

**ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RICARDO DE FREITAS FERNANDES PONTES

***Modelagem e síntese ótima de rede de reatores de
processos oxidativos avançados para o tratamento de
efluentes***

São Paulo – SP

2009

RICARDO DE FREITAS FERNANDES PONTES

**Modelagem e Síntese Ótima de Rede de Reatores de
Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de
Efluentes**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr.
José Mauricio Pinto

São Paulo – SP

2009

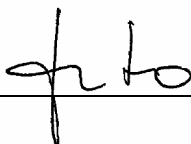
Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 23 de novembro de 2009

Assinatura do autor

Assinatura do orientador



Serviço de Biblioteca e Documentação da
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Pontes, Ricardo de Freitas Fernandes

Modelagem e síntese ótima de rede de reatores de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes / R.F.F.

Pontes. -- São Paulo, 2009.

199 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. Edição Revisada

**1. Efluentes 2. Oxidação (Processos)
3. Reatores químicos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. José Maurício Pinto pela orientação, dedicação e incentivo durante a realização deste trabalho.

Agradeço à minha mulher, Fátima, por estar sempre do meu lado durante toda esta longa jornada. Nos momentos mais difíceis, foi minha luz para me guiar no caminho certo.

Agradeço aos meus pais, Otávio e Sandra, pelo carinho e apoio.

Agradeço ao amigo Prof. Dr. José Ermírio Moraes por todo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos colegas de LSCP, Jeanne, Isabela, Kátia, Patricia, Amilcar, Airton e Elsa pela amizade compartilhada durante estes anos.

Agradeço a Quindim pela companhia inestimável durante várias simulações, análises de sensibilidade, ajustes paramétricos e otimizações.

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fornecimento da bolsa de Doutorado.

RESUMO

PONTES, R.F.F. **Modelagem e Síntese Ótima de Rede de Reatores de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Efluentes.** 2009. 199 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009-08-01

Substâncias tóxicas como o fenol e outros compostos aromáticos dificultam o tratamento de efluentes via digestores biológicos. Estes compostos tóxicos em altas concentrações são nocivos aos lodos biológicos, podendo inviabilizar por completo o tratamento. Nas últimas décadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como os processos Fenton e foto-Fenton, surgiram como alternativa para o tratamento de compostos tóxicos. Os POAs degradam os compostos orgânicos pela geração de compostos oxidantes fortes, como o radical hidroxila, a partir de reagentes como peróxido de hidrogênio. Os processos Fenton e foto-Fenton fazem uso de ferro (II), um catalisador relativamente barato, para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, reação denominada como reação de Fenton. Em virtude dos complexos mecanismos presentes nos processos Fenton e foto-Fenton, torna-se necessária uma compreensão da cinética do processo, que envolve reações térmicas e fotoquímicas, por meio de sua modelagem matemática fenomenológica. A modelagem da degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton proposta por este trabalho começa pela estequiometria dos dois processos, que descreve as reações químicas, térmicas e fotoquímicas existentes. A partir destas, é possível desenvolver o modelo cinético dos processos Fenton e foto-Fenton, no qual se determina a velocidade com que estas reações ocorrem. O passo seguinte é o da modelagem hidráulica (ou de escoamento) dos reatores de processo Fenton e foto-Fenton, sendo que para o segundo processo, o modelo deve levar em conta a propagação da radiação por dentro de reator. Foram realizados 3 experimentos de degradação de fenol via processo Fenton para análise das variações das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona. Os dados experimentais são comparados com resultados simulados com intuito do ajuste das constantes cinéticas do modelo. Com as constantes ajustadas, são realizadas comparações entre os processos Fenton e foto-Fenton para análise de suas eficiências. A partir dos modelos matemáticos dos reatores de processos Fenton e foto-Fenton, é desenvolvido um modelo de otimização baseado em superestrutura de redes

de reatores para a síntese de uma planta de tratamento de efluentes contaminados com fenol. Objetivou-se a redução dos custos de capital, operação e depreciação desta planta, sujeitos às restrições de projeto e ao modelo da superestrutura, resultando em modelos de programação não-linear inteira mista. Foram geradas soluções ótimas para o tratamento de efluentes contaminados com fenol em redes de um, dois e três reatores de POAs.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, Processo Fenton, Processo foto-Fenton, Estimação de parâmetros, Modelagem matemática, Rede de reatores, Programação Não-Linear Inteira Mista, Síntese de processos

ABSTRACT

PONTES, R.F.F. **Modelagem e Síntese Ótima de Rede de Reatores de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Efluentes.** 2009. 199 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2009-08-01

Toxic substances such as phenol and other aromatic compounds make the wastewater treatment by biological (aerobic or anaerobic) digestors more difficult. These toxic compounds in high concentrations are harmful for the biological sludge and they may render the treatment impractical. In recent decades, Advanced Oxidative Processes (AOPs) appeared as an alternative for the treatment of toxic compounds. AOPs degrade the organic compounds by generating strong oxidizing compounds, such as the hydroxyl radical, from reactants such as hydrogen peroxide. The Fenton and photo-Fenton processes make use of iron (II), a relatively inexpensive catalyst, to catalyze the hydrogen peroxide decomposition, reaction known as the Fenton reaction. Because of the complex nature of the mechanisms that take place in the Fenton and photo-Fenton processes, the understanding of the process kinetics, which involves thermal and photochemical reactions, becomes necessary through its first-principle mathematical modeling. The modeling of phenol degradation by the Fenton and photo-Fenton processes proposed in this work starts with the stoichiometry of the two processes that enumerates the existing thermal and photochemical reactions. Furthermore, it is possible to develop the Fenton and photo-Fenton kinetic model, which determines the reaction rates. The next step is to model the hydraulic (or flow) behavior of the Fenton and photo-Fenton process reactor, whereas the model for the latter must consider how the radiation propagates inside the reactor. Three experiments of the phenol degradation by the Fenton process were carried out to analyze the concentration variation for phenol, catechol and hydroquinone. The experimental data are compared with simulated results aiming the estimation of the kinetic constants of the model. Using the adjusted constants, the Fenton and photo-Fenton processes were compared to analyze their efficiencies. From the mathematical models of the Fenton and photo-Fenton process reactors, an optimization model based on reactor network superstructure is developed for the synthesis of a phenol contaminated wastewater

treatment plant. The objective is to minimize the plant capital, operation and depreciation costs, subject to design constraints and to the superstructure model, thus resulting in mixed integer nonlinear programming models. Optimal solutions were generated for the phenol contaminated wastewater treatment in networks with one, two and three AOP reactors.

Keywords: Wastewater treatment, Fenton process, Photo-Fenton process, Parameter estimation, Mathematical modeling, Reactor network, Mixed Integer Nonlinear Programming, Process Synthesis

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Estrutura do processo foto-Fenton de acordo com Kim e Vogelpohl (1998)..... | 17 |
| Figura 2.2 – Reator fotoquímico usado por Alnaizy e Akgerman (2000) | 25 |
| Figura 2.3 – Perfil geométrico de um (a) PTR e de um (b) CPCR | 26 |
| Figura 2.4 – Representação de um PFR por n CSTRs em seqüência | 29 |
| Figura 2.5 – Superestrutura de uma rede de um CSTR conforme a metodologia proposta por Kokossis e Floudas (1990)..... | 30 |
| Figura 2.6 – Superestrutura de uma rede de dois CSTRs conforme a metodologia proposta por Kokossis e Floudas (1990)..... | 31 |
| | |
| Figura 3.1 – Estrutura proposta dos processos Fenton e foto-Fenton..... | 37 |
| | |
| Figura 4.1 – Arranjo para os experimentos de degradação de fenol via processo Fenton | 55 |
| Figura 4.2 - Concentrações de fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo: simulação com parâmetros de literatura e dados experimentais para o Experimento A..... | 60 |
| Figura 4.3 - Concentrações de fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo: simulação com parâmetros de literatura e dados experimentais para o Experimento B..... | 61 |
| Figura 4.4 - Concentrações de fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo: simulação com parâmetros de literatura e dados experimentais para o Experimento C..... | 61 |
| Figura 4.5 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos do processo Fenton para a concentração de fenol no Experimento A | 63 |
| Figura 4.6 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos do processo Fenton para a concentração de catecol no Experimento A..... | 64 |
| Figura 4.7 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos do processo Fenton para a concentração de hidroquinona no Experimento A..... | 64 |
| Figura 4.8 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para fenol no Experimento A | 68 |
| Figura 4.9 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para fenol no Experimento B..... | 68 |
| Figura 4.10 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para fenol no Experimento C..... | 69 |
| Figura 4.11 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para catecol no Experimento A | 69 |
| Figura 4.12 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para catecol no Experimento B..... | 70 |
| Figura 4.13 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para catecol no Experimento C..... | 70 |
| Figura 4.14 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para hidroquinona no Experimento A | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.15 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para hidroquinona no Experimento B..... | 71 |
| Figura 4.16 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para hidroquinona no Experimento C..... | 72 |
| Figura 4.17 – Variação calculada de ferro (II) ao longo do tempo nos experimentos..... | 74 |
| Figura 4.18 – Variação calculada de H ₂ O ₂ ao longo do tempo nos experimentos..... | 74 |
| Figura 4.19 – Variação calculada da razão de S_{H2O2}/S_{Fe2T} ao longo do tempo nos experimentos..... | 75 |
| Figura 4.20 – Variação calculada da taxa de remoção de COT ao longo do tempo nos experimentos..... | 76 |
| Figura 4.21 – Variação calculada da concentração de compostos aromáticos ao longo do tempo nos experimentos..... | 77 |
| Figura 4.22 – Taxa de remoção de COT como função da vazão de alimentação de H ₂ O ₂ | 78 |
| Figura 4.23 – Concentração residual de compostos aromáticos como função da vazão de alimentação de H ₂ O ₂ | 79 |
| Figura 4.24 – Taxa de remoção de COT como função da concentração inicial de sulfato de ferro (II)..... | 79 |
| Figura 4.25 – Concentração residual de compostos aromáticos como função da concentração inicial de sulfato de ferro (II)..... | 80 |
| Figura 4.26 – Taxa de remoção de COT como função do tempo da batelada..... | 81 |
| Figura 4.27 – Concentração residual de compostos aromáticos como função do tempo da batelada..... | 81 |
| Figura 4.28 – Simulação e dados experimentais para os Casos I e II de Eisenhauer (1964)..... | 83 |
| Figura 4.29 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros óticos do processo foto-Fenton para a concentração de fenol..... | 85 |
| Figura 4.30 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros óticos do processo foto-Fenton para a concentração de catecol..... | 86 |
| Figura 4.31 – Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 1)..... | 88 |
| Figura 4.32 – Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 2)..... | 88 |
| Figura 4.33 – Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 3)..... | 89 |
| Figura 4.34 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 1)..... | 89 |
| Figura 4.35 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 2)..... | 90 |
| Figura 4.36 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 3)..... | 90 |
| Figura 4.37 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 4)..... | 92 |
| Figura 4.38 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 5)..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.39 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 6) | 93 |
| Figura 4.40 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 4)..... | 93 |
| Figura 4.41 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 5)..... | 94 |
| Figura 4.42 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 6)..... | 94 |
| Figura 4.43 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 7) | 96 |
| Figura 4.44 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 8) | 96 |
| Figura 4.45 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 9) | 97 |
| Figura 4.46 - Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 7)..... | 97 |
| Figura 4.47 - Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 8)..... | 98 |
| Figura 4.48 - Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 9)..... | 98 |
| Figura 4.49 – Variação de ferro (II) ao longo do tempo nas Simulações 1 a 3 (Lâmpada com emissão em 254 nm) | 100 |
| Figura 4.50 – Variação de ferro (II) ao longo do tempo nas Simulações 4 a 6 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm) | 100 |
| Figura 4.51 – Variação de H ₂ O ₂ ao longo do tempo nas Simulações 1 a 3 (Lâmpada com emissão em 254 nm) | 101 |
| Figura 4.52 – Variação de H ₂ O ₂ ao longo do tempo nas Simulações 4 a 6 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm) | 101 |
| Figura 4.53 – Variação de ferro (II) ao longo do tempo nas Simulações 7 a 9 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm) | 103 |
| Figura 4.54 – Variação de H ₂ O ₂ ao longo do tempo nas Simulações 7 a 9 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm) | 103 |
| | |
| Figura 5.1 – Esquema de um reator de processo foto-Fenton operando em regime estacionário | 108 |
| Figura 5.2 – Comparação entre os volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton em função da concentração de fenol na corrente de entrada para uma vazão de 0,001 L.s ⁻¹ de efluente..... | 112 |
| Figura 5.3 – Comparação entre os volumes ótimos de reatores de processos Fenton e Foto-Fenton em função da concentração de fenol na corrente de entrada para uma vazão de 1 L.s ⁻¹ de efluente..... | 114 |
| Figura 5.4 – Volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton em função da concentração de FeSO ₄ na corrente de entrada para uma vazão de 0,001 L.s ⁻¹ de efluente..... | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.5 – Volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton em função da concentração de H_2O_2 na corrente de entrada para uma vazão de $0,001 L.s^{-1}$ de efluente..... | 116 |
| Figura 5.6 – Comparação entre os volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton (com lâmpada 1000 vezes mais intensa) em função da concentração de fenol na corrente de entrada para uma vazão de $1 L.s^{-1}$ de efluente | 118 |
| Figura 6.1 – Superestrutura de rede de um reator..... | 120 |
| Figura 6.2 – Superestrutura de rede de dois reatores..... | 126 |
| Figura 6.3 – NE_{RT} , NG_{RT} e NV_{RT} em função de RT para redes contendo o mesmo número de reatores de processo Fenton e foto-Fenton com lâmpadas emitindo em 3 comprimentos de onda. | 134 |
| Figura 7.1 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função da vazão de efluente..... | 143 |
| Figura 7.2 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função da concentração de fenol na corrente de alimentação..... | 143 |
| Figura 7.3 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função dos dias de operação por ano da planta..... | 144 |
| Figura 7.4 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função do período de avaliação..... | 144 |
| Figura 7.5 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função da taxa de juros real..... | 145 |
| Figura 7.6 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 1 reator de processo Fenton (parâmetros com valores base)..... | 146 |
| Figura 7.7 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 1 reator de processo Fenton ($S_{fenol,FD} = 0,01 mol.L^{-1}$)..... | 147 |
| Figura 7.8 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função da vazão de efluente..... | 148 |
| Figura 7.9 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função da concentração de fenol na corrente de alimentação..... | 149 |
| Figura 7.10 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função dos dias de operação por ano da planta..... | 149 |
| Figura 7.11 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função do período de avaliação..... | 150 |
| Figura 7.12 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função da taxa de juros real..... | 150 |
| Figura 7.13 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 1 reator de processo foto-Fenton (parâmetros com valores base)..... | 151 |
| Figura 7.14 – Valores da função objetivo e do volume ótimo para sínteses de rede um reator de POA para diferentes valores de vazão de efluente nos processos Fenton e foto-Fenton..... | 152 |
| Figura 7.15 – Valores da função objetivo e do volume ótimo para sínteses de rede um reator de POA para diferentes valores de concentração de fenol na alimentação nos processos Fenton e foto-Fenton..... | 152 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.16 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 2 reatores de processo Fenton (parâmetros com valores base)..... | 154 |
| Figura 7.17 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 2 reatores de processo Fenton ($S_{fenol,FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)..... | 155 |
| Figura 7.18 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 3 reatores de processo Fenton (parâmetros com valores base)..... | 157 |
| Figura 7.19 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 3 reatores de processo Fenton ($S_{fenol,FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)..... | 158 |
| Figura 7.20 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de vazão de efluente | 159 |
| Figura 7.21 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de concentração de fenol na alimentação | 160 |
| Figura 7.22 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores dos dias de operação por ano da planta..... | 160 |
| Figura 7.23 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de período de avaliação..... | 161 |
| Figura 7.24 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de taxa de juros real..... | 161 |
| Figura 7.25 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de vazão de efluente | 162 |
| Figura 7.26 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de concentração de fenol na alimentação | 162 |
| Figura 7.27 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores dos dias de operação por ano | 163 |
| Figura 7.28 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de período de avaliação | 163 |
| Figura 7.29 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de taxa de juros real..... | 164 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1 – Valores de Propriedades Óticas de Compostos Óticamente Ativos | 14 |
| Tabela 2.2 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de Alnaizy e Akgerman (2000) para Degradação do Fenol via Processo UV/H ₂ O ₂ | 19 |
| Tabela 2.3 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de Andreozzi et al. (2000) para Degradação do Benzotiazol via Processo Foto-Fenton... | 20 |
| Tabela 2.4 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de Kang et al. (2002) para Degradação de Clorofenol via Processo Fenton..... | 21 |
| Tabela 2.5 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de De Laat e Gallard (1999) para o Processo Fenton..... | 22 |
| Tabela 2.6 – Reações na Presença de FeSO ₄ de acordo com o Modelo Estequiométrico de Andreozzi et al. (2000) | 23 |
| Tabela 2.7 – Fatores de Lang para Estimação de Custo de Capital para Plantas Químicas | 33 |
| | |
| Tabela 3.1 – Compostos Presentes no Modelo Cinético da Degradação do Fenol..... | 39 |
| Tabela 3.2 – COT dos Compostos Envolvidos na Degradação do Fenol via Processo Fenton | 46 |
| Tabela 3.3 – Valores das Constantes de Equilíbrio do Modelo Cinético de Degradação do Fenol via Processo foto-Fenton | 49 |
| | |
| Tabela 4.1 – Condições Experimentais..... | 54 |
| Tabela 4.2 – Concentrações de Fenol, Catecol e Hidroquinona nos Experimentos A a C (concentrações em mmol.L ⁻¹)..... | 57 |
| Tabela 4.3 – Valores das Constantes do Modelo Cinético de Degradação do Fenol via Processo Fenton | 58 |
| Tabela 4.4 – Ajuste dos Parâmetros Cinéticos..... | 67 |
| Tabela 4.5 – Coeficientes de Correlação para as Simulações com Parâmetros de Literatura e Estimados | 73 |
| Tabela 4.6 – Concentrações Iniciais para a Simulação do Modelo do Processo Fenton | 82 |
| Tabela 4.7 – Parâmetros para a Análise de Sensibilidade do Modelo do Processo Foto-Fenton..... | 84 |
| Tabela 4.8 – Parâmetros e Condições Iniciais para Comparação entre POAs em um Reator de 0,28 L com a Lâmpada de Emissões em 254 nm | 87 |
| Tabela 4.9 – Parâmetros e Condições Iniciais para Comparação entre POAs em um Reator de 0,28 L com a Lâmpada de Emissões entre 305 e 366 nm | 91 |
| Tabela 4.10 – Parâmetros e Condições Iniciais para Comparação entre POAs em um Reator de 3 L com a Lâmpada de Emissões entre 305 e 366 nm | 95 |
| | |
| Tabela 5.1 – Restrições de Igualdade do Modelo Matemático do Processo Fenton... | 106 |
| Tabela 5.2 – Variáveis do Modelo Matemático do Processo Fenton | 106 |
| Tabela 5.3 – Restrições de Igualdade do Modelo Matemático do Processo Foto-Fenton | 109 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.4 – Variáveis do Modelo Matemático do Processo Foto-Fenton..... | 109 |
| Tabela 6.1 – Variáveis para o Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas à Rede | 122 |
| Tabela 6.2 – Variáveis para o Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas ao Reator | 122 |
| Tabela 6.3 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas à Rede | 123 |
| Tabela 6.4 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas ao Reator | 123 |
| Tabela 6.5 – Variáveis do Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas à Rede | 124 |
| Tabela 6.6 – Variáveis do Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton..... | 124 |
| Tabela 6.7 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas à Rede..... | 125 |
| Tabela 6.8 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas ao Reator | 125 |
| Tabela 6.9 – Variáveis Intrínsecas a uma Rede de Dois Reatores de POA | 129 |
| Tabela 6.10 – Equações Intrínsecas a uma Rede de Dois Reatores de POA..... | 129 |
| Tabela 6.11 – Variáveis Intrínsecas a uma Rede de Múltiplos Reatores de POA..... | 132 |
| Tabela 6.12 – Equações Intrínsecas a uma Rede de Múltiplos Reatores de POA..... | 132 |
| Tabela 7.1 – Preços Orientativos Médios de Equipamentos para uma Rede de Reatores de POA..... | 140 |
| Tabela 7.2 – Preços Orientativos Médios de Reagentes para uma Rede de Reatores de POA..... | 140 |
| Tabela 7.3 – Parâmetros para Avaliação Econômica de um Projeto de Rede de Reatores de POA..... | 141 |
| Tabela 7.4 – Valores Base de Parâmetros para Síntese de Rede de Reatores de POA..... | 141 |
| Tabela 7.5 – Faixas de Variação para os Valores dos Parâmetros Analisados..... | 142 |
| Tabela 7.6 – Comparação entre Soluções Ótimas de Redes de Um, Dois e Três Reatores de Processo Fenton | 165 |

NOMENCLATURA

| | |
|---------------------------|--|
| $\varepsilon_{j,\lambda}$ | coeficiente de extinção molar do composto j no comprimento de onda λ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$); |
| $\phi_{j,\lambda}^p$ | rendimento quântico primário para o composto j no comprimento de onda λ ($\text{moles.Einstein}^{-1}$); |
| $V_{j,n}$ | coeficiente estequiométrico do reagente j na reação n ; |
| b | comprimento do caminho ótico (cm); |
| d_l | diâmetro da lâmpada (cm); |
| d_{rt} | diâmetro do reator (cm); |
| $C_{aq,rem}$ | custo da aquisição do sistema de remoção de ferro em excesso no efluente (US\$); |
| $C_{aq,rt}$ | custo da aquisição do reator rt (US\$); |
| C_{cp} | custo do capital (US\$); |
| C_{dp} | custo de depreciação anual (US\$); |
| C_{Fe2T} | custo de aquisição do FeSO_4 ($\text{US}.\text{L.mol}^{-1}$); |
| C_{H2O2} | custo de aquisição do H_2O_2 ($\text{US}.\text{L.mol}^{-1}$); |
| C_{en} | custo da energia elétrica ($\text{US}.\text{kWh}^{-1}$); |
| C_{op} | custo de operação anual (US\$); |
| CT_f | Carbono total da corrente f ; |
| CT_j | Carbono total do composto j ; |
| D_λ | densidade ótica do sistema no comprimento de onda λ (adimensional); |
| d_{op} | período de tempo em que a planta de tratamento opera em um espaço de um ano (dias.ano^{-1}); |
| $f_{j,\lambda}$ | fração da radiação absorvida pelo composto j no comprimento de onda λ ; |
| F_f | vazão da corrente f (L.s^{-1}); |
| F_{Lang} | Fator de Lang; |
| H | altura do reator (m); |
| I_λ^0 | intensidade da radiação UV incidente no comprimento de onda λ (Einstein.s^{-1}); |
| if_{rt} | variável binária que denota a existência do reator de processo Fenton rt na rede; |
| iff_{rt} | variável binária que denota a existência do reator de processo foto-Fenton rt na rede; |
| $iff_{1,rt}$ | variável binária que denota a existência da lâmpada tipo 1 no reator rt ; |
| $iff_{2,rt}$ | variável binária que denota a existência da lâmpada tipo 2 no reator rt ; |
| ir_{infl} | taxa anual de inflação; |
| ir_{nom} | taxa anual de juros nominal; |
| ir_{real} | taxa anual de juros real; |
| k_n | constante cinética da reação n ; |
| K_n | constante de equilíbrio da reação n ; |
| $m_{fenol,FD}$ | carga de fenol na corrente de alimentação (mol.s^{-1}); |
| MM_j | massa molecular do composto j ; |
| ne | fator adimensional de correlação de custos entre equipamentos similares; |

| | |
|-----------------|--|
| NE_{RT} | número de equações do modelo da superestrutura de RT reatores; |
| NG_{RT} | número de graus de liberdade do modelo da superestrutura de RT reatores; |
| NV_{RT} | número de variáveis do modelo da superestrutura de RT reatores; |
| n_y | período no qual o equipamento é depreciado (anos); |
| O | vetor dos valores de uma dada propriedade ótica para os comprimentos de onda analisados; |
| P_λ | potência da fonte de radiação UV no comprimento de onda λ (W); |
| P_c | potência total da fonte de radiação UV c (W); |
| $PV_{cp,T}$ | valor presente do custo de capital ao longo de T anos (US\$); |
| $PV_{dp,T}$ | valor presente do custo de depreciação ao longo de T anos (US\$); |
| $PV_{op,T}$ | valor presente do custo de operação ao longo de T anos (US\$); |
| $PV_{plant,T}$ | valor presente do custo da planta de tratamento de efluentes ao longo de T anos (US\$); |
| RF | número de reatores de processo Fenton na rede; |
| FFF | número de reatores de processo foto-Fenton na rede; |
| R_j | taxa de produção/consumo do composto j ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$); |
| r_n | taxa da reação n ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$); |
| $r_{n,\lambda}$ | taxa da reação n no comprimento de onda λ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$); |
| RT | número de reatores da planta; |
| S_{arom} | concentração de compostos aromáticos (mol.L^{-1}); |
| S_j | concentração do composto j (mol.L^{-1}); |
| T | período de avaliação da planta de tratamento de efluentes (anos); |
| V_{rt} | volume do reator rt (L); |
| W | número de comprimentos de ondas emitidos pela fonte de radiação UV; |
| Z | valor da função objetivo. |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO..... | i |
| ABSTRACT..... | iii |
| LISTA DE FIGURAS..... | v |
| LISTA DE TABELAS..... | x |
| NOMENCLATURA..... | xii |
| SUMÁRIO..... | xiv |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. Motivação..... | 1 |
| 1.2. Objetivos e Metodologia..... | 2 |
| 1.3. Estrutura do Trabalho..... | 3 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 4 |
| 2.1. Aspectos Gerais de uma Estação de Tratamento de Efluentes..... | 4 |
| 2.2. Degradação da Matéria Orgânica em Efluentes..... | 5 |
| 2.2.1. Mineralização..... | 5 |
| 2.2.2. Demanda Química de Oxigênio – DQO..... | 6 |
| 2.2.3. Carbono Orgânico Total – COT..... | 6 |
| 2.3. Processos Oxidativos Avançados..... | 7 |
| 2.4. Reações Fotoquímicas..... | 7 |
| 2.4.1. Cinética de Reações Fotoquímicas..... | 7 |
| 2.4.2. Influência da Radiação Policromática nas Reações Fotoquímicas..... | 10 |
| 2.4.3. Meios com Múltiplas Reações Fotoquímicas..... | 12 |
| 2.4.4. Propriedades Óticas de Compostos Envolvidos no Processo Foto-Fenton..... | 13 |
| 2.5. Processos Fenton e Foto-Fenton..... | 15 |
| 2.5.1. Reações de Fenton e Redução de Ferro (III)..... | 15 |
| 2.5.2. Modelos Estequiométricos da Degradação do Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton..... | 16 |
| 2.5.3. Modelos Cinéticos dos Processos Fenton e Foto-Fenton..... | 18 |
| 2.6. Reatores Fotoquímicos..... | 24 |
| 2.6.1. Fontes de Radiação UV..... | 24 |
| 2.6.2. Tipos de Reatores Fotoquímicos..... | 25 |
| 2.6.3. Modelos Hidráulicos de Reatores Fotoquímicos..... | 26 |
| 2.7. Técnicas de Otimização de Rede de Reatores..... | 27 |
| 2.8. Estimação de Custos de Capital e de Operação..... | 32 |
| 3. MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON..... | 36 |

