**Universidade Estadual de Campinas** 

## Faculdade de Engenharia Química

Dissertação de Mestrado

# ESTUDO E PROJETO DE REATORES FOTOQUÍMICOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Hélio Gabardo Filho

Autor

Prof. Dr. Edson Tomaz

Orientador

Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

**Co-Orientador** 

Campinas - São Paulo - Brasil

Setembro de 2005

BIBLIOTECA CENTRAL DESENVOLVIBLENTO COLEÇÃO

BIBLIOTECA CENTRAL DESENVOLVIMENTO COLEÇÃO UNICAMP

NIDADE 5 AMADA UNOMBO BC. ROC. D 11 С **'REÇO** DATA Iº CPD

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Bil ID 373942



Título em Inglês: Study and design of photochemical reactors to treat liquid effluents Palavras-chave em Inglês: Photochemical oxidants, Ultraviolet radiation, Chemical reactors,

Phenols, Sewage e Hydrogen peroxide

Área de concentração: Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: José Roberto Guimarães e Gustavo Paim Valença

Data da defesa: 29/09/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Hélio Gabardo Filho e aprovada em 29 de setembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Edson/Tomaz

SUCCED 710

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

6.4. > Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada por Hélio Gabardo Filho e aprovada pela comissão julgadora em 29 de setembro de 2005.

Prof. Dr. Edson Tomaz

Dedico esse trabalho a minha mãe Maria e meus familiares, que sempre contribuíram com todo apoio e motivação.

#### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a minha família, em especial minha mãe, Maria Sebastiana Gabardo, que sempre me apoiou e incentivou a buscar meus objetivos. Agradeço a ela pela oportunidade de estudo, que me possibilitou a obtenção do título de mestre.

Agradeço a meu orientador, Prof. Dr. Edson Tomaz, por ter sido uma pessoa amiga, presente e sempre disposta a debater sobre os assuntos da pesquisa. Agradeço pelas palavras de apoio e pelos momentos de conversa que contribuíram tanto para minha formação técnica como humana.

Quero também agradecer a meu co-orientador Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, que cedeu plenamente seu laboratório para a montagem experimental e equipamentos de análise, sem os quais não teria sido possível a realização do trabalho.

Não posso deixar de ser grato ao Prof. Dr. José Roberto Nunhez, pela ajuda e guia na aplicação dos conceitos computacionais empregados.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Pesquisa de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais, Ana, Édler, Jorge e Lucas, pelo companheirismo, apoio e sugestões que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuírem de alguma maneira, para o sucesso da pesquisa ou para minha formação pessoal.

ix

"Não existe nenhum caminho lógico para a descoberta das leis do Universo - o único caminho é o da intuição".

Albert Einstein

#### RESUMO

O tratamento de efluentes industriais tem se tornado uma etapa fundamental do processo produtivo e os processos biológicos são atualmente o mais aplicado. No entanto, determinados tipos de efluentes não podem ser tratados por esses processos devido ao fato de possuírem características tóxicas ou a presença de compostos recalcitrantes. Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser aplicados com sucesso na remediação desses efluentes. O objetivo deste trabalho foi o estudo da degradação de fenol com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em reatores de seção anular, para avaliação das variáreis que influenciam no processo de tratamento e o desenvolvimento de uma metodologia de projeto de reatores para a determinação das condições ótimas de operação. As variáveis estudadas mediante análise fatorial foram a concentração de peróxido de hidrogênio, o regime de escoamento, a potência da lâmpada e o diâmetro do reator. O processo de degradação do fenol utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta um comportamento semelhante ao de reações autocatalíticas e o sistema pode ser arranjado de forma a otimizar sua aplicação, através de uma corrente de reciclo. Para isso foram utilizados dois reatores fotoquímicos de seção anular diferentes que foram operados em sistema contínuo e em batelada com reciclo. O monitoramento do processo de degradação foi realizado utilizando-se a análise de Carbono Orgânico Total (TOC). Os resultados indicaram que as variáveis potência de lâmpada, concentração de peróxido e diâmetro do reator são as variáveis mais significativas do sistema, e que existe um efeito de interação entre essas duas últimas. Aplicando a metodologia de projeto de reatores desenvolvida, que une conhecimentos de POA e projeto de reatores, observou-se que a operação em reator com reciclo é fortemente favorável para reações que apresentam uma curva de degradação em forma de "S", resultando, mediante a utilização de uma corrente de reciclo, na maximização da vazão de efluente a ser tratada. Palavras chaves: processos oxidativos avançados, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, fenol, projeto de reatores fotoquímicos.

#### ABSTRACT

Wastewater treatment has become a fundamental stage of industrial processes. Most wastewater treatment are currently based on biological processes. However, some types of wastewater cannot be treated by such processes due to the fact of possessing toxic. Therefore, the Advanced Oxidation Process (AOP) can be used with success in such wastewater remediation. The aim of this study was to study the degradation of phenol using hydrogen peroxide and ultraviolet in annular section reactor, observing the influence of certain variables in the treatment process and the development of a photochemical reactor design methodology to determine the best operation conditions. The factors studied through factorial analysis were hydrogen peroxide concentration, flow regime, light bulb power and reactor diameter. The phenol degradation process using H2O2 behaves similar to autocatalytic reactions and this system can be optimized through a recycle flow. Two photochemical reactors were used with different annular section operated both in a continuous flow and batch recycle system. The degradation was monitored by Total Organic Carbon (TOC). Showed to be more significant light bulb power, hydrogen peroxide concentration and reactor diameter, and that there is an interaction effect with these last two factors. Applying the developed reactor design methodology, that is a union of AOP and reactor design, was observed that continuous flow recycle reactor operation are very favorable for reactions that show a "S" form degradation curve, resulting, through recycle, in a feed flow maximization. Key words: advanced oxidation process, hydrogen peroxide, ultraviolet radiation, phenol, photochemical reactors design.

## SUMÁRIO

Folha de aprovação	iii
Folha de versão final	v
Dedicatória	vii
Agradecimentos	ix
Epígrafe	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas	xxv
Nomenclatura	xxvii
1. Introdução	1
1.1 Objetivos	2
2. Revisão Bibliográfica	5
2.1 Contaminantes	5
2.2 Processos Oxidativos Avançados	6
2.2.1 Radiação Ultravioleta	7
2.2.2 Mecanismo de Degradação	8
2.2.3 Trabalhos Usando POA	9
2.2.4 Classificação dos Processos Oxidativos Avançados	10
2.2.5 Vantagens dos POA	10
2.2.6 Geração de Radicais Hidroxila	15
2.2.6.1 Fotólise da água	15
2.2.6.2 Sistema UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17
2.3 Degradação do Fenol Via POA	19
2.3.1 Intermediários de Reação	20

2.4 Reator	22					
2.4.1 Regime de Escoamento						
2.4.2 Perda de Carga e Fator de Atrito						
2.4.3 Projeto de Reatores	28					
2.4.3.1 Reator Pistonado em Estado Estacionário	28					
2.4.3.2 Reatores com Reciclo	31					
2.4.3.3 Reator com Reciclo em Estado Estacionário e Reações Autocatalíticas	32					
2.4.3.4 Razão de Reciclo Ótima	39					
2.4.4 Reator Batelada com Reciclo	44					
2.5 Ajuste de Modelos pelo Método Spline Modificado	47					
3. Material e Métodos	53					
3.1 Reagentes	53					
3.2 Equipamentos	53					
3.3 Métodos Analíticos	54					
3.3.1 Padronização da Solução Concentrada de Peróxido de Hidrogênio						
3.3.2 Determinação de Peróxido de Hidrogênio						
3.3.3 Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)	56					
5						
3.4 Reator Fotoquímico	57					
3.4 Reator Fotoquímico 3.5 Potência da lâmpada em 254 nm	57 58					
<ul> <li>3.4 Reator Fotoquímico</li></ul>	57 58 59					
<ul> <li>3.4 Reator Fotoquímico</li></ul>	57 58 59 62					
<ul> <li>3.4 Reator Fotoquímico</li></ul>	57 58 59 62 64					
<ul> <li>3.4 Reator Fotoquímico</li></ul>	57 58 59 62 64 66					
<ul> <li>3.4 Reator Fotoquímico</li></ul>	57 58 59 62 64 66 66					
<ul> <li>3.4 Reator Fotoquímico</li> <li>3.5 Potência da lâmpada em 254 nm</li> <li>3.6 Determinação dos Regimes de Escoamento</li> <li>3.7 Sistema de Degradação Contínuo</li> <li>3.7.1 Estudo da Degradação de Peróxido de Hidrogênio</li> <li>3.7.2 Estudo da Degradação de Fenol</li> <li>3.8 Sistema de Degradação Com Reciclo</li> <li>3.9 Projeto de Reatores Fotoquímicos</li> </ul>	57 58 59 62 64 66 66 71					

4.	Resultados e Discussão	81
	4.1 Construção da Curva de Calibração para Determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	81
	4.2 Potência da lâmpada em 254 nm	83
	4.3 Determinação do Regime de Escoamento em Tubos de Seção Anular	84
	4.4 Sistema de Degradação Contínuo	87
	4.4.1 Degradação de Peróxido de Hidrogênio	87
	4.4.2 Degradação do Fenol	92
	4.5 Sistema de Degradação com Reciclo	92
	4.5.1 Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio	93
	4.5.2 Efeito do Regime de Escoamento (Re)	98
	4.5.3 Efeito da Potência da Lâmpada	104
	4.5.4 Efeito do Diâmetro do Reator (Espessura Anular)	109
	4.5.5 Análise Estatística dos Resultados	117
	4.6 Projetos de Reatores Fotoquímicos	126
	4.6.1 Justificativa da Utilização do Método Spline Modificado	126
	4.6.2 Aplicação da Metodologia de Projeto	129
	4.6.2.1 Ajuste Ótimo do Modelo	130
	4.6.2.2 Ajuste do Modelo Mediante Correção dos Desvios	137
	4.6.2.3 Ajuste do Modelo Mediante Exclusão de um Ponto Experimental	141
	4.6.2.4 Resultados da Metodologia de Projeto para Todos os Experimentos	146
5.	Conclusões	149
6.	Sugestões para Trabalhos Futuros	151
7.	Referências Bibliográficas	153

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Espectro de radiação ultravioleta 7
Figura 2.2 – Perfis de concentração de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona (Mokrini et al, 1997, Mokrini et al, 1998)
Figura 2.3 – Mecanismo simplificado de degradação do fenol por POA. Sugerido por Roig et al, 2003
Figura 2.4 – Fator de atrito para tubos circulares (Fox, 1985)
Figura 2.5 – Reator pistonado
Figura 2.6 – Representação gráfica das equações de desempenho para reatores pistonados (Levenspiel, 2000)
Figura 2.7 – Sistema contínuo com reciclo 32
Figura 2.8 – Reator pistonado com reciclo
Figura 2.9 – Representação das equações de desempenho para reatores com reciclo (Levenspiel, 2000)
Figura 2.10 – Comportamento característico de reações autocatalíticas
Figura 2.11 – Curva típica de taxa x concentração para reações autocatalíticas (Levenspiel, 2000)
Figura 2.12 – Eficiência de reatores em reações autocatalíticas
Figura 2.13 – Comparação entre razões de reciclo alta, ótima e baixa41
Figura 2.14 – Comparação das áreas 42
Figura 2.15 – Comparação das áreas 43
Figura 2.16 – Reator tubular com reciclo 44
Figura 2.17– Ajuste Spline e as fronteiras dos intervalos 51
Figura 2.18 – Fronteiras dos intervalos do ajuste automático 52

Figura 3.1 – Reator fotoquímico	58
Figura 3.2 – Arranjo experimental para determinação da perda de carga	60
Figura 3.3 – Sistema contínuo de degradação em reator tubular anular	63
Figura 3.4 – Sistema de Degradação com Recirculação	67
Figura 3.5 – Aparato experimental	68
Figura 3.6 – Concentração que determina a razão ótima de reciclo	77
Figura 4.1 – Determinação da quantidade necessária de NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	82
Figura 4.2 – Curva de calibração para a determinação de peróxido de hidrogê para absorção em 450 nm	nio 83
Figura 4.3 – Variação do fator de atrito como uma função do número de Reyno para tubos de seção anular	ılds 86
Figura 4.4 – Degradação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nas concentrações de 30 mg/L e 90 mg/L	.88
Figura 4.5 – Degradação do $H_2O_2$ em Re= 975 e $C_{H2O2}$ =90 mg/L	89
Figura 4.6 – Degradação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em diferentes regimes de escoamento	90
Figura 4.7 – Perfil de conversão do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no reator	91
Figura 4.8 a 4.15 – Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio Degradação de fenol	na -97
Figura 4.16 a 4.23 – Efeito do Regime de Escoamento na Degradação de fe	nol 103
Figura 4.24 a 4.31 – Efeito da Potência da Lâmpada na Degradação de fe	nol 108
Figura 4.32 a 4.39 – Efeito do Diâmetro do Reator na Degradação de fe	nol 114
Figura 4.40 – Modelo sugerido da Eficiência x Diâmetro 1	16
Figura 4.41 – Regiões de reação em função da espessura anular1	116
Figura 4.42 – Gráfico normal dos valores da tabela 4.9 1	121

Figura 4.43 – Diagrama de Pareto para análise dos efeitos 124
Figura 4.44 – Análise do efeito da C <sub>H2O2</sub> e Diâmetro do reator 125
Figura 4.45 – Ajuste dos dados experimentais por um polinômio de grau 3 126
Figura 4.46– Inverso da taxa em função da concentração de TOC 128
Figura 4.47 – Ajuste Inverso da taxa em função da concentração de TOC 129
Figura 4.48 – Degradação de fenol TOC <sub>0</sub> = 100 mg/L, C <sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re= 4500, P= 102 W, Dit= 2,7 cm
Figura 4.49 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub> 132
Figura 4.50 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub> utilizando os 100 pontos calculados
Figura 4.51 – Vazão de alimentação em função da razão de reciclo 136
Figura 4.52 – Degradação de fenol TOC <sub>0</sub> = 100 mg/L, C <sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re= 4500, P= 102 W, Dit= 2,7 cm
Figura 4.53 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub> com problema entre dois pontos
Figura 4.54 – Taxa aparente de reação ajustada pela opção do Power Spline® de forçar a concavidade
Figura 4.55 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub> após solução do problema
Figura 4.56 – Degradação de fenol $TOC_0$ = 100 mg/L, $C_{H2O2}$ = 600 mg/L, Re= 1500, P= 102 W, Dit= 2,7 cm
Figura 4.57 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub>
Figura 4.58 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub> após forçar a concavidade
Figura 4.59 – Valores calculados de 1/-r <sub>TOC</sub> em função de C <sub>TOC</sub> após retirada do último ponto experimental
Figura 4.60 – Vazão de efluente capaz de ser tratada em sistema contínuo em função do tempo de degradação em sistema batelada

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes (Legrini el al, 1993) 13
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados 53
Tabela 3.2 – Valores das vazões e locais de amostragem
Tabela 3.3 – Experimentos para análise do efeito da concentração de $H_2O_2$ 65
Tabela 3.4 – Experimentos para análise do efeito da potência da lâmpada 65
Tabela 3.5 – Experimentos para análise do efeito do regime de escoamento 66
Tabela 3.6 – Variáveis e níveis estudadas 69
Tabela 3.7 – Planejamento dos experimentos
Tabela 3.8 – Velocidades e vazões de recirculação utilizadas
Tabela 4.1 – Potência de emissão da lâmpada em 254 mn
Tabela 4.2 – Verificação do efeito da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 93
Tabela 4.3 – Verificação do efeito do regime de escoamento
Tabela 4.4 – Verificação do efeito da potência da lâmpada 104
Tabela 4.5 – Consumo energético do sistema para ambas potências 109
Tabela 4.6 – Verificação do efeito do diâmetro do reator 110
Tabela 4.7 – Resultado da Matriz de Planejamento 118
Tabela 4.8 – Efeitos calculados para o planejamento 2 <sup>4</sup> 119
Tabela 4.9 - Correspondência entre os efeitos e os valores de probabilidade
cumulativa
Tabela 4.10 – Estimativa do desvio padrão 122
Tabela 4.11 – Planejamento 2 <sup>3</sup> completo em duplicata 122
Tabela 4.12 – Efeitos calculados para o planejamento 2 <sup>3</sup>

Tabela 4.13 – Resultados do ajuste por um polinômio de grau 3 127
Tabela 4.14 – Resultados do experimento 7 131
Tabela 4.15 – Parâmetros e extremos de intervalo para o ajuste 133
Tabela 4.16 – Concentração na entrada do reator134
Tabela 4.17 - Comparativo da vazão de efluente em função da razão de reciclo
Tabela 4.18 – Resultados do experimento 8 139
Tabela 4.19 – Resultado dos parâmetros de operação 140
Tabela 4.20 – Resultados do experimento 5 após retirada do último ponto 144
Tabela 4.21 – Resultado dos parâmetros de operação 145
Tabela 4.22 – Resultado dos parâmetros de operação para todos os experimentos

## NOMENCLATURA

- A Área da seção reta do escoamento
- Ci Concentração do componente i
- F<sub>i</sub> Fluxo mássico
- D<sub>it</sub> Diâmetro interno do tubo
- D<sub>el</sub> Diâmetro externo da lâmpada
- E<sup>0</sup> Potencial padrão de oxi-redução
- EPA Environmental Protection Agency
- De Diâmetro equivalente
- f Fator de atrito
- hl Perda de Carga
- I Área da integral
- HPLC Cromatógrafo a liquido de alto desempenho
- IC Carbono Inorgânico
- L Comprimento da tubulação
- MSE Método Spline Estendido
- MSM Método Spline Modificado
- P Perímetro molhado
- POA Processos Oxidativos Avançados
- r Taxa de reação
- R Razão de reciclo
- Re Número de Reynolds
- Rt Área do retângulo

- TC Carbono Total
- TOC Carbono Orgânico Total
- THM Trialometanos
- UV Ultravioleta
- UVV Ultravioleta vácuo
- v Velocidade do fluído
- v Vazão volumétrica da corrente
- $\Delta h$  Perda de carga por unidade comprimento
- $\lambda$  Comprimento de onda
- p Massa específica
- $\mu$  Viscosidade
- $\tau$  Tempo de residência

## 1. Introdução e Objetivos

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial dos últimos anos têm levado a humanidade a pensar mais seriamente sobre as questões ambientais, sejam elas relacionadas ao solo, ar ou água. A poluição dos rios tem sido muito discutida, visto sua vital importância para a manutenção da vida. Essa poluição tem seus maiores contribuintes no esgoto urbano e nos efluentes industriais.

O tratamento de efluentes com alto potencial de toxicidade é uma etapa fundamental e obrigatória no processo produtivo, já que quando gerenciados inadequadamente pode causar sérios danos ao homem e ao meio ambiente.

Determinados efluentes industriais são de difícil decomposição e requerem investimentos elevados para atingir os padrões de emissão exigidos pela legislação ambiental. Os tratamentos por processos biológicos são, normalmente, os mais utilizados, pois já foram bastante estudados, e apresentam uma boa relação custo/benefício. Estes processos, no entanto, apresentam algumas restrições quanto à aplicação no tratamento de compostos tóxicos ou recalcitrantes, que podem respectivamente, vir a matar os microorganismos presentes ou saírem do sistema sem sofrer qualquer mudança. Os processos biológicos também apresentam o inconveniente da geração de grande quantidade de lodo, principalmente se o processo for aeróbio.

Diante da preocupação ambiental pela preservação ou pela recuperação do meio ambiente, existe a necessidade do desenvolvimento de tecnologias inovadoras e seguras para a destruição de poluentes. Essas tecnologias devem ser de fácil aplicação, necessitar de pouca manutenção, baixo custo e atingir alto grau de tratabilidade.

As reações de oxidação química envolvendo radicais hidroxila têm sido uma solução bastante eficiente na destruição de compostos orgânicos. Os processos de tratamento onde essas reações participam são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses sistemas de tratamento geralmente combinam vários agentes oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>), radiação ultravioleta (UV) e catalisadores para geração de radicais hidroxila. Esses radicais apresentam o segundo maior poder de oxidação entre os oxidantes inorgânicos, ficando atrás somente do flúor.

Os POA têm-se apresentado como uma importante alternativa no tratamento de efluentes específicos, inclusive tendo a possibilidade de conjugação com processos biológicos. Nesses processos ocorre a destruição total do poluente sem a geração de resíduo, diferentemente de outros sistemas de tratamento onde acontece apenas transferência de fase do contaminante.

Atualmente muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nesta área. Os mais comuns apresentam estudos em sistemas batelada de pequeno porte em escala de laboratório e poucos em sistema contínuo com possibilidade de aplicação industrial. Existe, portanto, uma necessidade de estudos voltados para a engenharia desses sistemas envolvendo a cinética de reação e a hidrodinâmica, podendo assim contribuir para um *scale-up*.

## 1.1 Objetivos

O objetivo do trabalho foi estudar dois tipos de reatores fotoquímicos na aplicação de um processo oxidativo avançado (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para o tratamento de efluentes industriais, monitorando a degradação do fenol por análise de Carbono Orgânico Total (TOC). Os experimentos foram realizados em um sistema em escala de laboratório que possibilitou o estudo das variáveis envolvidas. Os objetivos específicos foram:

 Realizar um estudo de degradação do fenol com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em dois reatores de seção anular, verificando-se a importância das seguintes variáveis no processo:

- concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- regime de escoamento
- potência de lâmpada
- diâmetro do reator
- Desenvolver uma metodologia de projeto de reatores para determinação das condições ótimas de operação de um sistema de tratamento contínuo com corrente de reciclo, aumentando sua capacidade.

## 2. Revisão Bibliográfica

Os conceitos apresentados neste capítulo referem-se ao tratamento de efluentes industrias contendo fenol, aos mecanismos envolvidos nos Processos Oxidativos Avançados e a metodologias de projeto de reatores. Com isso pretende-se fornecer um levantamento das duas principais áreas de estudo desse trabalho, que são os POA e projeto de reatores.

## 2.1 Contaminantes

Os contaminantes industriais são muito variados e dependem do tipo de indústria e processo utilizado. Cada efluente possui características especificas e uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre esses compostos, os aromáticos são caracterizados por ter maior toxicidade e menor degradabilidade por tratamentos convencionais (Mokrini et al., 1997).

Estas substâncias podem causar diversos problemas ao meio ambiente quando descartadas sem o devido tratamento. Entre os principais problemas pode-se citar (Eckenfelder, 2000):

- **Compostos orgânicos solúveis:** causam a diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido no corpo receptor devido à assimilação microbiológica.
- Sólidos em suspensão: depositam-se no trecho do rio formando lamas, que podem sofrer uma decomposição progressiva resultando na diminuição do oxigênio dissolvido e produção de gases nocivos.
- Fenol e outros compostos orgânicos: causam sabor e odor na água e em alguns casos são cancerígenos. Se estes compostos não são removidos antes da descarga é necessário um tratamento adicional.
- Metais potencialmente tóxicos, cianetos e compostos orgânicos tóxicos: provocam diversos problemas ao meio ambiente e ao homem. A

agência ambiental dos Estados Unidos (EPA) apresenta uma lista destes compostos e seus limites permitidos.

- Cor e turbidez: causam aspectos visuais desagradáveis, dificultam a penetração de luz dificultando a fotossíntese, etc.
- Nitrogênio e fósforo: quando descartados em lagos, tanques e áreas de recreação favorecem o processo de eutrofização e o crescimento de algas.
- Substâncias refratárias resistentes a biodegradação: podem ser indesejáveis para certos padrões de água e alguns compostos orgânicos refratários são tóxicos para a vida aquática.
- Óleo e material flutuante: produzem condições indesejáveis e na maioria dos casos são restritos pela legislação.
- Materiais voláteis: Sulfeto de hidrogênio e compostos orgânicos voláteis causam poluição do ar e muitos são restritos pela legislação.

As águas contaminadas pelas substâncias oriundas da atividade industrial podem ser geralmente tratadas com grande eficiência por processos de tratamento biológicos, por adsorção em carvão ativo ou por processos químicos convencionais, como a cloração e ozonização. Em algumas situações estes procedimentos são inadequados para alcançar os padrões de emissão exigidos por lei ou para atingir uma qualidade necessária do efluente para reutilização interna. Nesses casos é cada vez maior o uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA). No entanto, nos países em desenvolvimento, como os da América Latina, ainda é pouco aplicado (Domènech et al., 2001).

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados têm se apresentado como uma importante alternativa para o tratamento de efluentes, principalmente daqueles que não sofrem decomposição por vias biológicas. Esses processos se

caracterizam pela geração de radicais hidroxila (•OH), que são espécies altamente oxidantes. Para alguns compostos orgânicos este tipo de processo pode ser combinado com o processo biológico (Yue, 1997).

A aplicação de POA envolvendo esses radicais representa um conceito de remediação que vem aumentando o seu interesse em tratamentos de efluentes industriais e de água potável (Mokrini et al., 1997).

O radical hidroxila possui um alto potencial de destruição de compostos orgânicos tóxicos em águas residuárias. Sua principal característica é o alto poder de oxidação e a possibilidade de ser gerado por diversos caminhos (Mokrini et al., 1998).

