resistência mecânica e à corrosão, são submetidos a desgastes por corrosão em graus variáveis em um sistema supercrítico de tratamento de água. A corrosão dos materiais pode levar à diminuição da vida útil do reator, resultando em acidentes relacionados à segurança;

2) A neutralização de íons reativos pode ser realizada pela adição de NaOH à alimentação, mas deve ser evitada devido a formação de aglomerados salinos. Como já dito, a deposição de sal em sistemas de OASc ocorre devido à baixa solubilidade dos compostos inorgânicos em ASc, resultando na precipitação e, principalmente, na obstrução das tubulações de uma planta de OASc. Além disso, entre a camada de sal e a parede do reator poderá ser formado um local morto onde podem ocorrer elevadas taxas de corrosão;

3) As condições de reação da OASc são rigorosas, de modo que as

exigências relativas aos materiais do reator são elevadas, e a fiabilidade de operação segura do reator é reduzida à medida que o reator é continuamente utilizado, principalmente se a pressão interna do reator produzir uma tensão de cisalhamento superior à tensão de escoamento do material utilizado na fabricação do mesmo. O uso de altas pressões associadas a temperaturas elevadas apresenta um sério problema na construção de um reator de OASc, que pode resistir a certas condições adversas. Sabe-se que à medida que a temperatura aumenta, a resistência dos materiais diminui drasticamente. Pressões e temperaturas pouco acima do ponto crítico, e, além disso, pressões mais elevadas (da ordem de 70 MPa) com temperaturas próximas a 700 °C podem ser desejáveis por algumas razões, incluindo a dissolução dos sais inorgânicos na fase única supercrítica. Se além do desafio do conjunto temperatura/pressão elevada, for considerado também o ambiente agressivo no interior do reator, o problema tende a tornar-se intransponível.

[012] A fim de vencer os desafios do ambiente reacional, reatores cilíndricos excessivamente alargados com câmaras de reação de diâmetros internos reduzidos têm sido desenvolvidos desde os primeiros reatores, como a clássica Bomba de Morey (G.W. Morey, *New crystalline silicates of potassium and sodium, their preparation and general properties*. Jour. Ann. Chem. Soc., vol. 36, p. 215, 1914.), até o momento. Estes reatores convencionais, contudo, apresentam fatores complicadores, tais como restrições de materiais para processamento de modo a impedir subprodutos ácidos que promovam corrosão do equipamento, ou, no caso de sais, o aumento do potencial de entupimento devido a pequenos diâmetros presentes no interior do reator; aumento dos riscos de segurança, como os de explosão, por exemplo; e aumento dos custos de investimento, relacionados principalmente ao material de construção e manufatura dos reatores, custo operacional e instrumentação associada.

[013] A tecnologia Bomba de Morey, apresenta um projeto bastante simples, constituído basicamente por apenas 3 peças principais: corpo, êmbolo e bujão, todos feitos com aço de ferramenta. Completam a bomba uma porca e dois anéis metálicos, um de aço e outro de cobre. O anel de cobre é colocado entre o

êmbolo e o ombro do corpo da bomba com a finalidade de fechar hermeticamente a câmara de reação. Já o anel de aço tem por função gerar atrito entre o êmbolo e o bujão no momento da montagem e desmontagem da bomba. O único instrumento que pode ser acoplado ao equipamento é um termopar por meio de um encaixe lateral e assimétrico no corpo da bomba. A pressão no interior da bomba pode ser, portanto, obtida indiretamente por meio da leitura da temperatura. A configuração deste dispositivo apresenta alguns problemas, tais como: medição imprecisa da temperatura e, conseqüentemente, da pressão; possibilidade de travamento do anel de cobre no processo de desmontagem da bomba e, conseqüentemente, dano ao corpo da bomba; e ausência de um dispositivo de segurança. Como solução a estes problemas, a presente invenção foi projetada de forma que seu cabeçote contemple as funções de bujão, êmbolo, porca, anel de atrito de aço e anel de vedação de cobre. Isto possibilita uma montagem e desmontagem simples e eficaz, sem possibilidade de dano ao cabeçote e ao corpo do reator, o que acarretaria problemas com a vedação futura do mesmo. Além disso, o cabeçote possibilita a medida direta e precisa da pressão e temperatura por meio de um único instrumento de medição, além de possibilitar a inclusão de um dispositivo de segurança com finalidade de manter a pressão interna do reator inferior à pressão máxima de trabalho definida pelo operador.

[014] Documentos patentários publicados recentemente, que tratam de reatores para processamento de materiais em água supercrítica descrevem equipamentos com geometrias bastante complexas. Estes reatores apresentam geralmente vasos de reação constituídos pelo acoplamento de um vaso interno envolto por um vaso externo, isolados termicamente por uma camada de ar ou água de modo a evitar o superaquecimento do vaso externo, podendo resultar em uma redução de sua resistência mecânica. Essas estratégias de isolamento fazem com que a construção desses dispositivos necessite de vários tipos de materiais e de várias peças metálicas que exigem bastante precisão e técnica para manufatura. Além disso, apresentam, geralmente, fixação com vários parafusos e utilizam gaxetas, fitas ou anéis metálicos feitos com materiais termorresistentes para vedação. Conseqüentemente, a construção de tais equipamentos necessita de altíssimos

investimentos em materiais, geralmente importados, mão de obra altamente especializada e maquinário de elevada complexidade para construção dos reatores.