| | |
|---|----|
| 3.1. Modelo Estequiométrico da Degradação do Fenol pelo Processo Fenton..... | 36 |
| 3.1.1. Etapas do Processos Fenton e Foto-Fenton | 36 |
| 3.1.2. Reações do Processo Fenton | 37 |
| 3.2. Modelo Cinético para a Degradação do Fenol via Processo Fenton | 43 |
| 3.2.1. Expressões para as Taxas de Reação | 43 |
| 3.2.2. Taxas de Consumo e Produção dos Componentes | 44 |
| 3.2.3. Modelo de Escoamento para um Reator de Mistura Perfeita | 45 |
| 3.2.4. Quantificação da Qualidade do Efluente | 46 |
| 3.2.5. Dimensão do Modelo Matemático Para Digestão do Fenol via Processo Fenton | 47 |
| 3.3. Modelo Estequiométrico da Degradação do Fenol pelo Processo Foto-Fenton | 47 |
| 3.3.1. Reações de Equilíbrio Entre Espécies de Ferro e Sulfato..... | 47 |
| 3.3.2. Reações Foto-Químicas do Processo Foto-Fenton | 48 |
| 3.4. Modelo Cinétrco da Degradação do Fenol pelo Processo Foto-Fenton | 48 |
| 3.4.1. Cálculo das Concentrações das Espécies de Ferro e Sulfato no Equilíbrio..... | 48 |
| 3.4.2. Taxas das Reações Fotoquímicas..... | 50 |
| 3.4.3. Taxas de Consumo e Produção dos Componentes | 51 |
| 3.4.4. Dimensão do Modelo Matemático Para Digestão do Fenol via Processo Foto-Fenton..... | 51 |
| 3.5. Sumário..... | 52 |
| | |
| 4. AJUSTE PARAMÉTRICO E ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON | 53 |
| 4.1. Preparação e Procedimento dos Experimentos de Degradação do Fenol via Processo Fenton | 53 |
| 4.1.1. Condições Experimentais..... | 53 |
| 4.1.2. Equipamentos Utilizados | 54 |
| 4.1.3. Arranjo do Reator | 54 |
| 4.1.4. Reagentes | 55 |
| 4.1.5. Preparo das Soluções de Fenol | 56 |
| 4.1.6. Procedimento de Utilização do Reator no Processo Fenton | 56 |
| 4.1.7. Procedimento de Análise por HPLC..... | 56 |
| 4.1.8. Resultados Experimentais..... | 57 |
| 4.2. Implementação dos Modelos | 57 |
| 4.3. Simulação do Modelo Cinético do Processo Fenton | 58 |
| 4.4. Comparação Entre Dados Experimentais e Resultados Simulados | 60 |
| 4.5. Análise de Sensibilidade das Constantes Cinéticos do Modelo de Degradação do Fenol via Processo Fenton | 62 |
| 4.6. Ajuste dos Parâmetros Cinéticos Para a Degradação do Fenol Via Processo Fenton | 66 |
| 4.7. Variação dos Reagentes na Degradação do Fenol Via Processo Fenton..... | 73 |
| 4.8. Quantificação da Qualidade do Efluente Tratado pelo Processo Fenton..... | 76 |
| 4.9. Impacto das Concentrações de Reagentes e Tempo de Batelada na Eficiência do Processo Fenton | 77 |

| | |
|---|-----|
| 4.10. Comparação do Modelo do Processo Fenton com Dados Experimentais de Eisenhauer (1964) | 82 |
| 4.11. Análise de Sensibilidade do Processo Foto-Fenton | 83 |
| 4.12. Comparação entre Processos Oxidativos Avançados | 86 |
| 4.13. Variação dos Reagentes na Degradação do Fenol Via Processo Foto-Fenton | 99 |
| | |
| 5. OTIMIZAÇÃO DO PROJETO DE REATORES DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON..... | 105 |
| 5.1. Análise dos Modelos Matemáticos dos Processos Fenton e Foto-Fenton | 105 |
| 5.1.1. Graus de Liberdade do Modelo do Processo Fenton | 105 |
| 5.1.2. Equações de Projeto de um Reator Fotoquímico..... | 107 |
| 5.1.3. Graus de Liberdade do Modelo do Processo Foto-Fenton..... | 108 |
| 5.1.4. Restrições de Desigualdade dos Modelos Matemáticos dos Processos Fenton e Foto-Fenton..... | 110 |
| 5.2. Minimização dos Volumes de Reatores de Processo Fenton e Foto-Fenton | 111 |
| 5.2.1. Análise da Influência da Concentração de Fenol na Minimização dos Volumes dos Reatores..... | 111 |
| 5.2.2. Análise da Influência da Concentração de FeSO ₄ e H ₂ O ₂ na Minimização dos Volumes dos Reatores | 115 |
| 5.2.3. Análise da Influência da Intensidade de Radiação na Minimização dos Volumes dos Reatores..... | 117 |
| | |
| 6. MODELAGEM MATEMÁTICA PARA SÍNTESE DE REDES DE REATORES DE PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON..... | 119 |
| 6.1. Modelagem da Superestrutura em Rede de um Reator..... | 119 |
| 6.1.1. Definição das Correntes Presentes na Superestrutura..... | 119 |
| 6.1.2. Análise da Estrutura do Modelo de Superestrutura de Rede de um Reator de processo Fenton..... | 122 |
| 6.1.3. Modelagem da Superestrutura de Rede de um Reator de Processo Foto-Fenton | 123 |
| 6.2. Modelagem da Superestrutura em Rede de Dois Reatores | 126 |
| 6.2.1. Definição das Correntes Presentes na Superestrutura..... | 126 |
| 6.2.2. Balanços de Massa da Superestrutura em Rede de Dois Reatores | 127 |
| 6.2.3. Análise dos Graus de Liberdade do Modelo de Superestrutura de Rede de Dois Reatores | 128 |
| 6.3. Modelagem da Superestrutura em Rede de Múltiplos Reatores | 130 |
| 6.3.1. Balanços de Massa em uma Superestrutura em Rede de Múltiplos Reatores..... | 130 |
| 6.3.2. Análise dos Graus de Liberdade do Modelo de Superestrutura de Rede de Múltiplos Reatores | 132 |
| 6.4. Conclusões | 134 |
| | |
| 7. SÍNTESE ÓTIMA DE REDES DE REATORES DE PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON | 135 |

| | |
|---|-----|
| 7.1. Cálculo dos Custos Envolvidos no Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton | 135 |
| 7.1.1. Custos de Capital do Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton | 135 |
| 7.1.2. Custos de Operação do Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton | 137 |
| 7.1.3. Custos de Depreciação do Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton | 138 |
| 7.1.4. Cálculo do Valor Presente de uma Planta de Tratamento de Efluentes com Fenol | 138 |
| 7.1.5. Preços Orientativos de Equipamentos e Reagentes | 140 |
| 7.2. Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Oxidativo Avançado | 141 |
| 7.2.1. Parâmetros para Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Oxidativo Avançado | 141 |
| 7.2.2. Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Fenton..... | 142 |
| 7.2.3. Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton..... | 147 |
| 7.3. Síntese de uma Rede de Múltiplos Reatores de Processo Fenton..... | 153 |
| 7.3.1. Síntese de uma Rede de Dois Reatores de Processo Fenton..... | 154 |
| 7.3.2. Síntese de uma Rede de Três Reatores de Processo Fenton | 156 |
| 7.3.3. Comparação das Soluções Ótimas entre Redes de Um a Três Reatores de Processo Fenton | 159 |
| 7.3.4. Sumário | 165 |
| | |
| 8. CONCLUSÕES | 166 |
| 8.1. Comentários Gerais..... | 166 |
| 8.2. Resumo da Tese | 167 |
| 8.2.1. Conceitos Envolvidos na Síntese Ótima de Tratamento de Efluentes por Processos Oxidativos Avançados (POAs) | 167 |
| 8.2.2. Modelagem Matemática da Degradação do Fenol via Processos Fenton e Foto-Fenton..... | 168 |
| 8.2.3. Simulação e Ajuste Paramétrico dos Modelos Matemáticos | 169 |
| 8.2.4. Otimização de Reatores de Processos Fenton e Foto-Fenton | 170 |
| 8.2.5. Modelagem Matemática da Superestrutura de Rede de Reatores de POAs ... | 171 |
| 8.2.6. Síntese Ótima de Rede de Reatores de Processos Fenton e Foto-Fenton | 172 |
| 8.3. Contribuições da Tese..... | 173 |
| 8.4. Propostas de Continuação de Trabalho..... | 173 |
| | |
| REFERÊNCIAS..... | 175 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

Os processos biológicos são os mais comuns em tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, mas nem sempre são os mais eficazes. A presença de compostos tóxicos, como fenol e benzeno entre outros aromáticos, pode até inviabilizar o tratamento biológico de efluentes. Portanto, existe a crescente necessidade de se estudar e implementar tratamentos alternativos de efluentes contaminados com compostos orgânicos tóxicos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm surgido nas últimas décadas como uma opção viável para o tratamento de efluentes tóxicos. O princípio destes processos é o de degradar os compostos orgânicos por meio de reações de oxidação com radicais livres até dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Esplugas et al. (2002) citam entre os Processos Oxidativos Avançados aqueles que usam ozônio (O_3), radiação ultravioleta (UV), ozônio em combinação com UV, ozônio com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), peróxido de hidrogênio com UV, ozônio e peróxido de hidrogênio com UV, e os processos Fenton e foto-Fenton.

A grande desvantagem dos POAs é muitas vezes o alto custo dos reagentes como ozônio e peróxido de hidrogênio e até mesmo as fontes de radiação como lâmpadas ultra-violeta (Esplugas et al., 2002; Pera-Titus et al., 2004). Muitos estudos têm sido feitos visando reduzir custos dos POAs, ao exemplo de Esplugas et al. (2002), Rios-Enriquez et al. (2004) e Moraes et al. (2004b) que usam como alternativa às lâmpadas UV, a radiação solar. O POA também pode ser usado como polimento do tratamento do efluente (Sarriá et al., 2003; Esplugas; Ollis, 1997).

O presente trabalho almeja a elaboração de metodologias para determinação do projeto ótimo para o tratamento de efluentes tóxicos via POAs. A modelagem matemática destes

processos possibilita a redução dos custos dos POAs sempre atingindo os mínimos requisitos dos órgãos ambientais.

1.2. Objetivos e Metodologia

O objetivo deste trabalho é implementar uma estratégia sistemática para síntese de tratamento de efluentes tóxicos por meio de Processos Oxidativos Avançados (POAs), em particular os processos Fenton e foto-Fenton. Essa síntese estabelece a topologia da rede de reatores envolvidos bem como as dimensões dos equipamentos e as composições das correntes. O poluente a ser estudado neste trabalho é o fenol, um composto muito utilizado em indústrias e comumente encontrado em efluentes industriais.

Seguindo a metodologia apresentada em Pontes (2002) e Pontes e Pinto (2006), o primeiro passo é determinar o modelo estequiométrico do POA para a degradação do fenol presente no efluente. Este modelo deve descrever as reações químicas que o fenol sofre no tratamento até a sua completa mineralização. Com o modelo estequiométrico, desenvolve-se o modelo cinético destas mesmas reações.

Em seguida, desenvolvem-se os modelos hidráulicos ou de escoamento para os reatores envolvidos no tratamento dos efluentes. Estes modelos descrevem como o efluente esco pelos reatores, além de fenômenos inerentes a cada processo. Deve-se descrever, no caso de um reator fotoquímico, como a luz é irradiada para dentro deste.

A complexidade dos modelos envolvidos é crucial para a simulação e otimização dos processos modelados. Um modelo muito simples não representa fielmente o processo de tratamento de efluentes, enquanto um modelo muito complexo pode inviabilizar a simulação e otimização deste.

Com os modelos desenvolvidos, gera-se um modelo de otimização para a síntese do processo de tratamento de efluentes baseado em uma superestrutura de rede de reatores

de POAs, tornando possível determinar quais os valores ótimos para os volumes dos reatores da rede, as quantidades de reagentes usadas, a configuração dos reatores na rede e também as vazões das correntes da rede.

1.3. Estrutura do Trabalho

Este trabalho possui a seguinte estrutura. No Capítulo 2, é apresentada a revisão da literatura, abrangendo fundamentos dos processos oxidativos avançados, modelos estequiométricos e cinéticos dos processos Fenton e foto-Fenton, além dos modelos hidráulicos de reatores destes processos. Em seguida, no Capítulo 3, são desenvolvidos os modelos matemáticos cinéticos e hidráulicos para a degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton. No Capítulo 4, são apresentados dados experimentais da degradação do fenol via processo Fenton que são usados para estimação dos parâmetros do modelo cinético. Com os parâmetros ajustados, os modelos desenvolvidos no Capítulo 3 são resolvidos e analisados. No Capítulo 5, estes modelos são usados para gerar um modelo matemático da degradação do fenol via um reator de POA em regime permanente que é otimizado com o intuito de comparar as eficiências dos processos Fenton e foto-Fenton. O Capítulo 6 aborda a modelagem de superestrutura de rede de reatores de POA, analisando as variáveis, as equações e os graus de liberdade desta superestrutura. No Capítulo 7, é desenvolvida uma abordagem para síntese ótima dos modelos de superestrutura de rede de um a três reatores de POA visando a minimização dos custos de um tratamento de efluentes contaminados com fenol. Finalmente, o Capítulo 8 apresenta as principais conclusões e propostas de trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O presente capítulo apresenta uma revisão dos principais tópicos sobre a modelagem de tratamento de efluentes em rede de reatores de processos oxidativos avançados (POAs). Primeiramente, é apresentada uma revisão de conceitos inerentes aos POAs; em seguida, os processos Fenton e foto-Fenton são abordados, e os modelos estequiométricos e cinéticos existentes na literatura para estes processos e outros similares são apresentados. Finalmente, é apresentado um resumo das técnicas de síntese de rede de reatores e estimativa de custos totais de projeto de uma planta de tratamento de efluentes.

2.1. Aspectos Gerais de uma Estação de Tratamento de Efluentes

As ETEs (Estações de Tratamento de Efluentes) têm como objetivo remover os sólidos suspensos (tratamento primário e secundário), o material orgânico dissolvido (tratamento secundário) e, se necessário, nutrientes inorgânicos, como nitrogênio e fósforo (tratamento terciário).

O tratamento primário é feito por meio de grades e desarenadores. Industrialmente, na grande maioria das vezes, os efluentes não requerem tratamento primário. Já para o tratamento secundário, existem vários tipos de processos que são escolhidos de acordo com vários fatores, como localização da ETE, relevo local, custo de energia elétrica, tipo de efluente, fatores econômicos, etc. O tratamento secundário quase sempre usa um equipamento para tratamento biológico do efluente, como reatores biológicos, tanques de aeração, filtros biológicos, lagoas, reatores anaeróbios, entre outros; porém outros processos, como os POAs, podem vir a ser usados caso a eficiência do tratamento biológico seja baixa ou os compostos tóxicos estejam presentes em quantidades superiores às toleradas pelos microrganismos. Na maioria dos processos, há também o uso de um decantador secundário para separação do lodo biológico do efluente, antes de seu despejo em um corpo d'água. Já para alguns processos, emprega-se um decantador primário, a montante do tratamento biológico, para remoção do excesso de sólidos em suspensão. O

lodo proveniente do tratamento biológico aeróbio necessita de tratamento adicional, como digestão por via aeróbia ou anaeróbia, antes de ser descartado. No caso do uso de um POA, não há a geração de lodo, porém pode haver uma concentração residual alta de agente oxidante que deve ser tratada antes do despejo. O tratamento terciário é feito geralmente para remoção de nutrientes, compostos de nitrogênio e fósforo, do efluente, mas também pode servir para remoção de material residual em suspensão.

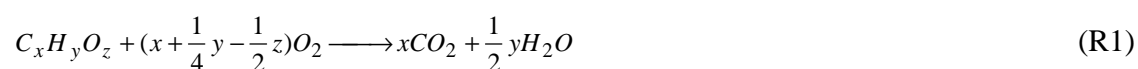
O presente trabalho somente aborda o tratamento secundário por meio de POAs.

2.2. Degradação da Matéria Orgânica em Efluentes

Para o estudo do tratamento de efluentes contaminados por poluentes orgânicos, é necessário definir alguns conceitos envolvidos nestes processos. Entre eles há o de mineralização, ou a degradação da matéria orgânica em matéria inorgânica, e o de carbono orgânico total para a quantificação da qualidade do efluente.

2.2.1. Mineralização

A mineralização de um poluente orgânico é o processo de transformação deste em compostos que possam ser despejados em corpos d'água, segundo Moraes et al. (2004a) e Kim e Vogelpohl (1998). Para carboidratos, a reação de mineralização pode ser definida como:



Quase sempre a reação de mineralização é feita em várias etapas, e muitas vezes há a presença de compostos intermediários, como o radical hidroxila, de meia vida muito curta devido à alta reatividade.

2.2.2. Demanda Química de Oxigênio – DQO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) de um efluente é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar todo o material orgânico presente. O teste de DQO é feito adicionando-se uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico a uma amostra de efluente, na presença de um catalisador, como sulfato de prata. É um teste de fácil reprodutibilidade e relativamente rápido, com duração de aproximadamente duas horas. É possível calcular a DQO teórica para compostos de composição conhecida, por meio da seguinte equação, descrita por Haandel e Marais (1999):

$$DQO_t = 8 \cdot \frac{(4x + y - 2z)}{(12x + y + 16z)} \quad (2.1)$$

onde $C_xH_yO_z$ é o composto com DQO a ser determinada.

2.2.3. Carbono Total – COT

O Carbono Total (CT) é determinado pela quantidade de dióxido de carbono produzido pela combustão de uma amostra do efluente. Seu teste é mais rápido que o de determinação da DQO, porém o equipamento usado neste teste é relativamente mais caro e mais sofisticado. Haandel e Marais (1999) definem a seguinte equação para a definição do valor teórico de CT:

$$CT_t = \frac{12x}{(12x + y + 16z)} \quad (2.2)$$

onde $C_xH_yO_z$ é o composto com CT a ser determinada.

A razão entre as medidas de DQO e de CT é a seguinte:

$$\frac{DQO_t}{COT_t} = \frac{2}{3} \cdot \frac{(4x + y - 2z)}{x} \quad (2.3)$$

2.3. Processos Oxidativos Avançados

Esplugas et al. (2002) definem os POAs como os processos em fase aquosa que se baseiam em reações intermediárias com a presença do radical hidroxila (HO^\bullet) para a destruição dos poluentes (mineralização). Os vários tipos de POAs diferem pelo(s) tipo(s) de catalisador(es) presente(s) no processo. Legrini et al. (1993), Gogate e Pandit (2004) e Pera-Titus et al. (2004) citam entre os POAs os seguintes processos:

- Fotólise;
- Peróxido de Hidrogênio;
- Ozônio;
- Catálise heterogênea e fotocátalise.

A presença de radiação ultravioleta (UV) é muitas vezes essencial aos POAs. A fotólise usa unicamente a radiação UV para decompor os poluentes, o que de acordo com Esplugas et al. (2002) e Yue (1993) não é um método eficiente em comparação com outros POAs. Porém, a presença de radiação UV com um reagente (agente oxidante) como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), pode acelerar significativamente a decomposição. E na presença do íon catalisador Fe^{2+} , o processo se torna ainda mais eficiente. Este é conhecido como o processo foto-Fenton. Gogate e Pandit (2004) citam também o uso de ultra-som para a produção do radical hidroxila.

2.4 Reações Fotoquímicas

2.4.1. Cinética de Reações Fotoquímicas

As reações fotoquímicas diferem das outras pelo mecanismo de início de reação. Uma fonte de radiação (lâmpada UV ou solar) emite fótons, num comprimento de onda específico ou numa faixa de comprimento de onda, que ingressam no meio onde a reação ocorre. À medida que os fótons atravessam o meio, eles vão sendo absorvidos, fazendo

com que as moléculas que os absorvem passem para um estado mais excitado, podendo ou não reagir. O rendimento quântico define a fração destas moléculas que reagem.

IUPAC (2009) define como rendimento quântico o número de eventos definidos ($n_{eventos}$) que ocorrem pelo número de fótons absorvidos ($n_{fót,abs}$).

$$\phi = \frac{n_{eventos}}{n_{fót,abs}} \quad (2.4)$$

Cassano et al. (1995) definem 2 tipos de rendimentos quânticos: primário e total. Para uma reação fotoquímica, o rendimento quântico primário (ϕ^p) é definido pela razão entre o número de moléculas que são excitadas pela radiação ($n_{mol,p}$) e o número de fótons absorvidos.

$$\phi^p = \frac{n_{mol,p}}{n_{fót,abs}} \quad (2.5a)$$

Já o rendimento quântico total (ϕ^t) é definido pela razão entre o número de moléculas que são consumidas ou produzidas em decorrência do processo fotoquímico ($n_{mol,t}$) e o número de fótons absorvidos ($n_{fót,abs}$)

$$\phi^t = \frac{n_{mol,t}}{n_{fót,abs}} \quad (2.5b)$$

Tanto o rendimento quântico primário como o quântico total são funções da frequência da radiação emitida.

Rios-Enriquez et al. (2004) definem o rendimento quântico total instantâneo como a taxa de moléculas consumidas ou produzidas pelo processo fotoquímico por intervalo de tempo:

$$\dot{\phi}^t = \frac{1}{n_{f\acute{o}t,abs}} \frac{dn_{mol,t}}{dt} \quad (2.6)$$

O rendimento quântico e, conseqüentemente, a taxa de uma reação fotoquímica dependem também do comprimento de onda da radiação. No caso de uma fonte que emite radiação em só um (ou praticamente só um) comprimento de onda λ , Alnaizy e Akgerman (2000), Crittenden et al. (1999) e Yue (1993) usam a seguinte expressão para definir a taxa de reação fotoquímica r em um meio de reação onde só é óticamente ativo o composto j :

$$r_{n,\lambda} = -\phi_{j,\lambda}^p \cdot I_{\lambda}^0 \cdot (1 - e^{-D_{\lambda}}) \quad (2.7)$$

onde

$r_{n,\lambda}$ taxa da reação n no comprimento de onda λ ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)

$\phi_{j,\lambda}^p$ rendimento quântico primário para o composto j no comprimento de onda λ ($\text{moles}\cdot\text{Einstein}^{-1}$)

I_{λ}^0 taxa de emissão de fótons no comprimento de onda λ ($\text{Einstein}\cdot\text{s}^{-1}$)

A densidade ótica do sistema D_{λ} para o comprimento de onda λ é determinada por:

$$D_{\lambda} = 2,303 \cdot b \cdot \varepsilon_{j,\lambda} \cdot S_j \quad (2.8)$$

onde

b comprimento do caminho ótico (cm)

$\varepsilon_{j,\lambda}$ coeficiente de extinção molar do composto j no comprimento de onda λ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

S_j concentração do composto j ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

O caminho ótico é a distância percorrida pelos fótons desde seu ponto de emissão até o ponto onde ocorre a reação. Esta distância depende do reator fotoquímico.

Dependendo do valor de D_λ , Crittenden et al. (1999) fazem as seguintes simplificações:

se D_λ for pequeno, a equação (2.7) pode ser aproximada por:

$$r_{n,\lambda} = -\phi_{j,\lambda}^p \cdot I_\lambda^0 \cdot D_\lambda \quad (2.9)$$

e se D_λ for grande, a equação (2.7) pode ser aproximada por:

$$r_{n,\lambda} = -\phi_{j,\lambda}^p \cdot I_\lambda^0 \quad (2.10)$$

A equação (2.10) infere a seguinte conclusão: a partir de uma determinada distância da fonte de radiação (valor de b alto), o meio de reação absorve praticamente toda a quantidade de fótons emitidos. Assim, a taxa global de reação do composto j não é significativamente alterada com o aumento do comprimento do caminho ótico.

Nota-se que tanto os valores de I_λ^0 como os valores de $\varepsilon_{j,\lambda}$ dependem do comprimento de onda irradiada.

2.4.2. Influência da Radiação Policromática nas Reações Fotoquímicas

O item anterior trata da cinética de uma reação fotoquímica em um meio onde há radiação monocromática, mas nem sempre isso ocorre. No caso de haver uma fonte de radiação policromática, dois casos podem ocorrer:

- a fonte tem uma emissão descontínua com várias linhas de emissão em $\lambda = \lambda_w$ ($w = 1, 2, 3, \dots, W$)

- a fonte tem uma emissão contínua, e emite entre um intervalo de comprimento de onda

$$\lambda_{min} < \lambda < \lambda_{max}$$

Para o caso da emissão descontínua, Andreozzi et al. (2000) definem a densidade ótica total do sistema, D , pela lei de Beer-Lambert como:

$$D = \sum_w D_{\lambda_w} = 2,303.b. \sum_w \varepsilon_{j,\lambda_w} . S_j \quad (2.11)$$

e a taxa global da reação n , r_n , como:

$$r_n = \sum_w r_{n,\lambda_w} = - \sum_w \phi_{j,\lambda_w}^p . I_{\lambda_w}^0 . (1 - e^{-D_{\lambda_w}}) \quad (2.12)$$

Os valores médios do coeficiente de extinção molar médio, ε_j , e do rendimento quântico primário total, ϕ_j^p , para emissões descontínuas são calculados por:

$$\varepsilon_j = \frac{1}{P_c} \sum_w \varepsilon_{j,\lambda_w} . P_{\lambda_w} \quad (2.13)$$

$$\phi_j^p = \frac{1}{P_c} \sum_w \phi_{j,\lambda_w}^p . P_{\lambda_w} \quad (2.14)$$

onde

P_{λ_w} potência da fonte no comprimento de onda λ_w (W)

O valor de P_c é calculado por:

$$P_c = \sum_w P_{\lambda_w} \quad (2.15)$$

Já para o caso de emissão contínua, Cassano et al. (1995) definem r_n como:

$$r_n = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} r_{n,\lambda} \cdot d\lambda \quad (2.16)$$

Tanto o coeficiente de extinção molar médio, ε_j , como o rendimento quântico primário total, ϕ_j^p , são definidos como:

$$\varepsilon_j = \frac{1}{P_c} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_{j,\lambda} \cdot P_\lambda d\lambda \quad (2.17)$$

$$\phi_j^p = \frac{1}{P_c} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \phi_{j,\lambda}^p \cdot P_\lambda d\lambda \quad (2.18)$$

onde

P_λ potência da fonte no comprimento de onda λ (W)

O valor de P_c é calculado por:

$$P_c = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} P_\lambda d\lambda \quad (2.19)$$

As equações (2.11) a (2.19) são válidas para meios de reação com apenas um composto opticamente ativo.