Nas reações oxidativas de degradação, radicais orgânicos são gerados pela fotólise de substratos orgânicos ou por reações com o radical hidroxila, até a sua completa mineralização (Legrini et al., 1993).

#### 2.2.1 Radiação Ultravioleta

De uma maneira bastante geral a faixa do espectro de radiação utilizado em fotoquímica vai de 100 a 1000 nm, onde os fótons com comprimento de onda muito alto possuem uma baixa quantidade de energia e os fótons com baixos comprimentos de onda possuem uma quantidade de energia maior (Bolton et al., 1999).

A radiação ultravioleta é a radiação eletromagnética compreendida entre os comprimentos de onda de 380 a 15 nm. A faixa de radiação UV é apresentada na figura 2.1 (Legrini et. al., 1993, Bolton, 1999).

UV-Vácuo			UV-C		UV-B		
<i>"</i>			a a constant production and				
15		200		280	320		380
nm		nm		nm	nm		nm

Figura	2.1	– Es	pectro	de	radiacão	ultravio	leta
~			1		A		

7

A radiação UV-A provoca mudanças na pele causando o bronzeamento. O sol emite em uma ampla faixa de comprimento de onda, no entanto 99 % da radiação ultravioleta que chega a superfície terrestre é do tipo UV-A. A radiação UV-B causa queimadura na pele e pode ocasionar o câncer. A radiação UV-C é extremamente perigosa, pois é absorvida pelas proteínas, RNA, DNA e pode levar a mutações celulares ocasionando câncer ou morte das células. Esta radiação é comumente chamada de radiação germicida. A radiação UV - vácuo é absorvida por quase todas substâncias incluindo a água, e pode ser transmitida somente no vácuo. Sua absorção pode causar a quebra de ligações como, por exemplo, a fotólise da água (Bolton et al., 1999).

Um grande número trabalhos têm sido desenvolvido na área de processos oxidativos utilizando-se de lâmpadas de mercúrio (Hg) de média pressão e Xenônio-Mercúrio (Xe-Hg). Estas lâmpadas emitem na faixa 210 – 230 nm. Já as lâmpadas que emitem na faixa do UV-B e UV-A têm se mostrado ineficiente nos processos de degradação (Legrini et al., 1993).

### 2.2.2 Mecanismo de Degradação

O processo de degradação de compostos orgânicos pode acontecer por três caminhos principais. O primeiro seria a excitação direta da molécula orgânica causando sua destruição. O segundo, pela absorção da luz por algum fotocatalisador, como o TiO<sub>2</sub>, que participa diretamente da oxidação do composto ou na geração de radicais hidroxila. E terceiro, seria a geração de radicais hidroxila a partir de oxidantes fortes como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> (Martyanov et al., 1997).

O radical hidroxila se caracteriza por possuir um tempo de vida muito curto e ao mesmo tempo ser um agente oxidante extremamente potente, capaz de oxidar diversos compostos orgânicos. Sua ação se dá principalmente pela remoção de hidrogênio, eq. (2.1), gerando radicais orgânicos que então, por adição de oxigênio molecular, eq. (2.2), produz radicais peróxidos. Esses intermediários iniciam reações térmicas de degradação oxidativa convertendo a matéria orgânica a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água. Juntamente com a remoção de hidrogênio ocorre a transferência de elétrons para os radicais hidroxila, eq (2.3), sendo outro caminho de oxidação (Legrini et al., 1993).

$$\bullet OH + RH \rightarrow R \bullet + H_2 O \tag{2.1}$$

$$\mathsf{R}^{\bullet} + \mathsf{O}_2 \to \mathsf{RO}^{\bullet}_2 \to \to \tag{2.2}$$

$$\bullet OH + RX \rightarrow RX \bullet + + OH^{-}$$
(2.3)

Com base nas reações demonstradas, Legrini (1993) afirma que a eficiência do processo de degradação, que é baseado na produção e reatividade dos radicais intermediários, depende primeiro da energia necessária para quebrar uma ligação química e em segundo de uma grande concentração de oxigênio molecular.

### 2.2.3 Trabalhos Utilizando POA

As aplicações de POA são as mais diversas, e já foram estudadas por vários pesquisadores na degradação de diferentes tipos de compostos. Como o trabalho de Huang et al. (1993) de destruição de clorofenóis 10<sup>-3</sup> mol/L. Nesse estudo foram utilizados o reagente de fenton e processo fotocatalítico atingindo a mineralização em cerca de 10 min. Quando utilizou UV/ TiO<sub>2</sub> a oxidação ocorreu em 200 min, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 160 min e UV/ TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 100 min.

Feng et al. (2004) estudaram a degradação de fenol na concentração de 100 mg/L com  $H_2O_2$  e UV em um reator tubular anular com recirculação. O volume de solução utilizado foi 1 L e obtiveram uma redução média de 80 % da DQO após 60 min.

Mokrini (1997) aplicou POA na degradação de 2,5 L de uma solução de fenol 100 mg/L. Foram estudas combinações de UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, em um reator

tubular com quatro lâmpadas de 15 W que emitem em 253,7 nm, externas ao reator. O autor realizou ainda a injeção de ar na entrada do reator. Após 60 min de recirculação a diminuição da concentração de fenol foi de 20 % utilizando somente UV, 50 % utilizando  $O_3$ , 70 % com  $O_3/H_2O_2$ , 75 % utilizando  $O_3/UV$  e 100 % quando aplicou  $O_3/UV/H_2O_2$ . No entanto a redução de TOC (Carbono Orgânico Total) foi de apenas 40 % após 70 min.

## 2.2.4 Classificação dos Processos Oxidativos Avançados

Os radicais hidroxila podem ser gerados por diferentes processos oxidativos avançados, que são divididos em dois (Domènech et al., 2001):

- Processos não fotoquímicos: como por exemplo, ozonização em meio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>), ozonização com peróxido de hidrogênio (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), processos Fenton (Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e relacionados, oxidação eletroquímica, radiólise, plasma térmico, ultra-som, entre outros.
- Processos fotoquímicos: como oxidação em água sub/supercrítica, processos fotoquímicos, fotólise da água em ultravioleta vácuo (UVV), ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ultravioleta com Ozônio (UV/O<sub>3</sub>), foto-Fenton (Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) e relacionados, fotocatálise heterogênea, e outros.

## 2.2.5 Vantagens dos POA

Huang et al. (1993) e Domènech et al. (2001) relacionam algumas das principais vantagens dos Processos Oxidativos Avançados:

Não proporcionam somente a troca de fase do contaminante, como ocorre

em processos de absorção ou no tratamento com carvão ativo, e sim promovem sua transformação química.

- São capazes de assimilar uma grande variedade de compostos orgânicos.
- Geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) dos contaminantes, em comparação com as tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente oxidantes e não alcançam a total oxidação.
- Não há, usualmente, geração de lodo, que requer um outro processo adicional de tratamento ou local de deposição.
- São muito úteis para destruição de contaminantes refratários, que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico, entrando e saindo do sistema sem sofrer qualquer transformação.
- Aplicáveis a efluentes com alto grau de toxicidade que podem causar indesejáveis dificuldades na operação de sistemas biológicos, levando a operação com altos tempos de residência ou podendo ocasionar até a morte dos microorganismos.
- Servem para tratar contaminantes em concentração muito baixa, como por exemplo, ppb.
- Não se formam subprodutos de reação, ou se formam em baixa concentração.
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por prétratamento alternativo, como a desinfecção.
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada.
- Os processos de destruição térmica (incineração) de compostos específicos a altas temperaturas têm sido aplicados com sucesso no tratamento de resíduos sólidos. No entanto para líquidos eles apresentam muitas limitações, tanto de custo quanto de quantidade. Assim, em muitos casos os POA consomem menos energia que esses sistemas.
- Permitem transformar contaminantes refratários em produtos degradáveis

por métodos mais econômicos como o processo biológico.

 Eliminam efeitos de desinfetantes e oxidantes residuais sobre a saúde, como o cloro.

Estes processos oxidativos possuem uma alta velocidade de reação, principalmente pela participação dos radicais hidroxila. Esta espécie tem característica não seletiva, ataca todos os compostos orgânicos e reage de  $10^{6}$ - $10^{12}$  vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o O<sub>3</sub> (Domènech et al., 2001).

Segundo Legrine et al. (1993), no processo de oxidação da matéria orgânica ocorre a geração de sais inorgânicos ( $HCO_3^- e CO_3^{2^-}$ ),  $CO_2 e$  água. Esses sais diminuem a eficiência de ação dos •OH no processo de degradação competindo com a matéria orgânica segundo as seguintes reações:

$$\bullet OH + HCO_3^{-} \rightarrow H_2O + CO_3^{\bullet -}$$
(2.4)

$$\bullet OH + CO_3^{2^-} \to OH^- + CO_3^{\bullet^-}$$
(2.5)

O potencial de oxidação de um composto está relacionado com o seu potencial de oxi-redução, E<sup>0</sup>. Quanto maior o valor de E<sup>0</sup>, mais forte é o agente oxidante. Apesar do processo de oxidação depender da cinética de reação, em geral, quanto maior a força do oxidante mais rápida é a reação de oxidação.

Na tabela 2.1 está apresentado o potencial de oxidação de algumas espécies químicas oxidantes. Pode-se observar a grande capacidade de oxidação do radical hidroxila ( $E^0$  = 2,80 V) em relação a outras espécies, sendo capaz de levar a matéria orgânica à sua completa mineralização (Feng et al. 2004).

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridroxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
lodo	0,54

Tabela 2.1 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes (Legrini et al, 1993)

Os processo oxidativos avançados são muito úteis como um tratamento conjugado com o biológico para degradação de contaminantes resistentes a biodegradação. Também podem ser utilizados como um tratamento posterior, para eliminação de compostos residuais, dando um polimento às águas antes da descarga nos corpos receptores (Domènech et al., 2001).

Os POA podem ser classificados em não fotoquímicos e fotoquímicos. Esses últimos são uma interessante forma de geração de radicais hidroxila. Domenèch et al. (2001) apresentam algumas vantagens desse tipo de processo utilizando a radiação, no que se limita ao aproveitamento dos •OH como oxidantes:

#### Vantagens da radiação

- Em alguns casos é possível utilizar os processos fotolíticos diretamente, sem a adição de reagente químico. Este processo é importante para compostos que reagem lentamente com •OH. A destruição de compostos orgânicos clorados como tri-halometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos e fenóis mediante uso de irradiação ultravioleta em 254 nm está bem documentada na literatura.
- Evita o uso de alguns oxidantes como O<sub>3</sub> ou reduz sua proporção diminuindo os custos e os riscos para a saúde e o meio ambiente.
- Aumenta a velocidade de reação em comparação com a mesma técnica na ausência de luz. Isto evita o uso de sistemas de tratamento muito grandes.
- Evita a mudança brusca de pH, como por exemplo, na utilização de O<sub>3</sub> como oxidante, onde se necessita de altos valores de pH.
- Aumenta a flexibilidade do sistema e permite o uso de uma variedade de oxidantes e condições de operação.

O uso da radiação no processo de tratamento tem algumas limitações devido ao mecanismo e transferência de fótons, que necessitam de um caminho transparente para sua difusão. Portanto, em meios contendo substâncias com elevada absortividade ou com altos teores de sólidos em suspensão, a eficiência quântica diminui pela perda de luz por dispersão e/ou absorção (Domènech et al., 2001).

Estes processos têm muitas aplicações na remediação e desintoxicação de águas especiais, em geral, em pequena e média escala. Podem também, serem aplicados na descontaminação de solos, isoladamente ou em conjunto com técnicas convencionais, e também na eliminação de contaminantes do ar (Domènech et al., 2001).

Tanto a oxidação da matéria orgânica como a geração de radicais

hidroxilas pode acontecer por diversos caminhos, seja pela fotólise direta da água ou utilizando-se um oxidante.

## 2.2.6 Geração de Radicais Hidroxila

Os processos mais utilizados para geração de radicais hidroxila na oxidação de poluentes combinam luz ultravioleta e oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio (Legrini et al., 1993).

Os processo que envolvem a geração *in situ* de oxidantes de alto potencial, como o •OH, têm emergido como uma importante tecnologia para acelerar a oxidação de uma grande variedade de compostos (Bonton et al., 2001).

Mokrini et al. (1997) sugerem a faixa de pH alcalino para melhor eficiência desses processos. Segundo ele a ação do radical hidroxila nessa faixa é favorecida, no entanto outros autores só sugerem restrições a pH muito baixo ou muito alto.

#### 2.2.6.1 Fotólise da água

A excitação das ligações químicas, causada pela radiação, na maioria dos casos conduz a rupturas homolíticas das ligações e pode produzir a degradação da matéria orgânica em fase condensada e gasosa, como por exemplo, em hidrocarbonetos fluorados e clorados. No entanto, a principal ação da radiação, quando na ausência de oxidantes químicos, é na fotólise da água. A fotólise acontece pela ação da irradiação ultravioleta em comprimento de onda na faixa abaixo do UV-C, ou seja, menores que 190 nm. Na equação (2.6) está apresentada essa reação (Domènech et al., 2001).

$$H_2O + hv \rightarrow \bullet OH + H \bullet$$
 (2.6)

15

Essa reação produz radicais hidroxila e radicais hidrogênio com rendimentos quânticos dependentes do comprimento de onda da irradiação (por exemplo, 0,30 e 0,70 a 185 e 147 nm, respectivamente) (Domènech et al., 2001).

Também se produz elétrons aquosos, porém com rendimento quântico baixo ( $0,04 \text{ em } \lambda = 185 \text{ nm}$ ), que expressa a porcentagem de radicais hidroxila gerados pela reação.

$$H_2O + h_V \rightarrow \bullet OH + H^+ + e_{aq}$$
(2.7)

E a partir dos radicais primários geram-se rapidamente HO<sub>2</sub>• e O<sub>2</sub>• :

$$O_2 + H^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} \tag{2.8}$$

$$O_2 + e_{aq} \rightarrow O_2^{\bullet}$$
 (2.9)

Os oxidantes (•OH, HO<sub>2</sub>•, O<sub>2</sub>•-) e redutores (H•, e<sup>-</sup><sub>aq</sub>, HO<sub>2</sub>•, O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>) gerados podem conduzir simultaneamente a reações de redução e oxidação. Esta técnica é utilizada na obtenção de água ultrapura e no tratamento de compostos de difícil degradação, como os clorados (CICH<sub>3</sub>) e fluorados.

A fotólise direta da água tem a vantagem de não necessitar de agentes químicos adicionais, resultando em um método simples. No entanto, há necessidade de oxigênio no meio, uso de material de quartzo e disponibilidade de alta potência. Esta técnica ainda se encontra em fase de desenvolvimento com o objetivo de minimizar os custos operacionais envolvidos (Domènech et al., 2001).

Muitos autores têm o consenso de que cada tipo de efluente deve ser testado com diversos tipos de processos de tratamento oxidativo a fim de determinar o mais eficiente e suas condições de operação (Legrini et al., 1993).

## 2.2.6.2 Sistema UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Segundo Martyanov et al. (1997) o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta uma ampla aplicação prática em sistemas de degradação, enquanto a combinação UV/TiO<sub>2</sub> apresenta algumas restrições.

A clivagem da molécula de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por fótons com energia superior a ligação O-O tem um rendimento quântico quase unitário ( $\lambda_{HO}$  = 0,98 a 254 nm), e produz quase quantitativamente dois •OH para cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Domènech et al., 2001) e por cada quantum de radiação absorvido. Este mecanismo é o comumente aceito e encontrado na literatura (Legrini et al., 1993).

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \bullet OH \tag{2.10}$$

A fotólise do  $H_2O_2$  se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão. Cerca de 50 % do consumo energético se perde na forma de calor ou em emissões abaixo de 185 nm, absorvidas pelo tubo quartzo. Muitos pesquisadores utilizam lâmpadas que emitem na faixa de 254 nm, no entanto a absorção do  $H_2O_2$  é máxima a 220 nm (Legrini at al., 1993). Portanto, é conveniente o uso de lâmpadas de Hg e Xe-Hg, que são um pouco mais caras, mas emitem numa faixa de 210-240 nm (Domènech et al., 2001, Hunag et al., 1993).

Ocorrem também algumas reações que diminuem a eficiência do processo de tratamento, como as reações de recombinação dos radicais •OH, eq. (2.11). Se o sistema estiver com excesso de  $H_2O_2$ , os radicais hidroxila produzem radicais hidroperóxidos, eq (2.12), que são muito menos reativos e não parecem contribuir para a degradação dos compostos orgânicos (Legrini et al, 1993).

$$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2 \tag{2.11}$$

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HO_2 \bullet$$
 (2.12)

17
Além do peróxido de hidrogênio, outras espécies são capazes de absorver os fótons, podendo ocorrer a fotólise direta dos contaminantes, facilitando o processo de destruição oxidativa.

A intensidade radiação UV apresenta um decaimento exponencial a partir da superfície da lâmpada até o seio da solução, assim, segundo Domènech et al. (2001) é necessário estabelecer condições de fluxo turbulento para renovar continuamente a solução aos redores da fonte luminosa.

A utilização de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oferece grandes vantagens, visto que se trata de um oxidante comumente acessível, termicamente estável e pode ser armazenado, com os devidos cuidados. Os problemas de transferência de massa para esse sistema são minimizados devido à infinita solubilidade do peróxido de hidrogênio em água, o que não ocorre, por exemplo, com o O<sub>3</sub> (Huang et al, 1993).

Para a utilização de um sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não há necessidade de grandes investimentos e a operação é bastante simples. Em contrapartida, devido a uma baixa absortividade em 254 nm, há necessidade de se utilizar altas concentrações de oxidante. Também existe uma dificuldade para aplicação em águas que apresentem altas absorbância a  $\lambda = 300$  nm (Domenéch et al., 2001).

Nos processos de tratamento que utilizam quantidades de peróxido de hidrogênio em excesso para a geração de •OH há ocorrência de reações competitivas, que produzem um efeito inibitório para a degradação, já que os •OH são sucessíveis de recombinação ou a reação com o peróxido. Diante dessa situação deve-se determinar as quantidades ótimas do oxidante a ser utilizado e controlar bem o sistema. As reações são:

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \tag{2.13}$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2$$
(2.14)

$$2 \operatorname{HO}_{2^{\bullet}} \rightarrow \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} + \operatorname{O}_{2} \tag{2.15}$$

 $HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \tag{2.16}$ 

Observa-se que as reações (2.13) e (2.16) consomem •OH e assim diminui a probabilidade de oxidação da matéria orgânica, resultando numa menor eficiência do processo.

O processo utilizando UV e  $H_2O_2$  é um dos mais antigos e tem sido utilizado com êxito na remoção de contaminantes presentes em água e efluentes industriais, incluindo, aromáticos, fenóis e pesticidas (Huang, 1993).

No sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é necessário uma fonte artificial de UV-C para a produção de radicais hidroxila. A aplicação de lâmpadas de média pressão são encontradas em plantas pilotos e em reatores comerciais (Yue, 1997).

## 2.3 Degradação do Fenol Via POA

Entre os compostos orgânicos estudados na aplicação de Processos oxidativos Avançados, o fenol é um dos mais utilizados devido a sua alta toxicidade e relativa presença nos efluentes industriais (Roig et al., 2003).

O fenol é um composto refratário e comum em efluentes industriais (Chun et al., 1999). Trata-se de um composto de fácil solubilidade em água e constitui um dos principais poluentes a ser removido de águas residuárias (Mokrini et al., 1998).

A estequiometria da oxidação do fenol utilizando  $H_2O_2$  e  $O_2$  como agente oxidante é apresentada pelas equações (2.17) e (2.18) (Feng et al., 2004):

$$C_6H_6O + 14H_2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 17H_2O$$
 (2.17)

$$C_6H_6O + 7 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O$$
 (2.18)

No entanto, observa-se em trabalhos de degradação de fenol, como o de Teixeira (2002) e Feng et al. (2004), que a utilização do agente oxidante na proporção estequiométrica produz um efeito de destruição insignificante ou muito pequeno.

## 2.3.1 Intermediários de Reação

Durante a degradação do fenol ocorre a formação de alguns produtos intermediários de reação, como Benzoquinonas, Catecol e Hidroquinonas. Mokrini et al. (1997) quantificaram e qualificaram esses intermediários durante a degradação de fenol com O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados são apresentados da figura 2.2.

Fenge et al. (2004) estudaram a degradação de fenol com  $H_2O_2$  e analisaram os resultados por espectroscopia de UV-Vis de 180 a 400 nm, onde os picos mais evidentes (209 nm e 269 nm) foram utilizados para monitoramento. O autor relata o aparecimento temporário de um pico em 320 nm, que desaparece após algum tempo de reação, e esse pico seria devido aos intermediários coloridos formados.



Figura 2.2 – Perfis de concentração de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona (Mokrini et al, 1997, Mokrini et al, 1998). POA:  $O_3/UV/H_2O_2$ . pH 4.9,  $C_{H_2O_2i}$  =1,59.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Catecol.Benzoguinona,

Mokrini et al. (1997) estudaram o efeito da concentração de  $H_2O_2$  na degradação do fenol utilizando quatro lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (15 W) e observaram que existe um limite máximo de concentração do oxidante no meio de forma a contribuir para o processo, após esse limite, a eficiência começa a diminuir.

O processo de degradação do fenol utilizando um reator fotoquímico com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão também foi estudado por Roig et al. (2003). A oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV e confirmada por HPLC. Foi observado que a reação principal é a oxidação do anel aromático formando hidroquinona, benzoquinona e catecol, seguido pela clivagem do anel, gerando ácido mucônico, e finalmente a formação de ácidos carboxílicos, ácido oxálico e ácido fórmico. A figura 2.3 apresenta esse mecanismo.



Figura 2.3 – Mecanismo simplificado de degradação do fenol por POA. Sugerido por Roig et al. (2003).

Roig et al. (2003) observaram que o processo de degradação do fenol e dos intermediários acontecem ao mesmo tempo, chegando ao final somente os ácidos orgânicos.

## 2.4 Reator

O modelo do reator utilizado para o tratamento fotoquímico é sem dúvida de grande importância. Domènech et al. (2001) relatam que a eficiência da destruição fotoquímica de um determinado composto pode ser alterada drasticamente em função do desenho do reator, pois existem muitos fatores que afetam a dinâmica de degradação como, por exemplo, o tipo de lâmpada empregado, a geometria do reator, a hidrodinâmica envolvida, etc.

Feng et al. (2004) realizaram um estudo do efeito da injeção de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e ar no reator para a degradação de fenol utilizando o processo de foto-Fenton. Os autores observaram um aumento de 10 % da redução da DQO quando utilizaram ar em relação ao N<sub>2</sub>, e mais 10 % com aplicação de O<sub>2</sub> puro. Concluindo assim, que o oxigênio tem um efeito significativo nesse processo de oxidação.

Em outro estudo de degradação de fenol, no entanto utilizando dióxido de titânio em suspensão, Curcó et al. (1996) observaram que o oxigênio é necessário para uma melhoria do processo de oxidação, mas que sua concentração tem um limite de influência, um suprimento extra não afeta mais a taxa de reação.

Chun et al. (1999), desenvolveram um estudo de degradação de fenol a partir de UV/O<sub>2</sub> e também observam que o oxigênio tem um efeito positivo.

Dependendo do objetivo do tratamento, diferentes tipos de reatores podem ser utilizados. Segundo Yue, (1997) os parâmetros mais importantes que devem ser considerados são: (1) Concentração do poluente, (2) vazão ou volume a ser tratado e (3) grau de compostos refratários, grau de mineralização desejado e presença de inibidores ou consumidores de radicais.

Yue (1997) afirma também que são necessárias metodologias de projeto na área de reatores oxidativos, de forma a facilitar a aplicação comercial desses processos.

## 2.4.1 Regime de Escoamento

O regime de escoamento de fluidos viscosos em tubos pode ser classificado, entre outros tipos, por laminar e turbulento (Sissom, 1979; Welty, 1984):

- Escoamento laminar: a velocidade das partículas do fluido é relativamente baixa e se movem regularmente, permanecendo paralelas em todo o escoamento, como em lâminas. Não ocorre mistura macroscópica de fluido entre essas lâminas, somente a nível molecular.
- Escoamento turbulento: a velocidade das partículas do fluido é elevada e variam em torno de uma velocidade média. Nesse tipo de escoamento é favorecido o mecanismo de convecção em função da turbulência ocorrida.

Um parâmetro adimensional que caracteriza o regime de escoamento é o número de Reynolds, que depende não só da velocidade média do fluido, mas também do diâmetro do tubo, da massa específica e da viscosidade do fluido. O número de Reynolds é dado por:

$$Re = \frac{\rho.v.De}{\mu}$$
(2.19)

sendo,

 $\rho$  = massa específica do fluido (M/L<sup>3</sup>)

v = velocidade média do fluido (L/t)

D<sub>e</sub> = diâmetro equivalente (L)

 $\mu$  = viscosidade do fluido (M/L.t)

Para tubos de seção circular o escoamento é caracterizado laminar para Reynolds menor que 2100 e turbulento para Reynolds acima 4000. Existindo, portanto, uma região de transição com Re entre 2100 a 4000, onde o regime pode ser laminar ou turbulento dependendo das condições de entrada e da distância da entrada do fluido (McCabe, 1993; Geankoplis, 1993).