[015] Como exemplo de alguns destes documentos, podemos citar:

- a) O pedido de patente de invenção brasileiro PI0603156 descreve uma célula hidrotermal para sínteses e processamento de materiais de tamanhos nanométricos até micrométricos, construído com material de elevada resistência mecânica, resistente a altas pressões e temperaturas. Assim como a presente invenção, apresenta instrumentos acessórios posicionados na tampa, de forma a monitorar as variáveis de controle internas, e o fechamento hermético entre a tampa e o vaso de reação ocorre por meio de uma válvula agulha, no qual pode ou não ser utilizado um anel de vedação. Entretanto, o dispositivo descrito no pedido de patente PI0603156 utiliza um conjunto de seis parafusos de forma a vedar hermeticamente a célula, enquanto a presente invenção utiliza apenas um único parafuso para vedação;
- b) O pedido de patente de invenção estadunidense de número US5264185 compreende um vaso de digestão química de alta pressão e alta temperatura, constituído por um recipiente interno encaixado em um recipiente externo, onde as paredes afuniladas do recipiente interno definem um intervalo de ar que protege o recipiente externo contra a transferência de calor excessiva durante a elevada temperatura e pressão de digestão. Apresenta dezenas de peças, altamente complexas e manufaturadas com diferentes tipos de materiais, enquanto a disposição construtiva descrita pela presente invenção é formada por duas peças principais. A vedação do vaso de digestão química é feito por um complexo sistema de roscas, vários parafusos de pressão, anéis de vedação e gaxeta termorresistente. A presente invenção apresenta apenas um parafuso de pressão e dispensa o uso de gaxeta termorresistente;
- c) Reatores de paredes transpirantes e reatores de parede fria, como os

descritos por Príkopský e outros (SCWO of salt containing artificial wastewater using a transpiring wall reactor: Experimental results, J. Supercritical Fluids, Vol. 40, pp. 246-257, 2007) e pela patente de invenção estadunidense US8414842, respectivamente. Nestes reatores, uma corrente de fluido mais frio isola a parede externa do reator e o fluido de alta temperatura no interior do reator, de modo a separar a área de alta temperatura e a área de alta pressão, reduzindo-se, assim, as exigências sobre o material do reator e melhorando a confiabilidade da operação do reator. Em contrapartida, esses dois tipos de reatores apresentam problemas de baixa eficiência energética e controle complexo. A presente invenção traz como solução para este problema a aplicação de materiais com elevada resistência mecânica, resistentes a elevadas temperaturas e pressões, para a construção do reator, de forma a tornar sua fabricação mais simples e tornar o produto mais compacto.

[016] A presente invenção traz também inovações que oferecem como objetivo principal uma alternativa simples e de fácil acesso para aplicações que envolvam alta pressão e alta temperatura, em especial com o uso de água supercrítica. Neste sentido, podemos destacar as seguintes:

1. Projeto com geometria simples e de fácil usinagem, fabricado com um único material, e constituído de duas peças metálicas principais, vaso de reação e cabeçote. Tal configuração reduz o custo e universaliza o uso da tecnologia, haja vista a possibilidade de usinagem em praticamente qualquer oficina provida de um torno mecânico simples;
2. O cabeçote e o vaso de reação se encaixam por meio de um único parafuso com rosca UNC (grossa) incluso na parte inferior do cabeçote. O uso da rosca grossa é justificado para evitar o travamento do cabeçote no momento de sua desmontagem, como descrito por Morey e Ingerson em 1937 (G.W. Morey e E. Ingerson, A bomb for use in hydrothermal experimentation. Amer. Miner., Vol. 22, p. 1121, 1937). Como o parafuso é feito com o mesmo material do cabeçote, de elevada resistência mecânica e à corrosão, a vedação proporcionada por ele é equivalente a de vários

parafusos de fixação fabricados com materiais de baixa qualidade, comumente utilizados em reatores comerciais;

3. Vedação hermética do reator por meio de válvula agulha que se caracteriza pelo contato metálico entre o cabeçote e o vaso do reator, dispensando o uso de anéis de cobre ou gaxetas termorresistentes, que possuem alto custo e são descartáveis, comumente utilizadas em vários reatores comerciais.

[017] A complexidade de peças constituintes e da geometria dos reatores mais modernos se justifica para aplicações comerciais que exigem elevado nível de controle de aquecimento e complexas taxas de fluxo de alimentação constituídas por diversos tipos de materiais a serem processados. Além disso, devido ao uso contínuo, é fundamental a utilização de estratégias que minimizam as exigências sobre os materiais de construção. No caso da presente invenção, projetado para realizar pequenos testes em lote de bancada, tais exigências não se fazem necessárias.

[018] Em relação ao uso de vários parafusos para a vedação dos reatores comerciais, eles se tornam necessários em projetos que possibilitam o acoplamento de vários equipamentos acessórios na tampa do reator, tais como: dispositivos de medição de pressão e de temperatura, dispositivo de segurança, agitador, resistor, tubo para fluido de aquecimento ou resfriamento, válvula de alimentação, válvula de retirada de amostras, entre outros componentes. Por se tratar de uma proposta extremamente simples, a presente invenção foi projetada para o acoplamento de equipamentos acessórios indispensáveis, exigidos pela legislação brasileira (Norma Regulamentadora 13 do Ministério do Trabalho e Emprego), tais como manômetro e disco de ruptura. Tal configuração permite que o cabeçote da presente invenção seja construído em uma única peça, unindo as funções de suporte à instrumentação, tampa, parafuso e válvula de vedação sem comprometer a resistência mecânica do reator.