2.4.3. Meios com Múltiplas Reações Fotoquímicas

De acordo com Cassano et al. (1995), 3 tipos de compostos podem absorver fótons: reagentes, produtos e inertes. Estes últimos absorvem fótons, porém os respectivos rendimentos quânticos primários são quase nulos e, portanto, as taxas de reação são desprezíveis. Existem situações em que duas reações fotoquímicas competem pelos fótons. As equações (2.12) e (2.16) são válidas quando apenas uma reação fotoquímica ocorre no

meio irradiado. No caso de haver múltiplas reações fotoquímicas, são necessárias as frações dos fótons que são absorvidos para desencadear cada uma destas reações. Para emissões descontínuas, Andreozzi et al. (2000) definem o valor da fração da radiação absorvida pelo composto j no comprimento de onda λ como:

$$f_{j,\lambda} = \frac{\varepsilon_{j,\lambda} \cdot S_j}{\sum_{j'} \varepsilon_{j',\lambda} \cdot S_{j'}} \quad (2.20)$$

O cálculo da densidade ótica para um comprimento de onda λ_w é dado por:

$$D_{\lambda_w} = 2,303 \cdot b \cdot \sum_j \varepsilon_{j,\lambda_w} \cdot S_j \quad (2.21)$$

e a taxa de reação total do composto j , r_n , passa a ser expressa por:

$$r_n = - \sum_w \phi_{j,\lambda}^p \cdot I_{\lambda}^0 \cdot (1 - e^{-D_{\lambda_w}}) \cdot f_{j,\lambda_w} \quad (2.22)$$

Lembrando que um composto pode absorver fótons e não reagir (rendimento quântico nulo ou quase nulo), este fato deve ser levado em conta nos cálculos da densidade ótica e frações de radiação absorvida.

2.4.4. Parâmetros Óticos de Compostos Envolvidos no Processo Foto-Fenton

Andreozzi et al. (2000) consideram que os seguintes compostos são oticamente ativos no processo foto-Fenton, isto é, absorvem fótons sem necessariamente reagir: H_2O_2 , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+$. A Tabela 2.1 lista alguns valores de parâmetros óticas encontrados na literatura. Os rendimentos quânticos primários listados na Tabela 2.1 são referentes à reações fotoquímicas citadas nas referências listadas e que são abordadas na seção 2.5.

Tabela 2.1 – Valores de Parâmetros Óticos de Compostos Óticamente Ativos

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| $\phi_{H2O2,254}^p$ | 0,49 | mol.Einstein ⁻¹ | Alnaizy e Akgerman (2000) |
| $\phi_{H2O2,313}^p$ | 0,3 | mol.Einstein ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\phi_{Fe(OH),305}^p$ | 0,14 | mol.Einstein ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\phi_{Fe(OH),313}^p$ | 0,14 | mol.Einstein ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\phi_{Fe(OH),366}^p$ | 0,017 | mol.Einstein ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\phi_{Fe(C_2O_4),254}^p$ | 0,62 | mol.Einstein ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\phi_{Fe(C_2O_4),305}^p$ | 0,61 | mol.Einstein ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\phi_{Fe(C_2O_4),313}^p$ | 0,61 | mol.Einstein ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\phi_{Fe(C_2O_4),366}^p$ | 0,61 | mol.Einstein ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\phi_{fenol,254}^p$ | 0,05 | mol.Einstein ⁻¹ | Alnaizy e Akgerman (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(OH),305}$ | 1970 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(OH),313}$ | 1760 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(OH),366}$ | 250 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(HO2),305}$ | 850 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(HO2),313}$ | 600 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(HO2),366}$ | 380 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(OH)(HO2),305}$ | 9900 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(OH)(HO2),313}$ | 8200 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{Fe(OH)(HO2),366}$ | 1800 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{fenol,254}$ | 516 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Alnaizy e Akgerman (2000) |
| $\mathcal{E}_{fenol,313}$ | 7 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Andreozzi et al. (2000) |
| $\mathcal{E}_{H2O2,254}$ | 43,6 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Alnaizy e Akgerman (2000) |
| $\mathcal{E}_{H2O2,305}$ | 0,5387 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | US Peroxide (2009) |
| $\mathcal{E}_{H2O2,313}$ | 0,3064 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | US Peroxide (2009) |
| $\mathcal{E}_{H2O2,366}$ | 0,0073 | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | US Peroxide (2009) |
| $\mathcal{E}_{Fe(C_2O_4),254}$ | 3,53x10 ⁶ | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\mathcal{E}_{Fe(C_2O_4),305}$ | 2,00x10 ⁶ | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\mathcal{E}_{Fe(C_2O_4),313}$ | 1,53x10 ⁶ | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |
| $\mathcal{E}_{Fe(C_2O_4),366}$ | 9,80x10 ⁵ | L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ | Machulek et al. (2007) |

2.5. Processos Fenton e Foto-Fenton

2.5.1 Reações de Fenton e Redução de Ferro (III)

A reação de Fenton foi desenvolvida por H. Fenton e descrita em Hislop e Bolton (1999) e Andreozzi et al. (2000):



Na presença de um sal de ferro (II), o peróxido de hidrogênio se dissocia, formando o radical hidroxila que reage com os poluentes orgânicos.

Apesar da reação de Fenton acelerar consideravelmente a dissociação do peróxido de hidrogênio, conforme mostrado em Kavitha e Palanivelu (2004) e Esplugas et al. (2002), existe a necessidade de uma grande concentração do íon Fe^{2+} para dissociar uma grande quantidade de peróxido de hidrogênio no processo Fenton. Porém, no processo foto-Fenton, a radiação UV é usada para reduzir os íons Fe^{3+} de volta a Fe^{2+} . Moraes et al. (2004b) citam a seguinte reação como a de redução fotoquímica de Fe^{3+} :



Já de Laat e Le (2005) e Kavitha e Palanivelu (2005) citam as seguintes:



E Andreozzi et al. (2000), Hislop e Bolton (1999) citam:



A reação (R6) é similar a (R3), porém o reagente passa a ser o íon $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em lugar do íon Fe^{3+} . Estas duas reações consideram que a redução fotoquímica do ferro (III) gera um radical hidroxila, auxiliando desta maneira o POA. Já as reações (R4) e (R5) consideram que a redução do ferro (III) não gera nenhum benefício extra, além da reposição de ferro (II) no meio de reação.

Na ausência de radiação UV (processo Fenton), a reação de redução de Fe^{3+} é, segundo Kang et al. (2002) e Will et al. (2004):



A reação (R7) é semelhante à reação (R4), porém ocorre sem a interferência da radiação UV e é normalmente mais lenta que as reações fotoquímicas de redução de ferro (III).

Kavitha e Palanivelu (2005) mostram que o processo foto-Fenton é significativamente mais eficiente que o processo Fenton na degradação de nitrofenóis.

Apesar dos processos Fenton e foto-Fenton terem vantagens sobre outros POAs, existem algumas desvantagens também. Rios-Enriquez et al. (2004) mencionam que a presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} causam a necessidade da recuperação desse, que pode vir a ser bem custoso, e a indesejável presença de poluentes inorgânicos no efluente tratado. Kavitha e Palanivelu (2004) afirmam que o pH ideal para o processo Fenton é de 3,0, uma vez que valores acima deste podem resultar em precipitação indesejada de sais de ferro.

2.5.2. Modelos Estequiométricos da Degradação do Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton

Kim e Vogelpohl (1998) propõem a estrutura apresentada na Figura 2.1 para a degradação de matéria orgânica via processo foto-Fenton.

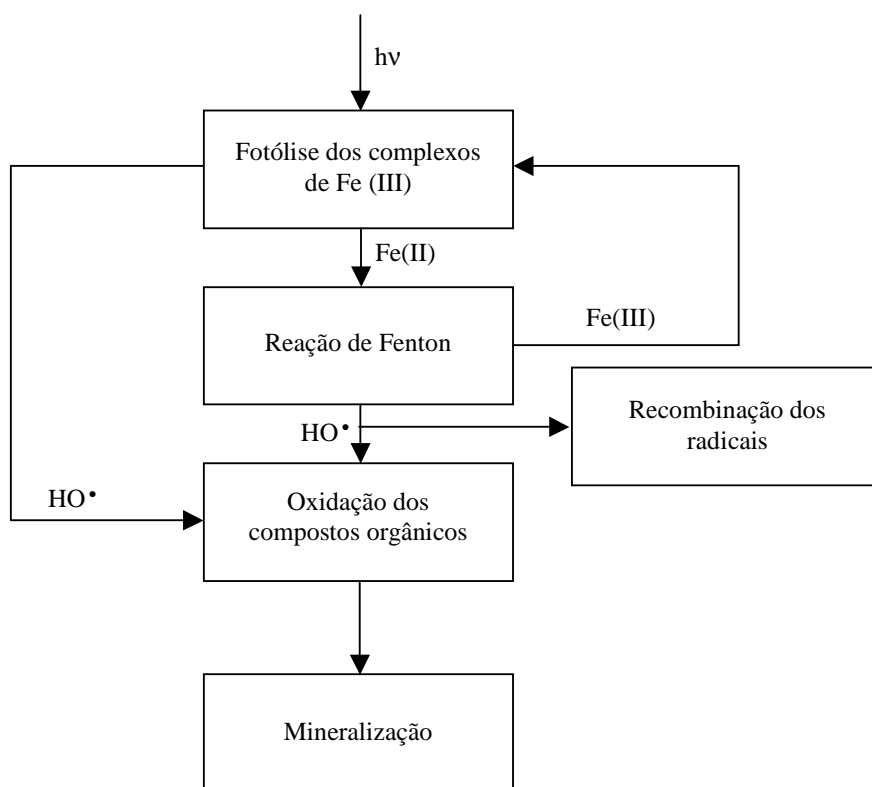


Figura 2.1 – Estrutura do processo foto-Fenton de acordo com Kim e Vogelpohl (1998)

A etapa de fotólise dos complexos de ferro (III) é representada pelas reações (R3) a (R6), onde o ferro (II) é regenerado. Os compostos orgânicos são mineralizados pelo radical hidroxila que é formado tanto na etapa de fotólise como pela reação de Fenton. Já na etapa de recombinação de radicais, o radical hidroxila é usado em reações paralelas, algumas delas pelos radicais peroxila e oxila, sem que haja degradação dos compostos orgânicos.

Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} formam complexos que influenciam o processo. Andreozzi et al. (2000), de Laat e Gallard (1999), de Laat e Le (2005), Hislop e Bolton (1999), Kim e Vogelpohl (1998), Moraes et al. (2004a) e Muranaka et al. (2006) citam algumas dessas reações de complexação e outras envolvendo os complexos formados com ânions hidróxido (OH^-), peróxido (HO_2^-), além de outros como Cl^- , SO_4^{2-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Da estrutura apresentada na Figura 2.1, a etapa mais complexa é a da oxidação dos compostos orgânicos. Esta é composta por inúmeras etapas intermediárias até a completa mineralização dos poluentes. O modelo estequiométrico é extremamente complexo com a presença de vários produtos intermediários que muitas vezes têm meias-vidas bem menores que frações de segundos. Alguns autores propõem modelos estequiométricos para o início deste processo, como Crittenden et al. (1999), de Laat e Le (2005) e de Laat e Gallard (1999). Alnaizy e Akgerman (2000) modelam a oxidação do fenol via H_2O_2/UV . Andreozzi et al. (2000) elaboraram um modelo estequiométrico para o processo foto-Fenton da degradação de benzotiazol. Já Kang et al. (2002) modelaram a degradação de fenol e clorofenol via processo Fenton.

2.5.3. Modelos Cinéticos dos Processos Fenton e Foto-Fenton

Devido à complexidade do modelo estequiométrico, o modelo cinético também é complexo e muitas vezes limitado a determinadas circunstâncias. O modelo cinético também deve considerar como a radiação UV, proveniente de uma lâmpada ou do sol, afeta a reação de redução do íon Fe^{3+} . As reações que não dependem da radiação são consideradas em sua maioria como de primeira e segunda ordens. As Tabelas 2.2 a 2.6 mostram modelos estequiométricos e as constantes cinéticas, velocidade de reação k para as reações irreversíveis e constante de equilíbrio K para as reversíveis, compilados dos trabalhos feitos por Alnaizy e Akgerman (2000), Andreozzi et al. (2000), Kang et al. (2002) e de Laat e Gallard (1999), respectivamente.

Tabela 2.2 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de Alnaizy e Akçerman (2000) para Degradação do Fenol via Processo UV/H₂O₂

| Reações | k_n |
|--|--|
| $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$ (R8) | Beer-Lambert |
| $HO^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$ (R9) | $2,7 \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$ (R10) | $0,5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ (R11) | $8,3 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$ (R12) | $8,0 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fenol + HO^\bullet \longrightarrow Catecol$ (R13) | $6,51 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| $Fenol + HO^\bullet \longrightarrow Resorcinol$ (R14) | $8,33 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
| $Fenol + HO^\bullet \longrightarrow Hidroquinona$ (R15) | $1,27 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| $Hidroquinona + HO^\bullet \longrightarrow p\text{-Benzoquinona}$ (R16) | $2,08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| $Catecol + HO^\bullet \longrightarrow \text{Ácidos orgânicos}$ (R17) | $3,31 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| $Resorcinol + HO^\bullet \longrightarrow \text{Ácidos orgânicos}$ (R18) | $3,83 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ |
| $p\text{-Benzoquinona} + HO^\bullet \longrightarrow \text{Ácidos orgânicos}$ (R19) | $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ |
| $\text{Ácidos orgânicos} + HO^\bullet \longrightarrow CO_2 + H_2O$ (R20) | $2,23 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ |

Tabela 2.3 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de Andreozzi et al. (2000) para Degradação do Benzotiazol via Processo Foto-Fenton

| Reações | K_n ou k_n |
|--|---|
| $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$ (R2) | $63 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^\bullet$ (R6) | Beer-Lambert |
| $Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$ (R7) | $2 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$ (R8) | Beer-Lambert |
| $HO^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$ (R9) | $3,3 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ (R11) | $8,3 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + HO^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (R21) | $3,2 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe(HO_2)^{2+}$ (R22) | $1,2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow Fe(HO_2)^{2+}$ (R23) | $1 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet \longrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$ (R24) | $1,58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ |
| $H^+ + O_2^{\bullet-} \longrightarrow HO_2^\bullet$ (R25) | $3,3 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(HO_2)^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$ (R26) | $2,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ (R27) | $3,3 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+}$ (R28) | $6,5 \times 10^{11} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(OH)^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+$ (R29) | $7,08 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(HO_2)^{2+} + H^+$ (R30) | $3,65 \times 10^{-3}$ |
| $Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$ (R31) | $5 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(OH)^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(OH)(HO_2)^+ + H^+$ (R32) | $2,0 \times 10^{-4}$ |

Tabela 2.4 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de Kang et al. (2002) para Degradação de Clorofenol (Fenol) via Processo Fenton

| Reações | K_n ou k_n |
|---|--|
| $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$ (R2) | $63 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^\bullet$ (R7) | $0,01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$ (R9) | $2,7 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ (R11) | $8,3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$ (R12) | $1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + HO^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (R21) | $3,2 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet \longrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$ (R24) | $1,58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ |
| $H^+ + O_2^{\bullet-} \longrightarrow HO_2^\bullet$ (R25) | $1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ (R27) | $3,1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$ (R31) | $5 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$ (R33) | $1,2 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + 2H^+ + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$ (R34) | $1 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $2HO^\bullet \longrightarrow H_2O_2$ (R35) | $4,2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + O_2^{\bullet-} \longrightarrow OH^- + O_2$ (R36) | $1 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ (R37) | $9,7 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + \text{Fenol} \longrightarrow \text{DHCD}^\bullet$ (R38) | $6,6 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\text{DHCD}^\bullet + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + \text{Benzodióis}$ (R40) | $7000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\text{DHCD}^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow \text{THB}$ (R41) | $2 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\text{Benzenodióis} + Fe^{3+} \rightleftharpoons \text{Semiquinonas}^\bullet + Fe^{2+}$ (R42) | 0,042 |
| $Fe^{3+} + \text{THB} \longrightarrow Fe^{2+} + (H)AA$ (R43) | $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\text{Benzenodióis} + HO^\bullet \longrightarrow \text{THCD}^\bullet$ (R44) | $7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $\text{Semiquinonas}^\bullet + Fe^{3+} \rightleftharpoons \text{Benzoquinonas} + Fe^{2+}$ (R45) | 92,6 |
| $\text{THCD}^\bullet + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + \text{THB}$ (R46) | $7000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + \text{Benzoquinonas} \longrightarrow \text{MA}^\bullet$ (R47) | $1,2 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + \text{THB} \longrightarrow (H)AA^\bullet$ (R48) | $4 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + \text{MA} / (H)AA \longrightarrow (H)AA^\bullet$ (R49) | $5 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + \text{MA}^\bullet / (H)AA^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + \text{MA} / (H)AA$ (R50) | $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + \alpha(H)AA \longrightarrow \text{Fe(III)-organocomplexos}$ (R51) | $1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |

Tabela 2.5 – Modelo Estequiométrico e Parâmetros Cinéticos do Modelo de De Laat e Gallard (1999) para o Processo Fenton

| Reações | K_n ou k_n |
|--|--|
| $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$ (R2) | $63 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$ (R9) | $3,3 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ (R11) | $8,3 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$ (R12) | $7,1 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + HO^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (R21) | $3,2 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe(HO_2)^{2+}$ (R22) | $1,2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet \longrightarrow H^+ + O_2^{\bullet-}$ (R24) | $1,58 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ |
| $H^+ + O_2^{\bullet-} \longrightarrow HO_2^\bullet$ (R25) | $1 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(HO_2)^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$ (R26) | $2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ (R27) | $2 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{2+} + H^+$ (R30) | $3,1 \times 10^{-3}$ |
| $Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$ (R31) | $5 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(OH)_2^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons Fe(OH)(HO_2)^+ + H^+$ (R32) | 2×10^{-4} |
| $2HO^\bullet \longrightarrow H_2O_2$ (R35) | $5,2 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $HO^\bullet + O_2^{\bullet-} \longrightarrow OH^- + O_2$ (R36) | $1 \times 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe(OH)(HO_2)^+ \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$ (R52) | $2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
| $Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow Fe(HO_2)^{2+}$ (R53) | $1 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$ (R54) | $9,7 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{2+} + H^+$ (R55) | $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| $Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + 2H^+$ (R56) | $7,62 \times 10^{-7} \text{ mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$ |
| $2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ (R57) | $0,8 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ |

Para o caso do sal de ferro ser $FeSO_4$, Andreozzi et al. (2000) citam também as seguintes reações:

Tabela 2.6 – Reações na Presença de FeSO₄ de acordo com o Modelo Estequiométrico de Andreozzi et al. (2000)

| Reação | | K_n ou k_n |
|---|-------|--|
| $Fe(SO_4)^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + SO_4^{2-}$ | (R58) | $3,08 \times 10^{10} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| $SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$ | (R59) | $8,3 \times 10^{-13} \text{ L.mol}^{-1}$ |
| $FeSO_4 \rightleftharpoons Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ | (R60) | $5,01 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| $SO_4^{2-} + HO^\bullet + H^+ \longrightarrow H_2O + SO_4^{\bullet-}$ | (R61) | $1,2 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |

As reações (R6) e (R8) têm suas velocidades de reação determinadas pelas equações da seção 2.4.1.

As constantes cinéticas para as reações (R13) a (R20) são válidas para uma temperatura de 25 °C. A velocidade destas reações é função também da concentração inicial de fenol no meio da reação.

Conforme o esperado, as reações envolvendo radicais livres têm valores de k significativamente maiores que aquelas que não envolvam essas espécies químicas.

As constantes cinéticas para as reações (R23), (R33), (R34), (R37) e (R61) são válidas para um meio de reação com pH = 3,0. Em meios de reação com valores de pH diferentes, é necessário computar as constantes cinéticas com as concentrações ou do íon H⁺ ou do íon OH⁻.

O ânion do sal de ferro deve ter um comportamento “inerte” no meio de reação. Nota-se que o ânion sulfato reage com o radical hidroxila, mas o valor mostrado na Tabela 2.6 de k_{61} é cerca de 1000 vezes menor que aqueles encontrados na oxidação de, por exemplo, fenol e benzodióis, conferindo um caráter relativamente inerte a este ânion. Porém, ânions de halogênios não podem ser considerados inertes e prejudicam os processos Fenton e foto-Fenton (Luna, 2005).

A variável α introduzida na reação (R51) diz respeito à fração dos ácidos alifáticos que participam da reação citada.

Hislop e Bolton (1999) citam reações envolvendo íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} com íons oxalato $(C_2O_4)^{2-}$. Uma delas deve ser considerada na modelagem do processo foto-Fenton (Machulek et al., 2007), que é:



Esta reação é usada em medições de actinometria, isto é, para medir a taxa de emissão de fótons de lâmpadas, uma vez que o rendimento quântico total desta é bem conhecido em vários comprimentos de onda.

A formação do oxalato de ferro (III) é prevista pela equação (R51).

2.6. Reatores Fotoquímicos

2.6.1. Fontes de Radiação UV

Os reatores fotoquímicos se caracterizam por utilizar a radiação proveniente de lâmpadas ou do próprio sol. No caso de lâmpadas, estas podem ser internas ou externas ao próprio reator. A vantagem dos reatores fotoquímicos com lâmpadas é que estes podem operar continuamente, ao contrário dos solares. Estes últimos têm a vantagem de obter a radiação UV a custo quase nulo.

As lâmpadas podem gerar radiação monocromática ou policromática. No primeiro caso, a radiação gerada tem o comprimento de onda adequado para a reação fotoquímica em questão, porém o custo dessas lâmpadas é relativamente alto. As lâmpadas policromáticas geram radiação dentro de uma faixa de comprimento de onda, que muitas vezes incorpora parte da faixa absorvida pela reação fotoquímica. As lâmpadas também diferem entre si

pelo tipo de emissão (Cassano et al., 1995), que podem ser superficial, no qual a radiação é gerada na parede externa da lâmpada, ou voluminal, no qual a radiação é gerada por todo o volume da lâmpada.

2.6.2. Tipos de Reatores Fotoquímicos

A geometria reator-lâmpada varia bastante entre os trabalhos realizados. Andreozzi et al. (2000), Alnaizy e Akgerman (2000) e Moraes et al. (2004a) usaram a geometria mais simples para um reator fotoquímico, onde a lâmpada se encontra no centro do reator. A Figura 2.2 mostra a disposição do reator de Alnaizy e Akgerman (2000).

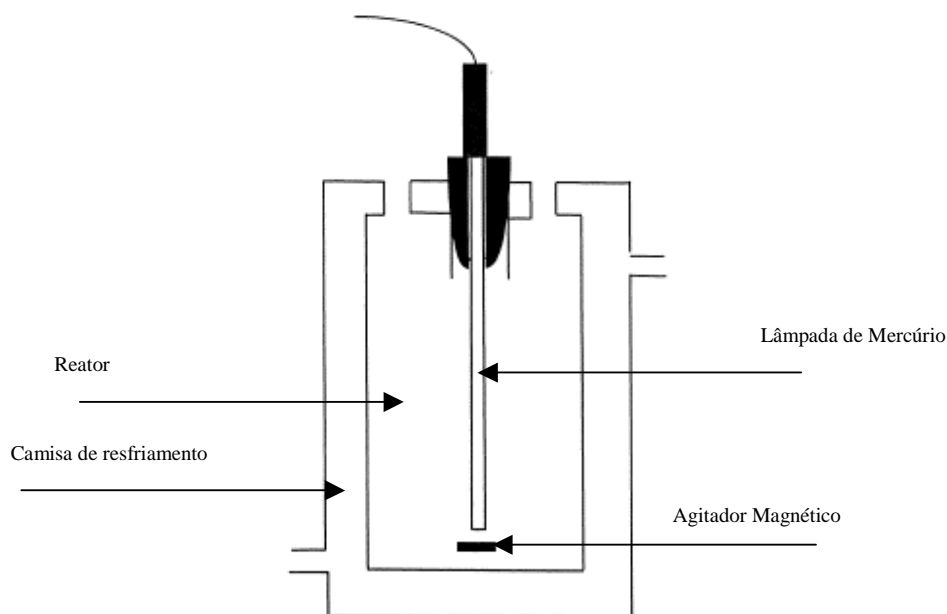


Figura 2.2 – Reator fotoquímico usado por Alnaizy e Akgerman (2000)

Já Muranaka et al. (2006) usaram um reator multi-lâmpadas, onde 12 lâmpadas fluorescentes são colocadas juntas à parede interna de um reator cilíndrico cujas paredes são polidas. O intuito é o de distribuir a radiação melhor dentro do reator e fazer com que as paredes reflitam os fótons de volta para o meio de reação. Domínguez et al. (1998) usaram um reator anular de escoamento tubular onde as paredes são opacas.

No caso de reatores solares, as lâmpadas são substituídas por painéis ou refletores solares que tentam ao máximo captar a radiação solar e canalizá-la para o meio de reação. Segundo Alfano et al. (2000) os tipos mais usados são: reatores de calha parabólica (PTRs – *parabolic trough reactors*), reatores coletores parabólicos compostos (CPCRs – *compound parabolic collecting reactors*), reatores tubulares com ou sem refletores, reatores de manta de camada dupla (DSSRs - *double-skin sheet reactors*), reatores de leito fixo de filme fino (TFFBRs - *thin-film fixed-bed reactor*). A Figura 2.3 mostra dois destes reatores:

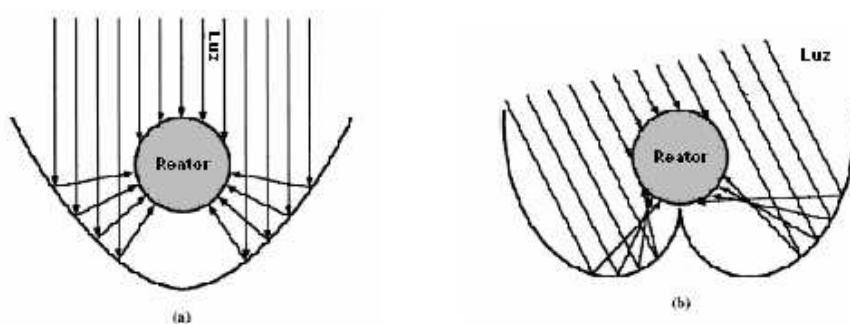


Figura 2.3 – Perfil geométrico de um (a) PTR e de um (b) PCR

2.6.3. Modelos Hidráulicos de Reatores Fotoquímicos

Um reator fotoquímico pode ter um comportamento hidráulico ideal como um reator tanque agitado contínuo (CSTR – *Continuous Stirred-Tank Reactor*) ou um reator de fluxo pistonado (PFR – *Plug-Flow Reactor*). Os balanços de massa, energia e quantidade de movimento são desenvolvidos de acordo com este comportamento hidráulico. Para processos envolvendo radiação, é também necessário fazer um balanço de radiação para o reator. O comportamento da radiação dentro do reator depende de fatores como absorção, emissão e espalhamento (Cassano et al., 1995). A geometria e a posição das lâmpadas em relação ao reator são fatores determinantes para se modelar o fluxo de fótons. As propriedades óticas da parede do reator também influem na radiação emitida para o meio de

reação. Meios de reação opacos ou com duas fases podem causar reflexão e difração dos fótons emitidos. Por fim, as concentrações de reagentes e produtos também afetam a quantidade de fótons absorvidos no meio de reação.