Para o escoamento em tubos de seção circular o *De* é o próprio diâmetro interno do tubo, mas para escoamento em tubos de seção anular o diâmetro equivalente é dado por (Welty, 1984; Sissom, 1979, Bird, 1996):

$$De = \frac{4.A}{P} \tag{2.20}$$

sendo,

A = área da seção transversal ( $L^2$ )

P = perímetro de tubo molhado pelo líquido (L)

Assim, para o caso de um tubo de seção anular com uma lâmpada cilíndrica concêntrica no seu interior, tem-se

$$De = 4. \frac{\pi / 4.(Dit^2 - Del^2)}{\pi (Dit + Del)} = Dit - Del$$
(2.21)

24

sendo

D<sub>it</sub> = diâmetro interno do tubo (L)

D<sub>el</sub> = diâmetro externo da lâmpada (L)

Assim, pode-se avaliar o número de Reynolds para escoamento em tubos de seção anular utilizando-se a seguinte equação (McCabe, 1993).

$$Re = \frac{\rho.v.(Dit - Del)}{\mu}$$
(2.22)

## 2.4.2 Perda de Carga e Fator de Atrito

Segundo Fox (1985) a perda de carga representa a energia mecânica convertida em energia térmica por efeitos de atrito. A perda de carga ( $h_i$ ) em tubulações tem uma definição matemática que é a razão entre a diferença de pressão existente entre dois pontos e a massa específica do fluido que escoa. Essa é dividida em duas classes, a perda de carga distribuída, devido ao percurso que o fluido percorre e a perda de carga localizada, que é aquela decorrente de válvulas, cotovelos, juntas e outros. A equação (2.23) é utilizada para a perda de carga distribuída.

$$h_j = \frac{\Delta p}{\rho} \tag{2.23}$$

A perda de carga distribuída é devido ao atrito do fluido com a parede do tubo, e esse atrito é expresso como um fator, o fator de atrito. Assim,  $h_l$  pode ser dada pela seguinte equação (Fox, 1985):

$$h_l = f \frac{L v^2}{2.D} \tag{2.24}$$

sendo,

f: fator de atrito

- L: comprimento da tubulação (L)
- v: velocidade do fluido (L/t)
- D: diâmetro interno do tubo (L)

Para o caso de tubos com sessão anular, a perda de carga é definida em função do diâmetro equivalente, resultado em (Welty, 1984):

$$h_l = f \frac{L v^2}{De.2} \tag{2.25}$$

Para o escoamento em regime laminar a equação (2.25) tem a seguinte forma:

$$h_l = \left(\frac{64}{\text{Re}}\right) \frac{L.v^2}{De.2} \tag{2.26}$$

que resulta em,  $f = \frac{64}{\text{Re}}$  (Fox, 1985), que é a equação de uma reta.

Já para o escoamento turbulento, não existe uma expressão analítica para o fator de atrito, sendo necessário obter seus valores experimentalmente, como é apresentado pelo diagrama de Moody em função de Reynolds e da rugosidade (figura 2.4).



Figura 2.4 – Fator de atrito para tubos circulares (Fox, 1985).

Analisando-se a figura 2.4 observa-se a existência de três comportamentos distintos para o fator de atrito em função do número de Reynolds. Um comportamento linear, correspondente ao regime laminar, um comportamento não linear, característico para o escoamento turbulento e um comportamento não definido, correspondente à região de transição entre laminar e turbulento.

O fator de atrito também pode ser expresso em função da altura de fluido. Pela equação (2.25) tem-se,

$$\frac{\Delta P}{\rho} = f \frac{L v^2}{De.2} \tag{2.27}$$

mas,

 $\Delta P = \rho. g. \Delta h \tag{2.28}$ 

assim,

$$\frac{\rho \cdot g \cdot \Delta h}{\rho} = f \frac{L \cdot v^2}{De.2} \tag{2.29}$$

$$f = \frac{De.2.g.\Delta h}{L.v^2}$$
(2.30)

sendo,  $\Delta h$  é a perda de carga em unidades de comprimento.

## 2.4.3 Projeto de Reatores

O projeto de reatores inclui a cinética química. Nesta ciência, as equações de projeto são desenvolvidas a partir de um balanço de massa no sistema que se deseja projetar, levando-se em conta os parâmetros de reação.

## 2.4.3.1 Reator Pistonado em Estado Estacionário

Os reatores que operam em estado estacionário são os modelos mais apropriados para as finalidades industriais, onde geralmente são processadas grandes quantidades de material. Outra característica de aplicação é quando a taxa de reação é razoavelmente ou extremamente alta. São reatores onde se obtém uma ótima qualidade do produto desejado devido suas condições operacionais (Levenspiel, 2000).

A principal característica desse modelo de reator ideal é que a composição do fluido varia ponto a ponto ao longo do escoamento e a mistura é perfeita na direção perpendicular, ou seja, radialmente (Smith, 1981).

Na figura 2.5 está apresentado esse tipo de reator, onde se têm as seguintes definições:

C<sub>A0</sub>: concentração da corrente de entrada (massa/ volume)

F<sub>A0</sub>: vazão mássica da corrente de entrada (massa/ tempo)

v<sub>0</sub>: vazão da corrente de entrada (volume/tempo)

CAf: concentração da corrente de saída (massa/ volume)

F<sub>Af</sub>: vazão mássica da corrente de saída (massa/ tempo)

v<sub>f</sub>: vazão da corrente de saída (volume/tempo)

X<sub>A0</sub>: conversão na da corrente de entrada

X<sub>Af</sub>: conversão na da corrente de saída



Figura 2.5 - Reator pistonado

Seja o caso de um reator do tipo pistonado no estado estacionário. Realizando um balanço de massa em um elemento de controle dentro do reator, a equação de projeto fica, em termos da conversão de um reagente A (Levenspiel, 2000):

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{0}^{X_{A}} \frac{dX_{A}}{-r_{A}}$$
(2.31)

sendo,

 $\tau$ : tempo de residência dentro do reator (t)

X<sub>A</sub>: conversão do regente A

-r<sub>A</sub> : taxa de reação do reagente A (M/L<sup>3</sup>.t)

ou, a mesma equação de projeto em termos da concentração

$$\tau = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

sendo,

 $C_A$ : concentração do reagente A (M/L<sup>3</sup>)

Assim, possuindo dados cinéticos confiáveis da taxa de reação dos elementos envolvidos, pode-se projetar o tamanho do reator necessário para atingir um determinado grau de conversão no produto.

Na figura 2.6 tem-se a representação gráfica das equações de desempenho para reatores pistonados.



Figura 2.6 – Representação gráfica das equações de desempenho para reatores pistonados (Levenspiel, 2000).

(2.32)

#### 2.4.3.2 Reatores com Reciclo

No caso de reatores de fluxo contínuo com reciclo, parte do efluente é retornado para a alimentação. Se a fração de reciclo tender a zero, esse reator se aproxima de um reator de fluxo pistonado, ou seja, não há mistura axial. Se a fração de reciclo for muito alta, ele se aproxima de um reator de mistura perfeita. Para reatores em que não existem correntes de entrada ou saída, mas um reservatório de mistura perfeita é utilizado, altas taxas de reciclo nesse sistema produz um comportamento do tipo reator batelada, e esse arranjo é chamado reator batelada com reciclo (Smith, 1981).

Para casos onde o processo exija um volume de reator muito grande, que impossibilita sua construção ou operação devido a suas dimensões ou ao seu alto custo, pode-se obter o mesmo resultado operando um reator com reciclo. O reciclo pode ser empregado tanto em reatores contínuos como em batelada (Smith, 1981).

Ambos os arranjos de reatores com reciclo mencionados acima, são bastante utilizados em laboratório no estudo e obtenção de dados cinéticos quando operados a altas taxas de reciclo. A razão para a necessidade de altas taxas de reciclo é que a conversão por passo no reator seja muito baixa. A conversão por passo é medida entre a concentração de entrada no reator ( $C_{ER}$ ) e a concentração de saída do reator ( $C_{SR}$ ) (figura 2.7). Essa pequena conversão por passo gera uma operação caracterizada como operação em um reator diferencial, ainda que a diferença de concentração entre a alimentação ( $C_E$ ) e o descarte ( $C_S$ ) seja relativamente grande (Smith, 1981).

Muitas vezes quando o sistema é operado continuamente sem reciclo, ocorre a dificuldade de se determinar a diferença de concentração entre a entrada e saída do reator ( $C_{ER} - C_{SR}$ ), devido a baixa conversão. Assim, uma outra vantagem da operação com reciclo é que ela pode eliminar problemas de medidas como esse, pois, pode-se obter uma grande diferença de concentração entre a entrada do sistema ( $C_E$ ) e a saída ( $C_S$ ) mesmo que a conversão por passo seja pequena.

31



Figura 2.7 – Sistema contínuo com reciclo

O mesmo serve para o reator batelada com reciclo, onde a concentração pode ser medida com o decorrer do tempo de experimento e se observar uma mudança significativa na concentração da solução do reservatório ao mesmo tempo em que a mudança de concentração por passo no reator é pequena (Smith, 1981).

## 2.4.3.3 Reator com Reciclo em Estado Estacionário e Reações Autocatalíticas

Os reatores com reciclo em estado estacionário apresentam algumas vantagens de aplicação em sistemas em que há ocorrência de reações autocatalíticas devido à cinética de reação.

#### a) Reator com Reciclo em Estado Estacionário

Nos reatores contínuos com reciclo parte do efluente é retornado para a

alimentação e esta quantidade que retorna é a corrente de reciclo.



Na figura 2.8 está apresentado esse tipo de reator.

Figura 2.8 – Reator pistonado com reciclo

Levenspiel (2000) e Smith (1981) ressaltam que a operação com reciclo é vantajosa em determinadas situações devido à possibilidade e flexibilidade de se escolher a razão de reciclo desejada para a operação. No caso de algumas reações complexas, com grau de mistura intermediário correspondente a taxas de reciclo intermediárias, produz-se máxima seletividade para um produto intermediário (Fogler, 1999).

Esse sistema é bastante utilizado no estudo de reações que ocorrem lentamente, onde é necessário um maior tempo de residência dos reagentes dentro do reator. O resultado é uma diferença significativa entre a concentração de alimentação e efluente do sistema, facilitando sua determinação (Smith, 1981).

A razão de reciclo é definida como

 $R = \frac{Volume \ de \ fluido \ que \ retorna \ à \ entrada \ do \ reator}{Volume \ que \ sai \ do \ sistema}$ 

À medida que a razão de reciclo é modificada muda-se o comportamento do reator, desde reator pistonado (R = 0) até reator de mistura perfeita (R =  $\infty$ ). O reciclo proporciona um meio de se obter vários graus de mistura em um reator pistonado. Desenvolvendo a equação de projeto para esse sistema, mostrado na figura 2.8, tem-se,

$$\frac{V}{F_{A1}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}=X_{Af}} \frac{dX_{A}}{-r_{A}}$$
(2.33)

onde,  $F_{A1}$  é a corrente de entrada do reagente A no reator, sendo a soma das correntes nova e de reciclo.

F<sub>A1</sub> = vazão mássica de A não convertido + vazão mássica de A proveniente da proveniente da corrente de reciclo alimentação nova

Os valores de  $F_{A1}$  e  $X_{A1}$  não são conhecidos, assim há necessidade de se colocar a equação (2.33) em função de quantidades conhecidas antes de utilizálas.

Um balanço de massa na entrada do reator da figura 2.8 fornece

$$F_{A1} = R. F_{A0} + F_{A0} = (R+1) F_{A0}$$
(2.34)

e, também, a conversão,

$$X_{A1} = 1 - \frac{C_{A1}}{C_{A0}}$$
(2.35)

No ponto K as correntes que se encontram podem ser somadas diretamente:

$$F_{A1} = F_{A0} + F_{A3}$$
  
 $v_1 = v_0 + v_3 = v_0 + R.v_f$ 

e quando divididas resultam em

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{v_1} = \frac{F_{A0} + F_{A3}}{v_0 + R.v_f} = \frac{F_{A0} + R.F_{A0} \cdot (1 - X_{Af})}{v_0 + R.v_0 \cdot (1 + X_{Af})} = C_{A0} \cdot \left(\frac{1 + R - R.X_{Af}}{1 + R}\right)$$
(2.36)

Tem-se ainda a definição de razão de reciclo, que pode ser escrita da seguinte forma.

$$R = \frac{C_{A_0} - C_{A_j}}{C_{A_j} - C_{A_f}}$$

Combinado as eqs. 2.35 e 2.36 temos  $X_{A1}$  em função de quantidades perfeitamente medidas tem-se

$$X_{A1} = \left(\frac{R}{R+1}\right) X_{Af} \tag{2.37}$$

Assim, substituindo 2.34 e 2.37 na eq 2.33 obtém-se

$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \cdot \int_{\frac{R}{R+1}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$
(2.38)

Para o caso de sistemas com densidade constante, essa equação pode ser escrita em termos da concentração (Levenspiel, 2000, Smith, 1981, Hill, 1977).

$$\tau = \frac{C_{A0} \cdot V}{F_{A0}} = -(R+1) \cdot \frac{\int_{C_{A0}+R.C_{Af}}^{C_{Af}} \frac{dC_{A}}{-r_{A}}}{R+1} - \frac{dC_{A}}{-r_{A}}$$
(2.39)

35

As equações 2.38 e 2.39 são representadas graficamente na figura 2.9.



Figura 2.9 – Representação das equações de desempenho para reatores com reciclo (Levenspiel, 2000).

Graficamente, corresponde dizer que o tempo espacial, por exemplo, é determinado pelo produto entre o valor da área da integral, que pode ser representada por uma altura média (pelo teorema do valor médio), e (R+1).

#### b) Reações do tipo Autocatalíticas

Um grupo de reações bastante importante são as reações autocatalíticas. Estas reações se caracterizam por ter uma taxa de reação baixa no início, devido à presença de uma pequena quantidade de produto. Em seguida a taxa aumenta até um valor máximo, conforme o produto é formado, e cai novamente a um valor baixo de taxa à medida que o reagente é consumido (Levenspiel, 2000). A figura 2.10 apresenta o comportamento dessas reações.



Figura 2.10 - Comportamento característico de reações autocatalíticas

Uma estequiometria simplificada e demonstrativa seria a seguinte (Levenspiel, 2000):

 $A + R \rightarrow R + R$ 

ou seja, com pouco R formado, a taxa de reação é baixa, quanto mais R se produz, mais se desenvolve a reação até que ocorra a falta do reagente A, reduzindo novamente a taxa.

Levenspiel (2000) apresenta graficamente o comportamento das taxas de reação para essas reações (figura 2.11).



Figura 2.11 – Curva típica de taxa x concentração para reações autocatalíticas (Levenspiel, 2000).

Esse comportamento característico é observado na degradação do fenol por diferentes processos oxidativos avançados estudados por Teixeira (2002).

Segundo Levenspiel (2000) os sistemas que apresentam tais curvas de taxa-concentração apresentadas anteriormente levam a interessantes problemas de otimização, e isso será possível de se observar nesse trabalho.

No caso geral de reações ordinárias de ordem n (n > 0) o reator pistonado é sempre superior ao reator de mistura, ou seja, ele requer um menor volume para se atingir uma mesma conversão. No entanto, no caso de reações autocatalíticas observa-se extremos de situações ideais, dependendo do objetivo. Para baixas conversões o reator de mistura perfeita necessita de um menor tempo de residência. Já, para conversões suficientemente altas, o reator pistonado necessita de menor tempo (figura 2.12). Existe ainda uma região intermediária de igualdade.



Figura 2.12 – Eficiência de reatores em reações autocatalíticas

As reações autocatalíticas são ideais para se trabalhar com reatores pistonados com reciclo, onde uma parte do produto é sempre retornado ao reator, juntamente com a alimentação nova (Levenspiel, 2000).

# 2.4.3.4 Razão de Reciclo Ótima

No caso de um composto ser processado até atingir uma conversão final X<sub>Af</sub> em um reator com reciclo, uma análise desse sistema sugere que deve haver uma razão particular de reciclo capaz de minimizar o volume do reator ou seu tempo espacial (Levenspiel, 2000).

A razão de reciclo ótima é encontrada diferenciando-se a equação de projeto do reator com reciclo (eq.2.40) em relação a R e igualando-a a zero. Assim:

$$\frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \cdot \int_{X_{AV}}^{X_{AV}} \frac{dX_A}{-r_A}$$
(2.40)

fazendo,

$$\frac{d\left(\frac{\tau}{C_{A0}}\right)}{dR} = 0$$
(2.41)

Do teorema do cálculo: se,

$$F(R) = \int_{a(R)}^{b(R)} f(x, R) dx$$
 (2.42)

então,

$$\frac{dF}{dR} = \int_{(R)}^{\beta(R)} \frac{\partial f(x,R)}{\partial R} dx + f(b,R) \cdot \frac{db}{dR} - f(a,R) \cdot \frac{da}{dR}$$
(2.43)

$$\frac{d(\tau/C_{A0})}{dR} = 0 = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_{A}}{-r_{A}} + 0 - \frac{R+1}{-r_{A}} \bigg|_{X_{Ai}} \frac{dX_{Ai}}{dR}$$
(2.44)

sendo

$$\frac{dX_{Ai}}{dR} = \frac{X_{Af}}{(R+1)^2}$$
(2.45)

Combinando as equações e rearranjando os termos, tem-se para o ponto ótimo da razão de reciclo (Levenspeil, 2000):

$$\frac{1}{-r_{A}}\Big|_{X_{Ai}} = \frac{\int_{X_{Ai}}^{X_{Ai}} \frac{dX_{A}}{-r_{A}}}{\left(X_{Af} - X_{Ai}\right)}$$
(2.46)

Isso pode ser exemplificado pela figura 2.13.



Figura 2.13 – Comparação entre razões de reciclo alta, ótima e baixa.

A razão de reciclo ótima é aquela que introduz no reator uma alimentação cujo valor de  $(1/-r_A)$  (KL na figura 2.13) se iguala ao valor médio de  $(1/-r_A)$  no reator como um todo (PQ na figura 2.13).

Reescrevendo a eq. 2.46 de outra maneira pode-se ter uma melhor visualização gráfica do sistema.

$$\frac{1}{-r_A}\Big|_{X_{Af}} \cdot (X_{Af} - X_{Ai}) = \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$
(2.47)

Assim, os termos da equação são representados por um retângulo (lado esquerdo) e por uma área integrada (lado direito) na figura 2.14.



Figura 2.14 – Comparação das áreas

O lado esquerdo da equação 2.47 corresponde ao retângulo em cinza na figura 2.14, e o lado direito corresponde à área integral hachurada. Quando se tem uma alta razão de reciclo o retângulo é menor que a área integral. Quando se tem uma baixa razão de reciclo a área do retângulo é maior que a da integral. A igualdade da equação é atingida quando ambas as áreas forem iguais, correspondendo assim ao valor da razão de reciclo ótima.

Pode-se expressar também a eq. 2.46 em termos de concentração, resultando no seguinte:

$$\frac{1}{-r_{A}}\Big|_{C_{Ai}} = \frac{\int_{-r_{A}}^{C_{Ai}} \frac{dC_{A}}{-r_{A}}}{(C_{Ai} - C_{Af})}$$
(2.48)

que, de forma análoga pode-se rearranjar

$$\frac{1}{-r_{A}}\Big|_{C_{Ai}} \cdot (C_{Ai} - C_{Af}) = \int_{C_{Af}}^{C_{Ai}} \frac{dC_{A}}{-r_{A}}$$
(2.49)

42

e a figura 2.15 apresenta de forma gráfica uma interpretação para essa equação, sendo o lado esquerdo a área do retângulo cinza e o lado direito a área integrada hachurada.



Figura 2.15 – Comparação das áreas

Observa-se, como anteriormente, que quando se tem uma razão de reciclo muito alta a área do retângulo é menor que a área integrada, e quando a razão de reciclo é muito baixa a área integrada é menor. A igualdade da eq. 2.49 só será satisfeita quando as duas áreas forem iguais, determinando assim o valor ótimo da razão de reciclo, de forma a minimizar o volume do reator ou o tempo de residência.

Analisando a equação 2.39 numericamente, observa-se que quando o valor de R é muito grande a concentração da entrada do reator,  $C_{Ai}$ , se aproxima da concentração de saída  $C_{Af}$ , e o termo (R+1) fica muito grande. Quando R é muito pequeno, a concentração  $C_{Ai}$  se aproxima da concentração da alimentação nova  $C_{A0}$ , de forma que o valor da integral fica muito grande. Assim, observa-se que os dois extremos resultam em um aumento do volume do reator, sendo importante a determinação da razão ótima de reciclo.

## 2.4.4 Reator Batelada com Reciclo

O sistema de reator batelada com reciclo é composto por um reator e um reservatório com mistura perfeita, e para que esse sistema se comporte como um reator batelada é necessário uma alta taxa de reciclo (Smith,1981). Com uma alta vazão pode se considerar que o regime é completamente misturado (Curcó et al., 1996).

Esse sistema, assim como o reator com reciclo em estado estacionário, é também muito utilizado no estudo de reações que ocorrem muito lentamente, onde é necessário um alto tempo de operação, resultando em grandes mudanças de concentração no reservatório (Smith, 1981).

O reator batelada com reciclo combina algumas vantagens do reator de mistura e do reator de fluxo tubular. Com alta taxa de circulação e volume pequeno do reator, em relação ao volume total do sistema, a conversão por passo é pequena.



Na figura 2.16 é apresentado um reator batelada com reciclo.

Figura 2.16 – Reator tubular com reciclo

Para fazer o balanço de massa para o sistema algumas suposições são

feitas: o volume das linhas de conexão e da bomba são desprezíveis e é suposto que a reação ocorre somente no reator, assim a taxa de produção da espécie i é  $Jr_i dV_R$ . Haverá ainda a contribuição do termo de acúmulo, tanto no reator de volume  $V_R$  como no reservatório de volume  $V_T$ . Esses volumes são considerados constantes e o tanque reservatório é suposto de mistura perfeita. Assim (Smith, 1981):

$$\int_{0}^{V_{R}} r dV_{R} = \frac{d}{dt} \int C_{R} dV_{R} + V_{T} \frac{dC_{T}}{dt}$$
(2.51)

A concentração C<sub>R</sub> varia com a posição dentro do reator tubular, contudo a maior aplicação do reator batelada com reciclo é a operação sob condições de reator diferencial. Assim, a mudança de concentração entre a entrada e saída do reator é muito pequena, C<sub>R</sub>  $\approx$  C<sub>T</sub>. Também, para operação diferencial a taxa de reação r é aproximadamente constante ao longo do reator. Sob essas restrições a eq. 2.51 reduz a

$$r = \left(\frac{V_R + V_T}{V_R}\right) \cdot \frac{dC_T}{dt}$$
(2.52)

Essa é a equação para a taxa de reação em um reator batelada com reciclo com operação em modo diferencial. Esses reatores são usados para determinar a taxa de reação a partir de medidas experimentais (Smith, 1981).

É importante determinar as condições em que a suposição de operação diferencial é válida. Para isso faz-se um balanço de massa no reator. Supondo

que a vazão volumétrica Q é constante e que a concentração de i na corrente efluente é C<sub>e</sub>, tem-se

$$Q.C_{T} - Q.c_{e} + \int_{0}^{V_{R}} r.dV_{R} = \frac{d}{dt} \int C_{R}.dV_{R}$$
(2.53)

igualando-se os termos da equação 2.51 e 2.53 e resolvendo para CT-Ce

$$C_T - C_e = -\frac{V_T}{Q} \cdot \frac{dC_T}{dt}$$
(2.54)

A concentração  $C_R$  no reator varia de  $C_T$  até  $C_e$ . Portanto,  $C_R \approx C_T$  se  $(C_T-C_e) \rightarrow 0$ . Se essa condição é satisfeita a equação 2.52 é válida. Substituindo  $dC_T/dt$  da equação 2.52 em 2.54 tem-se os critérios desejados em termos de condições operacionais e da taxa de reação:

$$C_T - C_e = -\frac{V_R}{Q} \left( \frac{V_T}{V_R + V_T} \right) r$$
(2.55)

sendo, r é a taxa de produção da espécie i.

Assim, conclui-se que para baixas taxas de reações,  $(C_T-C_e)\rightarrow 0$ , o modo de operação em reator diferencial é obtido. Como resultado obtêm-se  $V_R/Q$  pequeno, isto é, altas vazões de refluxo e pequeno volume do reator são empregados (Smith, 1981).