DESCRIÇÃO SUCINTA DAS FIGURAS

[019] A **Figura 1** expõe uma representação do corte transversal do vaso

cilíndrico do reator (1) constituído por: boca do reator (3), rebaixo inclinado (4) e câmara de reação (5). Ela exhibe também o corte transversal do cabeçote (2) cilíndrico do reator constituído por: porca sextavada (hexagonal) (6), ponta do cabeçote (7) com uma rosca UNC, ponta cônica (8), canal (9), arruela (10), base cilíndrica (11) e suporte cônico (12).

[020] A **Figura 2** mostra o sistema de controle e automação do reator, constituído por: vaso do reator (1), cabeçote do reator (2), transdutor de pressão e temperatura (13), disco de ruptura (14), painel de leitura (15), manta de aquecimento (16), controlador de temperatura (17), e computador para processamento de dados (18).

[021] A **Figura 3** apresenta os espectros de absorção na região do UV próximo, centrados em 243 nm, relativos a várias soluções aquosas de paracetamol para determinação da concentração residual de paracetamol na solução aquosa oxidada em água supercrítica.

[022] A **Figura 4** exhibe os espectros de transmitância na região do infravermelho, centrados em 1.055 cm^{-1} , relativos a várias soluções aquosas de etanol para determinação da concentração residual de etanol na solução aquosa oxidada em água supercrítica.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[023] A presente invenção trata sobre o processo para construção de um reator hidrotermal simples de escala reduzida, que trabalhe em altas pressões e temperaturas. O reator será aplicado, principalmente, no processamento de materiais por meio das tecnologias de oxidação em água supercrítica (OASc), gaseificação em água supercrítica (GASc) e oxidação parcial em água supercrítica (OPASc).

[024] O reator é constituído por duas peças metálicas principais, vaso de reação (1) e cabeçote (2), que se encaixam hermeticamente por meio de rosca e válvula agulha, que se caracteriza pelo contato metálico entre a ponta cônica (8) do cabeçote e o rebaixo inclinado (4) do vaso do reator (1).

[025] O material de construção do presente reator deve ser escolhido conforme a aplicação, mas deve apresentar excelente resistência mecânica, associada à resistência à corrosão a elevadas temperaturas e pressões. Atualmente, superligas baseadas em níquel satisfazem a tais características.

[026] A construção do reator se dá a partir da usinagem de um cilindro maciço de uma liga metálica de diâmetro externo d_0 de, no mínimo, 2 polegadas (50,8 mm) e de, no máximo, 4 polegadas (101,6 mm). Este cilindro deve ser dividido em duas partes que constituirão, respectivamente, vaso do reator (1) e cabeçote (2) do reator, conforme mostra a **Figura 1**. As duas partes se unem através de uma rosca UNC (grossa), fabricada na boca (3) do reator e, seguida por um rebaixo inclinado (4) que dá início à câmara de reação (5) de diâmetro interno d_i . No interior da câmara de reação pode ou não ser encaixado no interior da câmara de reação um compartimento de reação, construído com material inerte e resistente à corrosão, como, por exemplo: metais nobres (ouro, platina, paládio), metais menos nobres (titânio e zircônio), além de cerâmica, compostos cerâmicos, politetrafluoretileno, entre outros.

[027] A razão entre o diâmetro externo (d_0) do vaso do reator (1) e o diâmetro interno (d_i) da câmara de reação (5) é definida por meio da tensão de escoamento (T_E) do material escolhido, em função da temperatura do reator, que deve ser 25% superior à pressão interna (P_i) do reator, considerando-se o volume máximo de trabalho do reator que é de 29% do volume da câmara de reação (5). À medida que se aumenta a razão d_0/d_i , as exigências sobre o material diminuem, entretanto aumenta-se o custo com o material. Por exemplo, para uma razão $d_0/d_i = 4$, $T_E = 1,13 \cdot P_i$ e para $d_0/d_i = 5$, $T_E = 1,08 \cdot P_i$. A razão entre o diâmetro externo (d_0) do vaso do reator (1) e o diâmetro interno (d_i) da câmara de reação (5) deve ser, no mínimo, igual a 3.

[028] O cabeçote (2) do reator, **Figura 1**, apresenta na parte inferior uma porca sextavada (hexagonal) (6) seguida pela ponta do cabeçote (7) com uma rosca UNC. Ao final da ponta do cabeçote (7) é usinada uma ponta cônica (8) polida com um canal (9) em seu centro. A vedação do reator ocorre por meio de uma válvula agulha que se caracteriza pelo contato metálico entre a ponta cônica (8)

do cabeçote e o rebaixo inclinado (4) do vaso do reator (1). Para que não existam espaços vazios entre o cabeçote e o vaso do reator, durante a montagem final, é inserida, entre eles, uma arruela (10) do mesmo material do reator.

[029] Na parte superior do cabeçote (2), **Figura 1**, é montado um suporte para o transdutor de pressão e temperatura (13) e o disco de ruptura (14), que se dispõem de forma que tenham contato direto com os gases provenientes da câmara de reação por meio do canal (9) situado no centro da ponta cônica (8). Este suporte é constituído por uma base cilíndrica (11) seguida por um suporte cônico (12).

[030] Na base do suporte cônico (12) são fabricados dois furos simetricamente opostos por onde se encaixam guias metálicas do dispositivo de medição de pressão (por exemplo, manômetro analógico, manômetro digital, transdutor de pressão, transmissor de pressão) ou do dispositivo de pressão e temperatura (transdutor ou transmissor de pressão e temperatura) e do dispositivo de segurança (por exemplo, disco de ruptura, válvulas de segurança, válvula de alívio de pressão).