Cassano et al. (1995) apresentam um modelo hidráulico bastante abrangente de reatores fotoquímicos, detalhando vários fatores que influenciam como o mesmo é irradiado. Para tal, é necessário elaborar um balanço de campo de radiação, além dos balanços de quantidade de movimento, massa e energia.

O balanço de campo de radiação incorpora alguns fatores particulares aos fótons como a absorção, a emissão e o espalhamento. Os dois primeiros foram abordados na seção 2.3, enquanto o espalhamento se dá quando o meio de propagação dos fótons os reflete, mudando seu trajeto. Nota-se que o espalhamento pode fazer com que os fótons saiam do volume de controle, ou que fótons espalhados entrem neste volume de controle.

Crittenden et al. (1999) também desenvolveram um balanço de radiação no reator com algumas simplificações que são: não há espalhamento dentro do meio de reação, portanto os fótons se propagam radialmente dentro do reator, o meio não é opaco e a emissão de fótons é contínua.

2.7. Técnicas de Otimização de Rede de Reatores

Conforme mencionado por Lakshmanan e Biegler (1996), existem dois principais métodos para síntese de uma rede de reatores: otimização de superestrutura e técnica de região atingível (*attainable region targeting*). O primeiro consiste na criação de uma superestrutura contendo um número pré-determinado de reatores e várias correntes os conectando. Kokossis e Floudas (1990) propuseram uma metodologia na qual a superestrutura é composta de CSTRs e PFRs, gerando um modelo de programação não-linear inteira mista (MINLP – *Mixed Integer Non-Linear Programming*). Kravanja e Grossmann (1997) também usaram esta metodologia. Marcoulaki e Kokossis (1999)

desenvolveram uma metodologia usando otimização estocástica para meta de desempenho de reatores químicos. Schweiger e Floudas (1999) descreveram uma superestrutura composta de CSTRs e reatores de fluxo cruzado (CFRs – *Cross Flow Reactors*). A última pode ser usada para modelar PFRs, reatores de mistura máxima (MMRs – *Maximum Mixed Reactors*) e reatores de fluxo segregado (SFRs – *Segregated Flow Reactors*). Esposito e Floudas (2002) descreveram uma estratégia para otimizar uma superestrutura de rede de reatores usando um modelo de programação não-linear (NLP – *Non-Linear Programming*) que divide a rede em sub-redes. A rede é composta por um CSTR ou um PFR ou um reator de reciclo (RR – *Recycle Reactor*).

O método de técnica de região atingível é baseado no conceito desenvolvido por X. Horn e descrito por Glasser et al. (1987) e Hildebrandt et al. (1990), que desenvolveram métodos para obtenção da região atingível para redes que consistem de CSTRs e PFRs. Porém, seus exemplos são limitados a duas dimensões, i.e. reações envolvendo só dois compostos. Balakrishna e Biegler (1992a) propuseram um modelo de vazão segregada para conseguir uma formulação de programação linear (LP – *Linear Programming*) para o modelo de rede envolvendo reatores isotérmicos. Balakrishna e Biegler (1992b) desenvolveram uma estratégia para síntese ótima de redes de reatores não-isotérmicos. Lakshmanan e Biegler (1996) propuseram um método que incorpora alguns dos conceitos da metodologia de superestrutura na metodologia de técnica da região atingível e criou um modelo MINLP para a rede, que é composto de CSTRs, PFRs e reatores de linha lateral diferencial (DSRs – *Differential Sidestream Reactors*). O modelo pode ser extrapolado para sistemas com mais de duas dimensões. Kauchali et al. (2002) propuseram um modelo LP para otimizar uma rede de reatores com duas dimensões. Por fim, Bedenika et al. (2007) propuseram um método para síntese de rede de reatores baseado em critérios econômicos ao invés de tecnológicos.

Outros trabalhos apresentaram métodos alternativos. Pahor et al. (2000) descreveram um método que combina aspectos de ambas as metodologias, resultando em um modelo MINLP para a rede de reatores. Burri et al. (2002) desenvolveram a metodologia IDEAS (Espaço-Estado Dimensional Infinito – *Infinite Dimensional State-Space*), que evoluiu a

partir da metodologia da técnica de região atingível. A metodologia IDEAS gera um modelo LP para rede de reatores, e também foi aplicada a redes de reatores não-ideais (Zhou; Manousiouthakis, 2006) bem como redes de CSTRs e PFRs com fluidos de densidade variável (Zhou; Manousiouthakis, 2007).

Embora a metodologia de técnica de região atingível tenha duas vantagens importantes sobre a metodologia de superestrutura, que são formulações MINLP mais simples e solução ótima não-restrita à superestrutura, ela não pode ser prontamente aplicada para redes de reatores fotoquímicos. A metodologia de técnica de região atingível apresenta resultados contendo CSTRs, PFRs, ou até DSRs, mas reatores fotoquímicos nem sempre podem ser categorizados como tais. A metodologia de superestrutura é mais adequada quando se trata de redes de reatores não-convencionais.

Kokossis e Floudas (1990) propuseram uma metodologia para modelar reações complexas, em regime isotérmico, em rede de reatores. Esta metodologia proposta é robusta para uma rede com poucos reatores e consegue resolver o problema de modelar reatores como PFRs, CFRs e RRs. A presença destes reatores em um problema de otimização torna o modelo muito complexo, uma vez que equações diferenciais estariam incluídas nas restrições. O método apresentado aproxima o PFR por uma série de CSTRs, cujos volumes são idênticos e a soma destes equivale ao volume do PFR. Quanto maior o número de CSTRs em série melhor é a aproximação e o problema de otimização não terá equações diferenciais. O PFR é aproximado por uma série de CSTRs, incluindo correntes de *by-pass* e alimentação direta, em cada CSTR, conforme a Figura 2.4.

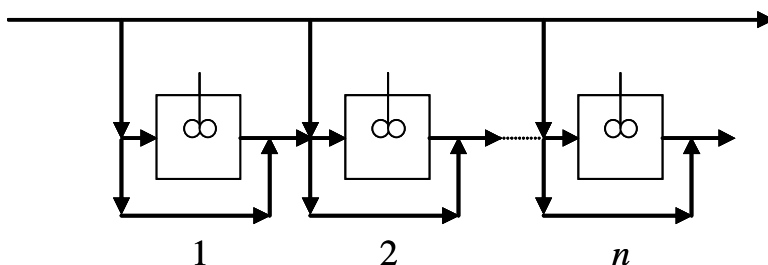


Figura 2.4 – Representação de um PFR por n CSTRs em seqüência

Já Pahor et al. (2001) propõem o uso do método de diferenças finitas para discretizar o modelo de escoamento do PFR e aproximar as equações diferenciais do modelo de rede de reatores.

A metodologia apresentada por Kokossis e Floudas (1990) detalha a superestrutura para rede de reatores com correntes de *by-pass* e de conexão inter-reatores. Para um CSTR, Kokossis e Floudas (1990) propõem a seguinte superestrutura apresentada na Figura 2.5:

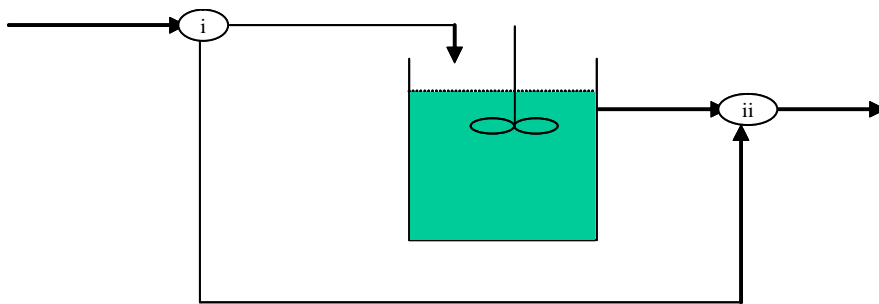


Figura 2.5 – Superestrutura de uma rede de um CSTR conforme a metodologia proposta por Kokossis e Floudas (1990)

Já para 2 reatores, a superestrutura é mais complexa, conforme mostra a Figura 2.6.

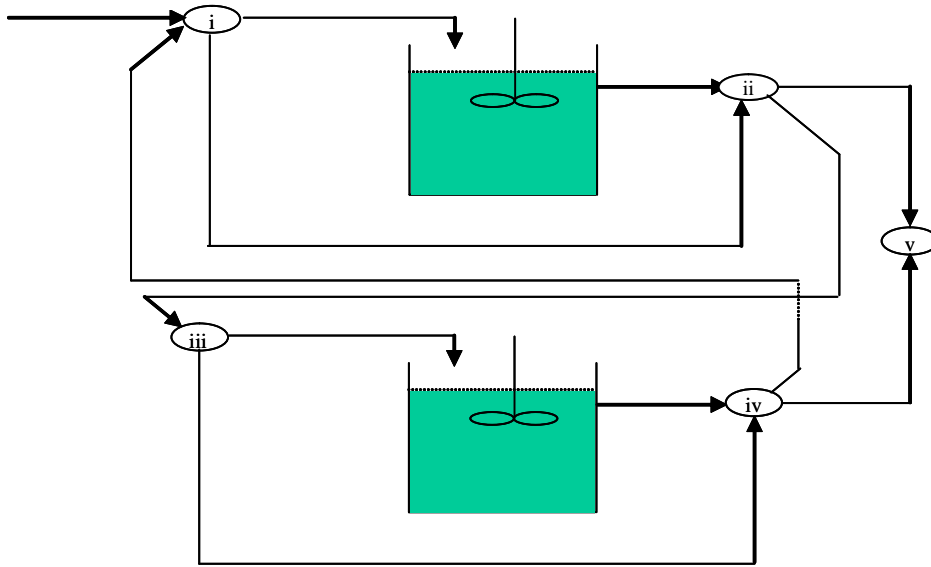


Figura 2.6 – Superestrutura de uma rede de dois CSTRs conforme a metodologia proposta por Kokossis e Floudas (1990)

Conforme Pahor et al. (2001), esta metodologia apresenta duas limitações importantes:

- Se a superestrutura proposta não contemplar a configuração da solução ótima, esta não será encontrada;
- O modelo da superestrutura resulta em um MINLP que pode ser complexo de resolver.

Contudo, a metodologia proposta por Kokossis e Floudas (1990) permite que seja inserido no modelo mais de um tipo de reator, assim a solução ótima encontrada para o modelo permite decidir qual(is) tipo(s) de reator(es) será(ão) utilizado(s) na superestrutura.

A função objetivo, no contexto do presente trabalho, deve minimizar os custos do tratamento de efluentes contaminados com fenol via POAs. A concentração de um produto (neste caso, concentração de compostos aromáticos) torna-se uma restrição de desigualdade do modelo, a qual é abordada nos capítulos 5 a 7.

As restrições segundo Kokossis e Floudas (1990) podem ser descritas por:

- Balanços molares ou mássicos para cada divisor da corrente de alimentação;
- Balanços molares ou mássicos para cada misturador a montante de um reator;
- Balanços molares ou mássicos para cada divisor das correntes do PFRs;
- Balanços molares ou mássicos para cada divisor da saída de cada reator;
- Balanços molares ou mássicos para o misturador final e os divisores do reciclo;
- Balanços molares ou mássicos em cada reator;
- Restrições lógicas e de não-negatividade.

2.8 Estimação de Custos do Tratamento de Efluentes

O projeto de uma estação de tratamento de efluentes deve levar em conta três tipos de custos: o de capital, o de operação e o de depreciação da ETE. Um projeto para qual um efluente é tratado em um reator de dimensões grandes implica altos custos de capital e depreciação grandes, porém os custos de operação, relativos aos consumos de reagentes, são menores. O contrário também ocorre, no qual uma ETE com custos de capital e depreciação pequenos acarreta custos de operação maiores. A síntese ótima desta ETE deve minimizar a somatória destes três custos.

Os custos de capital são detalhados por Turton et al. (2003) e divididos nas seguintes subcategorias:

- Custos de capital diretos;
- Custos de capital indiretos;
- Custos de contingências;
- Custos de instalações auxiliares.

Turton et al. (2003) citam dois métodos para se estimar o custo total de capital: o Fator de Lang e o de Custo do Módulo.

O Método do Fator de Lang simplifica todos os custos indiretos, como de materiais, construção e engenharia, em um fator multiplicador. Este método é limitado no que diz respeito a diferentes condições de operação como uso de materiais incomuns ou processos com pressão operacional alta. A equação resultante deste método para o custo de capital é dada por:

$$C_{TM} = F_{Lang} \cdot \sum_{rt=1}^{RT} C_{aq,rt} \quad (2.23)$$

onde C_{TM} é o custo da planta (módulo total)

$C_{aq,rt}$ é o custo da aquisição do reator rt

F_{Lang} é o Fator de Lang

RT é o número de reatores da planta

A Tabela 2.7 mostra os valores para o Fator de Lang de acordo com o tipo de planta.

Tabela 2.7 – Fatores de Lang para Estimação de Custo de Capital para Plantas Químicas

| Tipo de Planta Química | Fator de Lang (F_{Lang}) |
|--|------------------------------|
| Planta de processamento de fluidos | 4,74 |
| Planta de processamento de fluidos / sólidos | 3,63 |
| Planta de processamento de sólidos | 3,10 |

Já no Método do Custo do Módulo é necessário um cálculo mais detalhado para os custos de cada subcategoria de custo de capital. Porém, este método consegue estimá-lo com maior precisão.

O custo de compra de um equipamento depende de vários fatores como a capacidade e o material de construção. Turton et al. (2003) e Peters e Timmerhaus (1980) usam a seguinte equação para relacionar dois equipamentos semelhantes de capacidades diferentes:

$$\frac{C_1}{C_2} = \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^{ne} \quad (2.24)$$

onde C_k é o custo do equipamento k
 A_k é a capacidade do equipamento k
 ne é um fator adimensional referente ao tipo de equipamento

Sweeting (1997) estipula um valor de 0,6 para ne .

Além do custo da implementação de um projeto, é também necessário levar em conta o custo de investimento (Peters; Timmerhaus, 1980), uma vez que o valor atual do capital usado no projeto aumenta com o passar do tempo caso a taxa de juros real seja positiva. Breasley e Myers (2003) usam a seguinte expressão para o cálculo de valor atual:

$$PV_{cp,T} = \frac{C_{cp}}{(1+ir_{real})^T} \quad (2.25)$$

$$ir_{real} = \frac{(1+ir_{nom})}{(1+ir_{infl})} - 1 \quad (2.26)$$

onde $PV_{cp,T}$ é o valor atual do custo de capital
 C_{cp} é o custo do capital
 ir_{real} é a taxa anual de juros real
 ir_{nom} é a taxa anual de juros nominal
 ir_{infl} é a taxa anual de inflação

Para os custos de operação, no caso de serem constantes durante o tempo T de avaliação, Breasley e Myers (2003) usam a seguinte expressão:

$$PV_{op,T} = C_{op} \left(\frac{1}{ir_{real}} - \frac{1}{ir_{real} \cdot (1+ir_{real})^T} \right) \quad (2.27)$$

onde $PV_{op,T}$ é o valor atual dos custos de operação ao longo de T anos

C_{op} é o custo de operação anual

O custo de depreciação se refere à redução do valor do bem devido ao uso e desgaste deste. Este é um valor contábil, e não necessariamente um valor de saída de caixa. Para depreciação linear (Brealey; Myers, 2003), o custo de depreciação é proporcional ao custo de aquisição dos equipamentos da planta:

$$C_{dp} = \frac{1}{ny} \cdot C_{aq, equip} \quad (2.28)$$

onde C_{dp} é o custo de depreciação

$C_{aq, equip}$ é o custo de aquisição dos equipamentos da planta

ny é o período no qual o equipamento é depreciado

O valor atual do custo de depreciação é dado por:

$$PV_{dp,T} = C_{dp} \cdot \left(\frac{1}{ir_{real}} - \frac{1}{ir_{real} \cdot (1 + ir_{real})^T} \right) \quad (2.29)$$

onde $PV_{dp,T}$ é o valor atual dos custos de depreciação ao longo de T anos

Portanto, o valor atual do custo da planta de tratamento de efluente avaliado em um período de T anos é expresso por:

$$PV_{Plant,T} = PV_{cp,T} + PV_{op,T} + PV_{dp,T} \quad (2.30)$$

3. MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Neste capítulo é utilizada a metodologia desenvolvida em Pontes (2002) e Pontes e Pinto (2006) para modelagem de reatores. Tomando como base modelos estequiométricos apresentados em outros trabalhos, foram desenvolvidos os modelos estequiométricos da degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton. Com base nestes modelos, são desenvolvidos os modelos cinéticos. Por fim, é desenvolvido o modelo hidráulico de reatores para a degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton.

3.1. Modelo Estequiométrico da Degradação do Fenol pelo Processo Fenton

3.1.1. Etapas dos Processos Fenton e Foto-Fenton

Tomando como base a estrutura proposta por Kim e Vogelpohl (1998) e os modelos estequiométricos e cinéticos apresentados por Alnaizy e Akgerman (2000), Andreozzi et al. (2000) e Kang et al. (2002), foi elaborada a estrutura apresentada na Figura 3.1 para o processo Fenton, que também é válida para o processo foto-Fenton.

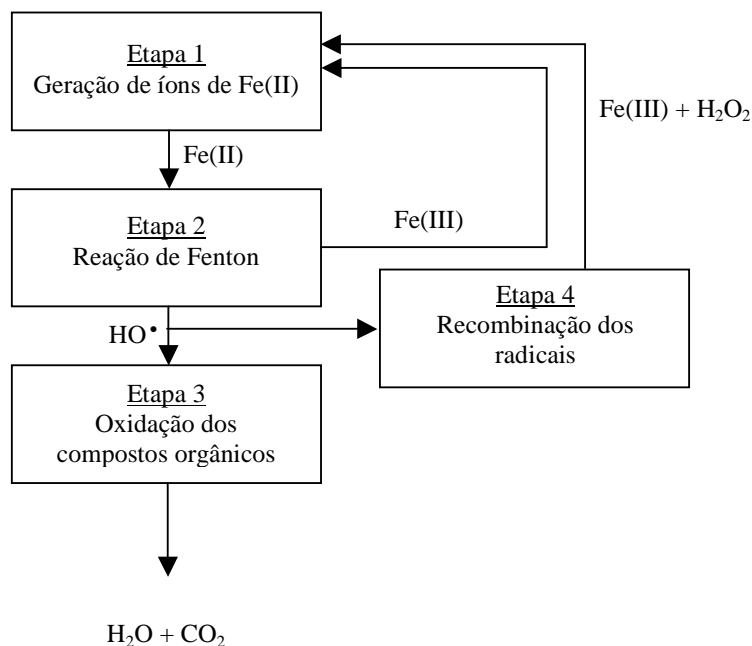


Figura 3.1 – Estrutura proposta dos processos Fenton e foto-Fenton

3.1.2. Reações do Processo Fenton

Para a modelagem estequiométrica da degradação do fenol via processo Fenton, são feitas as seguintes hipóteses:

HPR1: as reações envolvendo os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} englobam todas as espécies destes, portanto foram desconsideradas as reações de equilíbrio envolvendo espécies destes íons;

HPR2: as reações são irreversíveis (exceto R42 e R45);

HPR3: o processo Fenton ocorre em $\text{pH} = 3,0$ (Kang et al., 2002).

Conforme mostrado na Tabela 2.1, Alnaizy e Akgerman (2000) usam valores de constantes cinéticas para a oxidação do fenol nas posições *orto* e *para* cerca de 1000 vezes maiores

que aquele usado para a constante cinética da oxidação do fenol na posição *meta*. Portanto, também é feita a seguinte hipótese:

HPR4: oxidação do fenol na posição *meta* é desprezível, portanto só são consideradas as oxidações nas posições *orto* e *para*.

A Tabela 3.1 lista os compostos *j* presentes no modelo.

Tabela 3.1 – Compostos Presentes no Modelo Cinético da Degradação do Fenol

| Composto | Abreviação |
|--|---------------------------------------|
| Ácido cis-Mucônico | ac-muc |
| Ácido Maleico | ac-mal |
| Ácido Oxálico | ac-oxal |
| 1,2-Benzoquinona | 1,2-bq |
| 1,4-Benzoquinona | 1,4-bq |
| Catecol | cat |
| 1,2-DHCD [•] - radical 1,2-di-hidroxi-ciclohexadienil | 1,2-dhcd |
| 1,4-DHCD [•] - radical 1,4-di-hidroxi-ciclohexadienil | 1,4-dhcd |
| Fe(HO ₂) ²⁺ | Fe(HO ₂) ²⁺ |
| Fe(OH)(HO ₂) ⁺ | Fe(OH)(HO ₂) ⁺ |
| Fe(OH) ²⁺ | Fe(OH) ²⁺ |
| Fe(OH) ₂ ⁺ | Fe(OH) ₂ ⁺ |
| Fe ²⁺ | Fe ²⁺ |
| Total de espécies de íons de Fe(II) | Fe2T |
| Fe ³⁺ | Fe ³⁺ |
| Total de espécies de íons de Fe(III) | Fe3T |
| Fenol | fenol |
| FeSO ₄ | FeSO ₄ |
| Fe(SO ₄) ⁺ | Fe(SO ₄) ⁺ |
| H ⁺ | H ⁺ |
| H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ |
| Hidroquinona | hq |
| HO [•] | rad-hidr |
| HO ₂ [•] | rad-per |
| HSO ₄ ⁻ | HSO ₄ ⁻ |
| O ₂ ^{•-} | rad-ox |
| OH ⁻ | OH ⁻ |
| Oxalato de Ferro (Complexo) | Fe-oxal |
| Radical cis-mucônico | rad-muc |
| Radical Maleico | rad-mal |
| Radical Oxálico | rad-oxal |
| 1,2-Semiquinona | 1,2-sq |
| 1,4-Semiquinona | 1,4-sq |
| SO ₄ ^{•-} | rad-SO ₄ |
| SO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ |
| Total de espécies de íons de SO ₄ ²⁻ | SO ₄ T |
| THB – tri-hidroxi-benzeno | thb |
| THCD [•] - radical tri-hidroxi-ciclohexadienil | rad-thcd |

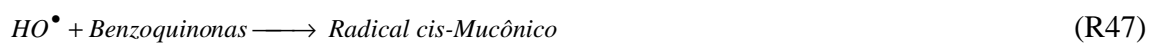
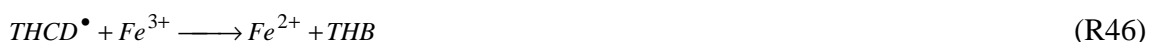
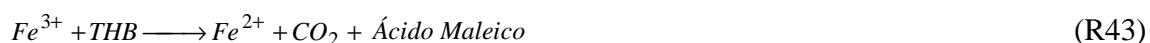
O modelo estequiométrico proposto para a degradação do fenol via processo Fenton obedece à estrutura da Figura 3.1. A etapa 1 contém as seguintes reações:



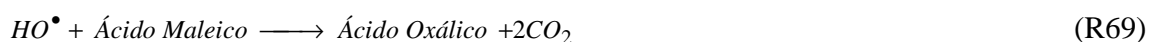
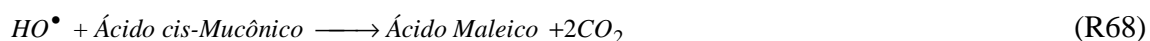
e para a etapa 2, a seguinte reação:



e para a etapa 3, foram selecionadas as seguintes reações:



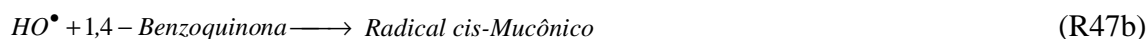
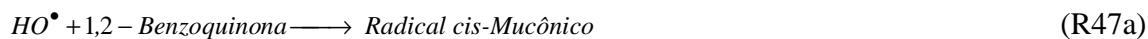
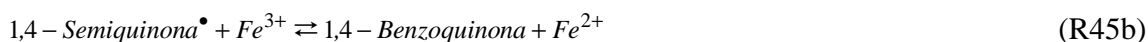
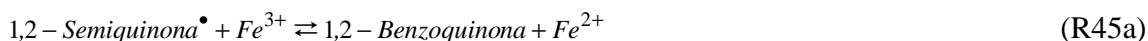
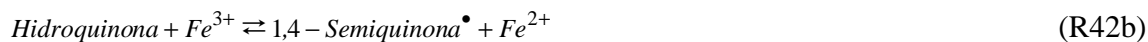
e além disto, foram propostas no presente trabalho as seguintes reações para a etapa 3.



Para a reação (R38), foi considerado que o fenol reage com o radical hidroxila, formando os isômeros 1,2 e 1,4-DHCD•:

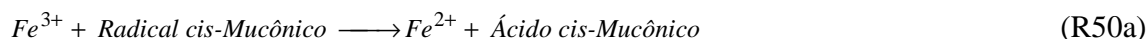


As reações (R40), (R41), (R42), (R44), (R45) e (R47) foram alteradas em decorrência da alteração da reação (R38):



e também as reações (R20), (R48), (R49), (R50) e (R51) foram modificadas pelo presente trabalho para:





Com relação à etapa 4 (recombinação dos radicais), são consideradas equações envolvendo o radical hidroxila que não sejam de degradação dos compostos orgânicos, e as reações envolvendo os radicais peroxila e oxila:





3.2. Modelo Cinético para a Degradação do Fenol via Processo Fenton

3.2.1. Expressões para as Taxas de Reação

Usando o modelo estequiométrico proposto na seção anterior e as constantes cinéticas citadas na Tabela 2.3, é desenvolvido o modelo cinético da degradação do fenol via processo Fenton.

Para a modelagem estequiométrica do processo Fenton, foi feita a seguinte hipótese baseada nos modelos de Kang et al. (2002), Andreozzi et al. (2000) e Alnaizy e Akgerman (2000):

HPR5: as reações propostas seguem uma cinética elementar.

Assim, as taxas das reações térmicas (ou escuras) do processo Fenton podem ser definidas por:

$$r_n = k_n \cdot \prod_j S_j^{V_{j,n}} \quad \forall r \quad (3.1)$$

onde k_n é a constante cinética da reação n

S_j é a concentração do reagente j

$V_{j,n}$ é o coeficiente estequiométrico do reagente j na reação n

A equação (3.1) também inclui as taxas de reação r_{42ar} , r_{42br} , r_{45ar} e r_{45br} e as constantes cinéticas k_{42ar} , k_{42br} , k_{45ar} e k_{45br} que são referentes respectivamente às reações reversas das reações (R42a), (R42b), (R45a) e (R45b).

As reações (R6), (R8) e (R62) não estão presentes neste modelo por serem reações fotoquímicas.