Esse tipo de arranjo é utilizado para a determinação de dados cinéticos em laboratório, onde se faz a retirada de amostras no reservatório para análise e todo o sistema está na mesma composição. Smith (1981) sugere a seguinte modificação na equação 2.52 para sistemas reais, onde o aparato deve ser projetado para que o volume do reator e da linha sejam muito menores que o volume do reservatório. Assim, a equação é aplicada da seguinte maneira:

$$r = \frac{V_i}{V_R} \cdot \frac{dC}{dt}$$
(2.52)

sendo

V<sub>t</sub>= volume total (reator + linha+ reservatório)

V<sub>R</sub>= volume do reator

C= Concentração do componente

# 2.5 Ajuste de Modelos pelo Método Spline Modificado

O ajuste de modelos matemáticos utilizando-se dados experimentais é utilizado com bastante freqüência na ciência, seja com o objetivo de observar um determinado comportamento do sistema ou na criação de modelos matemáticos que os representem.

Alguns conjuntos de dados não apresentam bom ajuste quando se utiliza um único polinômio para estimar seus valores. Um exemplo disso são dados que refletem um comportamento com inflexões causadas por erros. Neste caso o polinômio não é capaz de se ajustar com boa precisão.

Outra dificuldade é quando os dados experimentais têm um comportamento de curva côncava ou convexa. O ajuste por um único polinômio resulta em diversas inflexões e isso acarreta na obtenção de derivadas pontuais com valores não condizentes com a realidade física dos dados.

Os métodos de ajuste de curvas são aplicados à análise de dados experimentais para a verificação da validade de um modelo matemático e, também para a determinação de seus parâmetros. Os métodos mais utilizados são o Método dos Mínimos Quadrados e o Método da Máxima Verossimilhança. O objetivo desses métodos, quando aplicado a um modelo matemático, é encontrar estimativas dos parâmetros ( $a_j$ ) do modelo e dos valores médios das variáveis (x), minimizando os desvios ( $\epsilon_i$ ). Uma suposição importante desses métodos é que as variáveis estão sujeitas a erros experimentais que seguem uma distribuição gaussiana (Normal) com média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$ , N( $\mu$ , $\sigma^2$ ), e essa suposição é muito bem aceita no universo da estatística (Nunhez, 1990; Bruns, 2002).

A diferença entre esses dois métodos é que o Método dos Mínimos Quadrados supõe que os desvios-padrão da variável independente X<sub>i</sub> são nulos, ou seja,  $\varepsilon_{xi}$ : N(0,0) e os desvios-padrão da variável dependente Y<sub>i</sub> são diferentes de zero e iguais entre si,  $\varepsilon_{y}$ : N(0, $\sigma^{2}$ ). Em suma, esse método assume que a variável independente X é isenta de erro e todo o erro experimental está na variável Y. Já o método da Verossimilhança supõe que os desvios-padrão das variáveis X<sub>i</sub> e Y<sub>i</sub> são diferentes de zero e diferentes entre si. Tanto a variável independente quanto a variável dependente estão sujeitas a erros experimentais, ou seja,  $\varepsilon_{x}$ : N(0, $\sigma^{2}_{xi}$ ) e  $\varepsilon_{y}$ : N(0, $\sigma^{2}_{yi}$ ) (Nunhez, 1990).

A técnica Spline é bastante utilizada para ajuste de modelos a dados experimentais. Esse ajuste é feito por várias funções dependentes entre si, que aproximam uma função complicada por um conjunto de funções simples, onde cada função é definida entre pontos nodais (pontos que unem as funções) consecutivos de forma que as duas primeiras derivadas são contínuas sempre. A dependência das funções spline é expressa pela igualdade das derivadas em ambos os lados dos pontos nodais e as funções passam por todos os pontos experimentais que a definem (Nunhez, 1990; Ruggiero, 1996; Nunhez, 2004).

A função spline cúbica é a mais utilizada. Ela é uma função polinomial por partes e contínua, onde cada parte,  $f_k(x)$ , é um polinômio de grau três. Os intervalos são definidos para todos dois pontos consecutivos. A função spline tem a primeira e segunda derivada contínuas, o que faz com que essa curva  $f_k(x)$  não tenha picos e nem troque abruptamente de curvatura nos nós (Ruggiero, 1996).

Segundo Nunhez (2004) o método spline cúbico funciona bem para conjuntos de pontos bem comportados, mas fornece pontos de inflexões irreais

48

quando os dados apresentam erros experimentais. Para sobrepor esse inconveniente, Klaus at al. (1967) desenvolveram uma técnica denominada Método Spline Estendido (MSE) que combina o método dos mínimos quadrados e o spline cúbico. Tamir (1981) e Taitel at al. (1983) desenvolveram uma variação do método spline estendido com duas implementações:

- 1- Os intervalos do Método Spline Estendido não eram mais restritos aos pontos experimentais, podendo ser criados entre esses.
- 2- Através do controle do valor da segunda derivada as curvas côncavas ou convexas mantêm esse formato. A condição é que a segunda derivada deve ser positiva quando a curva é côncava e negativa quando é convexa.

Nunhez et al. (1993) desenvolveram uma técnica intitulada Método Spline Modificado (MSM), que combina o Princípio da Máxima Verossimilhança e o método spline cúbico, e estende o método mencionado anteriormente. Por permitir incertezas em ambas as variáveis dependente e independente, o método spline modificado apresenta melhores ajustes de dados que o spline simples e que o MSE.

De modo a melhorar os resultados e a facilitar a utilização do MSM, Nunhez et al. (2004) agruparam as técnicas no Método Spline Modificado juntamente com as duas modificações desenvolvidas por Tamir (1981) e Taitel (1983) em um software livre, o Power Spline®.

O Método Spline Modificado utiliza um número de pontos para cada intervalo e o melhor spline cúbico é determinado pelo princípio da máxima verossimilhança. A aplicação deste princípio é equivalente a minimizar a função objetivo S dada por (Nunhez, 2004):

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left[ W_{X_i} (X_i - x_i)^2 + W_{Y_i} (Y_i - y_i)^2 \right]$$
(2.53)

49

onde os pesos são

$$W_{\chi_i} = \frac{1}{\sigma_{\chi_i}^2}$$
 e  $W_{\chi_i} = \frac{1}{\sigma_{\chi_i}^2}$  (2.54)

sendo X<sub>i</sub> e Y<sub>i</sub> são os dados experimentais e x<sub>i</sub> e y<sub>i</sub> são os valores ajustados e  $\sigma_{Xi}$  e  $\sigma_{Yi}$  são os desvios-padrão.

Os valores ajustados  $(x_i, y_i)$ , i=1,2,...N, são sujeitos as seguintes condições:

• 
$$F_i = y_i - f_k(x_i) = 0$$
, para  $x_{k \le x_i \le x_{(k+1)}}$ , (2.55)

• 
$$f'_{k-1}(x_{(k)}) = f'_{k}(x_{(k)})$$
 (2.56)

Pela igualdade da primeira derivada nos pontos nodais determina-se o conjunto de restrições a seguir:

$$\phi_{k} = \frac{L_{k}}{6} \cdot C_{k-1} + \left(\frac{L_{k} + L_{k+1}}{3}\right) \cdot C_{k} + \frac{L_{k+1}}{6} \cdot C_{k+1} - \frac{A_{k-1}}{L_{k}} + \left(\frac{1}{L_{k}} + \frac{1}{L_{k+1}}\right) \cdot A_{k} - \frac{A_{k+1}}{L_{k+1}} = 0$$
(2.57)

com i=1,..., N (nº de pontos experimentais) k=2,...,K (nº de intervalos)

onde  $f_k(x_i)$  é a função spline cúbica para o k-ésimo intervalo e (K-1) é o número de intervalos. A equação da função spline para o k-ésimo intervalo é:

$$f_{k}(x_{i}) = \left(\frac{C_{k+1} - C_{k}}{6.L_{k+1}}\right) (x_{i} - x_{k})^{3} + \frac{C_{k}}{2} (x_{i} - x_{k})^{2} + \left[\left(\frac{A_{k+1} - A_{k}}{L_{k+1}}\right) - \left(\frac{C_{k+1} + 2.C_{k}}{6}\right) L_{k+1}\right] (x_{i} - x_{k}) + A_{k}$$

$$(2.58)$$

sendo,

$$A_k = f_k(x_k)$$
 $C_k = f'_k(x_k)$  $i=1,...,N$  (n° de pontos experimentais) $L_{k+1} = x_{k+1} - x_k$  $x_{k \le X_i} \le x_{(k+1)}$  $k=1,...,K$  (n° de intervalos)

A função a ser miminizada (2.53), com o conjunto de restrições (Eq. 2.55) e (Eq. 2.57), requer a minimização em relação aos coeficientes  $A_k$  e  $C_k$  para os valores médios das variáveis x<sub>i</sub> e y<sub>i</sub>. A necessidade da minimização de S é atingida pela utilização dos multiplicadores de Lagrange, e as minimizações são apresentadas por Nunhez et al. (2004).

Com a implementação da escolha dos limites do intervalo a metodologia ficou mais flexível. A única exigência é a necessidade de que cada intervalo deve ter no mínimo três pontos para garantir a minimização da eq. 2.53. O número máximo de pontos utilizados em cada função é quatro, embora, em princípio, esta restrição não exista. Esta prática é adotada por propiciar melhores ajustes.

A figura 2.17 apresenta graficamente o ajuste spline em um conjunto qualquer de dados, com as fronteiras dos intervalos.



Figura 2.17 – Ajuste Spline e as fronteiras dos intervalos

A segunda implementação que ajuda no ajuste de curvas côncavas e convexas tornou-se muito útil diante da dificuldade em se ajustar esses tipos de curvas.

O software Power Spline® tem um critério de escolha dos extremos dos intervalos, mas deixa também a opção de o usuário determinar esse valor, respeitando as restrições já comentadas. Quando essa escolha é automática, os valores de  $x_k$  são escolhidos como sendo fronteiras dos intervalos, conforme a figura 2.18.



Figura 2.18 – Fronteiras dos intervalos do ajuste automático

# 3. Material e Métodos

Nesse capítulo são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados para a realização dos experimentos. Entres os equipamentos estão tanto os utilizados para análise como os reatores construídos. Descrevem-se ainda as metodologias analíticas empregadas para a análise de algumas substâncias que fazem parte do sistema.

# 3.1 Reagentes

Na tabela 3.1 são apresentados os reagentes utilizados no processo de degradação e nos métodos de análise.

Reagente	Fórmula química	Marca	Concentração
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2$	Degussa	50% m/m
Fenol	C <sub>6</sub> H₅OH	Merck	P.A. 99,5 %
Metavanadato de Amônio	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Merck	P.A.
Ácido Sulfúrico	$H_2SO_4$	Mallinckrodt	P.A. 98,2 %
Permanganato de Potássio	KMnO₄	J. T. Baker	P.A. 99,4 %
Oxalato de Sódio	$Na_2C_2O_4$	Quimis	P.A. 99,9 %

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados

# 3.2 Equipamentos

Para a realização do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

• Reator de tubo aço inox 304 SCH 10 S, de diâmetro nominal 1", diâmetro
interno de 27,30 mm, espessura de parede de 2,77 mm e volume útil de 245 mL.

- Reator de tubo aço inox 304 SCH 10 S, de diâmetro nominal 1 ½ ", diâmetro interno de 42,38 mm, espessura de parede de 2,77 mm e volume útil de 1015 mL.
- Lâmpada UV 102 W, de média pressão, da marca Trojan, LPHO 185/254 nm, com diâmetro externo de 20,5 mm.
- Fonte TROJANUVMAX de 102 W, 120/220 V, 60 Hz.
- Fonte eletrônica convencional 40 W, 60 Hz.
- Fonte eletrônica convencional 100 W, 60 Hz.
- Reservatório de PVC com capacidade para 5 L.
- Serpentina de vidro.
- Bomba centrífuga 1/6 HP (124 W), 3420 rpm, com cabeçote de Teflon® e capacidade de 22 L/min.
- Bomba centrifuga de baixa capacidade.
- Rotâmetro.
- Analisador de Carbono Orgânico Total TOC 5000 Shimadzu.
- Espectrofotômetro 6405 UV-Vis JENWAY.
- Radiômetro com célula de medida em 254 nm.

# 3.3 Métodos Analíticos

Durante a realização dos experimentos foram coletadas amostras das soluções para acompanhamento do processo de degradação do fenol e do peróxido de hidrogênio. Assim, são descritas as metodologias analíticas empregadas.

## 3.3.1 Padronização da Solução Concentrada de Peróxido de Hidrogênio

A solução concentrada de peróxido de hidrogênio Degussa foi padronizada utilizado-se uma solução de permanganato de potássio 0,0189 mol/L. Esta última solução foi preparada dissolvendo-se 3,2 g de KMnO<sub>4</sub> em 100 mL de água e padronizada com oxalato de sódio (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Preparou-se uma solução diluída de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio ácido com adição de ácido sulfúrico e realizou-se a titulação com KMnO<sub>4</sub> em brando aquecimento, determinando-se assim a concentração da solução de peróxido de hidrogênio.

### 3.3.2 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

O método utilizado para a determinação do peróxido de hidrogênio durante o processo de degradação do fenol é o descrito por Oliveira et al. (2001), que se baseia na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido (equação 3.1) produzindo o cátion peroxivanádio que apresenta uma coloração vermelha. Esse cátion tem um máximo de absorção em 450 nm, onde se realizou o monitoramento para determinação do peróxido de hidrogênio através de uma curva de calibração.

$$VO_3^+ + 4 H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3 H_2O$$
 (3.1)

A solução utilizada foi a de Vanadato de Amônio 0,1 mol/L em  $H_2SO_4$  0,5 mol/L. Esta solução foi preparada dissolvendo-se 11,6978 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> em 26,6 mL de  $H_2SO_4$  98,2 % e completando-se o volume até 1000 mL com água destilada.

Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções de  $H_2O_2$  de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg/L. De cada solução foram

coletadas 10 mL e adicionados 1 mL de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 0,1 mol/L. Essa quantidade de vanadato foi determinada coletando 10 mL da solução 100 mg/L de peróxido de hidrogênio e adicionado gradativamente gotas de vanadato até que a absorvância em 450 nm permanecesse constante, garantindo assim que todo peróxido tenha sido convertido.

## 3.3.3 Analise de Carbono Orgânico Total (TOC)

A análise de carbono orgânico total (TOC) tem sido muito utilizada no monitoramento da degradação de compostos orgânico nos mais diferentes processos empregados de tratamento (Legrini et al., 1933). Exemplos de aplicação são os trabalhos de Curcó et al. (1993), utilizando TiO<sub>2</sub> e radiação solar na degradação de fenol; o de Chun et al. (1999), na degradação de fenol com TiO<sub>2</sub>; Mokrini et al. (1998), destruindo fenol com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, O<sub>3</sub> em diversas combinações.

Vale lembrar que muitos trabalhos apresentam resultados do acompanhamento da degradação do composto orgânico inicialmente adicionado ao sistema, não levando em conta a formação de outros intermediários, como o trabalho de Mokrini et al. (1997), que apresenta dados do desaparecimento de fenol quantificado por cromatográfica líquida (HPLC). No caso dos sistemas de degradação do fenol é de conhecimento a formação de intermediários, portanto a taxa de desaparecimento de fenol é muito maior que a de desaparecimento dos outros compostos orgânicos formados no sistema. No mesmo trabalho o autor relata que conseguiu uma redução de 100 % da concentração de fenol após 60 min de experimento e a redução do TOC foi de apenas 40 % após 70 min.

O monitoramento de carbono orgânico total foi realizado coletando-se amostras de solução durante o processo de degradação e determinado em Analisador de Carbono Orgânico Total – TOC 5000 Shimadzu. Este equipamento determina a concentração de carbono total e carbono inorgânico em mg/L. Primeiramente é feita a determinação do Carbono Total (TC) pela injeção da amostra em um forno a 680 °C contendo um catalisador, ocorrendo a conversão de todo carbono existente a  $CO_2$  que é determinado por absorção em infravermelho não disperso. Em seguida, é realizada a determinação do Carbono Inorgânico (IC), que é proveniente de carbonatos e bicarbonatos. Nesse caso a amostra é acidificada liberando  $CO_2$  que é determinada da mesma forma que o TC. A concentração de Carbono Orgânico Total (TOC) é determinada pela diferença entre a concentração de TC e IC. O sistema é todo automatizado e fornecendo o resultado completo.

# 3.4 Reator Fotoquímico

O reator fotoquímico foi construído em aço inox 304. Ele é constituído de um sistema de entrada onde o fluido é distribuído radialmente. Ao entrar no reator o fluido percorre uma distância de 14,4 cm em torno de um tarugo de aço inox, do mesmo diâmetro do tubo de quartzo que protege a lâmpada, com o objetivo de se estabelecer um regime de escoamento desenvolvido antes de contado com a lâmpada.

A lâmpada é protegida por uma camisa de quartzo de 2,05 cm de diâmetro e 96 cm de comprimento. Este material é necessário para que não ocorra a absorção da radiação ultravioleta pelo material de proteção.

Na figura 3.1 é apresentado o reator fotoquímico utilizado. A área de contato da lâmpada com o fluido é de 1236,5 cm<sup>2</sup>. Foram construídos dois reatores idênticos com diâmetros internos diferentes, um de 2,73 cm e outro de 4,24 cm. O primeiro resultou em um volume útil de reator (a partir do início da lâmpada) de 245 mL e o segundo 1015 mL.

BIBLIOTECA CENTRAL DESENVOLVIMENTO COLEÇÃO UNICAMP



Figura 3.1 – Reator fotoquímico

# 3.5 Potência da lâmpada em 254 nm

Com o objetivo de se determinar a potência emitida pela lâmpada de ultravioleta trojan em 254 nm foram realizadas medidas de intensidade de radiação com um radiômetro. Para isso utilizou-se uma célula plana, circular de 1 cm<sup>2</sup>, que mediu a intensidade de radiação em 254 nm. Foram realizadas medições utilizando três fontes diferentes para a lâmpada, a fonte trojan de 102 W, e duas fontes convencionais, uma de 40 W e outra de 100 W. Estes últimos são os freqüentemente utilizados em lâmpadas fluorescentes.

A lâmpada foi protegida com papel alumínio ficando expostos apenas os 3 pontos de medida. A fonte foi conectada à lâmpada e as medições foram realizadas após 10 minutos da lâmpada ligada, para que ocorresse a estabilização da mesma.

As medidas foram realizadas em 3 posições da lâmpada, com o radiômetro plano encostado da lateral curva da lâmpada, no início, no meio e na ponta, retirando-se daí um valor médio da intensidade de radiação.

# 3.6 Determinação dos Regimes de Escoamento

Como observado na figura 2.4, a variação do fator de atrito em função do número de Reynolds para tubos cilíndricos de seção circular apresenta três comportamentos característicos, que determinam uma região de escoamento laminar, uma de escoamento turbulento e uma região de transição. Como não se encontrou na literatura informação ou um diagrama que caracterize as faixas de Reynolds para tubos de seção anular, foi construído um diagrama do fator de atrito pelo número de Reynolds. Para isso, realizaram-se medidas da perda de carga no reator, determinando-se assim o fator de atrito correspondente para várias vazões de alimentação, conseqüentemente vários números de Reynolds.

O sistema montado para o experimento é apresentado na figura 3.2 e consiste na entrada de água pelo lado inferior do reator e saída pelo lado superior. Pelas tomadas de pressão nos pontos A e B pode-se assim determinar a perda de carga e conseqüentemente o fator de atrito para o sistema. O fluido utilizado foi a água, que representa muito bem a solução a qual realizou-se o tratamento, que é uma solução de fenol e peróxido de hidrogênio bastante diluída. O reator utilizado foi o de menor diâmetro interno (2,73 cm).



Figura 3.2 – Arranjo experimental para determinação da perda de carga

Seja h as alturas de fluido, P<sub>A</sub> e P<sub>B</sub> as respectivas pressões nos pontos A e B. Utilizando-se de conceitos de estática de fluidos obtém-se a diferença de pressão entre os pontos A e B.

$$P_{A} - \rho_{agua}.g. h_{2} + \rho_{ar}.g. h_{d} - \rho_{agua}.g. h_{1} = P_{B}$$
$$P_{A} - P_{B} = \rho_{agua}.g. h_{2} + \rho_{agua}.g. h_{1} - \rho_{ar}.g. h_{d}$$

Desprezando a pressão exercida pela coluna de ar, tem-se:

 $P_{A} - P_{B} = \rho_{\text{água}} g. (h_{2} + h_{1})$ 

A diferença de pressão entre os pontos A e B ocorrem por dois fatores, o primeiro devido à coluna de água existente entre esses dois pontos e segundo devido ao atrito do fluido com as paredes do reator. Portanto, pode-se expressar essa diferença como:

 $P_A - P_B = \Delta P_{atrito} + \rho_{agua} g$ . h

Assim,

$$\Delta P_{\text{atrito}} + \rho_{\text{água}} g_{\text{.}} h = \rho_{\text{água}} g_{\text{.}} (h_2 + h_1)$$

$$\Delta P_{\text{atrito}} = \rho_{\text{água}} g_{\text{.}} (h_2 + h_1 - h)$$
(3.2)

Relacionando as alturas de fluido tem-se ainda

$$h - h_1 = h_2 - h_d$$
  
 $h_d = h_2 + h_1 - h_d$ 

Portanto, pela equação (3.2) obtém-se a seguinte expressão para a queda de pressão devido ao atrito.

$$\Delta P_{\text{atrito}} = \rho_{\text{água}}.g. h_{\text{d}}$$
(3.3)

Utilizando essa diferença de pressão na equação (2.27), tem-se a equação (3.4), que no caso do sistema construído fica da forma:

$$f = \frac{De.2.g.h_d}{L.v^2} \tag{3.4}$$

61

Assim, determinou-se o fator de atrito em função da diferença de altura de fluido entre os dois ramos do tubo de tomada de pressão, que foram o primeiro e o ultimo ponto de amostragem. Portanto para cada vazão de líquido, que está relacionada com um número de Reynolds, determinou-se o fator de atrito correspondente, e assim construiu-se o diagrama f x Re para o sistema.

## 3.7 Sistema de Degradação Contínuo

Este sistema foi montado com o objetivo de se estudar o processo de degradação do fenol e do peróxido de hidrogênio em dois regimes de escoamento, o laminar e o turbulento, realizando os experimentos em um único reator. Não foram esperados nesta etapa grandes valores de conversão, visto que o objetivo foi somente perceber a influência das variáveis no sistema.

O reator foi dividido em 4 reatores internos para que se pudesse aumentar a velocidade de escoamento do fluido, obtendo assim valores de Reynolds no regime laminar e no turbulento, mantendo-se o mesmo tempo de residência. Na figura 3.3 é apresentado esse sistema.

O ponto 1 foi sempre o ponto inicial dos reatores internos, ou seja, seu início. Para a vazão de 2,2 L/min os pontos de amostragem foram o 1 e o 2 com um tempo de residência de 1,32 s. Ao dobrar a vazão para 4,4 L/min os pontos utilizados foram 1 e 3, dobrando o volume do reator e mantendo o mesmo tempo de residência, e assim por diante, pois

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{2.V}{2.Q} = \frac{3.V}{3.Q} = \frac{4.V}{4.Q}$$
(3.5)



Figura 3.3 – Sistema contínuo de degradação em reator tubular anular

Nesse sistema foi utilizado o reator tubular de diâmetro interno 2,73 cm, um reservatório de alimentação e um de descarte, ambos de 50 L, uma bomba centrífuga e um rotâmetro. Foram preparados 50 L de solução desejada. Esta foi recirculada entre a bomba e o tanque de alimentação por 10 minutos para se homogeneizar a mistura. Após agitação o sistema foi completado com a solução e a lâmpada permaneceu ligada por 10 minutos com o sistema parado para que a ela estabilizasse sua potência. Em seguida a bomba foi ligada e a vazão desejada foi controlada no rotâmetro utilizando-se um conjunto de válvulas. A partir daí foram coletadas amostras de cerca de 20 mL em intervalos de tempo de 3 minutos nas posições desejadas, de acordo com o número de Reynolds, até que se observasse que o sistema entrou em regime, ou seja, que as concentrações permanecessem constantes. No final do experimento, quando o regime foi atingido, foram coletados amostras em todos os pontos (de 1 a 5) com o objetivo de se verificar o perfil de concentração dentro do reator.

Na tabela 3.2 são apresentados os valores das vazões e os pontos de amostragem utilizados para cada valor de Reynolds desejado, em condições de regime laminar e turbulento.

Reynolds	Vazão (L/min)	Pontos de Amostragem	Tempo de Residência (s)
975 – Laminar	2,2	1 e 2	1,32
2924 – Turbulento	6,6	1 e 4	1,32
<u> 3900 – Turbulento</u>	8,8	1 e 5	1,32

Tabela 3.2 - Valores das vazões e locais de amostragem.

A distância entre cada dois pontos próximos de coletas é de 19 cm resultando em um volume de reator interno para cada trecho de 48,5 mL.

Nesse sistema foram realizados estudos de degradação do peróxido sozinho e do fenol em solução com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As soluções foram preparadas com água destilada sem correção do pH, que ficou em torno de 6,5 a 7.

## 3.7.1 Estudo da Degradação de Peróxido de Hidrogênio

No estudo da degradação do peróxido foram analisados os efeitos do regime de escoamento, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e potência da lâmpada.

### Efeito da Concentração do Peróxido de Hidrogênio

Para observação do efeito da concentração de peróxido foram realizados os experimentos da tabela 3.3, onde em regime laminar e com a mesma potência

(40 W) observou-se a degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em duas concentrações.