[031] Adicionalmente, a presente invenção trata-se de um sistema automatizado de controle de pressão e temperatura para o processamento de materiais em água supercrítica.

[032] A instrumentação necessária para a automação e controle do reator, **(Figura 2)**, é simples e formada basicamente por: transdutor de pressão e temperatura (13); disco de ruptura (14), painel de leitura da pressão e temperatura (15); manta de aquecimento (16), controlador de temperatura (17), e computador para processamento de dados (18). As características destes componentes serão descritas a seguir.

[033] O dispositivo de medição de pressão e temperatura, deve ser, preferencialmente, o transdutor de pressão e temperatura (13), pois realiza a leitura da pressão e da temperatura no interior da câmara de reação (5) de forma digital e necessita apenas de um furo para sua fixação junto ao cabeçote do

reator.

[034] Dentre as várias opções de transdutores encontrados no mercado, os adequados devem possuir as seguintes características para compor o invento em questão:

- (i) medir com apenas uma ponta sensora temperaturas superiores a 375 °C e pressões superiores a 25 MPa;
- (ii) transmitir o sinal digital da temperatura e pressão com acurácia mínima de 0,25%;
- (iii) ser construídos com pontas sensoras resistentes a ambientes altamente corrosivos;
- (iv) ser construídos com diferentes tipos de termopares J, K, E e PT100; e
- (v) apresentar rosca paralela UNF (fina) com vedação metálica via válvula agulha dispensando o uso de fitas termorresistentes, e evitando, assim, a contaminação do reator.

[035] O disco de ruptura (14) garante que a pressão interna do reator não ultrapasse a pressão máxima de trabalho definida pelo operador. Este pode ser projetado para se romper a pressões superiores a 25 MPa e suportar temperaturas superiores a 375 °C. Portanto, o disco de ruptura e o transdutor de pressão e temperatura utilizados são os encontrados normalmente em equipamentos de fabricação de polímeros, pois estes modelos são os mais acessíveis do mercado comparado aos comumente utilizados em reatores comerciais de alta pressão e temperatura.

[036] O painel de leitura digital do sinal (15) é acoplado ao transdutor de pressão e temperatura (13), e pode ser conectado a um computador (18) via conexão USB, por exemplo, para processamento dos dados de pressão e temperatura ao longo do tempo por meio de programas específicos de processamento de dados.

[037] O controlador de temperatura (17) tem a função de gerenciar o

aquecimento do reator. Isto é possível por meio da retransmissão do sinal digital de temperatura enviada pelo painel de leitura (15) e por meio de uma programação previamente definida pelo usuário. Estes dispositivos são configurados de fábrica para realizarem o reconhecimento das propriedades térmicas do equipamento e conjunto de resistores associado, possibilitando um aquecimento homogêneo por meio de rampas de temperatura, que podem ser ajustadas para elevar a temperatura em qualquer taxa, comumente entre 1 a 10 °C/min. Também é possível estabilizar a temperatura por um tempo predefinido e depois desligar os resistores, definindo-se então o tempo de residência do composto oxidável que está sendo processado no interior do reator. Alguns controladores também oferecem interface gráfica computacional via comunicação USB, permitindo ao usuário configurar o aparelho de modo mais dinâmico e preciso, além de monitorar e registrar simultaneamente a temperatura do reator.

[038] O controle da temperatura é realizado variando-se a corrente elétrica dos resistores embutidos na manta de aquecimento (16) ou outros dispositivos de aquecimento tais como resistores blindados, entre outros, após um reconhecimento prévio do equipamento por parte do controlador. A escolha da potência da manta de aquecimento pode ser definida pelo diâmetro externo d_0 do vaso do reator na razão de 1 kW para cada 1 polegada de diâmetro externo, ou a critério do usuário. A alta potência de aquecimento possibilita rápido alcance do ponto supercrítico da água e evita a formação de carvão no interior do reator. Por exemplo, um reator, cujo diâmetro externo é igual a 2 polegadas e é utilizado um conjunto de resistores de 2 kW, pode alcançar a condição supercrítica da água em um tempo inferior a 10 minutos.

[039] A disposição construtiva apresentada é adequada para aplicações em meio aquoso que exigem ambientes com elevadas temperaturas e, simultaneamente, altas pressões, podendo ser totalmente automatizada e permite o controle e a aquisição digital de dados dos parâmetros do processo, tais como pressão e temperatura em função do tempo.

[040] A principal aplicação do presente invento é a destruição local de poluentes orgânicos em água supercrítica produzidos em instalações de pequeno porte.

Dentre estes podemos destacar: (i) fármacos; (ii) nanomateriais; (iii) hormônios e compostos desreguladores endócrinos (CDEs); (iv) poluentes orgânicos persistentes (POPs); (v) combustíveis (etanol, diesel, óleo vegetal, etc); (vi) material biológico; (vii) esgoto doméstico; dentre outros. Além de ser utilizada para síntese de cristais e de materiais de tamanhos nanométricos até micrométricos e a produção de gás inflamável constituído, principalmente, de hidrogênio.

[041] O reator apresentado destina-se ao processamento de materiais em água supercrítica em pequena escala ou escala de bancada, como, por exemplo, tratar os resíduos de materiais de laboratórios de pesquisa e educacionais, comerciais de pequeno porte, análises de clínicas e pequenos hospitais, aplicações educacionais demonstrativas, devido ao seu pequeno volume útil de operação.