3.2.2. Taxas de Consumo e Produção dos Componentes

As taxas de produção/consumo dos j compostos presentes no meio de reação, R_j , são dadas pelas seguintes equações:

$$R_{Fe2T} = -r_2 + r_7 - r_{21} + r_{27} + r_{31} - r_{33} - r_{34} + r_{40a} + r_{40b} + r_{42a} + r_{42b} - r_{42ar} - r_{42br} + r_{43} + r_{45a} + r_{45b} - r_{45ar} - r_{45br} + r_{46} + r_{50a} + r_{50b} + r_{50c} - r_{66} \quad (3.2)$$

$$R_{Fe3T} = -R_{Fe2T} - r_{51} \quad (3.3)$$

$$R_{H_2O_2} = -r_2 - r_7 - r_9 - r_{10} + r_{11} + r_{33} + r_{34} + r_{35} + r_{37} - r_{64} \quad (3.4)$$

$$R_{rad-hidr} = r_2 - r_9 + r_{10} - r_{12} - r_{21} - r_{20} - r_{21} - 2r_{35} - r_{36} - r_{38a} - r_{38b} - r_{41a} - r_{41b} - r_{44a} - r_{44b} - r_{47a} - r_{47b} - r_{48} - r_{49a} - r_{49b} - r_{49c} - r_{61} + r_{63} + r_{67} - r_{68} - r_{69} \quad (3.5)$$

$$R_{rad-per} = r_7 + r_9 - r_{10} - 2r_{11} - r_{12} - r_{24} + r_{25} - r_{27} - r_{33} - r_{37} + r_{64} - r_{65} \quad (3.6)$$

$$R_{rad-ox} = r_{24} - r_{25} - r_{31} - r_{34} - r_{36} - r_{37} \quad (3.7)$$

$$R_{fenol} = -r_{38} \quad (3.8)$$

$$R_{1,2-dhcd} = r_{38a} - r_{40a} - r_{41a} \quad (3.9)$$

$$R_{1,4-dhcd} = r_{38b} - r_{40b} - r_{41b} \quad (3.10)$$

$$R_{cat} = r_{40a} - r_{42a} + r_{42ar} - r_{44a} \quad (3.11)$$

$$R_{hq} = r_{40b} - r_{42b} + r_{42br} - r_{44b} \quad (3.12)$$

$$R_{thb} = r_{41a} + r_{41b} - r_{43} + r_{46} - r_{48} \quad (3.13)$$

$$R_{rad-thcd} = r_{44a} + r_{44b} - r_{46} \quad (3.14)$$

$$R_{1,2-sq} = r_{42a} - r_{42ar} - r_{45a} + r_{45ar} \quad (3.15)$$

$$R_{1,4-sq} = r_{42b} - r_{42br} - r_{45b} + r_{45br} \quad (3.16)$$

$$R_{1,2-bq} = r_{45a} - r_{45ar} - r_{47a} \quad (3.17)$$

$$R_{1,4-bq} = r_{45b} - r_{45br} - r_{47b} \quad (3.18)$$

$$R_{ac-oxal} = -r_{20} - r_{49c} + r_{50c} - 3r_{51} + r_{69} \quad (3.19)$$

$$R_{rad-oxal} = r_{49c} - r_{50c} \quad (3.20)$$

$$R_{ac-muc} = -r_{49a} + r_{50a} - r_{68} \quad (3.21)$$

$$R_{rad-muc} = r_{47a} + r_{47b} + r_{49a} - r_{50a} \quad (3.22)$$

$$R_{SO4T} = -r_{61} + r_{63} + r_{64} + r_{65} + r_{66} + r_{67} \quad (3.23)$$

$$R_{rad-SO_4} = -R_{SO4T} \quad (3.24)$$

$$R_{ac-mal} = r_{43} - r_{49b} + r_{50b} + r_{68} - r_{69} \quad (3.25)$$

$$R_{rad-mal} = r_{48} + r_{49b} - r_{50b} \quad (3.26)$$

$$R_{Fe-oxal} = r_{51} \quad (3.27)$$

Nota-se que devido à hipótese HPR1, as concentrações e as taxas de formação/consumo referentes aos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} são indexadas por T para indicar que englobam todas as espécies destes íons.

3.2.3. Modelo de Escoamento para um Reator de Mistura Perfeita

No caso do processo Fenton ocorrer em um reator de mistura perfeita, CSTR, o modelo de escoamento é dado pela seguinte reação:

$$V \cdot \frac{dS_j}{dt} = F_{IN} \cdot (S_{j,IN} - S_j) + R_j \cdot V \quad \forall j \quad (3.28)$$

onde S_j é a concentração do composto j no reator

$S_{j,IN}$ é a concentração do composto j na corrente que alimenta o reator

F_{IN} é a vazão da corrente que alimenta o reator

R_j é a taxa de produção/consumo do composto j

V é o volume do reator

Para o caso de operação em estado estacionário, a equação (3.28) se resume a:

$$F_{IN} \cdot (S_{j,IN} - S_j) + R_j \cdot V = 0 \quad \forall j \quad (3.29)$$

E no caso de uma operação em batelada, onde não há correntes de entrada e saída do reator, a equação (3.28) se resume a:

$$\frac{dS_j}{dt} = R_j \quad \forall j \quad (3.30)$$

3.2.4. Quantificação da Qualidade do Efluente

O parâmetro a ser utilizado neste trabalho para quantificar o grau de degradação de poluentes em um efluente é o da medição de seu CT. Usando a equação (2.2), a Tabela 3.2 foi elaborada, onde são mostrados valores de CT para cada composto orgânico envolvido na degradação do fenol via processo Fenton.

Tabela 3.2 – CT dos Compostos Envolvidos na Degradação do Fenol via Processo Fenton

| Composto | Fórmula Química | COT _i | Massa Molecular |
|----------------------|--|------------------|-----------------|
| Ácido Maleico | C ₄ H ₄ O ₄ | 0,414 | 116 |
| Ácido Oxálico | C ₂ H ₂ O ₄ | 0,267 | 90 |
| Benzenodióis | C ₆ H ₆ O ₂ | 0,655 | 110 |
| Benzoquinonas | C ₆ H ₄ O ₂ | 0,667 | 108 |
| Catecol | C ₆ H ₆ O ₂ | 0,655 | 110 |
| DHCD • | C ₆ H ₈ O ₂ | 0,649 | 111 |
| Fenol | C ₆ H ₆ O | 0,766 | 94 |
| Hidroquinonas | C ₆ H ₆ O ₂ | 0,655 | 110 |
| Ácido cis-Mucônico | C ₆ H ₆ O ₄ | 0,507 | 142 |
| Radical cis-Mucônico | C ₆ H ₅ O ₄ | 0,511 | 141 |
| Radical Maleico | C ₄ H ₃ O ₄ | 0,417 | 115 |
| Radical Oxálico | C ₂ HO ₄ | 0,270 | 89 |
| Resorcinol | C ₆ H ₆ O ₂ | 0,655 | 110 |
| Semiquinonas | C ₆ H ₅ O ₂ | 0,661 | 105 |
| THB | C ₆ H ₆ O ₃ | 0,571 | 126 |
| THCD • | C ₆ H ₇ O ₃ | 0,567 | 127 |

A taxa de CT do efluente pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$CT_{\text{efluente}} = \sum_j MM_j \cdot S_j \cdot CT_j \quad (3.31)$$

onde MM_j é a massa molecular do composto j .

A equação (3.31) é a somatória das contribuições individuais de cada composto orgânico no efluente para o cálculo de teor de carbono orgânico total (CT).

3.2.5. Dimensão do Modelo Matemático Para Degradação do Fenol via Processo Fenton

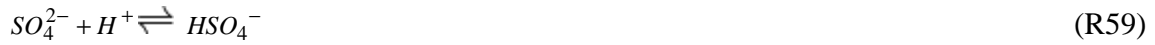
O modelo matemático para a degradação do fenol em um reator de processo Fenton é descrito pelas equações (3.1) a (3.27), (3.31), mais a equação (3.29) no caso de operação em estado estacionário ou a equação (3.30) no caso de operação em batelada. Como a equação (3.1) é válida para as 53 reações do processo Fenton e as equações (3.29) e (3.30) são válidas para os 26 compostos, este modelo matemático consiste de 106 equações.

3.3. Modelo Estequiométrico da Degradação do Fenol pelo Processo Foto-Fenton

3.3.1. Reações de Equilíbrio Entre Espécies de Ferro e Sulfato

Com a presença de radiação UV, passa a ser importante saber as concentrações de algumas espécies iônicas de Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} , já que algumas delas são muito mais oticamente ativas que outras. Portanto, a hipótese HPR1 deixa de ser válida para o processo foto-Fenton. As reações (R28)-(R30), (R32) e (R58)-(R60) são inseridas no modelo estequiométrico:





3.3.2. Reações Fotoquímicas do Processo Foto-Fenton

São inseridas no modelo estequiométrico do processo foto-Fenton as seguintes reações:



3.4. Modelo Cinético da Degradação do Fenol pelo Processo Foto-Fenton

3.4.1. Cálculo das Concentrações das Espécies de Ferro e Sulfato no Equilíbrio

O cálculo das concentrações das espécies de Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} é feito pelas seguintes equações:

$$K_{28} = \frac{S_{Fe(OH)^{2+}}}{S_{Fe^{3+}} \cdot 10^{-(14-pH)}} \quad (3.32)$$

$$K_{29} = \frac{S_{Fe(OH)_2^+}}{S_{Fe(OH)^{2+}} \cdot 10^{-(14-pH)}} \quad (3.33)$$

$$K_{30} = \frac{S_{Fe(HO_2)^{2+}} \cdot 10^{-pH}}{S_{Fe^{3+}} \cdot S_{H_2O_2}} \quad (3.34)$$

$$K_{32} = \frac{S_{Fe(OH)(HO_2)^+} \cdot 10^{-pH}}{S_{Fe(OH)^{2+}} \cdot S_{H_2O_2}} \quad (3.35)$$

$$K_{58} = \frac{S_{SO_4^{2-}} \cdot S_{Fe^{3+}}}{S_{FeSO_4^+}} \quad (3.36)$$

$$K_{59} = \frac{S_{HSO_4^-}}{S_{SO_4^{2-}} \cdot 10^{-pH}} \quad (3.37)$$

$$K_{60} = \frac{S_{Fe^{2+}} \cdot S_{SO_4^{2-}}}{S_{FeSO_4}} \quad (3.38)$$

Levando em conta a hipótese HPR3, no qual o pH do meio de reação é igual a 3,0, é possível eliminar algumas espécies de íons consideradas no modelo estequiométrico da degradação do fenol via processo foto-Fenton, pois suas concentrações são bastante inferiores em relação às demais. A Tabela 3.3 mostra os valores de K_r usados no modelo cinético. Todos os valores foram retirados de Andreozzi et al. (2000).

Tabela 3.3 – Valores das Constantes de Equilíbrio do Modelo Cinético de Degradação do Fenol via Processo foto-Fenton

| Reação | K_n |
|--------|---|
| R28 | $6,50 \times 10^{11}$ L.mol ⁻¹ |
| R29 | $7,08 \times 10^{-5}$ L.mol ⁻¹ |
| R30 | $3,65 \times 10^{-3}$ |
| R32 | $2,00 \times 10^{-4}$ |
| R58 | $3,08 \times 10^{10}$ mol.L ⁻¹ |
| R59 | $8,3 \times 10^{-13}$ L.mol ⁻¹ |
| R60 | $5,01 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ |

Observando-se os valores de K_{58} e K_{59} , nota-se que, para $pH = 3,0$, a concentração do íon SO_4^{2-} é muito maior que as concentrações dos íons $Fe(SO_4)^+$ e HSO_4^- . Portanto, as concentrações destes últimos íons não são levadas em conta no modelo do processo foto-Fenton. A retirada destas espécies de íons permite a resolução analítica das outras espécies de íons, resultando em uma maior facilidade da simulação computacional do modelo da degradação do fenol via processo foto-Fenton.

Apesar de algumas espécies de Fe(III), como o íon $Fe(OH)(HO_2)^+$, terem concentrações muito pequenas, estas são opticamente ativas e, portanto, são mantidas no modelo do processo foto-Fenton.

3.4.2. Taxas das Reações Fotoquímicas

É necessário desenvolver equações para as taxas de reações r_6 , r_8 e r_{62} . Em modelos CSTR, faz-se a hipótese que as concentrações dos compostos envolvidos são uniformes em todo o reator (Andreozzi et al., 2000). As equações (3.39) a (3.41) provenientes da equação (2.12) podem ser usadas como base para cálculo das taxas globais médias de reação:

$$r_6 = \frac{1}{V} \sum_w \phi_{Fe(OH)^{2+}, \lambda_w}^p . I_{\lambda_w}^0 . (1 - e^{-D_{\lambda_w}}) . f_{Fe(OH)^{2+}} \quad (3.39)$$

$$r_8 = \frac{1}{V} \sum_w \phi_{H_2O_2, \lambda_w}^p . I_{\lambda_w}^0 . (1 - e^{-D_{\lambda_w}}) . f_{H_2O_2} \quad (3.40)$$

$$r_{62} = \frac{1}{V} \sum_w \phi_{Fe-oxal, \lambda_w}^p . I_{\lambda_w}^0 . (1 - e^{-D_{\lambda_w}}) . f_{Fe-oxal} \quad (3.41)$$

em que

$$D_{\lambda_w} = 2,303.b. \sum_j \varepsilon_{j, \lambda_w} . S_j \quad (3.42)$$

$$f_{Fe(OH)^{2+}, \lambda_w} = \frac{\varepsilon_{Fe(OH)^{2+}, \lambda_w} . S_{Fe(OH)^{2+}}}{\sum_j \varepsilon_{j, \lambda_w} . S_j} \quad (3.43)$$

$$f_{H_2O_2, \lambda_w} = \frac{\varepsilon_{H_2O_2, \lambda_w} . S_{H_2O_2}}{\sum_j \varepsilon_{j, \lambda_w} . S_j} \quad (3.44)$$

$$f_{Fe-oxal} = \frac{\varepsilon_{Fe-oxal, \lambda_w} . S_{Fe-oxal}}{\sum_j \varepsilon_{j, \lambda_w} . S_j} \quad (3.45)$$

Para a equação (3.42), o cálculo da densidade ótica do meio de reação, além dos 3 compostos que reagem fotoquimicamente, devem ser considerados os outros compostos que possuem rendimentos quânticos quase nulos, porém absorvem os fótons presentes no

meio de reação. Para efeito prático, fenol e os íons $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+$ absorvem fótons mas não reagem fotoquimicamente.

3.4.3. Taxas de Consumo e Produção dos Componentes

Na presença de radiação UV, as equações (3.2) a (3.5), (3.19) e (3.27) são alteradas para:

$$R_{Fe2T} = -r_2 + r_6 + r_7 - r_{21} + r_{27} + r_{31} - r_{33} - r_{34} + r_{40a} + r_{40b} + r_{42a} + r_{42b} - r_{42ar} - r_{42br} + r_{43} + r_{45a} + r_{45b} - r_{45ar} - r_{45br} + r_{46} + r_{50a} + r_{50b} + r_{50c} + 2r_{62} - r_{66} \quad (3.46)$$

$$R_{Fe3T} = -R_{Fe2T} - r_{51} + 2r_{62} \quad (3.47)$$

$$R_{H_2O_2} = -r_2 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10} + r_{11} + r_{33} + r_{34} + r_{35} + r_{37} - r_{64} \quad (3.48)$$

$$R_{rad-hidr} = r_2 + r_6 + 2r_8 - r_9 + r_{10} - r_{12} - r_{21} - r_{20} - r_{21} - 2r_{35} - r_{36} - r_{38a} - r_{38b} - r_{41a} - r_{41b} - r_{44a} - r_{44b} - r_{47a} - r_{47b} - r_{48} - r_{49a} - r_{49b} - r_{49c} - r_{61} + r_{63} + r_{67} - r_{68} - r_{69} \quad (3.49)$$

$$R_{ac-oxal} = -r_{20} - r_{49c} + r_{50c} - 3r_{51} + r_{62} + r_{69} \quad (3.50)$$

$$R_{Fe-oxal} = r_{51} - r_{62} \quad (3.51)$$

3.4.4. Dimensão do Modelo Matemático Para Degradação do Fenol via Processo Foto-Fenton

O modelo matemático para a digestão do fenol em um reator de processo foto-Fenton é composto pelas equações (3.1), (3.6) a (3.18), (3.20) a (3.26), (3.31) a (3.35), (3.38) a (3.51), mais a equação (3.29) no caso de operação em estado estacionário ou a equação (3.30) no caso de operação em batelada. Seguindo as mesmas observações do modelo matemático para o processo Fenton referentes às equações (3.1), (3.29) e (3.30), o modelo matemático para o processo foto-Fenton consiste de 118 equações no caso da radiação presente ser monocromática. No caso desta ser policromática, o número de equações presentes no modelo foto-Fenton é $114 + 4.W$ onde W é o número de comprimentos de onda emitidos pela fonte de radiação.

3.5. Sumário

Neste capítulo, foram propostos modelos estequiométricos para a degradação do fenol pelos processos Fenton e foto-Fenton que englobam vários aspectos dos modelos existentes. Os modelos desenvolvidos conciliam características específicas de cada modelo como o desmembramento dos benzenodióis nos isômeros catecol e hidroquinona (Alnaizy; Akgerman, 2000), a oxidação da matéria orgânica pelo ferro (III) (Kang et al., 2002), e em específico para o modelo do processo foto-Fenton o equilíbrio de várias espécies de ferro (II) e (III) (Andreozzi et al. , 2000).

O modelo proposto para o processo Fenton apresenta 106 equações e para o processo foto-Fenton 118 equações (114 + 4.W no caso de uso de radiação policromática). O modelo do processo Fenton apresenta 53 parâmetros (constantes cinéticas), enquanto o modelo do processo foto-Fenton apresenta além destes 53, outros 5 parâmetros (constantes de equilíbrio) e 9 parâmetros óticos (9.W no caso de uso de radiação policromática). Dentre os parâmetros cinéticos, um subconjunto é estimado enquanto os demais parâmetros se baseiam em valores da literatura. Os parâmetros óticos são baseados em valores de literatura. O capítulo seguinte aborda o procedimento experimental e de estimação de tais parâmetros.

4. AJUSTE PARAMÉTRICO E ANÁLISE COMPARATIVA DOS MODELOS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Os modelos matemáticos desenvolvidos no capítulo anterior são simulados com o propósito de análise e ajuste paramétrico. Primeiramente, foram realizados três experimentos de degradação de fenol via processo Fenton, cada um tendo diferentes quantidades de H_2O_2 usadas na degradação. Em seguida, é feita a comparação destes dados experimentais com os resultados da simulação do modelo cinético do processo Fenton com valores de constantes cinéticas da literatura. Na seqüência, é feita a análise de sensibilidade dos parâmetros deste modelo, no caso as constantes cinéticas. A partir dos resultados destas etapas, é feito um ajuste destes parâmetros e a comparação dos resultados da simulação do modelo antes e após o ajuste com os dados experimentais. Para o processo foto-Fenton, é feita uma análise de sensibilidade dos parâmetros óticos e também uma comparação da degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton. Também são feitas análises das variações dos principais reagentes ao decorrer dos processos Fenton e foto-Fenton, bem como do impacto da concentração inicial dos reagentes na eficiência da degradação dos compostos aromáticos.

4.1. Preparação e Procedimento dos Experimentos de Degradação do Fenol via Processo Fenton

4.1.1. Condições Experimentais

O objetivo dos experimentos realizados foi o de monitorar a degradação de fenol pelo processo Fenton ao longo do tempo em 3 experimentos. A concentração de fenol utilizada foi de $12,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a de FeSO_4 foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, e em cada experimento foi variada a quantidade de H_2O_2 usada. A Tabela 4.1 resume as concentrações iniciais e as condições para cada um dos experimentos realizados.

Tabela 4.1 – Condições Experimentais

| Parâmetro | Experimento A | Experimento B | Experimento C |
|------------------|--|--|--|
| $S_{Fe^{2+},0}$ | $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ | $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| $F_{H_2O_2}$ | 0,075 moles/30 min | 0,150 moles/30 min | 0,300 moles/30 min |
| $S_{fenol,0}$ | $12,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ | $12,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ | $12,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Temperatura | 30 °C | | |
| pH | 3,0 | | |
| Volume do Reator | 3 L | | |

4.1.2. Equipamentos Utilizados

Os seguintes equipamentos foram usados nos 3 experimentos:

- Espectrofotômetro Varian. As amostras foram colocadas em celas de quartzo de caminho óptico igual a 1,00 cm.
- HPLC-UFLC/Prominence da Shimadzu com detector de UV-Vis (190-700 nm).

4.1.3. Arranjo do Reator

A Figura 4.1 mostra o arranjo utilizado para a realização da degradação do fenol via processo Fenton.

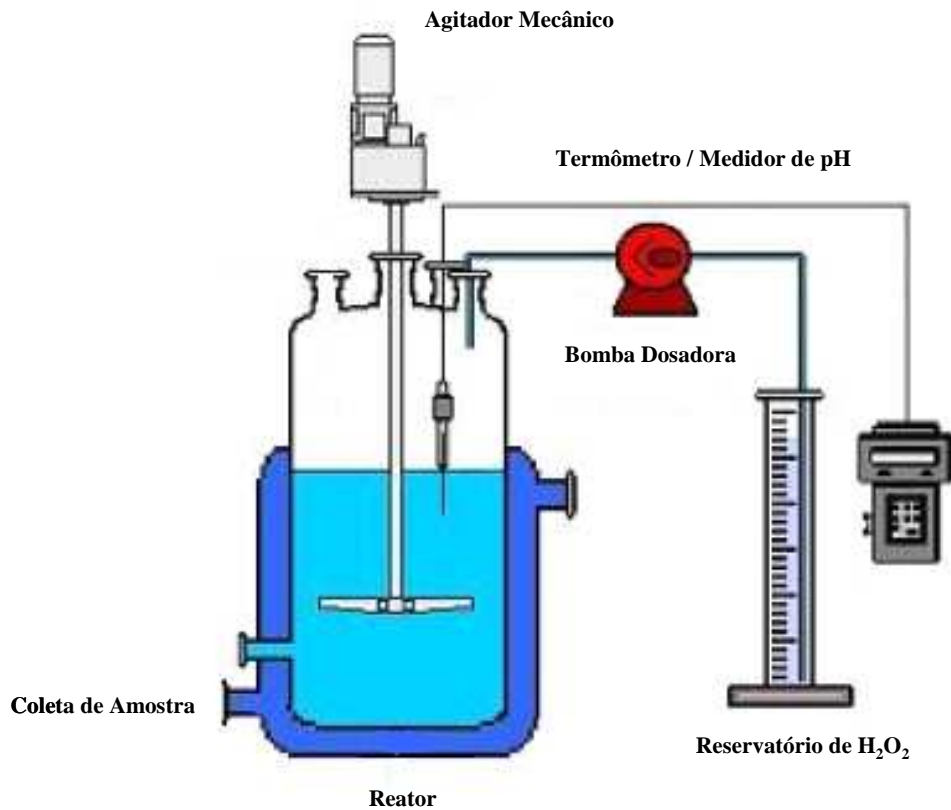


Figura 4.1 – Arranjo para os experimentos de degradação de fenol via processo Fenton

4.1.4. Reagentes

Os seguintes reagentes foram usados nos 3 experimentos:

Sulfato de ferro(II) heptahidratado – Merck (98 %)

Peróxido de hidrogênio – Merck (30 %)

Ácido Sulfúrico – Synth (98 %)

Hidróxido de Sódio – Sigma Aldrich (99 %)

Fenol – Sigma Aldrich (99 %)

Catecol – Sigma Aldrich (99 %)

Hidroquinona – Sigma Aldrich (99 %)

Resorcinol – Sigma Aldrich (99 %)

Pirogalol – Sigma Aldrich (99%)

4.1.5. Preparo das Soluções de Fenol

As soluções de fenol foram preparadas por dissolução direta de fenol em solução aquosa. Esta solução estoque foi subseqüentemente diluída para um volume total de 3,0 L. Desta maneira, obteve-se um efluente sintético com uma reprodutibilidade de concentração de fenol de $12,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.1.6. Procedimento de Utilização do Reator no Processo Fenton

O reator utilizado para as reações de Fenton do fenol foi de vidro borosilicato (volume de 3,0 L) equipado com um agitador mecânico. A temperatura da solução foi controlada em $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático. O pH inicial da solução sintética de fenol, com volume total de 3,0 L, foi ajustado para 3,0 pela adição de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A reação de Fenton foi então iniciada pela adição de 100 mL de uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, seguida pela adição de uma determinada quantidade de solução de H_2O_2 6 mol.L^{-1} , mostrada na Tabela 4.1, durante 30 min.

Amostras em duplicata (5 mL cada) foram retiradas, em intervalos de tempo apropriado, para análises durante o tempo de reação. Solução de NaOH 10 mol.L^{-1} (2 gotas) foi adicionada em todas as amostras utilizadas para interromper a reação. Posteriormente as amostras foram filtradas (membrana de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ Millipore Durapore) para remover as espécies de ferro precipitadas e diluídas de acordo com a necessidade e imediatamente analisadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

4.1.7. Procedimento de Análise por HPLC

Fenol, catecol e hidroquinona foram identificados e quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (cromatógrafo UFLC, Shimadzu) usando compostos padrão para comparação. Para a determinação dos intermediários aromáticos foi utilizada uma coluna

C18 Shim-pack de fase reversa (5 μ ; 4,6 x 150 mm) com detecção em 254 nm, usando um detector de UV-Vis da Shimadzu. A fase móvel foi constituída de uma solução aquosa contendo 0,2% de ácido acético (solução A) e uma solução de acetonitrila contendo 0,2% de ácido acético (solução B) com um fluxo de 0,8 mL/min. Até 3 minutos de análise, a fase móvel consistia de 22% da solução B, seguido de um gradiente de 22-62% da solução B durante 12 minutos. E entre 15 e 16 min de análise da fase móvel, esta voltou para a condição inicial (22% da solução B).

4.1.8. Resultados Experimentais

A Tabela 4.2 apresenta as concentrações de fenol, catecol e hidroquinona em diferentes instantes de tempo para os Experimentos A a C.