Reynolds	Vazão (L/min)	Potência (W)	С <sub>н2О2</sub> (mg/L)
975	2,2	40	30
975	2,2	40	90

Tabela 3.3 – Experimentos para análise do efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Efeito da Potência da Lâmpada

Para observação do efeito da potência da lâmpada foram realizados os experimentos apresentados na tabela 3.4, onde em regime laminar e mesma concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observou-se a degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando duas fontes eletrônicas para a mesma lâmpada.

Tabela 3.4 – Experimentos para análise do efeito da potência da lâmpada.

Reynolds	Vazão (L/min)	Potência (W)	С <sub>н2О2</sub> (mg/L)
975	2,2	40	90
975	2,2	102	90

### Efeito do Regime de Escoamento

Para observação do efeito do regime de escoamento foram realizados os experimentos da tabela 3.5, onde, utilizando-se a mesma potência de lâmpada e concentração de peróxido, se observou a degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em escoamento em regime laminar e turbulento (com mesmo tempo de residência).

Reynolds	Vazão (L/min)	Potência (W)	C <sub>H2O2</sub> (mg/L)
975 – Laminar	2,2	40	90
2924 – Turbulento	6,6	40	90
3900 – Turbulento	8,8	40	90

Tabela 3.5 – Experimentos para análise do efeito do regime de escoamento.

## 3.7.2 Estudo da Degradação de Fenol

Diversos experimentos semelhantes aos realizados para a degradação do peróxido de hidrogênio foram realizados para a degradação de fenol. No entanto, como o tempo de residência dentro do reator foi muito pequeno a conversão do fenol em seus intermediários também foi muito pequena. Assim, não foi possível observar uma diferença significativa na concentração de TOC entre a entrada e saída do reator.

Esta dificuldade de análise ocorreu devido ao limite de detecção na análise de TOC. Diante disso foi necessária a utilização de um sistema com reciclo, de forma a aumenta o tempo de residência.

# 3.8 Sistema de Degradação Com Reciclo

Nessa etapa foram estudadas a influência de alguns parâmetros no processo de degradação do fenol, e essas variáveis foram observadas em valores diferentes. As variáveis estudadas foram:

- Concentração de Peróxido de Hidrogênio
- Potência de Lâmpada
- Regime de Escoamento
- Diâmetro do Reator (Espessura Anular)

O sistema utilizado é apresentado na figura 3.4, onde foram utilizadas duas bombas centrifugas, dois reatores de aço com diâmetros diferentes, uma lâmpada, duas fontes de energia, um reservatório, um rotâmetro e uma serpentina de vidro como sistema de refrigeração.



Figura 3.4 – Sistema de Degradação com Recirculação

Na figura 3.5 é apresenta uma foto do aparato experimental, onde se têm os reatores 1 e 2 que foram ligados ao sistema de acordo com o experimento desejado.



Figura 3.5 – Aparato experimental

1- Reator de aço inox 304 de diâmetro interno igual a 4,24 cm, 2- Reator de aço inox 304 de diâmetro interno igual a 2,73 cm, 3- Lâmpada UV de média pressão, 102 W, Trojan, 4- Fonte eletrônica convencional 40 W, 5- Fonte TROJANUVMAX de 102 W, 6- Reservatório com capacidade de 5 L, 7- Rotâmetro, 8- Comando de válvulas, 9- Bomba centrífuga 1/6 HP e capacidade de 22 L/min., 10- Reservatório de água gelada de refrigeração, 11- Bomba centrífuga de baixa vazão, 12- Serpentina de vidro

Foram preparadas soluções de fenol TOC = 100 mg/L e peróxido de hidrogênio nas concentrações desejadas utilizando-se água destilada sem correção do pH, que ficou em torno de 6,5 a 7. O volume utilizado da solução foi de 3,5 L. Esta foi colocada no sistema e recirculada por cinco minutos, com a lâmpada desligada, com objetivo de homogeneizar a mistura.

As vazões de operação do sistema foram controladas utilizando-se um sistema de válvulas e rotâmetro. Logo após a agitação foi retirada uma amostra inicial, e, então, se ligou a lâmpada e a bomba iniciando o processo de degradação. A degradação do fenol foi monitorada retirando-se amostras de 4,5 mL do tanque reservatório com o passar do tempo.

As soluções foram preparadas e colocadas no sistema na temperatura aproximada de 20 °C. Após início da degradação a temperatura da solução tendeu a aumentar e foi controlada em 38 °C usando um sistema de refrigeração composto por uma serpentina de vidro, bomba e água gelada.

Foram estudados nesta etapa dois reatores com diâmetros diferentes, um com diâmetro interno de 2,73 cm que juntamente com a lâmpada (diâmetro externo 2,05 cm) proporcionou uma espessura anular de fluido de 3,4 mm e outro com diâmetro interno de 4,24 cm que proporcionou uma espessura anular de fluido de 10,9 mm.

As variáveis do sistema foram estudadas em dois níveis (valores), conforme mostrado na tabela 3.6. Os valores do número de Reynolds foram escolhidos a partir do experimento de determinação do regime de escoamento, apresentado na seção 4.3.

Variável	Nível 1	Nível 2
С <sub>H2O2</sub> (mg/L)	600	800
Número de Reynolds	1500	4500
Potência da Lâmpada (W)	40	102
Diâmetro Interno do Reator (cm)	2,7	4,2

Tabela 3.6 – Variáveis e níveis estudadas

Os experimentos foram realizados de forma a combinar todas essas quatro variáveis em dois níveis cada uma. Como o objetivo foi estudar o efeito dessas variáveis no processo de degradação do fenol, realizando assim um estudo tanto do processo como do reator, esta metodologia foi aplicada para perceber as possíveis interações entre as varáveis, pois esse planejamento contempla todas as combinações possíveis entre as mesmas. A tabela 3.7 apresenta a matriz do planejamento dos experimentos.

Ensaio	С <sub>н2О2</sub> (mg/L)	Re	Potência (W)	Diâmetro (cm)
1	600	1500	40	2,7
2	800	1500	40	2,7
3	600	4500	40	2,7
4	800	4500	40	2,7
5	600	1500	102	2,7
6	800	1500	102	2,7
7	600	4500	102	2,7
8	800	4500	102	2,7
9	600	1500	40	4,2
10	800	1500	40	4,2
11	600	4500	40	4,2
12	800	4500	40	4,2
13	600	1500	102	4,2
14	800	1500	102	4,2
15	600	4500	102	4,2
16	800	4500	102	4,2

Tabela 3.7 – Planejamento dos experimentos

O número de Reynolds é função do diâmetro do reator, assim, são apresentados na tabela 3.8 as velocidades e vazões de recirculação utilizadas em cada reator de forma a fornecer o mesmo número de Reynolds.

	Reator 1		Reator 2	
	(diâmetro interno 2,73 cm)		(diâmetro in	terno 4,24 cm)
Reynolds	Vazão (mL/min)	Velocidade (cm/s)	Vazão (mL/min)	Velocidade (cm/s)
1500	3,386	22,10	4,454	6,87
4500	10,157	66,31	13,361	20,61

Tabela 3.8 – Velocidades e vazões de recirculação utilizadas

## 3.9 Projeto de Reatores Fotoquímicos

A utilização de equações matemáticas envolvendo intensidade de radiação, reações químicas e mecanismos de transferência de massa não tem sido muito aplicada na concepção e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes. Tanto os componentes como suas concentrações costumam sofrer variações, e ainda, esses sistemas são geralmente constituídos por reações químicas bastante complexas. Em virtude destas dificuldades e de outras, fica difícil estabelecer os valores dos parâmetros de projeto em todas as variáveis desde o início, como a potencia de lâmpada a ser utilizada, tamanho do reator e vazão de efluente.

A utilização de um processo contínuo com reciclo em sistemas fotoquímicos de tratamento de efluentes é favorecida quando a quantidade de efluente a ser tratada é grande, necessitando de um alto tempo de permanência dos reagentes dentro do reator. Um outro fator que favorece esse sistema é quando os componentes estão diluídos ou quando as reações ocorrem lentamente, como é o caso da degradação do fenol.

A presente proposta de projeto desses reatores vem em complemento a um conhecimento prévio dos processos oxidativos avançados, fornecendo conhecimento de quais parâmetros são considerados importantes, como o diâmetro do reator, e determina as melhores condições de operação de forma a aumentar a eficiência do processo.

Esse sistema envolvendo a degradação de fenol utilizando peróxido de

hidrogênio e radiação ultravioleta se comporta de maneira semelhante às reações autocatalíticas, onde no início a taxa de reação é pequena devido a pouca quantidade de produto formada. Na medida que a concentração de produto aumenta essa também aumenta, e no final, quando a quantidade de reagente é pequena a taxa de reação tende a diminuir novamente. Nesse processo ocorre a formação de compostos intermediários como as benzoquinonas e hidroquinonas, que na fase final são convertidas a  $CO_2$  e  $H_2O$ .

Pelo fato da degradação do fenol possuir esse comportamento em curva na forma de "S", esse processo leva a um interessante problema de otimização quando operado em reatores contínuos com reciclo, pois utilizando uma razão de reciclo intermediária se consegue produzir uma seletividade para um produto intermediário, acelerando o processo de degradação.

As etapas de projeto propostas conduzem a determinação da razão ótima de reciclo utilizando-se de dados cinéticos, ou seja, na determinação da vazão de reciclo que diminui ao máximo o tempo de residência dos compostos dentro do reator, e conseqüentemente, proporciona uma máxima vazão possível de tratamento. Com isso obtém-se uma condição ótima para a operação em processo contínuo, com um tempo de residência bem menor do que aquele empregado quando não se utiliza o reciclo. A seguir descreve-se a metodologia desenvolvida para essa otimização.

Essa metodologia desenvolvida leva em conta que se tem em mãos um reator já construído, onde se optou por uma determinada lâmpada e pelo diâmetro do reator. A partir daí se realizam os testes experimentais para a retirada dos dados cinéticos necessários. A metodologia é descrita a seguir.

## 3.9.1 Metodologia para Determinação das Condições de Reciclo

Tendo-se o conhecimento da concentração do componente que se deseja realizar o tratamento (C<sub>i</sub>), a concentração final desejada (C<sub>f</sub>) e preferencialmente a melhor concentração dos reagentes que irão promover o processo de oxidação,

deve-se realizar o experimento em batelada para a obtenção dos dados necessários para o projeto. A metodologia será descrita em etapas.

#### Etapa 1: Experimento em Batelada de Degradação do Composto

O parâmetro mais importante a ser determinado é o comportamento da taxa de reação do sistema, para uma determinada lâmpada, concentração do composto orgânico a ser degradado e para uma concentração de reagente. Os dados cinéticos do processo de degradação são determinados usando o próprio reator tubular construído, porém operando em sistema em batelada e com reciclo, como descrito na figura 3.4. O sistema é constituído pelo reator tubular, uma bomba e por um reservatório. As amostras do efluente em processo de degradação devem ser coletadas no tanque reservatório com o passar do tempo, até que se atinja uma concentração abaixo daquela de que se deseja obter no processo operando continuamente. A metodologia analítica sugerida para o monitoramento é a determinação de Carbono Orgânico Total, (TOC), pois é necessário medir uma grandeza a qual ocorra sua diminuição até a eliminação completa de todos os componentes. Isso não seria possível se utilizasse no monitoramento a concentração da substância principal a ser degradada, como o fenol, por exemplo, pois decorrido um certo período de tempo não haveria mais a presença desta substância e ainda existiria uma grande concentração de compostos intermediários formados.

### Etapa 2: Determinação da Taxa de Reação

Com os dados da variação da concentração de TOC com o tempo é possível se determinar a taxa de reação para o sistema. A obtenção da taxa de reação é realizada mediante o ajuste do modelo matemático aos dados de TOC em função do tempo, utilizando o Método Spline Modificado que fornece um conjunto de splines cúbicas. Nunhez (1993) afirma que quando o conjunto de

dados apresenta diferentes inflexões, uma representação por um único polinomial não é satisfatória. No capítulo de resultados e discussões será apresentada a justificativa de não se utilizar um ajuste por polinômio nesse trabalho, devido aos problemas de inflexões mencionados.

O ajuste é feito pelo Software Power Spline® e a equação utilizada é a 2.58.

$$f_{k}(x_{i}) = \left(\frac{C_{k+1} - C_{k}}{6.L_{k+1}}\right) (x_{i} - x_{k})^{3} + \frac{C_{k}}{2} (x_{i} - x_{k})^{2} + \left[\left(\frac{A_{k+1} - A_{k}}{L_{k+1}}\right) - \left(\frac{C_{k+1} + 2.C_{k}}{6}\right) L_{k+1}\right] (x_{i} - x_{k}) + A_{k}$$

$$(2.58)$$

sendo,

 $x_k \le x_i \le x_{k+1} e L_{k+1} = x_{k+1} - x_k.$ 

A equação 2.58 é utilizada para todos os intervalos do conjunto de dados experimentais. E o software fornece os valores de x utilizado em cada extremo de intervalo,  $x_k e x_{k+1}$ , e as constantes  $A_k$ ,  $A_{k+1}$ ,  $C_k e C_{k+1}$  para cada intervalo. Esse também fornece como resultado os valores da função, da primeira e segunda derivada em  $x_k$ , respectivamente,  $A_k = f_k(x_k)$ ,  $f'(x_k) e C_k = f''_k(x_k)$ .

O valor de uma derivada, em qualquer ponto do domínio pode ser determinado utilizando a derivada da equação 2.58 e os valores das constantes e dos extremos do intervalo desejado, que são os mesmos da equação 2.58. A equação derivada é

$$f'_{k}(x_{i}) = \left(\frac{C_{k+1} - C_{k}}{2.L_{k+1}}\right) (x_{i} - x_{k})^{2} + C_{k} (x_{i} - x_{k}) + \left[\left(\frac{A_{k+1} - A_{k}}{L_{k+1}}\right) - \left(\frac{C_{k+1} + 2.C_{k}}{6}\right) L_{k+1}\right]$$

$$3.5$$

sendo,

 $x_k \le x_i \le x_{k+1} \in L_{k+1} = x_{k+1} - x_k$ 

Os dados obtidos nesse trabalho experimental referem-se à variação da concentração de Carbono Orgânico Total com o tempo. No entanto, essa grandeza não é diretamente a taxa de reação do sistema. Como definido por Smith (1981), ela é uma taxa de reação aparente, que deve ser corrigida para uma taxa verdadeira pela relação 2.52, envolvendo os volumes do reator e volume total do sistema, constituído pelo reator, reservatório e o volume da linha.

$$r_{TOC} = \left(\frac{V_t}{V_R}\right) \left(\frac{dC_{TOC}}{dt}\Big|_{Ap}\right)$$
(2.52)

sendo,

 $V_t$ = volume total (reator + linha+ reservatório)

V<sub>R</sub>= volume do reator

C= Concentração do componente

Seguindo esse procedimento obtém-se o comportamento da taxa de reação com o tempo, ou com a variação da concentração de TOC.

### Etapa 3: Determinação da Razão Ótima de Reciclo

Para a determinação da razão ótima de reciclo deve-se determinar a concentração de TOC e o inverso da taxa de reação na entrada no reator após a mistura das correntes nova e de reciclo, C<sub>TOCi</sub> e 1/-r<sub>TOCi</sub>, de forma a satisfazer a igualdade da equação 2.48, fornecendo a condição de razão ótima de reciclo que minimiza o tempo de residência. Estes valores de concentração e inverso da taxa são determinados pela diferenciação da equação de projeto de reatores com reciclo em relação a razão de reciclo e igualando-se a zero.

$$\frac{1}{-r_{TOC}}\Big|_{C_{TOCi}} = \frac{\int_{r_{TOCi}}^{C_{TOCi}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}}}{(C_{TOCi} - C_{TOCf})}$$
(2.48)

#### Essa equação pode ser rearranjada na seguinte forma

$$\frac{1}{-r_{TOC}}\Big|_{CTOCi} \cdot \left(C_{TOCi} - C_{TOCf}\right) = \int_{ToCf}^{C_{TOCi}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}}$$
(2.49)

sendo, o lado esquerdo da equação corresponde a um retângulo de base ( $C_{TOCi} - C_{TOCf}$ ) e altura (1/- $r_{TOC}$ )<sub>CTOCi</sub>, e lado direito da equação corresponde a área integral de (1/- $r_{TOC}$ ) entre os limites de  $C_{TOCi}$  e  $C_{TOCf}$ . A igualdade só será satisfeita quando se encontrar um valor de  $C_{TOCi}$  que iguale os dois termos, e este valor é somente um.

A equação 2.49 é apresentada na forma gráfica na figura 3.6, sendo a área do retângulo representada em cinza e a área da integral hachurada. O ponto de equilíbrio deve estar entre uma baixa razão de reciclo, onde o valor da concentração na entrada do reator tende à concentração de entrada da solução no sistema, e uma alta razão de reciclo, sendo que neste caso o valor da concentração na entrada do reator se aproxima da concentração de saída do reator, que é igual à de saída do sistema.

Para cada valor de  $r_{TOC}$  tem-se um valor de  $C_{TOC}$  associado, assim devese fazer a conversão algébrica da primeira variável para 1/- $r_{TOC}$  e graficar em função de  $C_{TOC}$  resultando em um comportamento dos dados semelhante a curva da figura 3.6.



Figura 3.6 – Concentração que determina a razão ótima de reciclo

Em seguida deve-se realizar um novo um ajuste spline desses dados pelo Power Spline®, e novamente será gerado um número t de equações iguais ao número de intervalos assumidos pelo método matemático. No entanto, nessa etapa de ajuste, devido ao formato côncavo da curva, deve-se utilizar a opção de forçar a concavidade fornecida pelo Power Spline®. Para um ajuste que utilize 4 intervalos, que vão de x<sub>1</sub>-x<sub>2</sub>, x<sub>2</sub>-x<sub>3</sub>,..., x<sub>4</sub>-x<sub>5</sub>, terão os parâmetros A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, ..., A<sub>5</sub> e C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>,..., C<sub>5</sub> e para cada equação é utilizado 4 destes parâmetros.

Diante das equações deve-se iniciar o cálculo de ambos os termos da equação 2.49 separadamente. Isso é realizado partindo do valor da concentração final que se deseja atingir até que se encontre o valor de  $C_{TOCi}$  que satisfaz a equação. No entanto, deve-se atentar para os intervalos em que cada conjunto de parâmetros é válido, e para o cálculo da integral quando houver a mudança de intervalo o valor da integral deve ser somado ao seguinte, pois, cada intervalo inicia-se com valor de integral igual a zero. Para o cálculo do produto  $(1/-r_{TOC})_{CTOCi} \times (C_{TOCi} - C_{TOCf})$  isso não ocorre pois para este cálculo só é necessário o valor pontual da função.

Para facilitar o entendimento vamos dividir a equação 2.49 em duas, a primeira referente à área do retângulo e a segunda referente à área da integral (3.6 e 3.7 respectivamente).

$$Rt = \frac{1}{-r_{TOC}} \Big|_{CTOCi} \left( C_{TOCi} - C_{TOCf} \right)$$
(3.6)

$$I = \int_{r_{OC}}^{c_{TOC}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}}$$
(3.7)

Para o cálculo de *Rt*, a partir do valor inicial de  $C_{TOCi}$  (que deve coincidir com o valor final da concentração a ser atingida) deve-se utilizar a equação 2.58 para determinar o valor de (1/- $r_{TOC}$ )<sub>CTOCi</sub> e multiplicar por ( $C_{TOCi}$  - $C_{TOCf}$ ). Esse valor é então armazenado. Em seguida realiza-se o cálculo da integral *I*. No entanto é desenvolvida uma nova equação para essa etapa, que nada mais é que a integral da eq. 2.58, fornecendo assim diretamente o valor da integral até o ponto C<sub>TOCi</sub>. A equação integral é a eq. 3.8.

$$\int_{x_{k}}^{x_{i}} f_{k}(x_{i}) = \left(\frac{C_{k+1} - C_{k}}{24 \cdot L_{k+1}}\right) \cdot (x_{i} - x_{k})^{4} + \frac{C_{k}}{6} \cdot (x_{i} - x_{k})^{3} + \left[\left(\frac{A_{k+1} - A_{k}}{2 \cdot L_{k+1}}\right) - \left(\frac{C_{k+1} + 2 \cdot C_{k}}{12}\right) \cdot L_{k+1}\right] \cdot (x_{i} - x_{k})^{2} + A_{k} \cdot (x_{i} - x_{k})$$
(3.8)

com  $x_k \le x_i \le x_{k+1} e L_{k+1} = x_{k+1} - x_k$ .

Então o valor da integral *I* deve ser comparado com o valor de *Rt*. Inicialmente o valor da integral é maior do que o valor de *Rt*. Repete-se este procedimento fornecendo incrementos no valor de  $C_{TCOi}$  e essa diferença vai diminuindo com o aumento do valor de  $C_{TOCi}$  até que seja zero. Esse valor de  $C_{TOCi}$  que satisfaz a equação 2.49 é o valor que será utilizado no cálculo da razão ótima de reciclo e do tempo de residência das moléculas no reator. A  $C_{TOCi}$  pode ser determinado através de uma função a ser minimizada, que nada mais é que a diferença entre a integral *I* e *Rt*.

Com o valor de  $C_{TOCi}$  determinado e com os valores já estipulados inicialmente de  $C_{TOCo}$  e  $C_{TOCf}$  pode-se calcular então a razão ótima de reciclo, que é

$$R = \frac{C_{TOC_0} - C_{TOC_i}}{C_{TOC_i} - C_{TOC_i}}$$
(3.9)

#### Etapa 4: Determinação da Vazão de Alimentação e de Recirculação

De posse do valor da razão ótima de reciclo e do valor de  $C_{TOCi}$ , determina-se o tempo de residência necessário das moléculas no sistema, através da equação de projeto para reatores tubulares com reciclo (eq. 2.39). O valor da integral na eq. 2.39 é o mesmo encontrado pela eq. 3.8 no momento que os valores da integral *I* e de *Rt* foram iguais e determinaram o valor de  $C_{TOCi}$ .

$$\tau = -(R+1) \int_{CTOC_i}^{C_{TOC}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}}$$
(2.39)

O tempo de residência para o reator tubular com reciclo é definido como a razão entre o volume do reator e a vazão de alimentação. Assim, de posse do volume do reator determina-se a vazão de alimentação que o sistema deve operar (eq. 3.10). E de acordo com a figura 2.8, a qual deu origem a equação de projeto de reatores tubulares contínuos com reciclo, o volume da linha deve ser minimizado ao máximo.

$$\tau = \frac{V_{\text{Reator}}}{Q_{a \, \text{lim entação}}}$$
(3.10)  
**BIBLIOTECA CENTRAL**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**CENELINA**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**CENELINA**  
**TO**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**TO**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**CENELINA**  
**TO**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**CENELINA**  
**TO**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**CENE**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**DEBENDIOLIVISE MID**  
**DEBENDIOLIVISE**  
**DEBEN**



Figura 2.8 – Reator tubular contínuo com reciclo

A vazão de saída do sistema é a mesma da entrada, e a razão de reciclo também é definida pela equação 3.11. Utilizando os valores da vazão de alimentação ou de saída e a razão ótima de reciclo, determina-se a vazão de recirculação que o sistema deve operar, de forma a garantir a concentração encontrada C<sub>TOCi</sub> na entrada do reator contínuo com reciclo.

$$R = \frac{Vazão \ de \ Re \ circulação}{Vazão \ de \ Saída} = \frac{Q_{recirculação}}{Q_{saida}}$$
(3.11)

Concluída essa etapa tem-se em mãos o valor de controle de todos os parâmetros do sistema (vazão de alimentação, vazão de recirculação, concentração inicial e concentração final). O sistema deve então operar de acordo com os valores determinados de forma a se obter uma maior eficiência no reator, resultando em uma capacidade máxima de tratamento de efluente.

# 4. Resultados e Discussão

Neste capitulo são apresentados resultados do estudo de aplicação de Processos Oxidativos Avançados no tratamento de efluentes contendo fenol.

Foram abordados dois tipos de sistemas de tratamento. Primeiramente foi utilizando um reator contínuo que aprestou baixa conversão devido à alta vazão de efluente aplicada, e o objetivo foi de observar o efeito das variáveis que influenciam no sistema. Em segundo, utilizou-se um reator com reciclo, onde também se observou estatisticamente quais as variáveis que influenciam no processo e quais foram as mais significativas. Utilizando ainda o reator batelada com reciclo foi possível obter dados cinéticos que foram utilizados no projeto de reatores contínuos com reciclo.

# 4.1 Construção da Curva de Calibração para Determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio em solução foi realizada pela metodologia desenvolvida por Oliveira et al. (2001) que se baseia na reação do peróxido com vanadato de amônio formando um composto colorido que é identificado por espectroscopia de UV.

Para determinar a quantidade de vanadato a ser utilizada de forma a reagir com todo o peróxido de hidrogênio utilizou-se uma amostra de 10 mL da solução de maior concentração a ser analisada, 100 mg/L, e adicionou-se continuamente o vanadato de 5 em 5 gotas e analisou-se a absorvância da solução. Quando essa não variou mais se obteve o volume necessário para que a reação seja completa. Os resultados são apresentados na figura 4.1.