MELHOR EXECUÇÃO DO INVENTO

[042] O processamento de resíduos com base na oxidação em água supercrítica (OASc) utilizando-se o reator da presente invenção é bastante simples. Devido a seu caráter compacto para realização de testes em bancada, sugere-se que seja inserida em sua câmara de reação (5) uma solução aquosa do material a ser processado de volume igual ao volume máximo de trabalho do reator, ou seja, 29% do volume da câmara de reação (5). Tal solução deve conter, no máximo, 20% em massa de substrato na presença de oxidante (ar, oxigênio, peróxido de hidrogênio ou outro) calculado estequiometricamente, geralmente em excesso. Deve ser evitado o uso de ácidos na limpeza do reator, uma vez que, mesmo em baixas concentrações, a presença deles pode ser prejudicial à integridade do reator, principalmente em temperaturas elevadas.

[043] Após a introdução da solução no reator, ele deve ser fixado a uma morsa de bancada de modo que, com o auxílio de uma chave de grifo ou torquímetro com soquete, o cabeçote (2) seja devidamente montado no vaso do reator (1). Após esse procedimento, monta-se no reator a instrumentação necessária para a aquisição e o controle constituída por: transdutor de pressão ou pressão e temperatura (13); disco de ruptura (14), painel de leitura da pressão e temperatura

(15); manta de aquecimento (16), controlador de temperatura (17), e computador de processamento de dados (18).

[044] Definidos os parâmetros de aquecimento por meio do controlador de temperatura (17) – taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de residência – o processamento do material ocorre de modo automatizado. Terminado o processo, o reator deve ser resfriado lentamente, evitando-se a têmpera de seu material de fabricação.

[045] À temperatura ambiente, desmonta-se o cabeçote (2) do vaso do reator (1) e, com uma pipeta, retira-se o material processado para análise.

EXEMPLOS

[046] Os exemplos abaixo são apresentados a fim de ilustrar mais detalhadamente determinadas utilidades da invenção. É importante destacar que a presente invenção não se limita aos exemplos citados, podendo ser utilizada em todas as aplicações descritas ou em quaisquer outras variações equivalentes.

EXEMPLO 1: DESTRUIÇÃO DE PARACETAMOL EM SOLUÇÃO AQUOSA

[047] Foram realizados testes de destruição de dois compostos orgânicos em solução aquosa, a saber: paracetamol e etanol. O paracetamol foi escolhido por se tratar de um composto comumente encontrado em águas superficiais, muitas vezes em concentrações traço. Usado amplamente pela população mundial devido as suas propriedades analgésicas, seu despejo direto ou indireto (via urina) no esgoto doméstico pode causar contaminação da água potável uma vez que os sistemas tradicionais de tratamento de água não são capazes de eliminar este composto em sua totalidade. Desta forma, mesmo em concentrações traço, a presença deste composto na água potável pode causar danos à saúde da população em geral. Sendo assim, uma tecnologia com alto poder de destruição como a OASc se torna necessária, haja vista que é capaz de destruir compostos como o paracetamol ou até materiais biológicos a taxas tão elevadas quanto 99,9999% (Johnston J. B., Hannah R. E., Cunningham V. L., Daggy B. P., Sturm F. J., Kelly R. M. Destruction of Pharmaceutical and Biopharmaceutical Wastes by

the Modar Supercritical Water Oxidation Process. *Nature Biotechnology* 6, pag. 1423 – 1427, 1988). No nosso primeiro teste, uma solução aquosa de paracetamol de 20 mg/l foi usada, resultando em uma redução de 99% na concentração do substrato conforme mostra a **Figura 3**.

[048] Com o intuito de se obter um modelo matemático para a determinação da concentração de paracetamol residual, resultante da oxidação em água supercrítica, sete amostras de soluções aquosas de paracetamol nas concentrações de 20 mg/l, 10 mg/l, 5 mg/l, 2,5 mg/l, 1,25 mg/l, 625 µg/l e 312,5 µg/l foram avaliadas na faixa de 350 a 200 nm (**Figura 3**).

[049] Foram realizadas varreduras espectrofotométricas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (ultravioleta-visível) de duplo feixe, duplo monocromador, com fotomultiplicador da marca Hitachi®, modelo U3900H. A partir das intensidades dos picos dos espectros de cada uma das sete soluções padrão, foi construído um modelo matemático para determinação final da concentração de paracetamol contida na solução de 20 mg/l oxidada em ASc. Ao final do processo de oxidação a concentração calculada de paracetamol foi de 229,3 µg/l. Este resultado significa uma redução de 99%, na concentração do substrato.

EXEMPLO 2: DESTRUIÇÃO DE ETANOL EM SOLUÇÃO AQUOSA.

[050] O uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente, com o intuito de minimizar a poluição atmosférica oriunda da combustão. Entretanto, o etanol é completamente miscível em água, ele atua como co-solvente e aumenta a solubilização e migração de poluentes orgânicos persistentes (POPs). No Brasil, por exemplo, a gasolina é aditivada com aproximadamente 20 a 25% de etanol, fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas por POPs. No intuito de comprovar a eficiente remoção de etanol presente em água via OASc, foi realizado um teste de destruição do etanol presente em solução aquosa na concentração de 9% em massa, resultando em uma redução de 99,99% na concentração do substrato conforme mostra a **Figura 4**.

[051] Para a determinação da oxidação do etanol em água supercrítica, foi realizada a sobreposição dos espectros em infravermelho das soluções aquosas de etanol na faixa de concentração entre 0 e 95%. Os picos destes espectros, centrados no número de onda de 1.055 cm^{-1} , foram utilizados para a construção do modelo matemático para a determinação da concentração de etanol na solução oxidada no reator (9% OASC) apresentada na **Figura 4**.