Tabela 4.2 – Concentrações de Fenol, Catecol e Hidroquinona nos Experimentos A a C (concentrações em mmol.L⁻¹)

| Tempo (min) | Experimento A | | | Experimento B | | | Experimento C | | |
|-------------|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
| | S_{fenol} | S_{cat} | S_{hq} | S_{fenol} | S_{cat} | S_{hq} | S_{fenol} | S_{cat} | S_{hq} |
| 0 | 12,1 | 0,00 | 0,00 | 12,1 | 0,00 | 0,00 | 12,1 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 8,86 | 1,40 | 0,59 | 6,81 | 1,16 | 0,82 | 2,71 | 2,50 | 1,95 |
| 10 | 6,04 | 1,93 | 1,16 | 3,01 | 1,50 | 2,75 | 0,60 | 0,82 | 6,39 |
| 20 | 3,55 | 2,34 | 2,26 | 0,70 | 0,65 | 5,67 | 0,00 | 0,00 | 4,19 |
| 30 | 1,12 | 1,73 | 3,92 | 0,00 | 0,00 | 5,00 | 0,00 | 0,00 | 3,33 |
| 45 | 0,754 | 1,58 | 3,87 | 0,00 | 0,00 | 4,46 | 0,00 | 0,00 | 0,85 |
| 60 | 0,766 | 1,65 | 4,48 | 0,00 | 0,00 | 4,44 | 0,00 | 0,00 | 0,74 |
| 75 | 0,774 | 1,67 | 4,38 | 0,00 | 0,00 | 4,34 | 0,00 | 0,00 | 0,70 |
| 90 | 0,767 | 1,66 | 4,27 | 0,00 | 0,00 | 4,14 | 0,00 | 0,00 | 0,63 |
| 120 | 0,772 | 1,68 | 4,25 | 0,00 | 0,00 | 4,09 | 0,00 | 0,00 | 0,57 |

4.2. Implementação dos Modelos

As simulações de operações dos processos Fenton e foto-Fenton foram feitas usando o sistema *MATLAB V7.0.0* para implementar os modelos apresentados no capítulo anterior. Como se trata da simulação dinâmica de um sistema de Equações Diferenciais Algébricas (EDA), foi necessário o uso da rotina *ODE23T* (Shampine et al., 1999) do *MATLAB*, que resolve sistemas de EDOs (Equações Diferenciais Ordinárias) moderadamente rígidas (*stiff*)

e EDAs. A rotina *ODE23T* é uma implementação da regra trapezoidal com um interpolador “livre”.

4.3. Simulação do Modelo Cinético do Processo Fenton

Usando valores obtidos na literatura para os parâmetros cinéticos do modelo cinético da degradação do fenol via processo Fenton, foram feitas simulações iniciais baseadas nas condições experimentais relatadas na Tabela 4.1. A Tabela 4.3 mostra os valores das constantes cinéticas para cada reação, bem como a referência para cada valor. Estes valores são válidos para um pH constante e igual a 3,0.

Tabela 4.3 – Valores das Constantes do Modelo Cinético de Degradação do Fenol via Processo Fenton

| Reação | k_n | Ref. | Reação | k_n | Ref. | Reação | k_n | Ref. |
|--------|-----------------------|-----------|--------|-----------------------|------|--------|-----------------------|------|
| R2 | $6,30 \times 10^1$ | (a, b) | R38b | $3,30 \times 10^9$ | (a) | R47b | $1,20 \times 10^9$ | (a) |
| R7 | $1,00 \times 10^{-2}$ | (a) | R40a | $7,00 \times 10^3$ | (a) | R48 | $4,00 \times 10^{10}$ | (a) |
| R9 | $3,30 \times 10^7$ | (b) | R40b | $7,00 \times 10^3$ | (a) | R49a | $5,00 \times 10^8$ | (a) |
| R10 | $5,00 \times 10^{-1}$ | (c) | R41a | $2,00 \times 10^{10}$ | (a) | R49b | $6,00 \times 10^9$ | (d) |
| R11 | $8,30 \times 10^5$ | (a, b, c) | R41b | $2,00 \times 10^{10}$ | (a) | R49c | $1,40 \times 10^6$ | (d) |
| R12 | $8,00 \times 10^9$ | (c) | R42a | $1,00 \times 10^0$ | (a) | R50a | $1,00 \times 10^1$ | (a) |
| R20 | $1,40 \times 10^6$ | (d) | R42b | $1,00 \times 10^0$ | (a) | R50b | $1,00 \times 10^1$ | (a) |
| R21 | $3,20 \times 10^8$ | (a, b) | R42ar | $2,40 \times 10^1$ | (a) | R50c | $1,00 \times 10^1$ | (a) |
| R24 | $1,58 \times 10^5$ | (a, b) | R42br | $2,40 \times 10^1$ | (a) | R51 | $1,00 \times 10^0$ | (a) |
| R25 | $1,00 \times 10^{10}$ | (a, b) | R43 | $1,00 \times 10^1$ | (a) | R61 | $1,19 \times 10^6$ | (a) |
| R27 | $3,30 \times 10^5$ | (b) | R44a | $1,10 \times 10^{10}$ | (d) | R63 | $5,00 \times 10^8$ | (e) |
| R31 | $5,00 \times 10^7$ | (a, b) | R44b | $5,20 \times 10^9$ | (d) | R64 | $6,00 \times 10^9$ | (e) |
| R33 | $1,20 \times 10^6$ | (a, b) | R45a | $1,00 \times 10^3$ | (a) | R65 | $1,00 \times 10^7$ | (e) |
| R34 | $1,00 \times 10^7$ | (a, b) | R45b | $1,00 \times 10^3$ | (a) | R66 | $3,00 \times 10^8$ | (e) |
| R35 | $4,20 \times 10^9$ | (a) | R45ar | $1,08 \times 10^1$ | (a) | R67 | $6,60 \times 10^2$ | (e) |
| R36 | $1,00 \times 10^{10}$ | (a, b) | R45br | $1,08 \times 10^1$ | (a) | R68 | $5,00 \times 10^8$ | (a) |
| R37 | $9,70 \times 10^7$ | (a) | R46 | $7,00 \times 10^3$ | (a) | R69 | $6,00 \times 10^9$ | (d) |
| R38a | $3,30 \times 10^9$ | (a) | R47a | $1,20 \times 10^9$ | (a) | | | |

Referências: a. Kang et al. (2002); b. Andreozzi et al. (2000); c. Alnaizy e Akgerman (2000); d. NDRCDC (2009); e. de Laat et al. (2004)

Valores de k_r em $L.mol^{-1}s^{-1}$ exceto k_{25} que está em s^{-1} .

Para a reação de oxidação do fenol pelo radical hidroxila, (R38), Kang et al. (2002) usam o valor de $6,60 \times 10^9 L.mol^{-1}s^{-1}$ para a constante cinética desta reação. Como o modelo cinético do processo Fenton proposto no Capítulo 3 considera que o fenol é oxidado tanto

na posição *orto* como na posição *para*, é necessário estimar valores de k_{38a} e k_{38b} que atendam à seguinte equação:

$$k_{38,a} + k_{38,b} = k_{38} = 6,60 \times 10^9 \quad (4.1)$$

Baseada na hipótese HPR4, faz-se a seguinte hipótese para as simulações com parâmetros de literatura:

HPR6: o fenol reagido gera em quantidades iguais os isômeros 1,2 e 1,4-DHCD*.

Portanto, de acordo com a hipótese HPR6, estimaram-se os valores de k_{38a} e k_{38b} em $3,30 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, conforme mostrado na Tabela 4.3.

Com estes valores de parâmetros cinéticos e as equações constituintes do modelo matemático do processo Fenton definidas em 3.2, foram feitas simulações para operações em batelada de degradação de fenol via processo Fenton.

O ferro (II) é obtido pela dissolução do sal FeSO_4 , portanto a concentração inicial do íon SO_4^{2-} é inicialmente igual à de Fe^{2+} . Nota-se que a quantidade usada de H_2O_2 é bem superior à de FeSO_4 , uma vez que o Fe^{2+} pode ser regenerado, ao contrário do H_2O_2 .

A simulação destes experimentos pode ser aproximada por uma simulação de uma operação em semi-batelada, uma vez que o H_2O_2 é adicionado constantemente durante 30 minutos. Foi feita a hipótese que esta quantidade de H_2O_2 não altera significativamente o volume da reação. A equação (3.28) para H_2O_2 é modificada para:

$$V \cdot \frac{dS_{H_2O_2}}{dt} = F_{H_2O_2} \cdot (S_{H_2O_2,F-H_2O_2}) + R_{H_2O_2} \cdot V \quad (4.2)$$

onde $F_{H_2O_2}$ é a vazão volumétrica de adição de H_2O_2 no reator

$S_{j,F-H_2O_2}$ é a concentração H_2O_2 na corrente $F_{H_2O_2}$

Kang et al. (2002), Alnaizy e Akgerman (2000) e Andreozzi et al. (2000) fizeram a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais hidroxila, oxila e peroxila. Isto é, os lados direitos das equações (3.5) a (3.7) foram iguados a zero; porém no presente trabalho, não é feita esta hipótese. As taxas de produção/consumo destes radicais foram calculadas aumentando-se a precisão do algoritmo integrador.

4.4. Comparação Entre Dados Experimentais e Resultados Simulados

As Figuras 4.2 a 4.4 mostram as concentrações de fenol, catecol e hidroquinona medidas durante a realização dos Experimentos A, B e C, respectivamente, e também os resultados das simulações feitas destes experimentos com parâmetros de literatura.

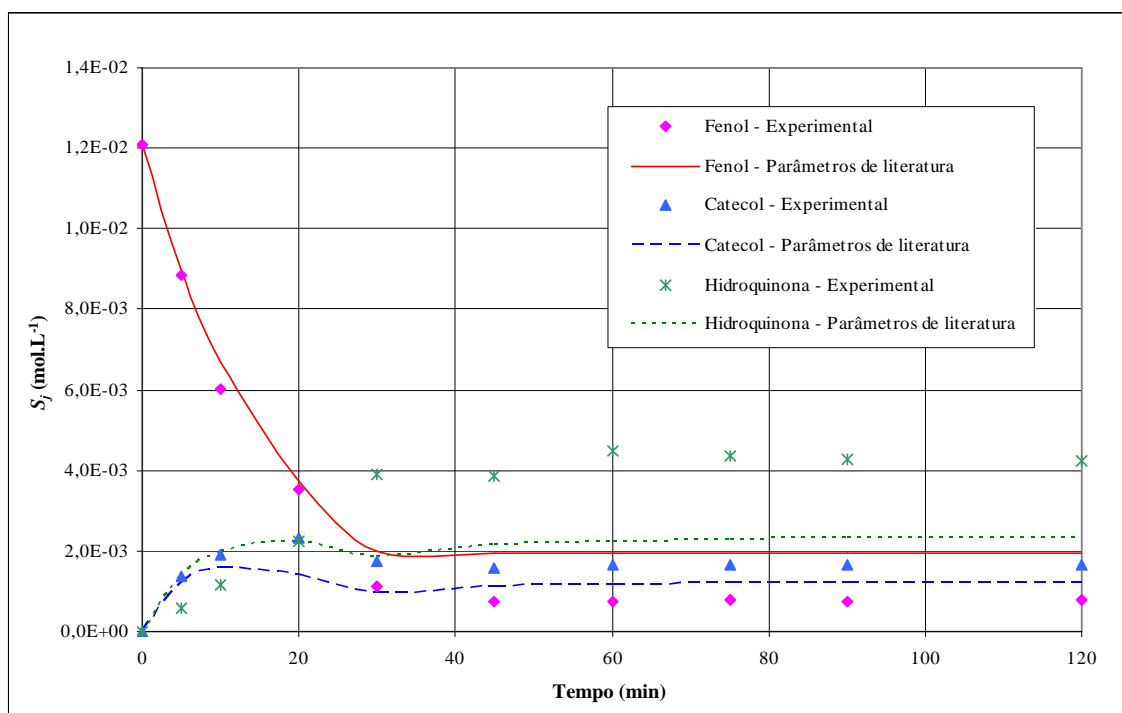


Figura 4.2 - Concentrações de fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo: simulação com parâmetros de literatura e dados experimentais para o Experimento A

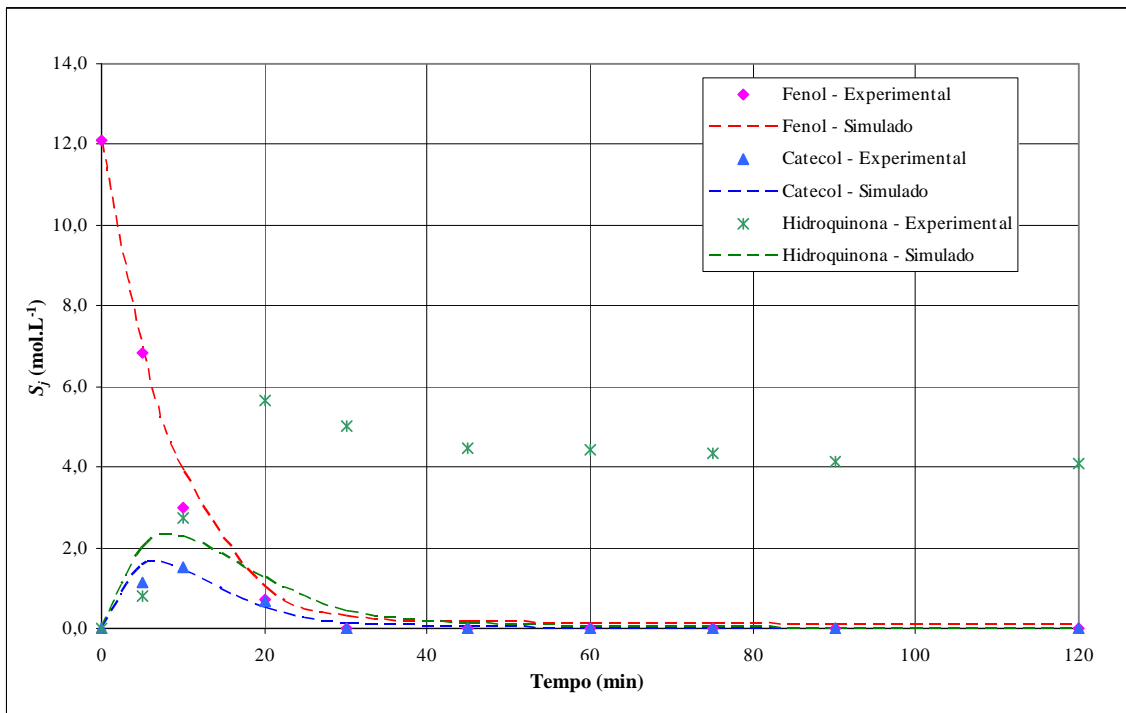


Figura 4.3 - Concentrações de fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo: simulação com parâmetros de literatura e dados experimentais para o Experimento B

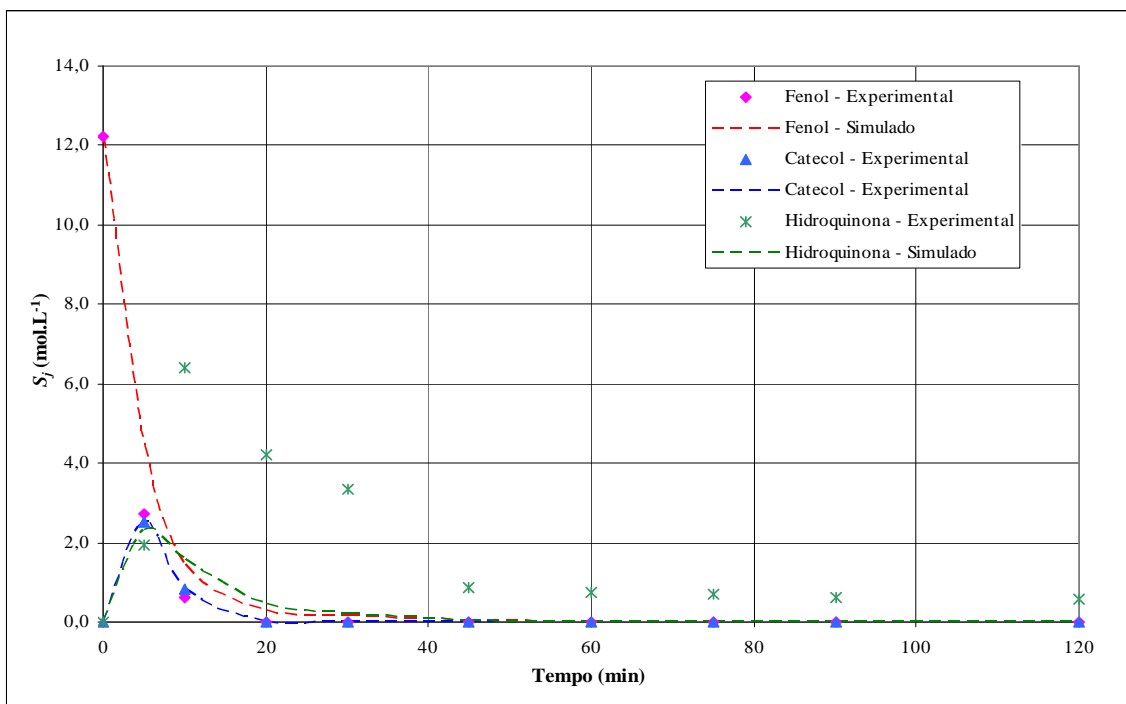


Figura 4.4 - Concentrações de fenol, catecol e hidroquinona ao longo do tempo: simulação com parâmetros de literatura e dados experimentais para o Experimento C

Para todos os experimentos, apesar de haver uma boa predição para o consumo de fenol, a simulação inicial não reproduziu adequadamente os consumos de catecol e hidroquinona durante o processo, em específico na fase final da degradação. Portanto, foi feita análise de sensibilidade para o posterior ajuste dos principais parâmetros cinéticos para melhorar o desempenho da simulação.

4.5. Análise de Sensibilidade das Constantes Cinéticas do Modelo de Degradação do Fenol via Processo Fenton

Antes de ser feito o ajuste das constantes, foi feita uma análise de sensibilidade para se determinar quais as constantes mais influentes no modelo da degradação do fenol via processo Fenton. Todas as constantes cinéticas k_n foram variadas da seguinte forma:

$$k_{n,min} = 0,5.k_{n,0} \leq k_n \leq 1,5.k_{n,0} = k_{n,max} \quad (4.3)$$

onde

$k_{n,0}$ valor de literatura da constante cinética

$k_{n,min}$ valor mínimo da constante cinética a ser usado na análise de sensibilidade

$k_{n,max}$ valor máximo da constante cinética a ser usado na análise de sensibilidade

Para cada variação feita em um parâmetro foi gerada uma simulação para se avaliar seu efeito nas concentrações de fenol, catecol e hidroquinona no Experimento A para $t = 120$ min. Nos experimentos B e C, as concentrações finais de fenol e catecol são baixas e até quase nulas, o que inviabiliza este estudo. As Figuras 4.5 a 4.7 mostram os resultados desta análise para os parâmetros mais influentes. O eixo das abcissas mostra a variação feita no valor original do parâmetro, $k_n/k_{n,0}$ e o eixo das ordenadas mostra o efeito desta variação nos valores das concentrações finais de fenol, $S_{fenol,f}$, catecol, $S_{cat,f}$, e hidroquinona, $S_{hq,f}$, em

relação aos valores das concentrações finais de base destes compostos, $S_{j,f,b}$, calculadas usando os parâmetros de literatura.

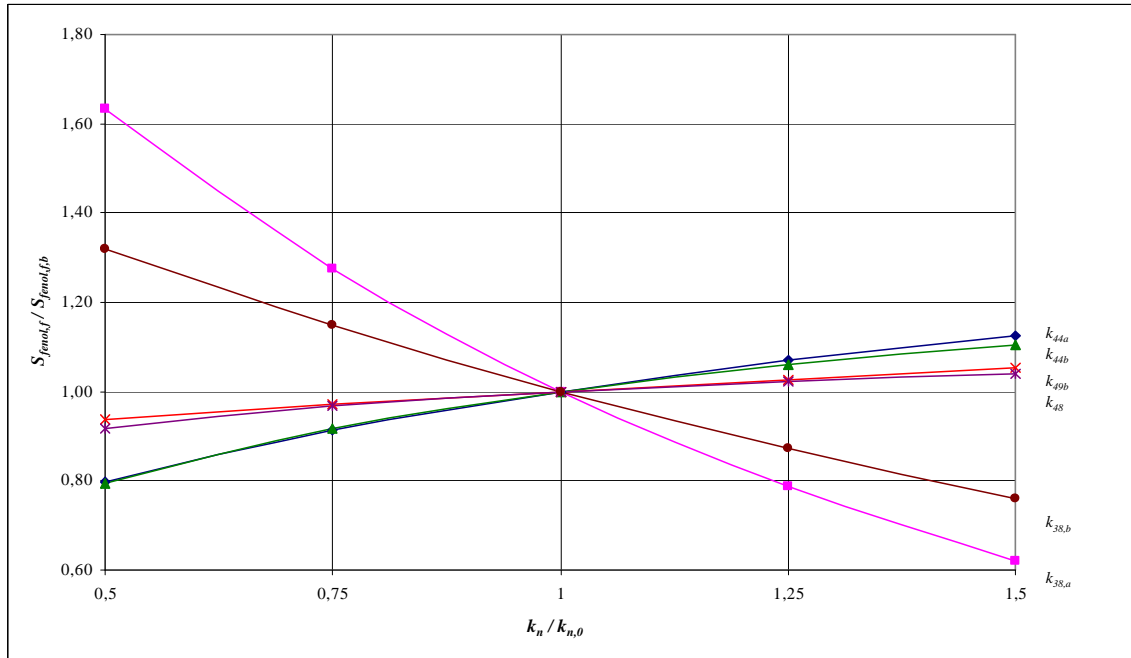


Figura 4.5 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos do processo Fenton para a concentração de fenol no Experimento A

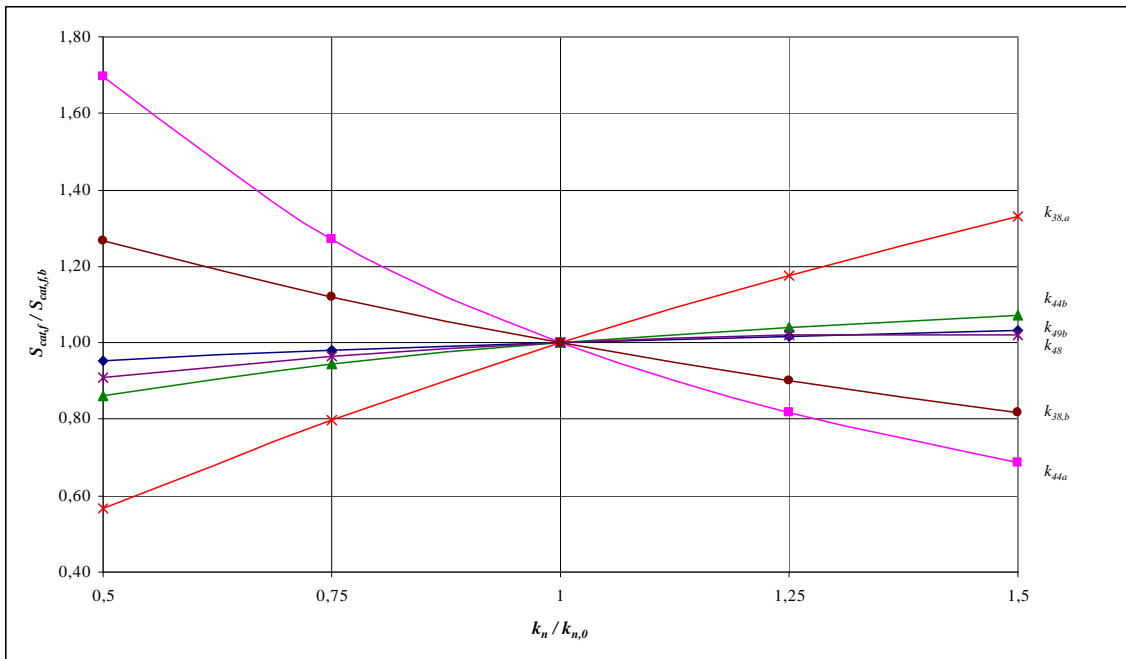


Figura 4.6 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos do processo Fenton para a concentração de catecol no Experimento A

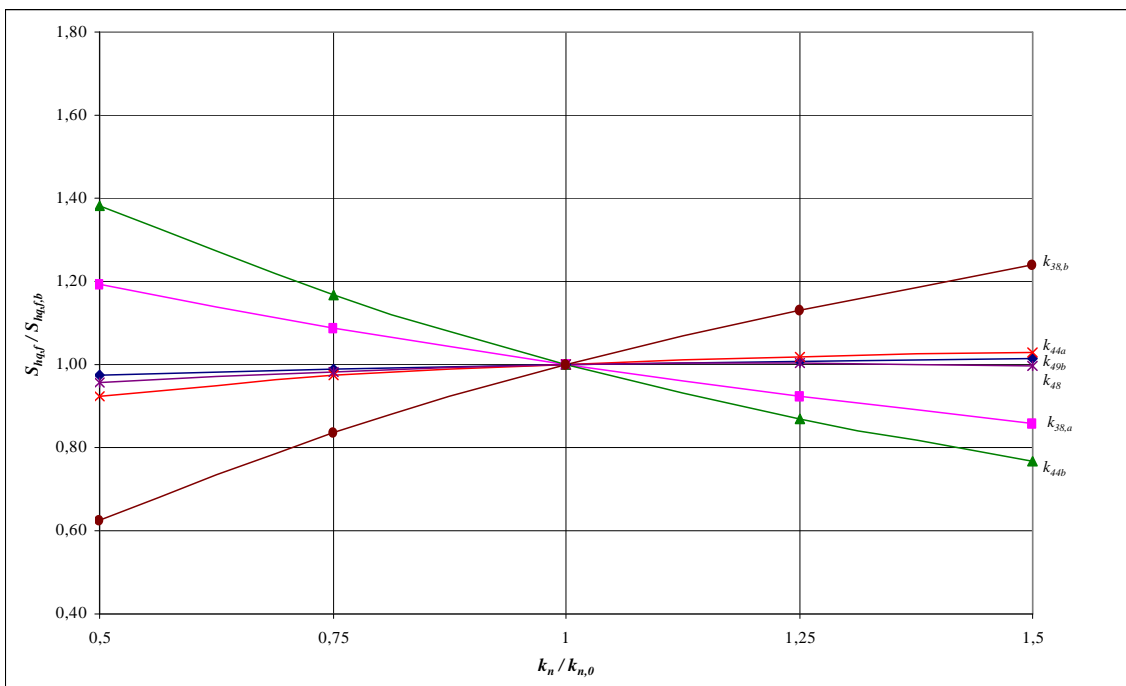


Figura 4.7 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos do processo Fenton para a concentração de hidroquinona no Experimento A

Conforme o esperado, as constantes cinéticas da reação de oxidação do fenol, k_{38a} e k_{38b} , são os que mais influenciaram os resultados da análise, principalmente para o fenol. Para uma redução de 50% no valor tanto do parâmetro k_{38a} como a da k_{38b} , houve um aumento de cerca de 60% e 30%, respectivamente, na concentração final de fenol. Para o catecol e a hidroquinona, estes parâmetros também foram influentes, mostrando que reduções de 50% dos valores de k_{38a} e k_{38b} resultam em reduções de cerca de 30% dos valores das concentrações finais de catecol e hidroquinona, respectivamente. Quanto maior o valor de k_{38a} em relação a k_{38b} , mais catecol é produzido que hidroquinona, e a recíproca também é verdadeira.

A taxa da reação de Fenton, r_2 , é no mínimo 50 vezes maior que as taxas das reações de oxidação do fenol pelo radical hidroxila, r_{38a} e r_{38b} , e, portanto, não é a determinante na velocidade da degradação do fenol. O parâmetro cinético da reação de Fenton, k_2 , tem alguma influência na concentração de fenol, principalmente na fase inicial do processo de degradação. Em $t = 5$ min, um valor de 31,5 para k_2 (redução de 50% do valor original) resulta em um aumento de 10% na concentração de fenol, mas em $t = 120$ min esta diferença é desprezível.