Figura 4.1 – Determinação da quantidade necessária de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

A absorvância ficou constante com aproximadamente 35 gotas, que corresponde um volume aproximado de 0,75 mL. Para facilidade de aplicação e para garantir que a reação seja completa entre o vanadato e o peróxido, optou-se por utilizar 1 mL da solução de vanadato com os 10 mL da amostra de peróxido.

Após a preparação dos padrões de peróxido em diversas concentrações e utilizando amostras de 10 mL, acrescentando 1 mL da solução de vanadato, a mistura foi agitada e feita a leitura de absorvância em 450 nm. Na figura 4.2 é apresentado a curva de calibração para determinação de peróxido de hidrogênio pelo método do Vanadato de Amônio.



Figura 4.2 – Curva de calibração para a determinação de peróxido de hidrogênio para absorção em 450 nm.

A metodologia para a determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou-se bastante confiável e reprodutiva, devido a boa relação entre a concentração do peróxido de hidrogênio com a absorvância do composto colorido formado.

## 4.2 Potência da lâmpada em 254 nm

As medidas de intensidade de radiação em 254 nm foram realizadas utilizando 3 fontes diferentes para a lâmpada. A lâmpada possui um comprimento útil de 95,1 cm, que é o comprimento de contato da radiação com o líquido, e diâmetro de 2,05 cm, resultando em uma área de radiação de 1225 cm<sup>2</sup>.

Os resultados são apresentados na tabela 4.1

Fonte	Intensidade de radiação média (μW/cm²)	Potência de emissão em 254 nm (W)
Trojan 102 W	5230	6,41
Convencional 40 W	9727	11,91
Convencional 100 W	2713	3,32

Tabela 4.1 – Potência de emissão da lâmpada em 254 nm

De acordo com os resultados, a fonte convencional de 40 W apresentou um valor maior da intensidade de radiação em 254 nm. No entanto esse efeito não foi percebido como melhoria no processo de degradação do fenol, pois poderá ser visto que o reator de 102 W apresentou uma melhor eficiência de degradação.

Estes resultados servem apenas para um comparativo e não como valor absoluto da intensidade de radiação, pois a lâmpada possui uma característica de emissão radial e o radiômetro plano não tem a capacidade de detectar toda a radiação emitida em 1 cm<sup>2</sup> de lâmpada, ou seja, o que o radiômetro capta em 1 cm<sup>2</sup> plano é bem menos do que é emitido em 1 cm<sup>2</sup> curvo da lâmpada. Para tal correção poderia talvez ser utilizado algum fator de forma.

O fabricante da lâmpada apresenta a informação de intensidade de radiação para todo o espectro de emissão de 36.000  $\mu$ W/cm<sup>2</sup> e potência emissiva de 42 W.

# 4.3 Determinação do Regime de Escoamento em Tubos de Seção Anular

O regime de escoamento foi uma das variáveis de estudo, juntamente com a concentração de peróxido de hidrogênio, potência da lâmpada e o diâmetro do reator. Ele foi monitorado mediante o número de Reynolds, que classifica cada faixa de escoamento.

Como não se encontrou na literatura valor do número de Reynolds de

transição de escoamento laminar para turbulento em tubos com seção anular, realizou-se esse experimento com o objetivo de determiná-lo.

Utilizando o sistema apresentado na figura 3.1, foram realizados experimentos para a determinação da variação do fator de atrito em função do regime de escoamento para tubos de seção anular, expresso pelo número de Reynolds. Nesse estudo foi utilizado o reator de espessura anular igual a 3,4 mm.

Para o cálculo do número de Reynolds (Re) e do fator de atrito (*f*) foram utilizados os seguintes dados, englobando as características físicas do reator e do fluido:

 $\begin{array}{ll} \rho_{\dot{a}gua\ a\ 4^{\circ}C} = 1.000\ kg/m^{3} & (Fox,\ 1985) \\ \\ d_{\dot{a}gua} = \rho_{\dot{a}gua\ a\ 20^{\circ}C} / \rho_{\dot{a}gua\ a\ 4^{\circ}C} = 998 & (Fox,\ 1985) \\ \\ \rho_{\dot{a}gua\ a\ 20^{\circ}C} = 998\ kg/m^{3} & (Sisson,\ 1979) \\ \\ \mu_{\dot{a}gua\ a\ 20^{\circ}C} = 0,001\ kg/m.s & (Sisson,\ 1979) \\ \\ g = 9,8\ m/s^{2} \\ \\ Dit = 0,0273\ m\ (diametro\ interno\ do\ tudo) \end{array}$ 

Del = 0,0205 m (diâmetro externo da lâmpada)

De posse das informações do diâmetro da lâmpada de do diâmetro interno do reator calcula-se o diâmetro equivalente e a área da sessão transversal, respectivamente.

De = Dit-Del= 0,0068 m At = 2,5529.10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>

O número de Reynolds e o fator de atrito foram determinados pelas equações 2.22 e 3.4.

$$Re = \frac{\rho.v.(Dit - Del)}{\mu}$$
(2.22)

$$f = \frac{De.2.g.\Delta h_d}{L.v^2}$$
(3.4)

O resultado é apresentado na figura 4.3.



Figura 4.3 – Variação do fator de atrito como uma função do número de Reynolds para tubos de seção anular.

Pela figura 4.3 verificou-se que o regime laminar para esse sistema é caracterizado até um limite superior com número de Reynolds de 2300 e para o regime turbulento um limite inferior de número de Reynolds de 2870, ficando compreendido nesse intervalo o regime de transição. Observa-se também que as faixas de Reynolds são bastante próximas as de tubos circulares com seção circular.

De posse destas informações foi possível selecionar alguns valores de Reynolds no regime laminar e turbulento para os estudos de degradação.

# 4.4 Sistema de Degradação Contínuo

Os experimentos realizados nesta etapa têm o objetivo de mostrar como alguns parâmetros do processo de degradação de fenol com peróxido de hidrogênio podem influenciar no sistema. Os parâmetros estudados foram concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, regime de escoamento e potência de lâmpada.

Foram estudadas a degradação do peróxido de hidrogênio sozinho e a degradação do fenol combinado com peróxido. Neste sistema a solução passou uma única vez pelo reator, resultando em um tempo de residência de 1,32 s. As amostras foram retiradas nas posições do reator indicadas na metodologia 3.5.

Os resultados esperados não foram de alta conversão devido ao tempo de residência ser muito baixo. O que se quis observar foram as variações das conversões nas diversas situações testadas.

Todos os experimentos desta etapa forma realizados no reator de espessura anular de 3,4 mm.

## 4.4.1 Degradação de Peróxido de Hidrogênio

Como o peróxido de hidrogênio é a matéria prima para a geração de radicais hidroxila, e isso acontece com sua degradação, foram estudados os efeitos das variáveis potência de lâmpada, regime de escoamento e concentração de peróxido de hidrogênio na decomposição do peróxido.

### Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Os experimentos apresentados na tabela 3.3 foram realizados com o objetivo de se observar o efeito da concentração do  $H_2O_2$  no seu processo de degradação. Foi utilizada a fonte de 40 W para a lâmpada, o reator de 3,4 mm de espessura anular e número de Reynolds 975. Os resultados são apresentados na figura 4.4.



Figura 4.4 – Degradação de  $H_2O_2$  nas concentrações de 30 mg/L e 90 mg/L.

Quando o sistema atingiu o regime permanente observou-se que a porcentagem de degradação do peróxido ocorreu em maior proporção quando a sua concentração foi de 30 mg/L, cerca de 0,90 %, contra 0,61 % na concentração de 90 mg/L. No entanto, realizando uma análise quantitativa, verifica-se que a quantidade de peróxido degradado foi maior na concentração de peróxido de 90 mg/L, sendo de 0,50 mg/L, contra 0,23 mg/L quando se utilizou a concentração de 30 mg/L.

### Efeito da Potência de Lâmpada

Os experimentos apresentados na tabela 3.4 foram realizados com o objetivo de se observar o efeito da potência da lâmpada no processo de degradação do  $H_2O_2$ . Foram usadas as condições de Re igual a 975 e concentração de peróxido de 90 mg/L no reator de espessura de 3,4 mm. A figura 4.5 apresenta os resultados.



Figura 4.5 – Degradação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em Re 975 e C<sub>H2O2</sub> = 90 mg/L

Observou-se que a potência da lâmpada tem grande influência sobre a degradação do peróxido de hidrogênio. No regime permanente, sob as mesmas condições e utilizando uma lâmpada de 40 W a degradação foi em média 0,60 % e quando a potência foi aumentada para 102 W a degradação quase dobrou, indo para cerca de 1,10 %. Todos os experimentos foram realizados utilizando o reator de espessura anular de 3,4 mm.
#### Efeito do Regime de Escoamento

Para análise da influência do regime de escoamento no processo de degradação do peróxido de hidrogênio foram realizados os experimentos apresentados na tabela 3.5, utilizando a potência de lâmpada de 40 W, o reator de espessura anular 3,4 mm e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 90 mg/L. A figura 4.6 apresenta os resultados.



Figura 4.6 – Degradação do  $H_2O_2$  (90mg/L) em diferentes regimes de escoamento. Tempos de amostragem: Re = 975; 3,6,9,12,15,18 e 21: Re = 2924; 1,2,3,4,5 e 6 min: Re = 3900; 1,2,3 e 4 min.

Observou-se que o regime de escoamento exerce uma influência no processo de degradação do peróxido. Quanto mais turbulento foi o regime de escoamento, maior foi a degradação. Quando o sistema foi operado em regime laminar, com Re = 975, a porcentagem de degradação foi em média 0,56 %. No regime turbulento com Re = 2924 e Re = 3900 a degradação foi maior, 0,70 % e 0,82 % em média. Todos os três experimentos apresentaram um tempo de residência de 1,32 s.

Ao final de cada experimento quando o sistema já havia atingido o regime permanente foram coletadas amostras ao longo do reator, em todos os cinco pontos de amostragem, gerando assim um perfil da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dentro do reator. Na figura 4.7 são apresentas a conversão do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio em função do tempo de residência dentro do reator.



Figura 4.7 – Perfil de conversão do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator

O tempo de residência de 1,32 segundo é comum para os três experimentos. Nele observa-se mais uma vez que o regime turbulento favorece a degradação do peróxido de hidrogênio.

De acordo com os experimentos observou-se que tanto a potência de lâmpada como o regime turbulento favorecem a degradação de  $H_2O_2$ . Os experimentos de degradação de fenol foram realizados com o mesmo objetivo e para perceber se este peróxido degradado é efetivamente utilizado na geração de radicais hidroxila, que tem poder oxidante sobre o fenol.

# 4.4.2 Degradação do Fenol

Nesta etapa foram realizados vários ensaios de degradação do fenol com peróxido de hidrogênio. Foram analisadas diversas combinações entre concentração de fenol e peróxido. No entanto, como o tempo de residência dentro do reator foi muito pequeno, não foi possível detectar uma degradação significativa devido ao limite de detecção do analisador de TOC que é algo menor que 1 mg/L de TOC. Por isso o sistema foi modificado para fechado com reciclo.

# 4.5 Sistema de Degradação com Reciclo

Nesta etapa foram realizados experimentos em batelada com reciclo com o objetivo de se verificar a influência de algumas variáveis no processo de degradação de fenol e na obtenção de dados cinéticos para o projeto de reatores contínuos com reciclo. Para uma mesma concentração de fenol de TOC = 100 mg/L as seguintes variáveis foram analisadas nos seguintes níveis, conforme apresentado na tabela 3.6, de forma a serem realizadas todas a combinações possíveis entre elas:

- Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (600 e 800 mg/L)
- Número de Reynolds (1500 e 4500)
- Potência da Lâmpada (40 e 102 W)
- Diâmetro Interno do Reator (2,7 e 4,2 cm)

Os resultados são apresentados na forma gráfica de maneira que cada gráfico apresenta duas curvas de dois experimentos onde ocorreu a mudança de somente uma variável, permitindo assim uma comparação e análise do seu efeito.

A base para os cálculos apresentados foi o tempo necessário (em minutos) para que se atingisse uma concentração residual de TOC menor que 2 % no processo de degradação.

# 4.5.1 Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

A seguir são apresentados os resultados do processo de degradação do fenol em algumas situações nas concentrações de peróxido de hidrogênio de 600 e 800 mg/L. A análise da concentração do peróxido foi realizada com o objetivo de se observar como variaria a eficiência do processo mediante um aumento de 33 % na concentração.

São apresentadas na tabela 4.2 as combinações obtidas experimentalmente, onde é observado o efeito da concentração do peróxido no processo de degradação, pois em cada figura tem-se apenas a mudança dessa variável.

Figura	TOC <sub>0</sub>	Re	Р	D <sub>it</sub>	t *(mi	in) utilizando
	(mg/L)		(W)	(cm)	C <sub>H2O2</sub> = 600 mg/L	C <sub>H2O2</sub> = 800 mg/L
4.8	100	1500	40	2,7	240	200
4.9	100	4500	40	2,7	270	200
4.10	100	1500	102	2,7	240	180
4.11	100	4500	102	2,7	230	160
4.12	100	1500	40	4,2	160	140
4.13	100	4500	40	4,2	160	140
4.14	100	1500	102	4,2	140	120
4.15	100	4500	102	4,2	140	120

Tabela 4.2 – Verificação do efeito da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

\* tempo de experimento necessário para atingir a concentração de TOC menor que 2 %



Figura 4.8 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 1500, P = 40W, Dit = 2,7 cm (Ensaios1 e 2)



Figura 4.9 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 4500, P = 40 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 3 e 4)



Figura 4.10 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 1500, P = 102 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 5 e 6)



Figura 4.11 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 4500, P = 102 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 7 e 8)



Figura 4.12 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 1500, P = 40 W, Dit = 4,2 cm (Ensaios 9 e 10)



Figura 4.13 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 4500, P = 40 W, Dit = 4,2 cm (Ensaios 11 e 12)



Figura 4.14 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 1500, P = 102 W, Esp Anular = 10,9 mm (Ensaios 13 e 14)



Figura 4.15 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , Re = 4500, P = 102 W, Esp. Anular = 10,9 mm (Ensaios 15 e 16)

Foi possível observar uma maior eficiência no processo de degradação do fenol quando se utilizou uma concentração maior de peróxido de hidrogênio (800 mg/L). A redução do tempo necessário de reação foi em média 20 % (40 min). Isso era esperado, já que uma maior concentração desse reagente aumenta probabilidade de formação dos radicais hidroxila. Porém, é descrito por diversos autores que esse aumento de concentração apresenta um limite, a partir do qual se inicia um processo de inibição.

Observou-se também que o diâmetro do reator é um fator importante quando se estuda a variação do peróxido, o que indica que estas variáveis se interagem, ou seja, o resultado de uma depende do valor da outra. Foi verificado que quando se aumentou a concentração utilizando o reator de menor diâmetro o decréscimo do tempo foi de cerca de 60 min (25 %) e quando se utilizou o reator de maior diâmetro a redução foi de 20 min (13%). Assim, observa-se que há uma diferença entre o efeito causado pela concentração dependendo de qual reator foi utilizado.

# 4.5.2 Efeito do Regime de Escoamento (Re)

A seguir são apresentados os resultados do processo de degradação do fenol em algumas situações nos valores de Reynolds 1500 e 4500. A análise do regime de escoamento foi realizada com o objetivo de se observar se o tipo de escoamento, laminar ou turbulento, influencia no processo de degradação.

Na tabela 4.3 são apresentas as combinações obtidas experimentalmente, onde é observado o efeito do regime de escoamento no processo de degradação, pois em cada figura tem-se apenas a mudança dessa variável.

Figura	TOC	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Р	D <sub>it</sub>	t *(min) u	tilizando
	(mg/L)	(mg/L)	(W)	(cm)	Re = 1500	Re = 4500
4.16	100	600	40	2,7	240	270
4.17	100	800	40	2,7	200	200
4.18	100	600	102	2,7	240	230
4.19	100	800	102	2,7	180	160
4.20	100	600	40	4,2	160	160
4.21	100	800	40	4,2	140	140
4.22	100	600	102	4,2	140	140
4.23	100	800	102	4,2	120	120

Tabela 4.3 – Verificação do efeito do regime de escoamento.

\* tempo de experimento necessário para atingir a concentração de TOC menor que 2%



Figura 4.16 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, P= 40 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 1 e 3)



Figura 4.17 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{H2O2} = 800 \text{ mg/L}$ , P = 40 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 2 e 4)



Figura 4.18 – Degradação de fenol TOC<sub>0</sub>= 100 mg/L,  $C_{H2O2}$  = 600 mg/L, P= 102 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 5 e 7)



Figura 4.19 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{H2O2} = 800 \text{ mg/L}$ , P = 102 W, Dit = 2,7 cm (Ensaios 6 e 8)



Figura 4.20 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, P = 40 W, Dit = 4,2 cm (Ensaios 9 e 11)



Figura 4.21 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, P = 40 W, Dit = 4,2 cm (Ensaios 10 e 12)



Figura 4.22 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, P= 102 W, Dit= 4,2 cm (Ensaios 13 e 15)



Figura 4.23 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100$  mg/L, C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, P = 102 W, Dit = 4,2 cm (Ensaios 14 e 16)

Observando os resultados verifica-se que a mudança do regime de escoamento do sistema (controlado pela mudança da vazão de recirculação) de laminar (Re 1500) para turbulento (Re 4500) influenciou muito pouco ou quase nada no tempo de degradação do fenol.

Nesse sistema de tratamento sob estas condições a operação em um regime de escoamento turbulento não ocasionou uma melhora na eficiência do processo na faixa estudada. No entanto, diversos trabalhos e autores mostram que o aumento da turbulência favorece o processo de degradação, como é apresentado no trabalho de Teixeira et al. (2000). Talvez, nesse caso de estudo, a turbulência provocada não tenha sido suficiente para mudanças, as quais podem vir a ocorrer na utilização de uma maior vazão de recirculação ou em reatores de diâmetros diferentes.

# 4.5.3 Efeito da Potência da Lâmpada

A seguir são apresentados os resultados do processo de degradação do fenol em algumas situações nos valores de Potência de 40 W e 102 W. A análise da potência utilizada para o funcionamento da lâmpada foi realizada com o objetivo de se observar se este acréscimo de energia contribuiu significantemente para o processo de degradação.

Na tabela 4.4 são apresentas as combinações obtidas experimentalmente, onde é observado o efeito da potência da lâmpada no processo de degradação, pois em cada figura tem-se apenas a mudança dessa variável.

Figura	TOC <sub>0</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Re	D <sub>it</sub>	t *(min) ເ	ıtilizando
	(mg/L)	(mg/L)		(cm)	P = 40 W	P = 102 W
4.24	100	600	1500	2,7	240	240
4.25	100	800	1500	2,7	200	180
4.26	100	600	4500	2,7	270	230
4.27	100	800	4500	2,7	200	160
4.28	100	600	1500	4,2	160	140
4.29	100	800	1500	4,2	140	120
4.30	100	600	4500	4,2	160	140
4.31	100	800	4500	4,2	140	120

Tabela 4.4 – Verificação do efeito da potência da lâmpada.

\* tempo de experimento necessário para atingir a concentração de TOC menor que 2%



Figura 4.24 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re = 1500, Dit = 2,7 cm (Ensaios 1 e 5)



Figura 4.25 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re = 1500, Dit = 2,7 cm (Ensaios 2 e 6)



Figura 4.26 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $C_{H2O2} = 600 \text{ mg/L}$ , Re = 4500, Dit = 2,7 cm (Ensaios 3 e 7)



Figura 4.27 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re = 4500, Dit = 2,7 cm (Ensaios 4 e 8)



Figura 4.28 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re = 1500, Dit = 4,2 cm (Ensaios 9 e 13)



Figura 4.29 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re = 1500, Dit = 4,2 cm (Ensaios 10 e 14)



Figura 4.30 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re = 4500, Dit = 4,2 cm (Ensaios 11 e 15)



Figura 4.31 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100$  mg/L, C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re = 4500, Dit = 4,2 cm (Ensaios 12 e 16)

Observando o comportamento das curvas verificou-se que na maioria dos casos que o aumento da potência da lâmpada de 40 W para 102 W resultou num aumento da degradação, com uma diminuição média no tempo em torno de 12 % (22,5 min) para ambos os reatores. Não houve indicação de que a mudança da potência tenha sido mais significante em um ou outro reator.

Neste estudo, onde foram empregados os reatores e a lâmpada descrita, um aumento de potência deve ser baseado em objetivos, pois a diminuição do tempo de operação em 12 % em média pode não compensar o aumento do consumo energético provocado pela potência de 102 W. Analisando os resultados da tabela 4.5 verifica-se que para os tempos de operação exigidos o aumento da potência ocasiona um aumento médio de 220 % no consumo energético. Portanto, economicamente, a lâmpada funcionando com um reator de 40 W é mais eficiente, mesmo operando por um período de tempo maior.

	Potência da Lâmpada (W)	t <sub>médio</sub> Operação (h)	Consumo Total de Energia (W.h)
Sistema com P = 40 W	40	3,15	126
Sistema com P = 102 W	102	2,77	283

Tabela 4.5 – Consumo energético do sistema para ambas potências

# 4.5.4 Efeito do Diâmetro do Reator (Espessura Anular)

A seguir são apresentados os resultados do processo de degradação do fenol em algumas situações nos valores do diâmetro interno de 2,7 e 4,2 cm, resultando nas espessuras anulares de 3,4 mm e 10,9 mm. Ensaios em reatores de diferentes diâmetros foram realizados com o objetivo de se observar se quando a operação era realizada em um reator de pequena espessura anular, ocorria a formação de uma lâmina de fluido concentrada em fótons que resultaria em um maior aproveitamento energético.

Na tabela 4.6 são apresentas as combinações obtidas experimentalmente, onde é observado o efeito do diâmetro do reator no processo de degradação, pois em cada figura tem-se apenas a mudança dessa variável.

Figura	<b>TOC</b> <sub>0</sub>	$H_2O_2$	Re	Ρ	t *(mim) u	ıtilizando
	(mg/L)	(mg/L)		(W)	D <sub>it</sub> = 2,7 cm	D <sub>it</sub> = 4,2 cm
4.32	100	600	1500	40	240	160
4.33	100	800	1500	40	200	140
4.34	100	600	4500	40	270	160
4.35	100	800	4500	40	200	140
4.36	100	600	1500	102	240	140
4.37	100	800	1500	102	180	120
4.38	100	600	4500	102	230	140
4.39	100	800	4500	102	160	120

Tabela 4.6 – Verificação do efeito do diâmetro do reator.

\* tempo necessário para atingir a concentração de TOC menor que 2%



Figura 4.32 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re= 1500, P= 40 W (Ensaios 1e 9)



Figura 4.33 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re= 1500, P= 40 W (Ensaios 2 e 10)



Figura 4.34 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re= 4500, P= 40 W (Ensaios 3 e 11)



Figura 4.35 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re= 4500, P= 40 W (Ensaios 4 e 12)



Figura 4.36 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re= 1500, P= 102 W (Ensaios 5 e 13)



Figura 4.37 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re= 1500, P= 102 W (Ensaios 6 e 14)



Figura 4.38 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 600 mg/L, Re= 4500, P= 102 W (Ensaios 7 e 15)



Figura 4.39 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}$ , C<sub>H2O2</sub> = 800 mg/L, Re= 4500, P= 102 W (Ensaios 8 e 16)

Os resultados observados nessa última comparação vem confirmar que o diâmetro do reator é uma variável de projeto muito importante. Para todos os casos o aumento do diâmetro do reator ocasionou uma diminuição do tempo de degradação, em média de 75 min (35 %). Sendo que esse efeito foi mais pronunciado quando se utilizou a concentração de 600 mg/L, com uma redução em média de 95 min (39 %) contra 55 min (30 %) na maior concentração. Portanto verifica-se uma interação importante entre essas duas variáveis e é a mesma percebida na análise da concentração.

O diâmetro do reator foi o parâmetro mais interessante a ser estudado e verificou-se uma maior eficiência quântica no reator de maior diâmetro, ou seja, um maior aproveitamento dos elétrons. A hipótese inicial de que operando o sistema com um reator de pequena espessura ocasionaria um aumento da concentração de fótons no filme formado tornando-o mais reativo e com maior aproveitamento energético não foi confirmada. Uma explicação seria a de que a radiação possui uma energia suficiente para alcançar uma distância maior que os 3,4 mm do filme e a energia excedente era absorvida pela parede do reator na forma de calor e não absorvida pelo filme. Quando o diâmetro foi aumentado formando um filme de 10,9 mm a radiação possuía energia suficiente para percorrer essa distância, promovendo assim mais reações, ou seja, entrando em contato por mais tempo com os reagentes ainda com um conteúdo energético suficiente para promover reações. No entanto, esse aumento de diâmetro deve ter um limite acima do qual começa favorecer o aparecimento de regiões sem atividade química, e isso devido ao fato de a radiação não possuir energia suficiente em todo trajeto para proporcionar as reações, são as chamadas zonas mortas ou estagnadas.