[052] Espectros de infravermelho das soluções de etanol foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR (Fourier Transform Infrared), *modelo IR Prestige 21 da marca Shimadzu®*. Para leitura foi utilizado o módulo ATR (Attenuated Total Reflection) com prisma de ZnSe (índice de refração de 2,4).

[053] Como pode ser visto na **Figura 4**, o espectro da solução oxidada de etanol a 9% se aproxima do espectro da água ultrapura (0%), demonstrando a oxidação total do etanol contido na amostra com eficiência superior a 99,99%.

REIVINDICAÇÕES

1. DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, **caracterizado por** ser constituído por duas peças metálicas, vaso de reação (1) e cabeçote (2), hermeticamente encaixadas via rosca UNC (grossa) e vedação metálica através de uma válvula agulha, que se caracteriza pelo contato metálico entre a ponta cônica (8) do cabeçote e o rebaixo inclinado (4) do vaso do reator (1).
2. DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** as peças metálicas serem fabricadas em material com elevada resistência mecânica associada à resistência à corrosão ao ser submetido a altas temperaturas e pressões, preferencialmente, superligas baseadas em níquel.
3. DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** as peças metálicas serem construídas a partir de um cilindro metálico de diâmetro externo de, no mínimo, 2 polegadas (50,8 milímetros) e de, no máximo, 4 polegadas (101,6 milímetros).
4. DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, de acordo com as reivindicações de 1 a 3, **caracterizado por** a razão entre o diâmetro externo do vaso do reator (1) e o diâmetro interno da câmara de reação (5) ser igual ou superior a 3.
5. DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado por** o cabeçote possuir função de suporte para dispositivo de medição de pressão e temperatura, transdutor (13), e para disco de ruptura (14); além das funções de tampa, de parafuso de fixação, e de válvula de vedação do vaso do reator (1).

6. DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, de acordo com as reivindicações de 1 a 5, **caracterizado por** o cabeçote compreender uma base circular (11) seguida por um suporte cônico (12), onde na base do suporte cônico podem ser feitos dois furos simetricamente opostos onde se encaixam guias metálicas para o transdutor de pressão e temperatura (13) e o disco de ruptura (14).
7. KIT PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA COM CONTROLE E AQUISIÇÃO DIGITAL DE PRESSÃO E TEMPERATURA, **caracterizado por** compreender reator hidrotermal, cuja disposição construtiva é definida pelas reivindicações de 1 a 6, e sistema de controle e aquisição digital de pressão e temperatura, compreendendo: um único dispositivo de medição de pressão e temperatura, transdutor (13), que envia sinais elétricos para um painel de leitura (15) que capta os parâmetros do processo e os retransmite ao controlador de temperatura (17), responsável por gerenciar o aquecimento através de uma variação da corrente elétrica dos resistores embutidos na manta de aquecimento (16); um microcomputador (18) que permite realizar o processamento de dados; e um disco de ruptura (14) que se rompe e alivia a pressão e a temperatura na câmara de reação garantindo que a pressão interna do reator não ultrapasse a pressão máxima de trabalho definida pelo operador.
8. Uso do KIT PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA COM CONTROLE E AQUISIÇÃO DIGITAL DE PRESSÃO E TEMPERATURA, conforme a reivindicação 7, **caracterizado por** ser no processamento de materiais por meio das tecnologias de oxidação em água supercrítica (OASc), gaseificação em água supercrítica (GASc) e oxidação parcial em água supercrítica (OPASc) com controle automatizado de pressão e temperatura.
9. Uso do KIT PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA COM CONTROLE E AQUISIÇÃO DIGITAL DE PRESSÃO E TEMPERATURA, de acordo com reivindicação 8,

caracterizado por se destinar aos processos em escala de bancada, principalmente, voltados à pesquisa, e aplicações educacionais demonstrativas, devido ao seu volume útil de operação.