Os parâmetros cinéticos para as reações de oxidação pelo radical hidroxila de catecol e hidroquinona, k_{44a} e k_{44b} , são em seguida os mais influentes. Uma redução de 50% no valor de k_{44a} representa um aumento de cerca de 80% na concentração de catecol, enquanto uma redução de 50% no valor de k_{44b} representa um aumento de 40% na concentração de hidroquinona.

Para os parâmetros cinéticos k_{48} e k_{49b} , referentes às reações de oxidação pelo radical hidroxila do THB e do ácido maleico, houve impacto de cerca de 5% nas concentrações finais de fenol, catecol e hidroquinona para alterações de 50% nos valores destas constantes. Para a oxidação do radical DHCD e benzoquinonas pelo radical hidroxila, as alterações nestas concentrações finais foram inferiores a 5%.

As reações de oxidação dos compostos orgânicos pelo ferro (III) mostraram um nível menor de influência, uma vez que alterações de 50% nos valores das constantes cinéticas k_{40a} , k_{40b} , k_{42a} , k_{42b} , k_{43} , k_{46} e k_{50} refletiram em variações de 1 a 2% no valor das concentrações dos 3 compostos estudados.

A taxa da reação de complexação do ácido oxálico, k_{51} , tem teoricamente influência na concentração final de fenol, uma vez que ela retira o ferro do meio de reação, mas esta influência não foi detectada na análise.

As demais constantes cinéticas não mostraram influência significativa sobre as concentrações de fenol, catecol e hidroquinona. Porém, em excesso de concentrações dos reagentes principais, H_2O_2 e $FeSO_4$, estas reações passam a ter mais influência.

4.6. Ajuste dos Parâmetros Cinéticos Para a Degradação do Fenol Via Processo Fenton

Com os resultados da análise de sensibilidade, foi feito o ajuste dos parâmetros cinéticos mais influentes. Este ajuste foi feito utilizando a sub-rotina *LSQCURVEFIT* (Coleman; Li, 1996) que resolve problemas de ajuste de curvas pelo método dos mínimos quadrados. Para as constantes k_{38b} e k_{38c} , o limite máximo do ajuste foi estabelecido em $1,80 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valor citado por NDRCDC (2009), e o limite mínimo em $6,60 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, valor citado em Kang et al. (2002).

A Tabela 4.4 mostra o resultado do ajuste feito a partir da análise de sensibilidade de ambos os Experimentos A a C.

Tabela 4.4 – Ajuste dos Parâmetros Cinéticos

| Parâmetro | Valor da literatura (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | Valor ajustado (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹) | Varição |
|------------|---|--|---------|
| k_{38a} | $3,30 \times 10^9$ | $1,03 \times 10^{10}$ | 212% |
| k_{38b} | $3,30 \times 10^9$ | $7,70 \times 10^9$ | 133% |
| k_{40a} | $7,00 \times 10^3$ | $7,02 \times 10^3$ | 0,3% |
| k_{40b} | $7,00 \times 10^3$ | $4,22 \times 10^3$ | -40% |
| k_{41a} | $2,00 \times 10^{10}$ | $2,05 \times 10^{10}$ | 3% |
| k_{41b} | $2,00 \times 10^{10}$ | $2,30 \times 10^{10}$ | 15% |
| k_{42a} | $1,00 \times 10^0$ | $4,38 \times 10^{-1}$ | -56% |
| k_{42b} | $1,00 \times 10^0$ | $8,00 \times 10^{-2}$ | -99% |
| k_{42ar} | $2,40 \times 10^1$ | $4,62 \times 10^1$ | 93% |
| k_{42br} | $2,40 \times 10^1$ | $7,25 \times 10^0$ | -70% |
| k_{43} | $1,00 \times 10^1$ | $4,00 \times 10^0$ | -60% |
| k_{44a} | $1,10 \times 10^{10}$ | $2,12 \times 10^{10}$ | 93% |
| k_{44b} | $5,20 \times 10^9$ | $1,53 \times 10^9$ | -71% |
| k_{46} | $7,00 \times 10^3$ | $3,76 \times 10^3$ | -46% |
| k_{47a} | $1,20 \times 10^9$ | $4,21 \times 10^8$ | -65% |
| k_{47b} | $1,20 \times 10^9$ | $1,03 \times 10^9$ | -14% |
| k_{48} | $4,00 \times 10^{10}$ | $5,83 \times 10^{10}$ | 46% |
| k_{49b} | $6,00 \times 10^9$ | $8,65 \times 10^9$ | 44% |
| k_{50} | $1,00 \times 10^1$ | $3,68 \times 10^1$ | 268% |
| k_{51} | $1,00 \times 10^0$ | $2,57 \times 10^0$ | 157% |

O ajuste efetuado encontrou para o parâmetro k_{38a} um valor maior do que o encontrado para k_{38b} , o que resulta na formação maior de catecol que de hidroquinona. Avaliando a soma desses dois parâmetros, nota-se que o ajuste resulta em uma degradação de fenol mais rápida. O ajuste mostrou também que o catecol é consumido mais rapidamente que a hidroquinona, o que explica a maior concentração residual de hidroquinona em relação ao catecol nos experimentos. Alguns dos parâmetros ajustados sofreram variações consideráveis, como o da oxidação da hidroquinona pelo ferro (III), k_{42b} , o da oxidação dos ácidos mucônico, maleico e oxálico, k_{50} , e também o da complexação do oxalato de ferro (III), k_{51} .

Com os parâmetros ajustados, foram geradas novas simulações dos Experimentos A a C. As Figuras 4.8 e 4.16 mostram os resultados destas simulações com aqueles das simulações com os valores de literatura.

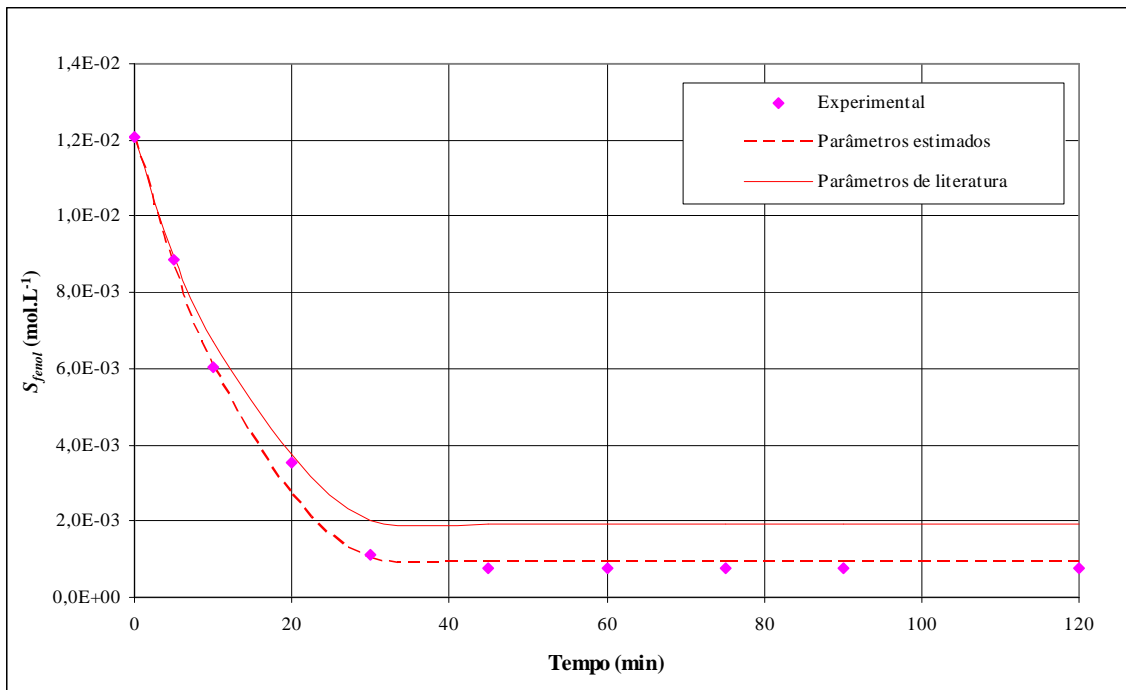


Figura 4.8 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para fenol no Experimento A

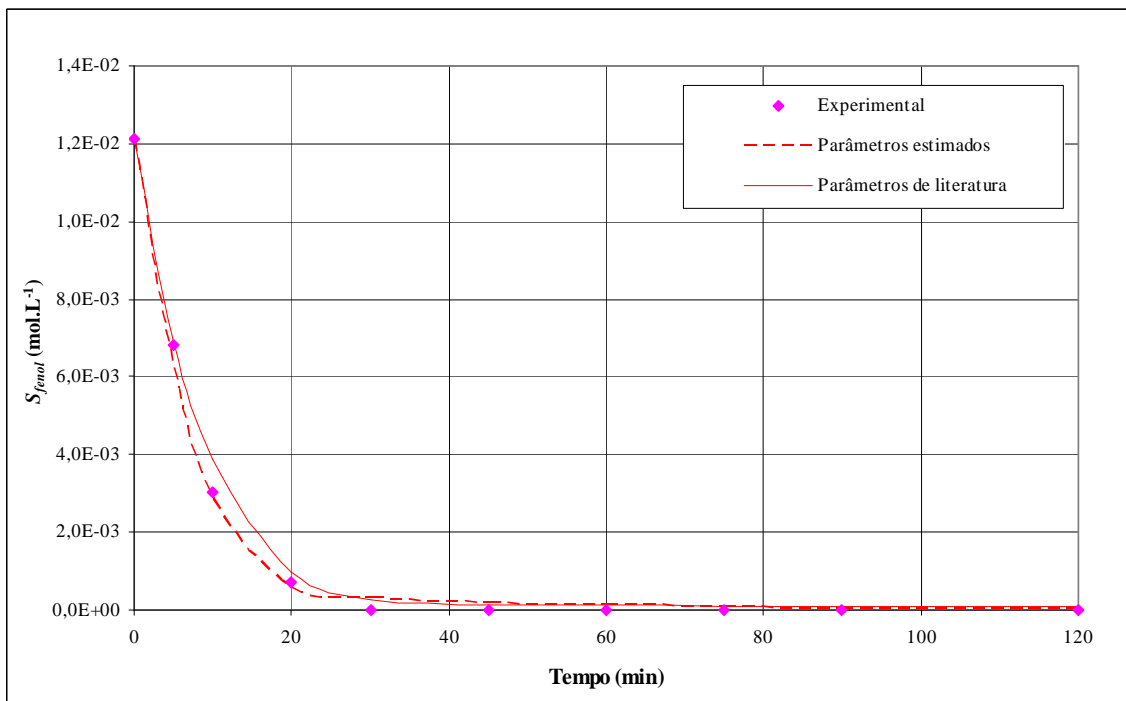


Figura 4.9 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para fenol no Experimento B

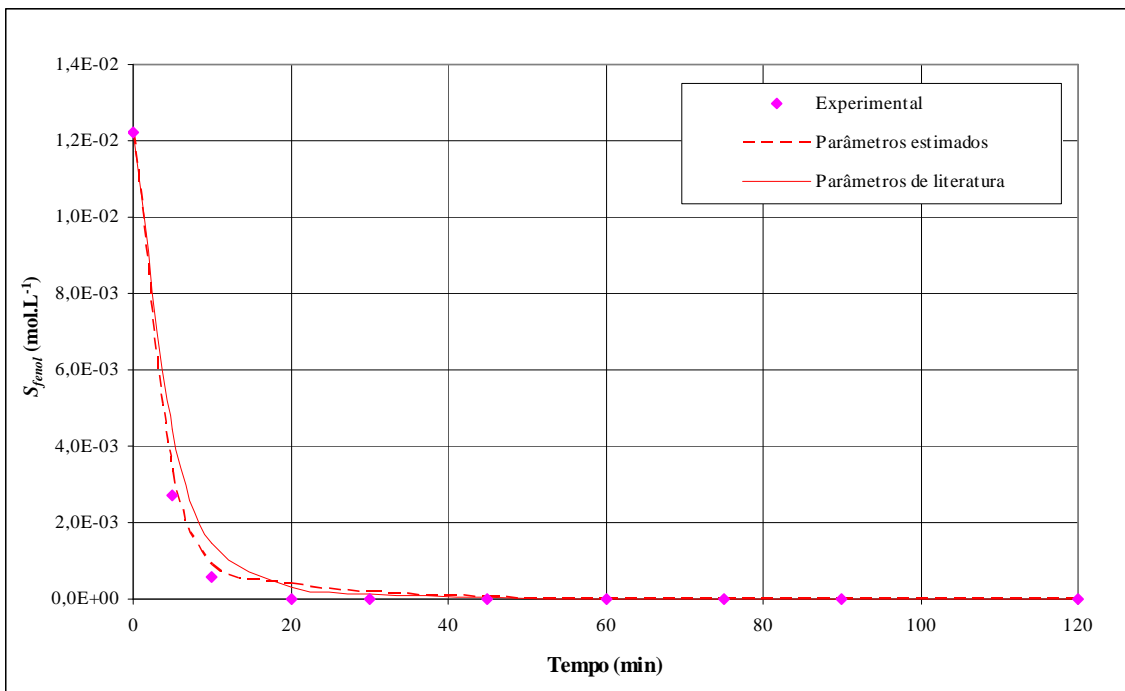


Figura 4.10 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para fenol no Experimento C

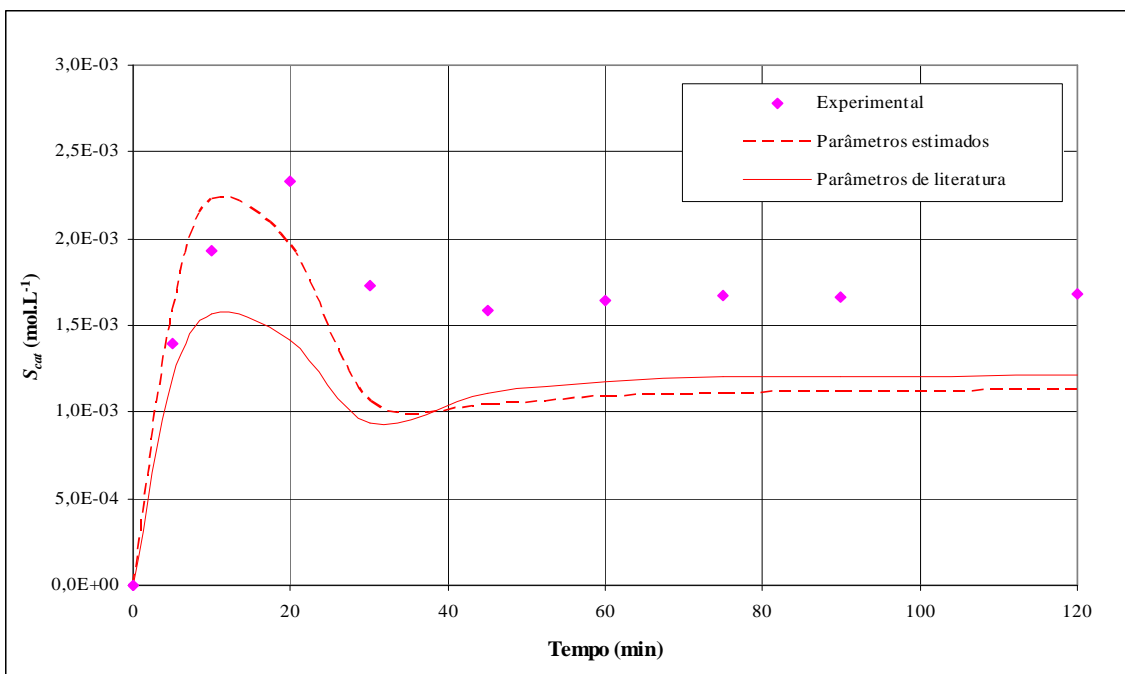


Figura 4.11 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para catecol no Experimento A

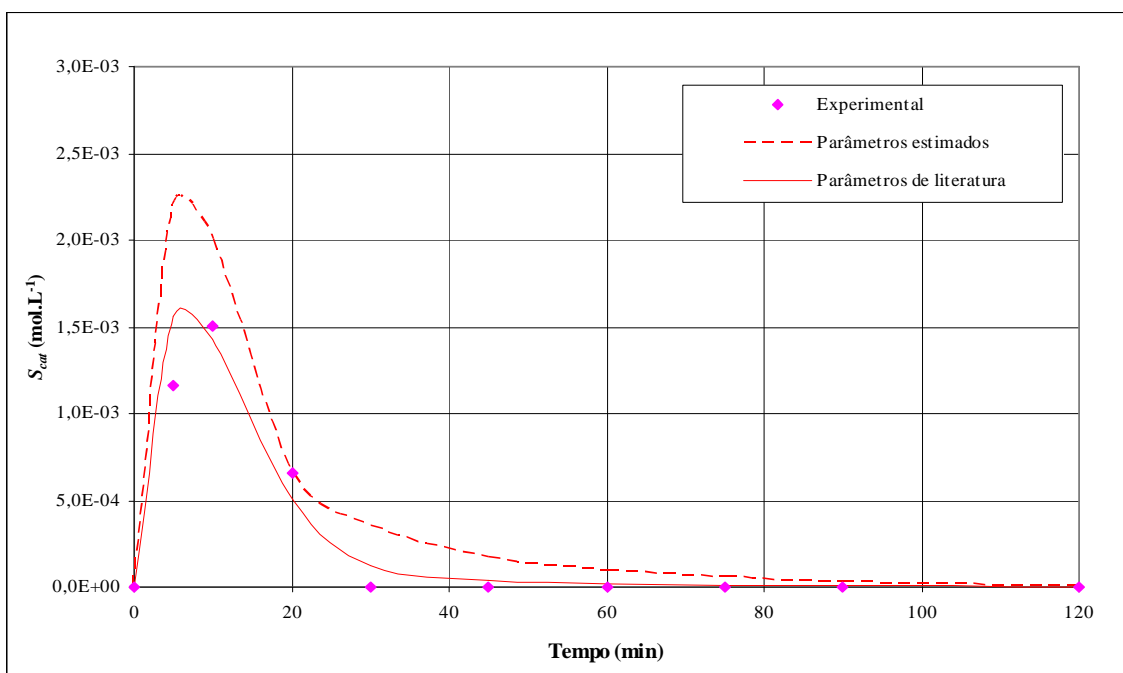


Figura 4.12 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para catecol no Experimento B

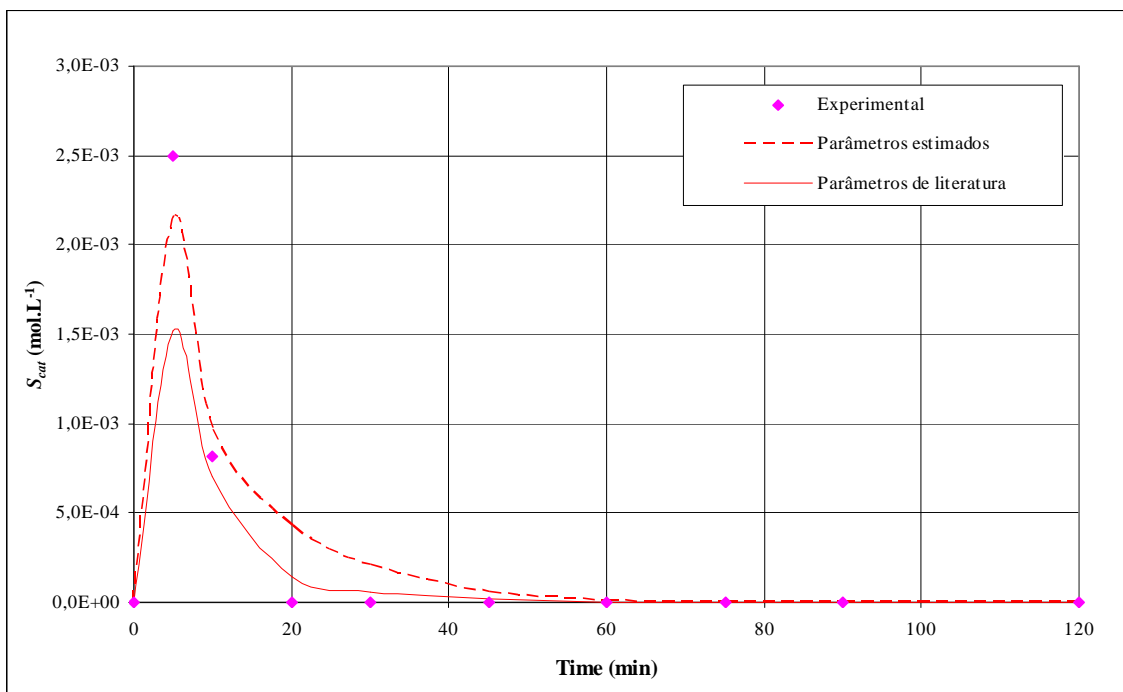


Figura 4.13 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para catecol no Experimento C

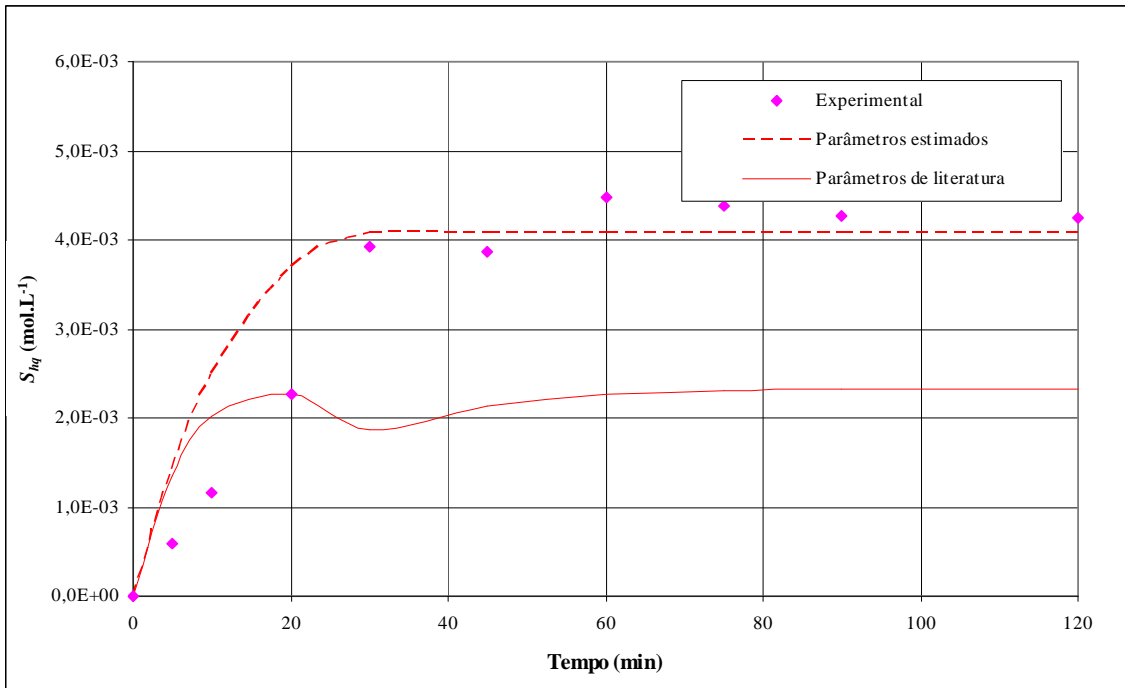


Figura 4.14 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para hidroquinona no Experimento A

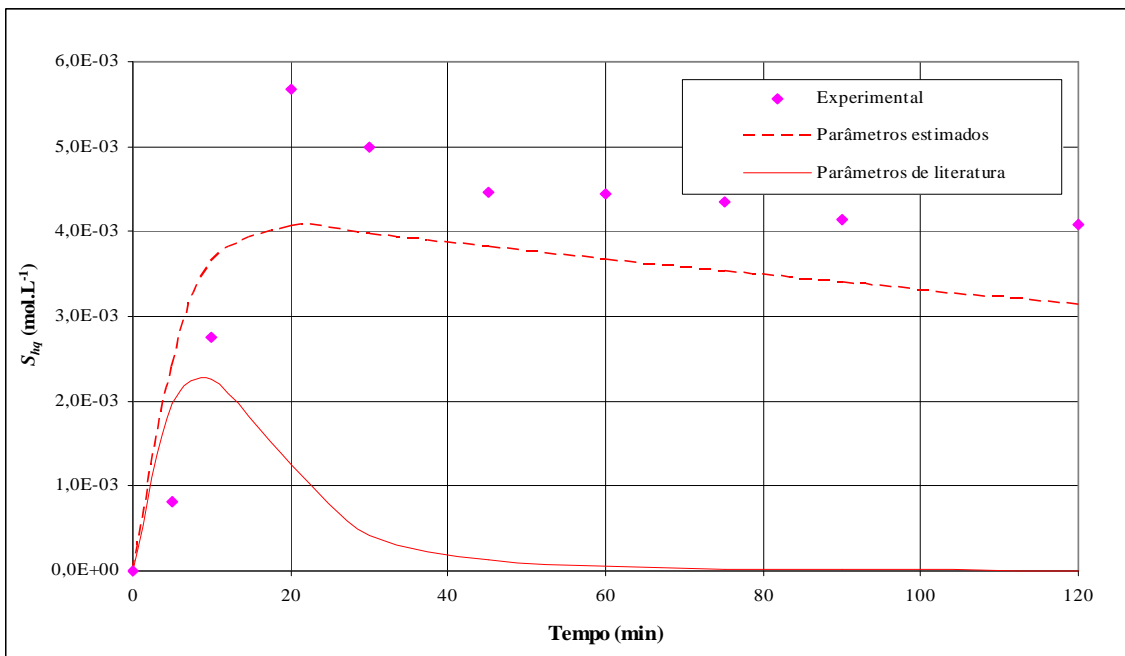


Figura 4.15 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para hidroquinona no Experimento B

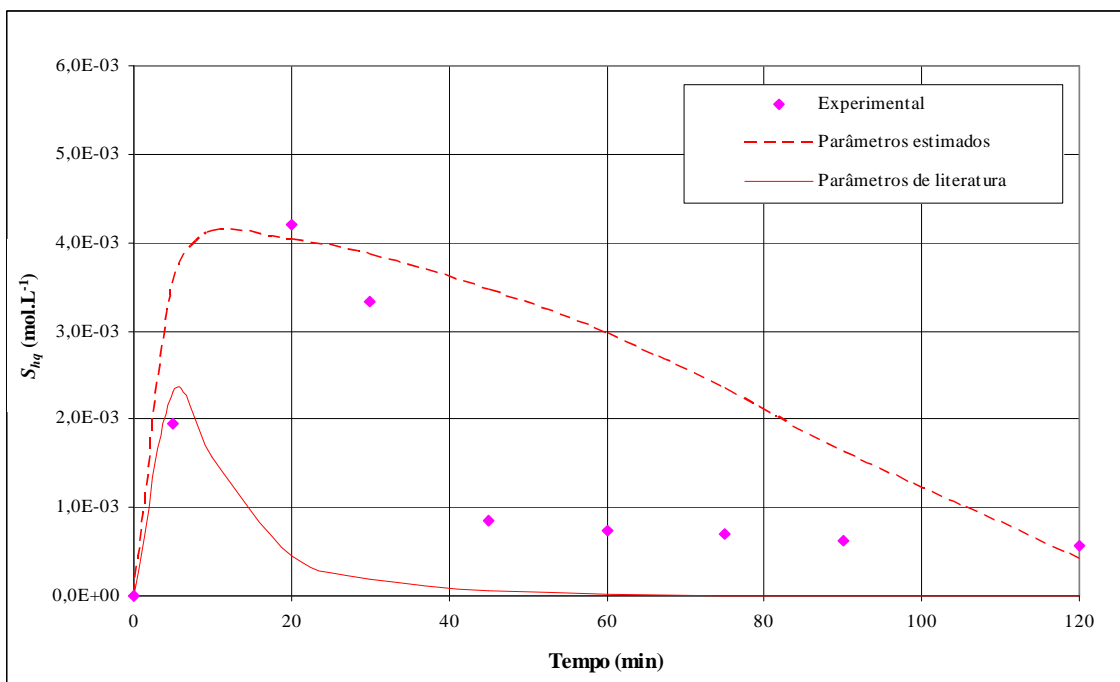


Figura 4.16 – Simulações com parâmetros de literatura e estimados, e dados experimentais para hidroquinona no Experimento C

Nota-se que o ajuste para a concentração de hidroquinona no Experimento C visivelmente proporcionou o resultado mais discrepante com os dados experimentais, em parte devido ao alto pico de hidroquinona em $t = 10$ min.