Sugere-se a existência de um diâmetro ótimo de operação, de forma a maximizar a eficiência do processo de degradação, conforme apresentado na figura 4.40.



Figura 4.40 – Modelo sugerido da Eficiência x Diâmetro

O que levaria a esse ótimo seria o grau de aproveitamento da radiação gerada sem o aparecimento das zonas estagnadas. Demonstra-se isso na figura 4.41, onde, suponha que a distância percorrida pela radiação com fótons suficientes para promover a reação seja  $e_0$ . Quando se utiliza um reator com espessura anular menor que a ótima,  $e_{inf}$ , se perdem reações que poderiam estar ocorrendo na região de espessura ainda disponível pela radiação,  $e_{disp}$ . Quando se utiliza uma espessura anular superior a ótima,  $e_{sup}$ , têm-se uma quantidade de material circulando na região de espessura excedente,  $e_{exc}$ , sem sofrer reação, ou seja, ocasionando as zonas mortas.



Figura 4.41 – Regiões de reação em função da espessura anular

# 4.5.5 Análise Estatística dos Resultados

Os resultados dos experimentos realizados também podem ser analisados pela óptica do planejamento fatorial, visto que ele se assemelha a um planejamento 2<sup>4</sup> completo. Uma análise mais profunda de acordo com esse tipo de planejamento, para se chegar a modelos de regressão, exigiria a realização de experimentos em níveis intermediários impossíveis para alguns fatores, como a potência de lâmpada de 71 W e o diâmetro do reator de 3,5 cm. Assim utilizou-se esta análise apenas para observar a relação das variáveis com a resposta, ou seja, para verificar se elas influenciam na resposta e de que maneira, e isso pode ser demonstrado através do estudo dos efeitos.

Na tabela 4.7 são apresentados os resultados da matriz de planejamento, juntamente com a resposta. A resposta escolhida para análise foi o tempo de reação, em minutos, necessário para que se atingisse uma concentração residual de TOC menor que 2 %.

	Fatores		(-)	(+)	
	1:	С <sub>н2О2</sub> (mg/L)	600	800	
	2:	Re	1500	4500	
	3:	Potência	40	102	
	4:	Diâmetro	2,7	4,2	
		Fator	res		
Ensaio	1	2	3	4	Resposta
1	-	-	-		240
2	+	-	-		200
3	-	<del></del>	-		270
4	+	+	-	***	200
5	•	-	+	-	240
6	+	-	+	***	180
7	***	+	+	-	230
8	+	+	+	-	160
9		-	-	+	160
10	+	-	-	+	140
11	***	+	-	+	160
12	+	+	-	+	140
13	-	-	- <b>+</b> -	+	140
14	+	-	+	+	120
15	-	+	+	+	140
16	+	-	+	+	120

#### Tabela 4.7 - Resultado da Matriz de Planejamento

Uma das ferramentas do planejamento fatorial é a análise dos efeitos, onde estes são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move um ou mais fatores do nível baixo (-) para o nível alto (+). Eles são classificados em efeitos principais, que é aquele relacionado a um único fator isolado, e efeitos de interação, que é causado no sistema pela interação de variáveis. Para o cálculo dos efeitos foi utilizada a metodologia descrita por Bruns et. al. (2002). Os resultados são apresentados na tabela 4.8, onde cada número em negrito está associado a uma variável e a união de dois ou mais números representam o efeito de interação entre.os fatores correspondentes.

Média		177	7,5		
Efeitos principais					
<b>1</b> (C <sub>H2O2</sub> )		-40	,0		
<b>2</b> (Re)		0,9	0		
3 (Potência)		-22	,5		
4 (Diâmetro)		-75	,0		
Efeitos de Interação de dois fatores					
12	-5,0	13	-2,5		
14	20,0	23	-7,5		
24	0,0	34	2,5		
Interação de três fatores					
123	2,5	124	5		
<b>134</b> 2,5		234	7,5		
Interação de quatro fatores					
1234	-2,5		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

Tabela 4.8 – Efeitos calculados para o planejamento 24

Observa-se que alguns efeitos se destacam mais que outros, no entanto há a necessidade de se determinar quais deles são realmente significativos, ou seja, quais interferem na resposta ou não, sendo assim atribuídos ao erro aleatório.

Para determinar quais dos efeitos são estatisticamente significativos utilizou-se a análise dos efeitos por meio de gráficos normais. Essa técnica permite distinguir nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos daqueles outros que são devidos apenas ao erro (Bruns et. al., 2002).

Um dos grandes conceitos da estatística é o teorema do limite central, que postula que os erros de uma amostragem aleatória seguem uma distribuição normal do média zero. Assim essa técnica gráfica parte do princípio que nenhum

dos efeitos existam de fato, estes são zero, e supõe que os valores obtidos refletem apenas os erros aleatórios, os quais devem seguir uma distribuição normal de média zero. Os pontos que não satisfizerem essa distribuição, portanto, não são erros, sendo sim efeitos significativos (Bruns et al., 2002, Box, et al., 1978).

Nessa metodologia organizam-se os efeitos em ordem crescente de valores e associa-se a cada um deles uma região de probabilidade acumulada, de onde se obtém um ponto central que corresponde a um valor da variável distribuição normal padronizada (Z), retirado da tabela de distribuição normal. Traça-se um gráfico da variável Z contra o efeito e verificam-se aqueles que se distanciam da distribuição normal. Os valores para esse planejamento 2<sup>4</sup>, que apresenta quinze efeitos, são apresentados na tabela 4.9 e figura 4.42.

Efeito	Região de probabilidade cumulativa (%)	Ponto central	Z
-75,0	0-6,67	3,33	-1,838
-40,0	6,67 – 13,33	10,00	-1,282
-22,5	13,33 – 20,00	16,67	-0,9673
-7,5	20,00 - 26,67	23,33	-0,7280
-5,0	26,67 - 33,33	30,00	-0,5244
-2,5	33,33 - 40,00	36,67	-0,3406
-2,5	40,00 - 46,67	43,33	-0,1680
0,0	46,67 - 53,33	50,00	0,00
0,0	53,33 – 60,00	56,67	0,1680
2,5	60,00 - 66,67	63,33	0,3406
2,5	66,67 - 73,33	70,00	0,5244
2,5	73,33 - 80,00	76,67	0,7280
5,0	80,00 - 86,67	83,33	0,9673
7,5	86,67 – 93,33	90,00	1,282
20	93,33 - 100,00	96,67	1,838

Tabela 4.9 – Correspondência entre os efeitos e os valores de probabilidade cumulativa



Figura 4.42 – Gráfico normal dos valores da tabela 4.9

Pela análise da figura 4.42 observa-se que existe um conjunto de dados que se ajustam a uma reta que cruza a probabilidade acumulada 50 % praticamente sobre o ponto zero da abscissa, fazendo sentido, portanto, considerar esses pontos vindos de uma população normal de média zero, ou seja, eles são atribuídos somente aos erros aleatório. Já os pontos identificados com os efeitos que representam estão bastante afastados da reta, não pertencendo à mesma população que produziu os pontos centrais, devendo ser interpretados como efeitos realmente significativos, e tanto mais significativos eles são quanto mais afastados estiverem da região central. Portanto temos os efeitos significativos 1, 3, 4 e 14, ou seja, os efeitos principais de concentração, potência da lâmpada e o diâmetro do reator e o efeito de interação da concentração com o diâmetro.

De acordo com os resultados observa-se que os efeitos de terceira e quarta ordem estão longe de serem significativos, sendo eles atribuídos totalmente ao erro aleatório. Pode-se, portanto, utilizar esses valores para se ter uma da variância estimativa conjunta com cinco graus de liberdade е consegüentemente o desvio padrão dos efeitos. Cada valor ao quadrado fornece uma estimativa da variância de um efeito e a média das cinco dá uma estimativa da variância conjunta. Na tabela 4.10 são apresentados esses resultados.

	Variância (s²)	Desvio Padrão (s)
Efeito	20,0	4,5
Média		2,3 *

Γabela 4.10 – Estimativ	a do desvio padrão
-------------------------	--------------------

\* O desvio padrão da média é metade do desvio do efeito

De acordo com os resultados o fator número de Reynolds não apresentou indícios de ser uma variável de significativa, visto que sua variação não proporcionou redução significativa no tempo necessário para a degradação. Assim, pode-se considerar o fator 2 como inerte por não participar de nenhum efeito, o que transforma o planejamento em um fatorial 2<sup>3</sup> completo em duplicata.

A tabela 4.11 apresenta essa nova situação. E a partir desses dados em duplicata pode-se determinar o erro experimental envolvido.

	Fat	ores			(-)	(+)	
		1:	С <sub>н2О2</sub> (n	ng/L)	600	800	
		3:	Potência	a (W)	40	102	
		4:	Diâmetr	o (cm)	2,7	4,2	
Ensaio	1	3	4	Res	postas	Média	s
1	-		-	240	270	255	21
2	+		-	200	200	200	0
3	-	+	***	240	230	235	7
4	+	+	***	180	160	170	14
5		-	÷	160	160	160	0
6	+		+	140	140	140	0
7	-	+	+	140	140	140	0
8	+	+	+	120	120	120	0

Tabela 4.11 – Planejamento 2<sup>3</sup> completo em duplicata

A variância conjunta dos efeitos pode ser determinada utilizando a variância de cada ensaio. A variância conjunta é 21,9, que resulta em um desvio padrão dos efeitos de 4,7 e 2,3 para a média.

O cálculo dos efeitos para esse planejamento juntamente com os desvios padrão são apresentados na tabela 4.12.

 $-22,5 \pm 4,7$ 

 $-75,0 \pm 4,7$ 

Efeitos de Interação de três fatores

 $2.5 \pm 4.7$ 

134

Média	177,5 ± 2,3
Efeitos principais	
<b>1</b> (C <sub>H2O2</sub> )	$-40,0 \pm 4,7$
3 (Potência)	-22 5 + 4.7

 $-2,5 \pm 4,7$ 

 $20,0 \pm 4,7$ 

 $2,5 \pm 4,7$ 

Tabela 4.12 – Efeitos calculados para o planejamento 2<sup>3</sup>

4 (Diâmetro)

13

14

34

Efeitos de Interação de dois fatores

Com o erro padrão dos efeitos pode-se construir um intervalo de confiança para os valores dos efeitos usando a distribuição de Student e determinar aqueles que são considerados significativos. O intervalo de confiança para os efeitos, com oito graus de liberdade, é:

$$n - t_{s}.s(efeito) \le n_{real} \le n + t_{s}.s(efeito)$$
(4.1)

onde *n* é a estimativa populacional do efeito. Aplicando um nível de confiança de 95 %, tem-se na figura 4.43 os efeitos que são significantemente significativos.



Figura 4.43 – Diagrama de Pareto para análise dos efeitos

Pela análise desse diagrama são considerados significativos, com um nível se significância de 5 %, os efeitos que ultrapassam a linha pontilhada. São esses, portanto o efeito principal do diâmetro, concentração de peróxido, potência da lâmpada e o efeito de interação entre a concentração de peróxido de hidrogênio e o diâmetro do reator. Estes cálculos confirmam a análise dos efeitos realizada anteriormente.

Pela análise dos efeitos verifica-se que a potência da lâmpada não sofre interação com outras variáveis podendo ser analisada isoladamente. Verifica-se para essa variável que quando aumentamos a potência da fonte de 40 para 102 W, o tempo médio de reação reduz em 22,5 minutos, representando uma queda 13 %.

Devido à existência de efeitos de interação, os efeitos da concentração de peróxido e o diâmetro do reator devem ser analisados juntamente. A figura 4.44 apresenta os resultados.



Figura 4.44 – Análise do efeito da C<sub>H2O2</sub> e Diâmetro do reator

De acordo com os resultados observa-se que o aumento do diâmetro resulta na redução do tempo médio de reação, porém essa diminuição é mais pronunciada no nível inferior da concentração, e isso é observado pela maior inclinação das retas. Para a concentração de peróxido de 600 mg/L a redução média foi de 39 % (95 min) enquanto para a concentração de 800 mg/L a redução foi de cerca de 30 % (55 min).

Para uma situação onde o objetivo seja o de minimizar o tempo de reação sem se preocupar com o consumo de energia e reagente, a melhor opção seria operar na região representada pelo ponto mais baixo do gráfico, onde todos as variáveis estão em seus níveis superiores; concentração de C<sub>H2O2</sub> igual a 800 mg/L; potência da lâmpada de 102 W e; diâmetro do reator de 4,2 cm.

A análise estatística vem confirmar as conclusões obtidas nas seções 4.5.1 a 4.5.4.
## 4.6 Projetos de Reatores Fotoquímicos

#### 4.6.1 Justificativa da Utilização do Método Spline Modificado

Para justificar a utilização do Método Spline Modificado no ajuste de um modelo aos dados experimentais realizou-se uma tentativa de ajustar um polinômio a esses dados. Foi possível observar os problemas causados por este tipo de procedimento. Utilizou-se o conjunto de dados do experimento 2, escolhido aleatoriamente, que constitui em concentração de peróxido 800 mg/L, Re igual a 1500, potência de lâmpada de 40 W e reator de diâmetro 2,73 cm.

O ajuste dos dados de C<sub>TOC</sub> (concentração de carbono orgânico total) em função do tempo de reação é apresentado na figura 4.45. O polinômio de terceiro grau foi o que melhor se ajustou.



Figura 4.45 – Ajuste dos dados experimentais por um polinômio de grau 3

A variação da concentração de TOC com o tempo de reação apresentado

no gráfico trata-se de uma taxa de reação aparente, pois os valores de  $C_{TOC}$  obtidos são provenientes de amostras recolhidas do tanque reservatório. Cada valor dessa taxa aparente deve ser corrigido pela equação 2.52.

O ajuste dos dados da figura 4.45 por um único polinômio resultou na seguinte equação:

$$C_{TOC} = 1,4309.10^{-5}.t^{3} - 0,00541.t^{2} + 0,06119.t + 98,96687$$
(4.2)

A taxa aparente de reação é resultante da derivada dessa equação em relação ao tempo, que é

$$dC_{TOC}/dt = 4,2927.10^{-5}.t^2 - 0,01082.t + 0,06119$$
(4.3)

e, então deve ser corrigida para fornecer a taxa de reação em cada ponto e possibilitar o cálculo de 1/-r<sub>TOC</sub>. Os resultados são apresentados na tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Resultados do ajuste por um polinômio de grau 3

C <sub>TOC</sub> (mg/L)	t (min)	dC <sub>toc</sub> /dt	(dC <sub>toc</sub> /dt) <sub>Corrigido</sub>	1/-r <sub>TOC</sub>
100,7	0	0,06119	0,8741	-1.14398
93,89	30	-0,22478	-3,2111	0.311422
85,23	60	-0,43347	-6,1925	0.161486
75,07	80	-0,52968	-7,5668	0.132156
66,88	100	-0,59154	-8,4506	0.118335
57,2	120	-0,61906	-8,8437	0.113074
41,34	140	-0,61224	-8,7463	0.114334
27,34	161	-0,56812	-8,1160	0.123214
16,52	180	-0,49558	-7,0796	0.14125
7,4	203	-0,36629	-5,2327	0.191105
3,009	220	-0,24154	-3,4506	0.289803
0,795	250	0,03913	0,5590	-1.78902



Figura 4.46 – Inverso da taxa em função da concentração de TOC

Tanto pela análise da tabela 4.13 como pela figura 4.46 pode-se observar a discrepância de dois pontos, o "A" e o "B". Isso ocorreu devido ao ajuste de um modelo polinomial aos dados de concentração de TOC em função do tempo. Surgiram inflexões na curva que não condizem com a realidade física do processo, ou seja, essa sistemática forneceu derivadas sem significado físico. Portanto, para o ajuste desses conjuntos de dados experimentais a utilização de um único polinômio não é satisfatória.

Contudo, realizou-se mais uma análise do ajuste com um polinômio para os valores de 1/- $r_{TOC}$  em função de C<sub>TOC</sub>, que é o outro tipo de gráfico necessário a ser construído e modelado no projeto do reator. Para isso foram utilizados os valores calculados a partir do ajuste spline para o mesmo experimento, de concentração de peróxido 600 mg/L, Re igual a 1500, potência de lâmpada 40 W e diâmetro interno do reator igual a 2,73 cm. O resultado é apresentado na figura 4.47.



Figura 4.47 – Ajuste Inverso da taxa em função da concentração de TOC

De acordo com os resultados observou-se mais uma vez a impossibilidade de se realizar um ajuste modelo polinomial aos dados. A função que mais se aproximou do comportamento dos dados foi um polinômio de grau 5, mas não representa bem o comportamento experimental.

Portanto, pela observação dos resultados destas duas aplicações concluiu-se que existe a necessidade primordial de um ajuste por um método que represente melhor esses pontos, e isso é atingido pelo Método Spline Modificado de Nunhez et al. (2004).

#### 4.6.2 Aplicação da Metodologia de Projeto

Os pontos experimentais da variação da concentração de TOC em função do tempo apresentam um comportamento bastante característico em formato de S, no entanto o ajuste matemático não aconteceu da mesma maneira para todos os conjuntos de dados referentes a cada experimento. Isso ocorreu devido a inflexões ocorridas em locais diferentes dos conjuntos de dados.

Ocorreram três situações de ajuste dos dados. Alguns conjuntos de dados quando submetidos ao Power Spline® tiveram um ajuste ótimo, fornecendo os resultados representativos da taxa aparente de reação e da função  $1/r_{TOC} = 1/r_{TOC}$  ( $C_{TOC}$ ). Outros conjuntos, porém, necessitaram da aplicação de uma opção do Power Spline®, que força a concavidade nos valores da taxa de reação aparente em função do tempo de maneira a ajustar o comportamento dos dados. Em outros conjuntos de dados, porém, o artifício de forçar a concavidade não apresentou resultado, conduzindo a retirada de algum ponto extremo que não representou bem o comportamento físico do sistema. Cada uma das situações é descrita com detalhes nas seções seguinte.

### 4.6.2.1 Ajuste Ótimo do Modelo

Alguns conjuntos de dados tiveram um ótimo ajuste matemático segundo a metodologia proposta na seção 3.9.1. Os experimentos números 1,7,10 e 12 se encaixaram perfeitamente nessa análise, no entanto, é descrito em detalhe somente o ajuste do experimento 7.

Utilizaram-se os dados do processo de degradação do fenol, monitorado pela concentração de TOC em função do tempo. Construiu-se a figura 4.48, onde foi realizado o primeiro ajuste spline de forma a se obter a derivada em cada ponto experimental. Com os dados do volume do reator e do sistema realizou-se a correção da taxa aparente e determinou-se a taxa de reação real em cada ponto. A tabela 4.14 apresenta todos os resultados obtidos.



Figura 4.48 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}, C_{H2O2} = 600 \text{ mg/L}, Re= 4500, P= 102 W, Dit= 2,7 cm$ 

Ponto Experimental	С <sub>тос</sub> (mg/L)	t (min)	dC/dt (mg/L.min)	Taxa de reação corrigida	1/-r <sub>тос</sub>
1	100,7	0	-0,1648	-2,3546	0,4247
2	93,89	30	-02718	-3,8829	0,2575
3	85,23	60	-0,3720	-5,3144	0,1882
4	75,07	80	-0,4409	-6,2979	0,1588
5	66,88	100	-0,5163	-7,3751	0,1356
6	57,2	120	-0,6030	-8,6137	0,1161
7	41,34	140	-0,6938	-9,9119	0,1009
8	27,34	161	-0,6713	-9,5903	0,1043
9	16,52	180	-0,5422	-7,7453	0,1291
10	7,4	203	-0,2762	-3,9461	0,2534
11	3,009	220	-0,1379	-1,9693	0,5078
12	0,795	250	-0,0784	-1,1195	0,8933

Tabela 4.14 - Resultados do experimento 7

De posse dos resultados, construiu-se o gráfico de  $1/r_{TOC}$  em função de  $C_{TOC}$  (figura 4.49). Foi realizado um novo ajuste matemático desses dados de forma a se obter os parâmetros  $A_k$  e  $C_k$  e os extremos de intervalos. Lembrando que nesta etapa foi utilizada a opção de forçar a concavidade no Power Spline® devido ao formato côncavo das curvas. Estes parâmetros foram utilizados no cálculo dos valores das funções f (x), da derivada f'(x) e na equação integral.



Figura 4.49 – Valores calculados de 1/- $r_{TOC}$  em função de C<sub>TOC</sub>

Após o ajuste, o Power Spline® forneceu esses parâmetros para cada intervalo e ainda o valor da função em cerca de 100 pontos igualmente espaçados, além dos experimentais, que podem ser utilizados para se verificar o comportamento do sistema após o ajuste. A figura 4.50 apresenta esses pontos e a tabela 4.15 apresenta os resultados dos parâmetros e as fronteiras de intervalo.



Figura 4.50 – Valores calculados de  $1/-r_{TOC}$  em função de  $C_{TOC}$  utilizando os 100 pontos calculados

Pela figura 4.50 observa-se que o comportamento ajustado para os dados está de acordo com os doze pontos experimentais, confirmando a eficiência do método spline no ajuste desse tipo de dados.

k	Extremo de intervalo	Parâmetro	Parâmetro
	xk	Ak	Ck
1	0,795	0,8754397	3,132241.10 <sup>-2</sup>
2	11,96	0,1565987	2,626592.10-4
3	49,27	0,1055774	7,815761.10 <sup>-5</sup>
4	80,15	0,1686445	0,000000.10 <sup>0</sup>
5	100,7	0,4230559	2,900888.10 <sup>-3</sup>

Tabela 4.15 – Parâmetros e extremos de intervalo para o ajuste

Utilizando os valores estipulados da concentração inicial da solução a ser tratada (C<sub>TOC</sub>= 90 mg/L), do valor da concentração final que se deseja atingir (5 mg/L) operando com o sistema em fluxo contínuo com reciclo, dos dados da tabela 4.15, da função spline cúbica e da função integrada, calculou-se os valores

de Rt e da Integral I.

Como apresentado na metodologia descrita na seção 3.9.1, iniciando os cálculos a partir da concentração final de TOC igual a 5 mg/L e dando incrementos de aumento no valor dessa concentração pode-se calcular tanto a área do retângulo como á área integral sob a curva. No início a área da integral é maior que a do retângulo, mas essa diferença vai diminuindo. A concentração de TOC de entrada no reator (C<sub>TOCi</sub>) é determinada quando estes dois valores se igualam. Relembrando que para cada seguimento de curva ajustado pelo spline modificado tem-se associado a ele um conjunto de parâmetros válidos somente para este intervalo.

Realizando esse processo de cálculo das áreas foi encontrado o valor de  $C_{TOCi}$  que satisfaz a igualdade entre os valores de Rt e l. Esse valor de concentração fornece, juntamente com o valor da área da integral, a razão de reciclo que maximiza a vazão de efluente capaz de ser tratada em sistema contínuo. Na tabela 4.16 são apresentados esses resultados.

С <sub>тосо</sub> (mg/L)	С <sub>тосf</sub> (mg/L)	С <sub>тосі</sub> (mg/L)	$Rt = \frac{1}{-r_{TOC}} \bigg _{CTOCi} \cdot (C_{TOCi} - C_{TOCf})$	$I = \int_{CTOCi}^{C_{TOCr}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}}$
90	5	61,1	7,0059	7,0059

Tabela 4.16 - 1	Concentração na	entrada do reator
-----------------	-----------------	-------------------

A razão ótima de reciclo pode ser calculada pela relação 3.9, assim,

$$R = \frac{C_{TOC_0} - C_{TOC_i}}{C_{TOC_i} - C_{TOC_i}} = \frac{90 - 61,1}{61,1 - 5} = 0,5159$$

Com o valor da razão de reciclo calculou-se o tempo de residência dos componentes dentro do sistema, que é o tempo necessário para reduzir a concentração de TOC de 90 mg/L para 5 mg/L. Assim,

$$\tau = -(R+1) \cdot \int_{r_{TOC}}^{c_{TOC}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}} = -(0,5159+1) \cdot 7,0059 = 10,6199 \,\mathrm{min}$$

Nesse experimento foi utilizado o reator de 245 mL, assim pode-se calcular respectivamente a vazão de alimentação do sistema

$$Q_{a \lim entação} = \frac{V_{\text{Re ator}}}{\tau} = \frac{245 \,(mL)}{10,6199 \,(\text{min})} = 23,07 \, mL \,/ \min$$

e a vazão de recirculação

$$Q_{recirculação} = Q_{saida} \cdot R = 20,07 \cdot 0,52 = 11,90 \ mL \ / \min$$

Com isso, é possível se determinar todos os parâmetros que controlam o sistema de degradação em processo contínuo de forma a maximizar a vazão de efluente a ser tratada.