FIGURAS

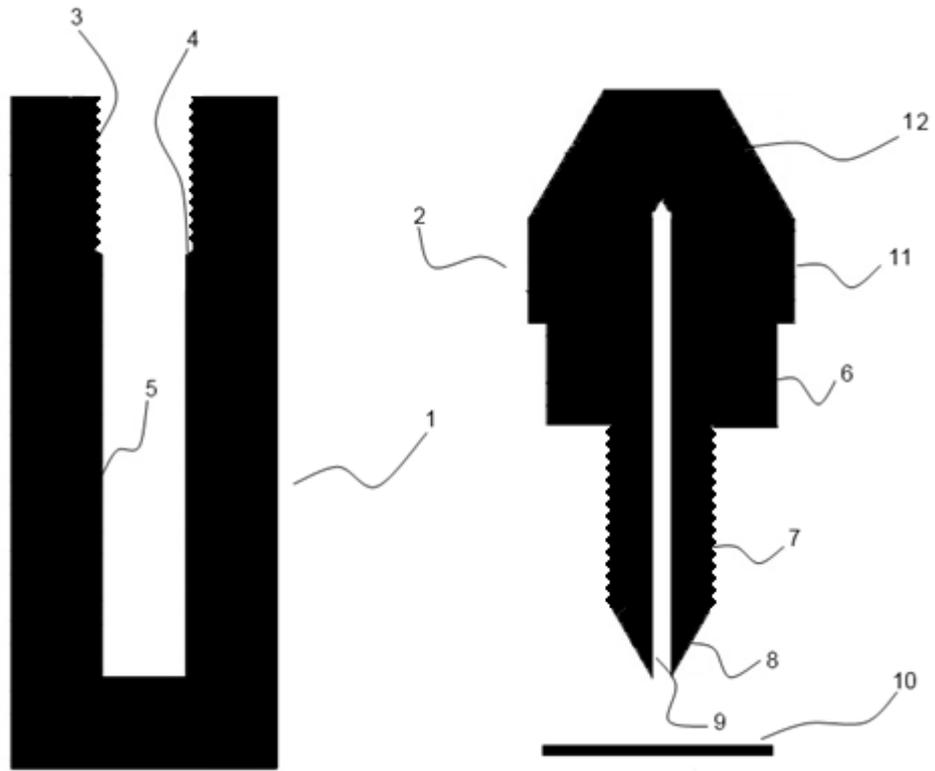


FIGURA 1

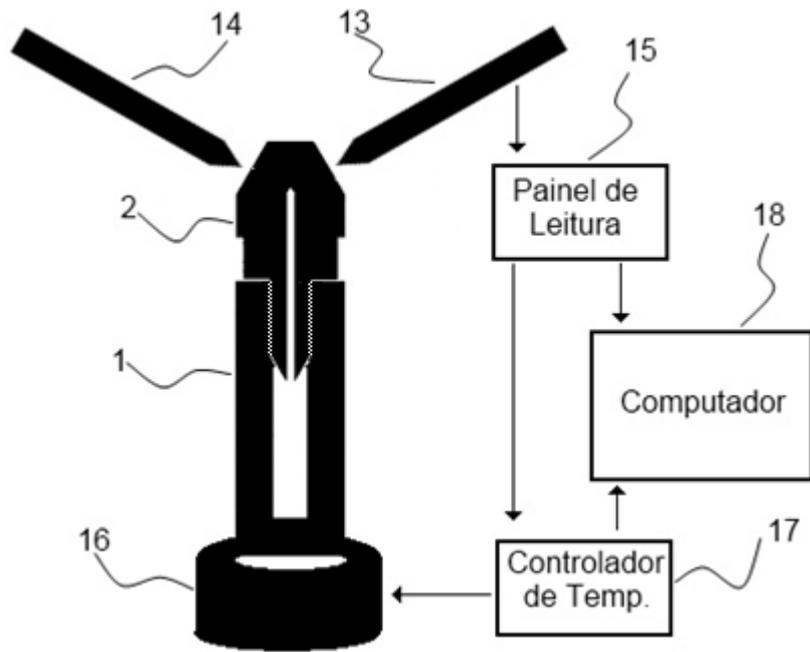


FIGURA 2

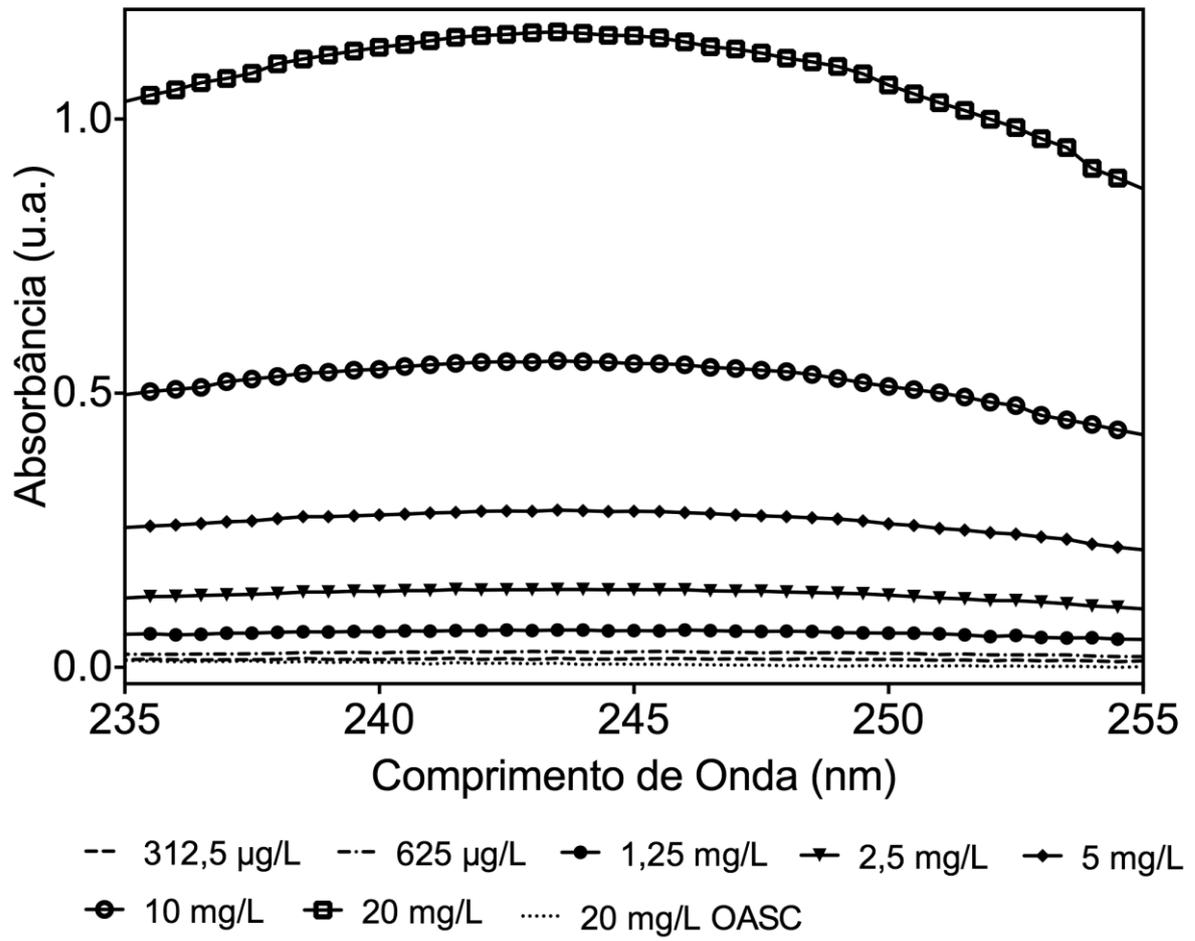


FIGURA 3

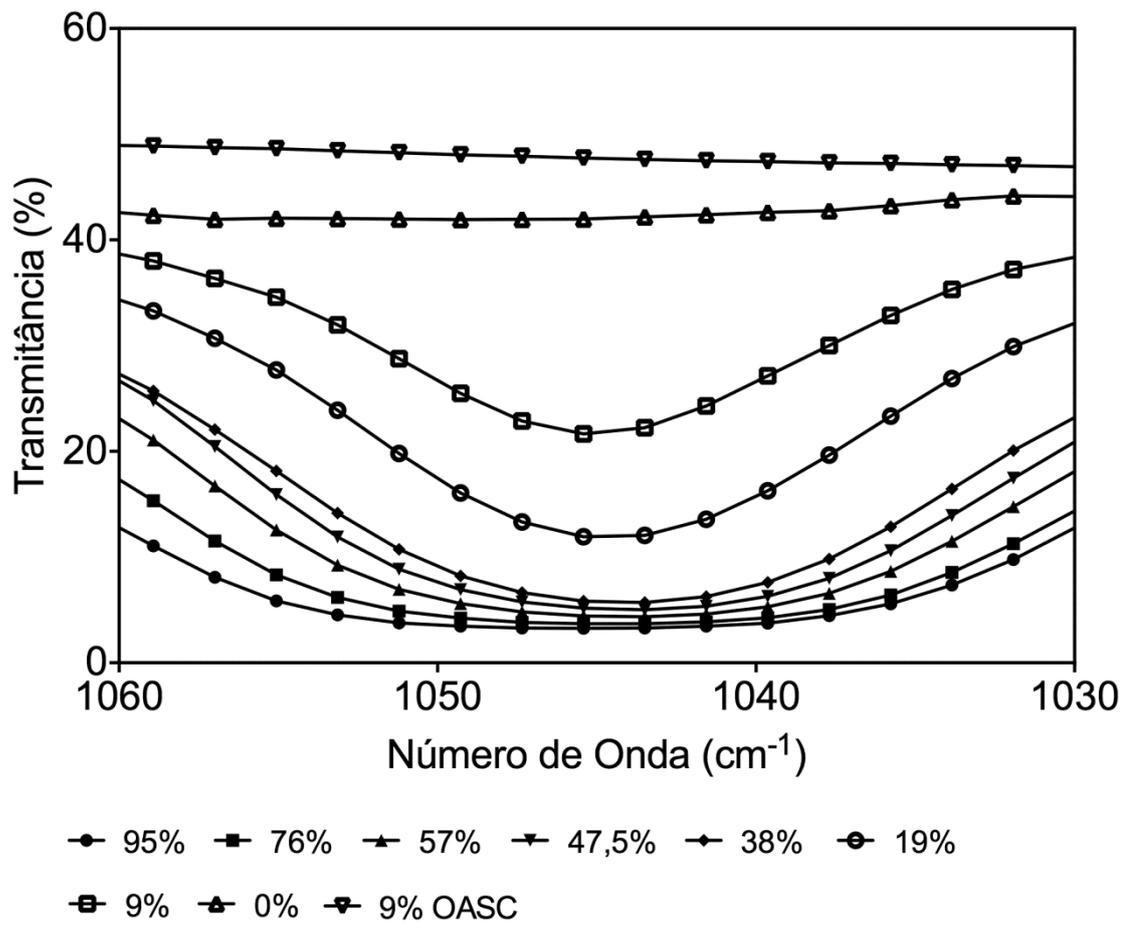


FIGURA 4

RESUMO

DISPOSIÇÃO CONSTRUTIVA APLICADA A REATOR HIDROTERMAL PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA, COM KIT PARA PROCESSAMENTO DE MATERIAIS EM ÁGUA SUPERCRÍTICA COM CONTROLE E AQUISIÇÃO DIGITAL DE PRESSÃO E TEMPERATURA E SEU USO

A presente invenção refere-se à disposição utilizada na construção de reatores que operam em alta pressão e alta temperatura e que permite o processamento de materiais por meio das tecnologias de oxidação em água supercrítica (OASc), gaseificação em água supercrítica (GASc) e oxidação parcial em água supercrítica (OPASc). É composta por um reator hidrotermal e sistema de controle e aquisição digital de pressão e temperatura, compreendendo: dispositivo de medição de pressão e temperatura, transdutor de pressão e temperatura (13), que envia sinais elétricos para um painel de leitura (15), que por sua vez capta os parâmetros do processo e os retransmite ao controlador de temperatura (17), responsável por gerenciar o aquecimento através de uma variação da corrente elétrica dos resistores embutidos na manta de aquecimento (16), além de um microcomputador (18), que permite realizar o processamento de dados, e um disco de ruptura (14), que se rompe e alivia a pressão e a temperatura na câmara de reação, garantindo que a pressão interna do reator não ultrapasse a pressão máxima de trabalho definida pelo operador. Destina-se a experimentos em escala de bancada, principalmente, voltados à pesquisa e aplicações educacionais demonstrativas, devido a seu pequeno volume útil de operação.