Na tabela 4.17 é apresentado um comparativo entre alguns valores de razão de reciclo, acima e a baixo da ótima encontrada. Para o caso da razão de reciclo igual a zero a equação de projeto para reatores tubulares sem reciclo é

$$\tau = -\int_{C_{TOC}}^{C_{TOC}} \frac{dC_{TOC}}{-r_{TOC}}$$
(4.4)

Pelos dados descritos na figura 4.51, observa-se o comportamento da vazão de efluente capaz de ser tratada em sistema contínuo em função da razão de reciclo. Verifica-se que a vazão aumenta inicialmente até um valor máximo, que é obtido na razão ótima de reciclo, e em seguida com o aumento dessa razão a vazão de efluente diminui. Quando o sistema é operado sem uma corrente de reciclo (R = 0) a capacidade de tratamento é menor do que quando se opera com

uma razão de reciclo ótima, assim observa-se o quanto é importante a operação do sistema com reciclo e a determinação da razão ótima de operação.

R	C <sub>TOCi</sub>	Tempo de residência	Vazão de alimentação
	(mg/L)	(min)	(mL/min)
0	90,00	11,63	21,07
0,25	73,00	10,81	22,66
0,52	61.10	10,62	23,07
1	47,50	10,94	22,39
2	33,33	12,19	20,10
3	26,25	13,34	18,37
5	19,17	15,08	16,25
8	16,87	16,87	14,52
10	12,72	17,82	13,75

Tabela 4.17 - Comparativo da vazão de efluente em função da razão de reciclo



Figura 4.51 – Vazão de alimentação em função da razão de reciclo

#### 4.6.2.2 Ajuste do Modelo Mediante Correção dos Desvios

Para alguns conjuntos de dados, o comportamento da curva de degradação de fenol com o tempo apresentou leves oscilações que ocasionaram um pequeno desvio no valor real da taxa de reação. No entanto, utilizando uma das ferramentas do Power Spline® foi possível se corrigir esses desvios. Os experimentos 4 e 8 representaram essa situação, no entanto é descrito o procedimento de correção dos dados somente para o experimento 8, apresentado na figura 4.52.



Figura 4.52 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}, C_{H2O2} = 800 \text{ mg/L}, Re= 4500, P= 102 W, Dit= 2,7 cm$ 

A metodologia é semelhante a anterior, onde os dados de  $C_{TOC}$  em função do tempo foram ajustados e obtidos os valores das taxas de reação aparente em cada ponto experimental e então realizada suas correções para obtenção da taxa real. Em seguida se construiu um gráfico de 1/- $r_{TOC}$  em função de  $C_{TOC}$ , e o resultado é apresentado na figura 4.53.



Figura 4.53 – Valores calculados de  $1/-r_{TOC}$  em função de C<sub>TOC</sub> com problema entre dois pontos

Observa-se na figura 4.53 a discordância entre dois pontos, "C" e "D" e não existem mecanismos intuitivos para se determinar qual dos pontos está de acordo com o comportamento físico do sistema. Para a solução deste problema foram utilizados os dados da taxa aparente em função do tempo, onde se construiu o gráfico de  $dC_{TOC}/dt$  em função t e empregou-se a opção de forçar a concavidade no Power Spline®, que para esse caso é a opção côncava. O resultado é apresentado na figura 4.54.



Figura 4.54 – Taxa aparente de reação ajustada pela opção do Power Spline® de forçar a concavidade

Esse procedimento forneceu novos dados da taxa aparente, que foi então corrigida e transformado no inverso da taxa. Esses valores foram colocados em função da concentração de TOC, resultando na figura 4.55. Os resultados são também apresentados na tabela 4.18.

Ponto Exp.	С <sub>тос</sub> (mg/L)	t (min)	dC/dt (mg/L.min)	dC/dt <sub>forçado</sub> (mg/L.min)	Taxa de reação corrigida	1/-г <sub>тос</sub>
1	97,9	0	-0,3162	-0,1814	-2,5919	0,3858
2	89,78	30	-0,2797	-0,4111	-5,8731	0,1703
3	78,21	60	-0,5181	-0,6408	-9,1546	0,1092
4	56,23	90	-0,9342	-0,8641	-12,3439	0,0810
5	37,06	110	-1,0055	-0,9417	-13,4524	0,0743
6	17,99	130	-0,8636	-0,8587	-12,2667	0,0815
7	5,71	145	-0,6056	-0,6358	-9,0827	0,1101
8	0,08	160	-0,2430	-0,2323	-3,3181	0,3014

Tabela 4.18 - Resultados do experimento 8



Figura 4.55 – Valores calculados de  $1/-r_{TOC}$  em função de  $C_{TOC}$  após solução do problema

Após a solução do problema, foi realizado um novo ajuste que forneceu os parâmetros para as funções utilizadas no cálculo da área do retângulo e da integral. Assim foi possível encontrar a concentração de TOC de entrada no reator e calcular conseqüentemente a razão de reciclo, o tempo de residência e as vazões de alimentação e reciclo, como demonstrado anteriormente. Os resultados para esse experimento são apresentados na tabela 4.19.

	k	Extr	Extremo de intervalo		Parâr	netro	Parâmetro	
	<u></u>		xk		A	k	Ck	
	1		0,08		0,270	5925	1,480472.10	3
	2		27,52	5	5,54.	10-2	0,000000.10	0
	3		97,9		0,334	6316	4,292324.10	4
С <sub>тос₀</sub> (mgL)	С <sub>тосf</sub> (mg/L)	С <sub>тосі</sub> (mg/L)	Rt	I	R	δ (min)	Q <sub>alim</sub> (mL/min)	Q <sub>Rec</sub> (mL/min)
90	5	63,9	3,8512	3,8512	0,4441	5,5614	44,05	19,56

Tabela 4.19 - Resultado dos parâmetros de operação

### 4.6.2.3 Ajuste do Modelo Mediante Exclusão de um ou mais Pontos Experimentais

Alguns conjuntos de dados apresentaram uma região de difícil ajuste, que se caracterizou como sendo os instantes finais do processo de degradação. Nessa região ocorreu uma diminuição na concentração de TOC levemente inferior às situações anteriores e isso ocasionou problemas no ajuste matemático.

Os valores da concentração de TOC nesta faixa são fortemente influenciados pelo erro experimental da metodologia de análise devido a limitação do equipamento analisador de TOC em torno de 1 mg/L, e trataram-se de valores menores que este. No entanto a exclusão desses pontos finais não é problemática, visto que a concentração é pequena e menor do que a que se deseja atingir no processo de degradação contínuo. O que é proposto aqui é uma técnica que dá suporte para a tomada de decisão de retirada do ponto experimental para obtenção do ajuste, fornecendo informações de que o ponto excluído não representa o comportamento físico do sistema.

Os experimentos que se apresentaram nessa situação foram os 2, 3 ,5 ,6 ,9 ,11, 13, 14, 15 e 16. No entanto, é demonstrado apenas o procedimento com o experimento 5, onde foram utilizados os dados do processo de degradação do fenol, monitorado pela concentração de TOC em função do tempo. O resultado é apresentado na figura 4.56.

A metodologia é semelhante às anteriores, onde os dados de  $C_{TOC}$  em função do tempo foram ajustados e obtidos os valores das taxas de reação aparente em cada ponto experimental e se realizou sua correção para obtenção da taxa real. Em seguida construiu-se um gráfico dos dados de 1/-r<sub>TOC</sub> em função de C<sub>TOC</sub>, e o resultado é apresentado na figura 4.57.



Figura 4.56 – Degradação de fenol  $TOC_0 = 100 \text{ mg/L}, C_{H2O2} = 600 \text{ mg/L}, Re= 1500, P= 102 W, Dit= 2,7 cm$ 



Figura 4.57 – Valores calculados de 1/-r\_{TOC} em função de  $C_{\text{TOC}}$ 

Observou-se na figura 4.57 a discordância do ponto "E", que é o penúltimo

ponto experimental. É possível verificar que o valor da taxa aparente nesse ponto não condiz com a situação física do sistema. Na tentativa de solução deste problema foram utilizados os dados da taxa aparente obtida em função do tempo e empregou-se a opção de forçar a concavidade no Power Spline®, que para esse caso é a opção côncava. Esse procedimento fornece novos dados da taxa aparente, que foi então corrigida, calculado o inverso da taxa e construído o gráfico de 1/r<sub>TOC</sub> função da concentração de TOC. O resultado é apresentado na figura 4.58, onde se verificou o problema agora em um outro ponto, o "F", o último ponto experimental.



Figura 4.58 – Valores calculados de  $1/-r_{TOC}$  em função de  $C_{TOC}$  após forçar a concavidade

Como essa tentativa de se corrigir o comportamento da taxa aparente não resultou em um efeito favorável, pode-se concluir que o último ponto não apresenta um comportamento físico compatível com o sistema de degradação, ou seja, este ponto não apresenta um significado físico em termos da taxa de reação e pode então ser excluído para os cálculos de projeto de reatores. O ponto apresentou concentração de 0,878 mg/L de TOC.

Procedeu-se então com a retirada do último ponto experimental para

realização do ajuste matemático da curva  $C_{TOC}$  em função do tempo. Obtiveram-se os dados da taxa aparente que foi corrigida e calculado 1/- $r_{TOC}$ . Os resultados são apresentados na tabela 4.20.

Ponto Experimental	С <sub>тос</sub> (mg/L)	t (min)	dC/dt (mg/L.min)	Taxa de reação corrigida	<b>1/-г</b> тос
1	100,6	0	-0,1545	-2,2069	0,4531
2	94,8	30	-0,2476	-3,5369	0,2827
3	85,22	60	-0.3867	-5,5247	0,1810
4	76,01	80	-0,4998	-7,1400	0,1401
5	65,43	101	-0,5946	-8,4949	0,1177
6	53,52	120	-0,6583	-9,4036	0,1063
7	38,36	140	-0,6918	-9,8834	0,1012
8	25,52	161	-0,6320	-9,0284	0,1108
9	14,28	180	-0,4829	-6,8990	0,1450
10	6,903	203	-0,2240	-3,1997	0,3125
11	3,465	220	-0,1025	-1,4637	0,6832
12	1,490	250	-0,0944	-1,3492	0,7412

Tabela 4.20 – Resultados do experimento 5 após retirada do último ponto

De posse dos resultados, os dados de  $1/r_{TOC}$  formam colocados em função de C<sub>TOC</sub> resultando na figura 4.59, onde foi realizado um novo ajuste matemático de forma a se obter os parâmetros A<sub>k</sub> e C<sub>k</sub> e os extremos de intervalos. Lembrando que nesta etapa foi utilizada a função de forçar a concavidade no Power Spline® devido ao formato côncavo das curvas. Estes parâmetros foram utilizados no cálculo dos valores das funções f (x), da derivada f'(x) e na equação integral, possibilitando o cálculo da área do retângulo e da área integral.



Figura 4.59 – Valores calculados de  $1/-r_{TOC}$  em função de  $C_{TOC}$  após retirada do último ponto experimental

Pode-se observar pela figura 4.59 que com a retirada do último ponto experimental o sistema voltou a ter o comportamento esperado.

Na tabela 4.21 são apresentados os valores dos parâmetros do modelo, que permitem encontrar a concentração de TOC na entrada no reator e calcular conseqüentemente a razão de reciclo, o tempo de residência e as vazões de alimentação e reciclo, como demonstrado anteriormente.

	k	Extr	emo de i xk	ntervalo	Parâi A	metro \k	Parân Cl	netro «	
	1		1,49		0,792	23329	0,0240	5819	
	2		10,591	5	0,257	77124	0,00117	75474	
	3		45,94		0,087	70000	0,0000	00000	
	4		80,61	5	0,161	15962	0,0000	09440	
	5		100,6	<u>}</u>	0,453	34225	0,00368	36598	
С <sub>тосо</sub> (mg/L)	С <sub>тосf</sub> (mg/L)	С <sub>тосі</sub> (mg/L)	Rt	1	R	δ (mii	n) Q <sub>a</sub> (mL/	<sup>lim</sup> min)	Q <sub>Rec</sub> (mL/min)
90	5	63,6	8,0402	8,0402	0,3809	11,103	0 22,	07	8,41

Tabela 4.21 – Resultado dos parâmetros de operação

## 4.6.2.4 Resultados da Vazão em Sistema Contínuo para Todos os Experimentos

Na tabela 4.22 são apresentados os resultados da concentração na entrada do reator, valor da área do retângulo, que é igual á área integral sob a curva na condição de razão ótima de reciclo, razão de reciclo, tempo de residência, vazão de alimentação e vazão de recirculação para todos os experimentos realizados. Para todos os casos foram considerados a concentração de alimentação de 90 mg/L de TOC e a de saída de 5 mg/L. É apresentado ainda uma coluna com o tempo utilizado anteriormente na análise estatística dos experimentos em batelada, que foi o tempo necessário para que a concentração de TOC reduzida a menos de 2 % da inicial.

Exper.	C <sub>TOCi</sub>	Rt = 1	R	δ (min)	Q <sub>alim</sub>	Q <sub>Rec</sub>	t <sub>degrad</sub> .*
	(mg/L)				(mL/min)	(mL/min)	(min)
1	76,9	8,9760	0,1820	10,6094	23,09	4,20	240
2	74,9	7,7143	0,2169	9,3873	26,10	5,66	200
3	69,8	9,3904	0,3118	12,3184	19,89	6,20	270
4	77,3	7,7937	0,1759	9,1644	26,73	4,70	200
5	66,5	8,0402	0,3809	11,1030	22,07	8,41	240
6	68,8	5,6419	0,3318	7,5140	32,61	10,82	180
7	61,1	7,0059	0,5158	10,6199	23,07	11,90	230
8	63,9	3,8512	0,4441	5,5614	44,05	19,56	160
9	73,0	15,5725	0,2497	19,4611	52,16	13,02	160
10	74,3	12,6282	0,2267	15,4905	65,52	14,85	140
11	64,7	14,9950	0,4240	21,3531	47,53	20,16	160
12	74,4	11,7455	0,2248	14,3855	70,56	15,86	140
13	82,4	16,9092	0,0985	18,5745	54,64	5,38	140
14	65,0	11,2378	0,4167	15,9215	63,75	26,57	120
15	71,7	13,9666	0,2752	17,8101	56,99	15,68	140
16	76,3	10,9915	0,1922	13,1044	77,46	14,89	120

Tabela 4.22 – Resultado dos parâmetros de operação para todos os experimentos

\* tempo necessário para atingir a concentração de TOC menor que 2%

A fim de observar a relação entre a vazão de efluente calculada capaz de ser tratada pelo sistema contínuo e o tempo necessário para a degradação em batelada, durante a obtenção dos dados cinéticos, colocaram-se essas duas variáveis em um gráfico (figura 4.60). Nele constam os resultados obtidos em ambos os reatores.



Figura 4.60 – Vazão de efluente capaz de ser tratada em sistema contínuo em função do tempo de degradação em sistema batelada.

Observa-se na figura 4.60 que quanto menor é o tempo necessário para a degradação do fenol em sistema batelada, maior é a vazão de efluente em sistema contínuo que se consegue tratar operando com as mesmas concentrações. Isso vem confirmar o que já era esperado, visto que a necessidade de um menor tempo para degradação implica em um sistema mais eficiente, com maiores taxas de reação.

Essa relação entre a vazão máxima de efluente obtida em sistema contínuo e o tempo necessário para degradação em batelada, apresenta um

comportamento de decaimento exponencial de primeira ordem apresentado na equação 4.5.

$$Q = 8,219 + 328,49344 \cdot e^{\left(\frac{-i}{74,49024}\right)}$$
(4.5)

sendo,

Q = vazão em sistema contínuo em mL/min

t = tempo de degradação em batelada em min

Devido ao comportamento exponencial da equação tem-se que para uma pequena redução no tempo de degradação, ou seja, um pequeno aumento na eficiência do sistema, consegue-se um aumento significativo na capacidade de tratamento do sistema. Em outras palavras, toda pequena modificação que venha ser feita no sistema pode favorecer ou desfavorecer o processo de degradação.

A obtenção da equação 4.5 pode ser uma ferramenta para se estimar quantos minutos é necessário diminuir no tempo de degradação para que o sistema seja capaz de tratar o efluente numa vazão desejada em operação em sistema contínuo.

A relação entre o tempo de residência em sistema contínuo e a vazão de alimentação apresenta o mesmo comportamento de decaimento exponencial observado, e a conclusões são as mesmas.

## 5. Conclusões

Observou-se nesse sistema de tratamento que a mudança no regime de escoamento de laminar parar turbulento não influenciou no desempenho do reator na faixa estudada.

O aumento da potência da lâmpada melhorou a eficiência de degradação do fenol, no entanto, a redução do tempo de reação obtido não foi o suficiente para compensar o aumento do consumo energético. O tipo de lâmpada a ser utilizada deve ser analisada com atenção na etapa de construção do reator, principalmente no que se refere à faixa de comprimento de onda emitido.

A concentração de  $H_2O_2$  se caracterizou como um fator importante, pois seu aumento resultou numa pequena diminuição do tempo de reação (20 min). No entanto, um aumento de concentração dever ser analisado cuidadosamente para que não atinja um nível que provoque um processo de inibição. Ainda, deve-se levar em conta o custo financeiro do oxidante.

A variável estudada que mais se destacou foi o diâmetro do reator. A hipótese inicial de que um reator no formato de filme anular causaria uma maior concentração da intensidade de radiação no filme líquido não foi confirmada. O que se observou foi que o aumento do diâmetro do reator proporciona um maior aproveitamento da radiação, ou seja, obtêm-se uma maior eficiência quântica. No entanto, sugere-se que esse aumento de diâmetro deve ter um limite, acima do qual ocorre o surgimento de uma região de zona morta que diminui a eficiência de degradação do sistema. Verificou-se ainda um efeito de interação entre a variável concentração de peróxido de hidrogênio e diâmetro do reator.

A respeito da metodologia proposta para o projeto de reatores fotoquímicos, foi possível verificar que a operação em sistema contínuo em reator tubular com reciclo é fortemente favorável para esse tipo de reação caracterizada como semelhante às reações autocatalíticas. A reação aqui estudada apresenta um comportamento que possibilita e determinação de uma razão ótima de reciclo que proporciona maximização da vazão de tratamento do sistema. Foi verificado

149

que para razões de reciclo diferentes da ótima, tanto maiores quanto menores, a capacidade de tratamento do reator é menor do que quando operado na condição ideal.

Verificou-se que para o projeto de reatores é necessário um método eficiente de ajuste de um modelo matemático aos dados experimentais, que quando realizado por um único polinômio não é satisfatório. Em função dessa carência foi utilizada a técnica spline, a partir do Método Spline Modificado de Nunhez et al. (1993, 2004), o qual apresentou bastante sucesso no processo de modelagem. Com essa técnica foi possível ainda se corrigir alguns desvios experimentais.

A metodologia de projeto proposta surge da união dos conhecimentos adquiridos até o momento em relação aos Processos Oxidativos Avançados (POA) e do cálculo de projeto de reatores. A junção dessas duas áreas da ciência possibilitou a determinação de um melhor arranjo para a operação do sistema de degradação do fenol utilizando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, caracterizada pela corrente de reciclo. Além disso, possibilitou a determinação das condições ótimas dessa operação de forma a maximizar a vazão de efluente a ser tratada.

Essa metodologia de projeto pode contribuir para o favorecimento da aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na indústria, já que essa necessita geralmente de métodos de tratamento que operem em sistema contínuo.

150

# 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

O estudo de aplicação dos Processos Oxidativos Avançados em tratamento de efluentes industriais podem vir a contribuir muito para a melhoria desses sistemas de tratamento. Assim, a sugere-se a continuidade desse estudo em algumas situações:

- Um estudo mais aprofundado a respeito do diâmetro do reator, mediante a construção de outros reatores com diâmetros diferentes, determinando o diâmetro ótimo de operação. Pois, como foi observado, essa variável é de extrema importância.
- Estudo de outros arranjos operando com diversos reatores contínuos com reciclo, em paralelo e em série.
- Levantamento dos tipos de lâmpadas existentes no mercado possíveis de serem aplicadas nos Processos Oxidativos Avançados de tratamento de efluente.
- Estudo de aplicação de sistema contínuo com reciclo no tratamento de outros tipos de efluentes.
- Verificar a existência de efeitos de transferência de massa.
- Estudar o processo de degradação com especiação química.

# 7. Referências Bibliográficas

BIRD, ROBERT BYRON. STEGART, WARREN, E., LINGTFOOT, EDWIN N.. Transport Phenomena. John Wiley, New Tork, 1996.

BOLTON, JAMES R. Ultraviolet principles and applications. *EPA Newsletter*, n° 66, p. 9-36, 1999.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figure-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven systems. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, nº 4, p. 627-637, 2001.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figure-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation*, Edição 02 de Novembro de 1995.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. Statistics for Experimenters – An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley & Sons, New York, 1978.

BRUNS, R. E., BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. Como Fazer Experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2<sup>a</sup> edição, Campinas-SP, Editora da Unicamp, 2002.

CHUN, H., YIZHONG, W., HONGXIAO, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. Chemosphere, v. 41, p. 1205-1209, 2000.

CURCÓ, D., MALATO, S., BLANCO, J., GIMÉNEZ, J., MARCO, P., Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant-scale and laboratory results. *Solar Energy*, v. 56, n<sup>o</sup>(5), p. 387-400, 1996. DOMÈNECH, X., JARDIM, W.F., LITTER, M.I. **Processos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

ECKENFELDER Jr, W. WESLEY. Industrial water pollution control. Mc Graw Hill, third edition, 2000.

FENG, HE., LE-CHENG, LEI. **Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process**. *Journal of Zhejiang University SCI*, v. 5(2), p. 198-205, 2004.

FOGLER, SCOTT H. Elements of Chemical Reaction Engineering. Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1999.

FOX, ROBERT W., McDONALD, ALAN T.. Introduction to fluid mechanics. Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1985.

GEANKOPLIS, CRISTIE J. **Transport Processes and Unit Operations**. Third Edition, Prentice Hall Inc., 1993.

HILL, Jr. CHARLES G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. Ed. John Willey & Sons, 1977.

HUANG, C. P., DONG, CHENGDI DONG, TANG, ZHONGHUNG. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.

KLAUS, R. L., VAN NESS, H. An extension of the Spline fit technique and applications to thermodynamic data. *AIChE Journal*, V.13, p. 1132, 1967.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. Chem. Rev., v. 93, p. 671-698, 1993.

LEVENSPIEL, OCTAVE. Engenharia das Reações Químicas. Ed. Edgard Blucher ltda, São Paulo, 2000. MARTYANOV, I. N., SAVINOV, E. N., PARMON, V. N. A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solution in various photochemical and photocatalytic system - 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor. *J. Photochemistry and Photobiology* – *A: Chemistry*, v. 107, p. 227-231, 1997.

McCABE, WARREN L., SMITH, JULIAN C., HARRIOTT, PETER. Unit Operations of Chemical Engineering. Ed. Mc Graw-Hil, Inc, 1993.

MOKRINI, A., OUSSE, D., ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with UV Radiation/Ozone/Hydrogen Peroxide. *Water Science and Technology*, v. 35, nº 7, p. 95-120, 1997.

MOKRINI, A., OUSSE, D., CHAMARRO, E., ESPLUGAS, S. **Photoxidation of phenol in aqueous solution**. 17<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry Sitges, Barcelona, Spain, July 19-24, 1998.

NUNHEZ, J.R. Método Spline Modificado: Acoplamento do Método da Máxima Verossimilhança ao Método Spline. Campinas, 1990, 117p. (Tese de Mestrado em Engenharia Química): Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1990.

NUNHEZ, J.R., MORI, M., DAVILA, S.G. Fitting Thermodynamics data using the modified spline technique. *Computer & Chemical Engineering*, v. 17 (11), p. 1091-1099, 1993.

NUNHEZ, J.R., COSTA, C.B.B., GUIRARDELLO, R. A new spline approach for data fitting. *Fluid Phase Equilibria*, v. 220, p. 171-180, 2004.

OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., GOMES NETO, J. A., JARDIM, W. F., ROH WEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. *Química Nova*, vol. 24, nº 2, p. 188-190, 2001. ROIG, B., GONZALEZ, C., THOMAS, O. **Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy**. *Spectrochimica Acta – part A.* v. 59, p. 303-307, 2003.

RUGGIERO, M.A., LOPES, V.L.R. Cálculo Numérico – Aspectos teóricos e computacionais. 2ª edição. Person Education. São Paulo, 1996.

SISSON, LEIGHTON E., PITTS, DONALD R., **Fenômenos de Transporte**. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1979.

SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics. Ed. Mc. Graw Hill, Third Edition, 1981.

TAITEL, Y., TAMIR, A. Avoiding unwarranted inflection points in fitting of data. *AIChE Journal*, v.29 (1), p.153-157, 1983.

TAMIR, A. **Azeotropes prediction by sectionwise fitting.** *Chemical Engineering Science*, v. 36 (1), p. 37-46, 1981.

TEIXEIRA, CLÁUDIA P. A. B., Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de **Processos Oxidativos Avançados**. Campinas, 2002, 165 p. (Tese de Mestrado em Química): Curso de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 2002.

WELTY, JAMES, R., WICKS, CHARLES E., WILSON, ROBERT E.. Fundamentals of momentum, Heat, and Mass Transfer., Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1984.

YUE, Po Lock. Oxidation reactors for water and wastewater treatment. Water Science and Technology, v. 35, nº4, p. 189-196, 1997.