A análise dos resultados simulados e dos dados experimentais revela que para o Experimento A (Figuras 4.8, 4.11 e 4.14) não há reagentes necessários para a oxidação completa dos compostos orgânicos, uma vez que nem todo o fenol é reagido. A falta de reagentes faz com que uma quantidade insuficiente de radical hidroxila seja produzida, resultando em concentrações residuais relativamente altas de catecol e hidroquinona. Inicialmente, com a degradação do fenol, a taxa de produção destes dois compostos é alta fazendo com que a concentração destes aumente, e quando a taxa de consumo desses compostos passa a ser maior que a de produção (entre $t = 20$ e 30 min), há a interrupção da adição de H_2O_2 , fazendo com que a formação do radical hidroxila seja drasticamente reduzida. Há um pequeno aumento das concentrações de catecol e hidroquinona após a

interrupção, uma vez que a oxidação do radical 1,2 e 1,4-DHCD por ferro (III) ocorre até o instante que quase todo o ferro no meio de reação é reduzido a ferro (II).

Para os Experimentos B (Figuras 4.9, 4.12 e 4.15) e C (Figuras 4.10, 4.13 e 4.16), conforme é mostrado na seção seguinte, a concentração de H_2O_2 é suficiente para a degradação do fenol e do catecol, e no caso do Experimento C, também para a degradação da hidroquinona. Nota-se que mesmo após a interrupção da adição de H_2O_2 , permanece uma alta taxa de geração do radical hidroxila no meio de reação. Como a constante de oxidação do catecol pelo radical hidroxila, k_{44a} , é maior que a da hidroquinona, k_{44b} , a degradação do catecol ocorre mais rápido.

A Tabela 4.5 apresenta as comparações dos coeficientes de correlação com parâmetros de literatura e parâmetros estimados.

Tabela 4.5 – Coeficientes de Correlação para as Simulações com Parâmetros de Literatura e Estimados

| Experimento | Coeficientes de correlação (R^2) | |
|-------------|--|------------------------------------|
| | Simulação com parâmetros de literatura | Simulação com parâmetros estimados |
| A | 0,8326 | 0,9606 |
| B | 0,5595 | 0,9531 |
| C | 0,7457 | 0,8874 |
| Global | 0,7063 | 0,9334 |

Os experimentos A e B propiciaram uma boa reprodução dos dados experimentais pelas simulações realizadas com os parâmetros estimados. Porém, o pico de hidroquinona no Experimento C prejudicou os resultados simulados.

4.7. Variação dos Reagentes na Degradação do Fenol Via Processo Fenton

Feito o ajuste dos parâmetros, foram avaliadas as variações dos dois reagentes do processo Fenton, ferro (II) e H_2O_2 , ao longo dos experimentos. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram os resultados desta avaliação.

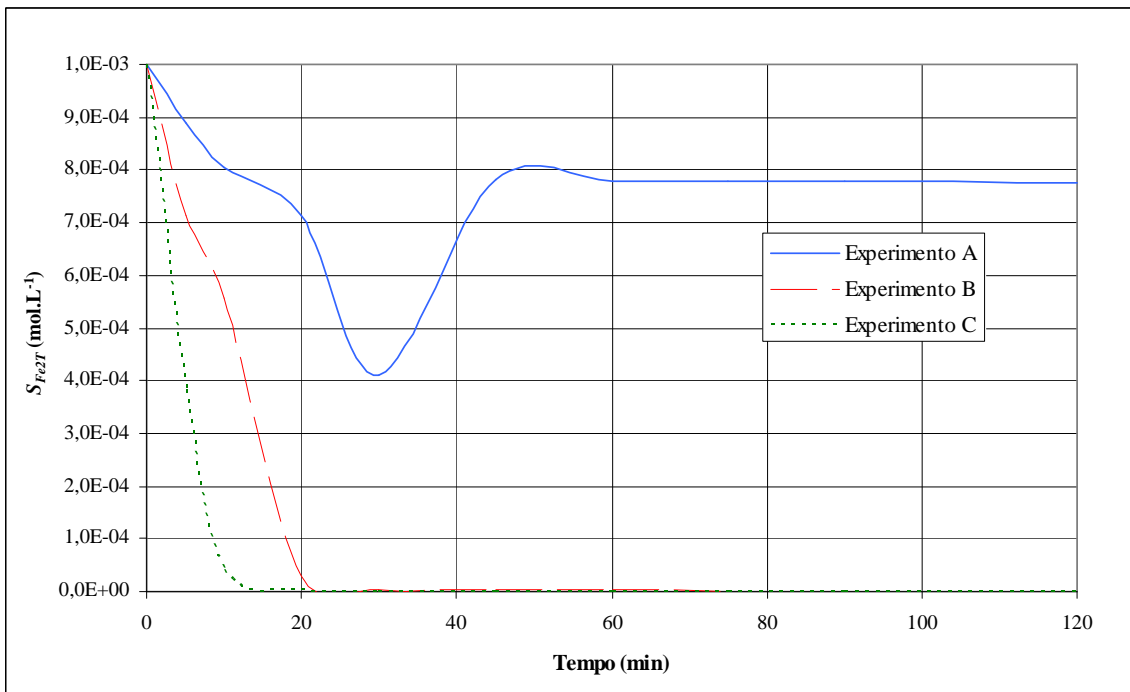


Figura 4.17 – Variação calculada de ferro (II) ao longo do tempo nos experimentos

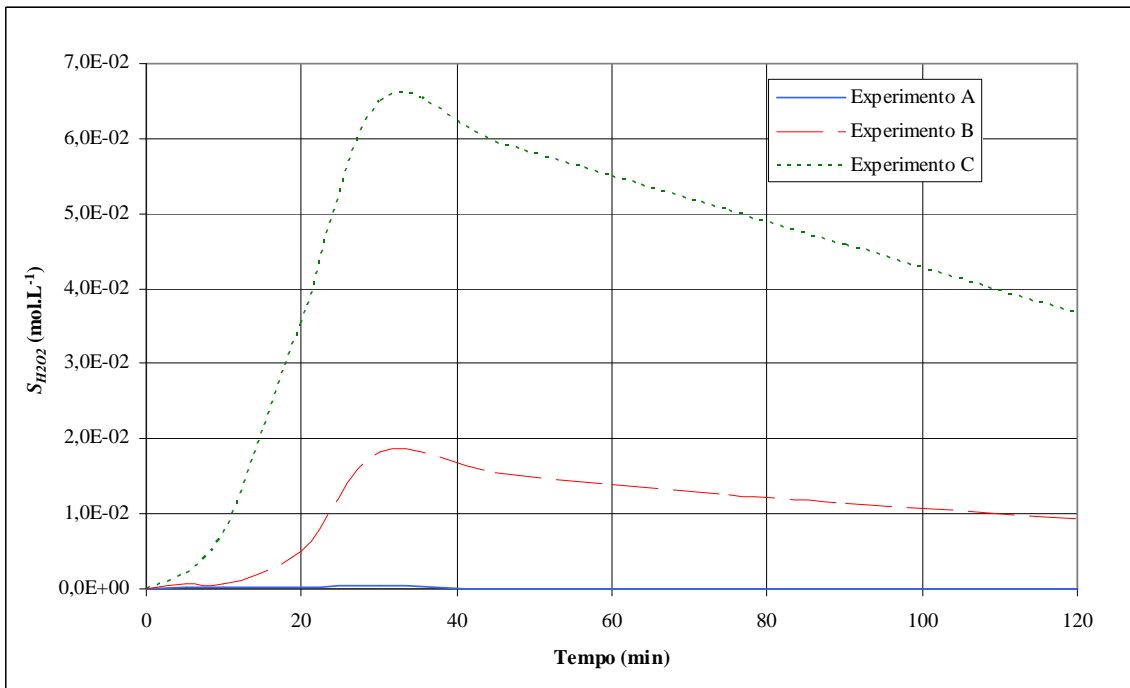


Figura 4.18 – Variação calculada de H₂O₂ ao longo do tempo nos experimentos

Nota-se que no Experimento A, houve falta de H_2O_2 , uma vez que apenas 60% do ferro (II) foi oxidado. Após $t = 30$ min (final da adição de H_2O_2 no meio de reação), houve a regeneração deste ferro (II) pela oxidação dos compostos aromáticos e alifáticos intermediários, porém a baixa concentração de H_2O_2 , inferior a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, fez com que o ferro (II) se tornasse quase inerte no meio de reação. Nos Experimentos B e C, há claramente um excesso de H_2O_2 em relação ao ferro (II); o consumo de H_2O_2 é limitado pela regeneração do ferro (II). Nota-se que quase todo o ferro presente nestes dois experimentos após $t = 20$ min se encontra na forma de ferro (III). A Figura 4.19 mostra a variação calculada da razão $S_{H_2O_2}/S_{Fe_2T}$ ao longo dos experimentos.

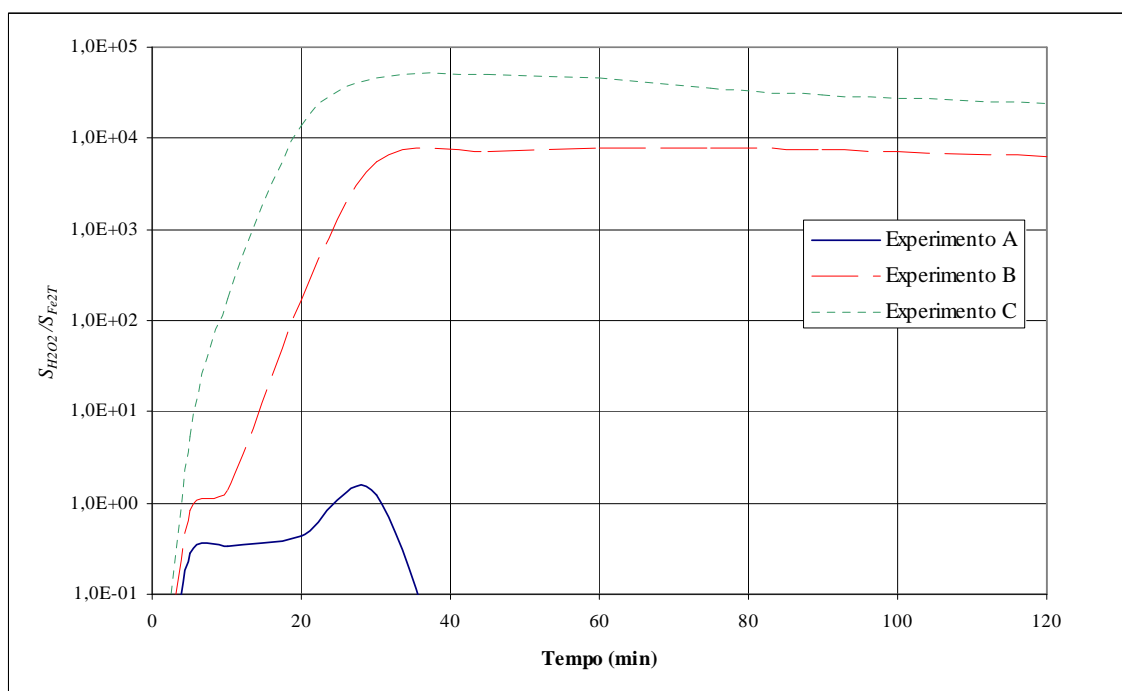


Figura 4.19 – Variação calculada da razão de $S_{H_2O_2}/S_{Fe_2T}$ ao longo do tempo nos experimentos

4.8. Quantificação da Qualidade do Efluente Tratado pelo Processo Fenton

Conforme mencionado nos Capítulos 2 e 3, a qualidade do efluente tratado pode ser medida pelo CT. A Figura 4.20 mostra a taxa de remoção de CT em relação ao CT inicial, CT/CT_0 , em função do tempo ao longo dos experimentos.

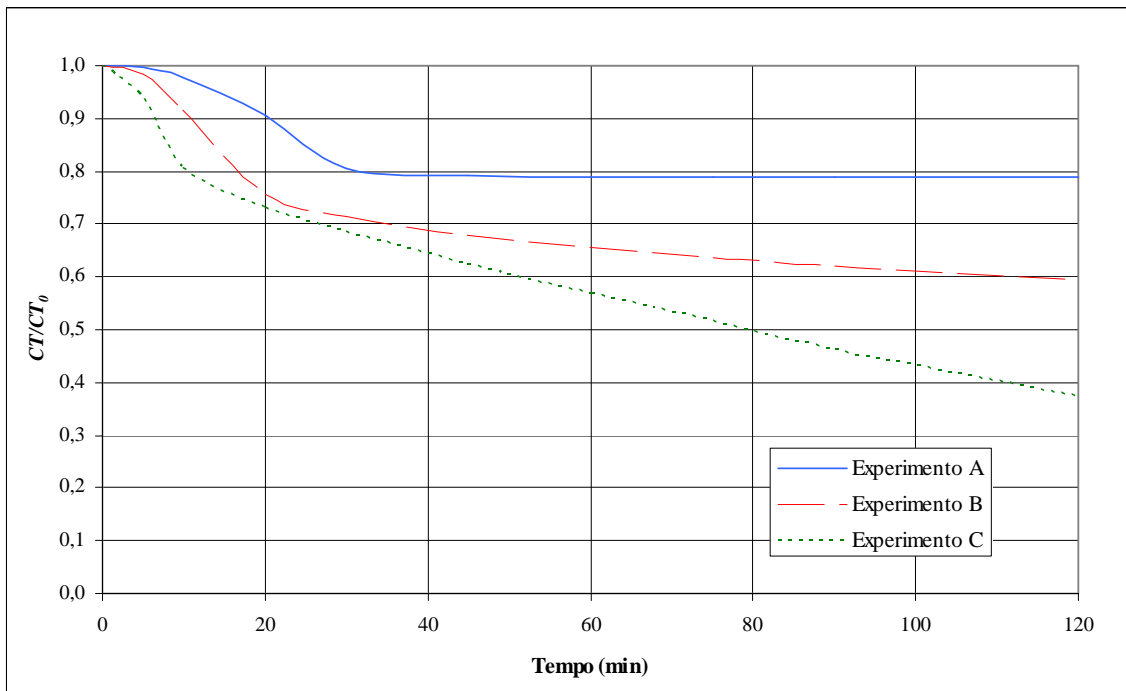


Figura 4.20 – Variação calculada da taxa de remoção de CT ao longo do tempo nos experimentos

Porém, devido à alta toxicidade do fenol (Azevedo et al., 2009), deve ser feita também uma medida da concentração dos compostos tóxicos no efluente, S_{arom} , que para este trabalho são o fenol e todos os compostos aromáticos resultantes da degradação do fenol. A Figura 4.21 mostra como este índice varia ao longo dos experimentos.

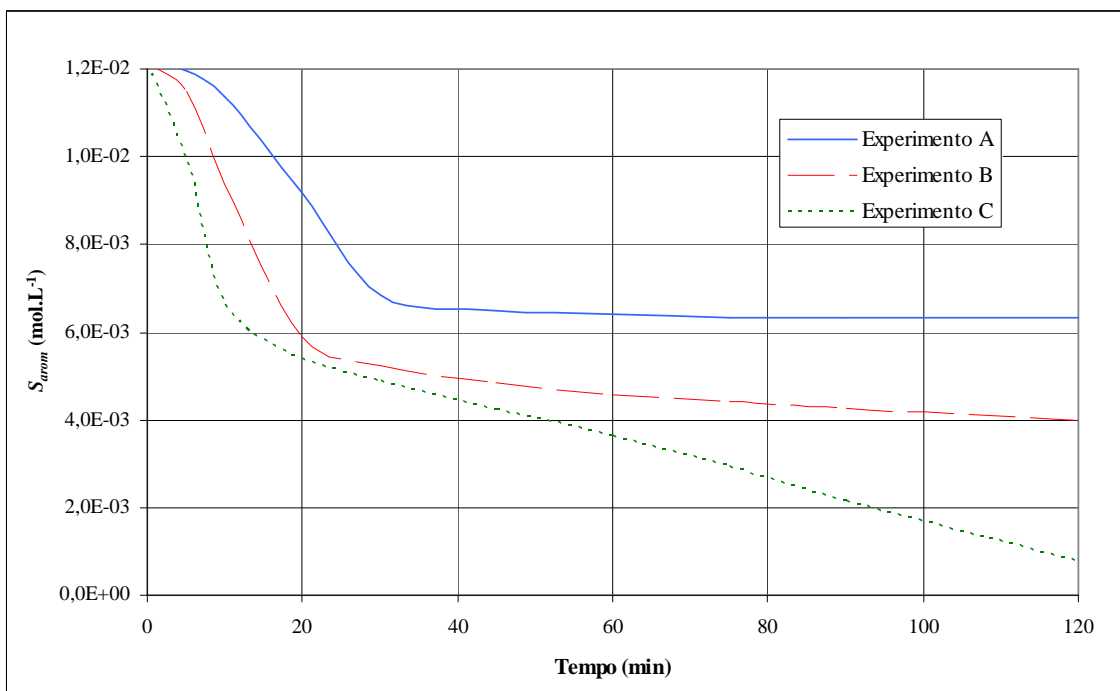


Figura 4.21 – Variação calculada da concentração de compostos aromáticos ao longo do tempo nos experimentos

O Experimento C resultou em uma remoção de cerca de 94% dos compostos aromáticos, mas apenas cerca de 63% do CT foi removido, o que é resultado de uma alta concentração residual de compostos alifáticos no meio de reação.

4.9. Impacto das Concentrações de Reagentes e Tempo de Batelada na Eficiência do Processo Fenton

Além dos compostos orgânicos, existem outros compostos no meio de reação que reagem com o radical hidroxila. Tanto o peróxido de hidrogênio como o íon ferro (II) podem funcionar como competidores diretos com a matéria orgânica pelo radical hidroxila ou indiretos pelo aumento da taxa de formação dos radicais peroxila e oxila. Portanto, o aumento nas concentrações dos reagentes nem sempre resulta em uma maior degradação da matéria orgânica pelo processo Fenton. Isto pode ser mostrado pelas simulações do modelo matemático desenvolvido pelo presente trabalho.

As simulações para a análise das diferentes vazões de alimentação de H_2O_2 e das concentrações iniciais de $FeSO_4$ foram feitas usando o arranjo experimental descrito na seção 4.1. As Figuras 4.22 e 4.24 mostram as diferentes taxas de CT resultantes em função da vazão de alimentação de H_2O_2 e da concentração inicial de $FeSO_4$, respectivamente em escala logarítmica, enquanto as Figuras 4.23 e 4.25 mostram a degradação dos compostos aromáticos. Os pontos experimentais são marcados com “x” nestas figuras.

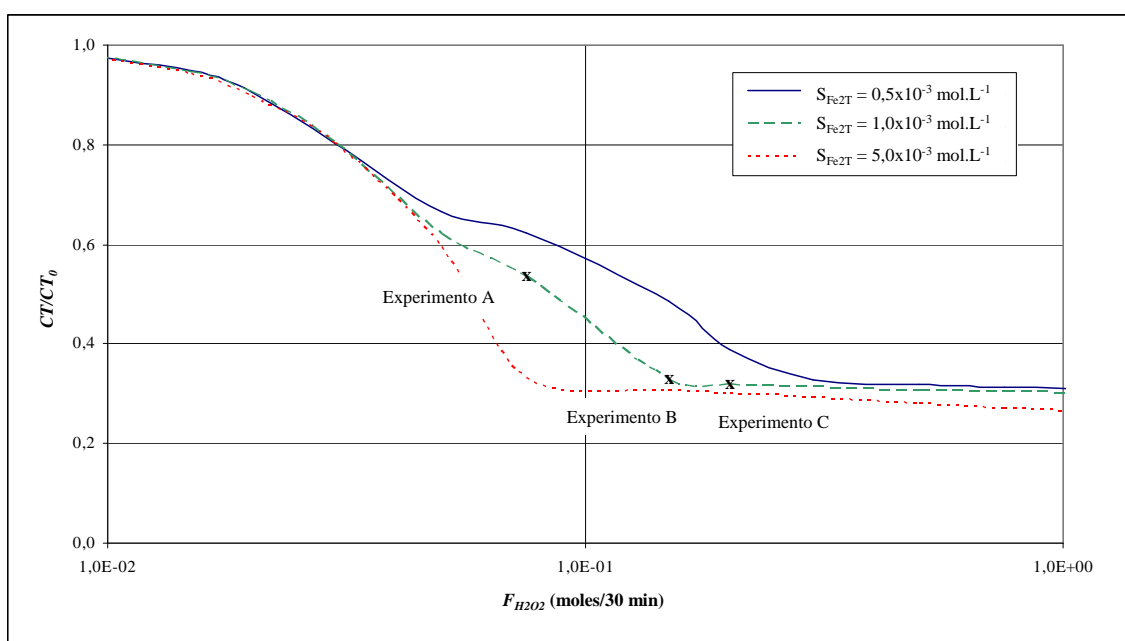


Figura 4.22 – Taxa de remoção de CT como função da vazão de alimentação de H_2O_2

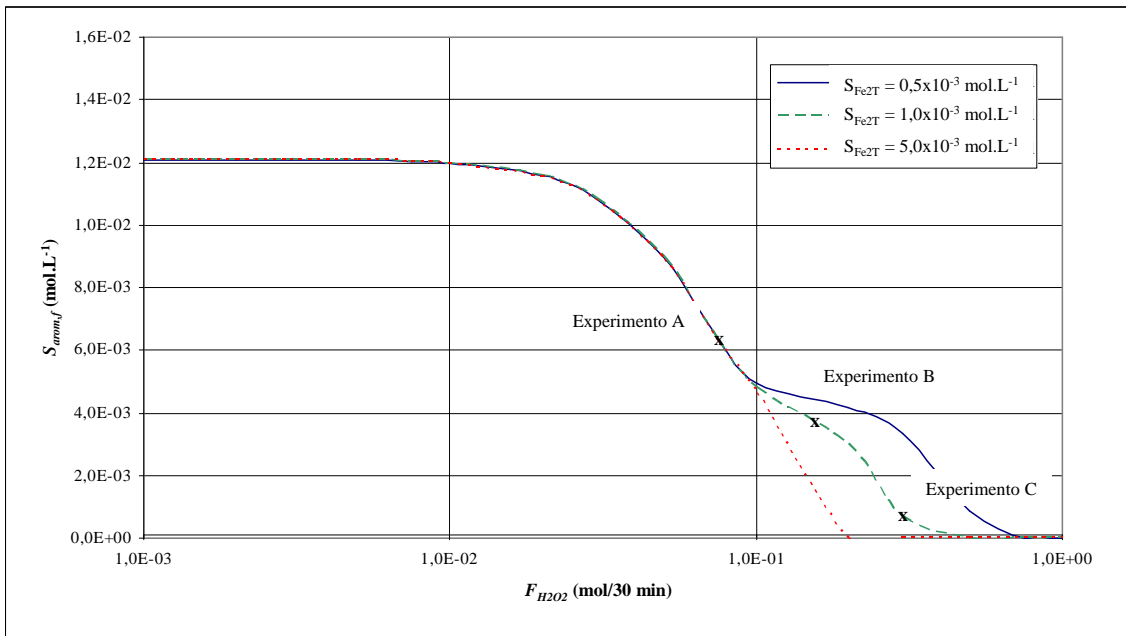


Figura 4.23 – Concentração residual de compostos aromáticos como função da vazão de alimentação de H_2O_2

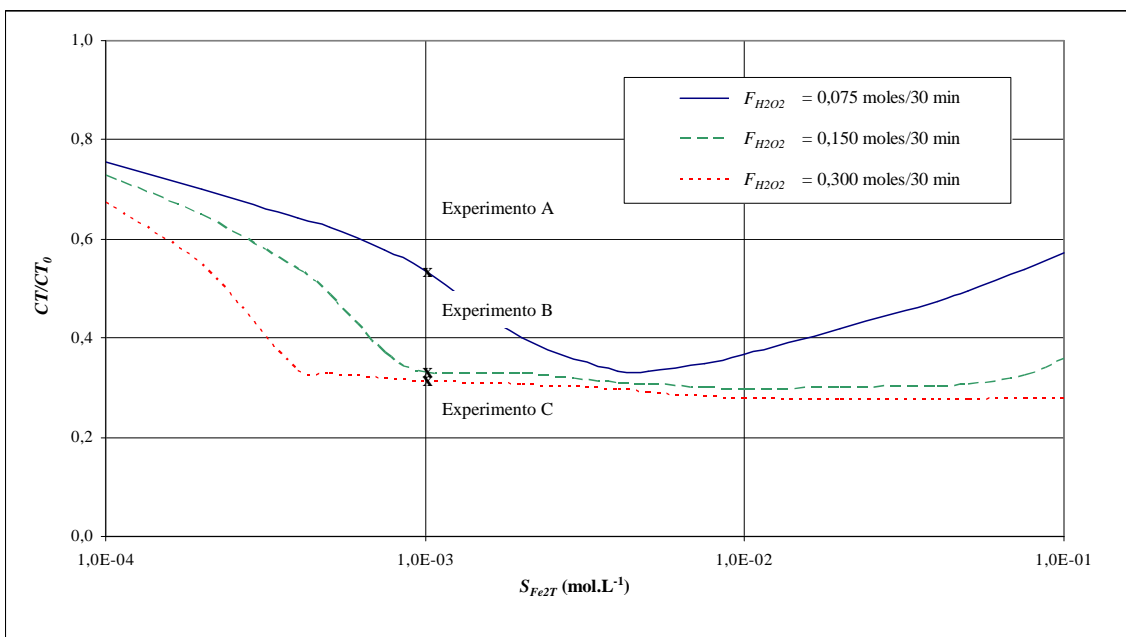


Figura 4.24 – Taxa de remoção de CT como função da concentração inicial de sulfato de ferro (II)

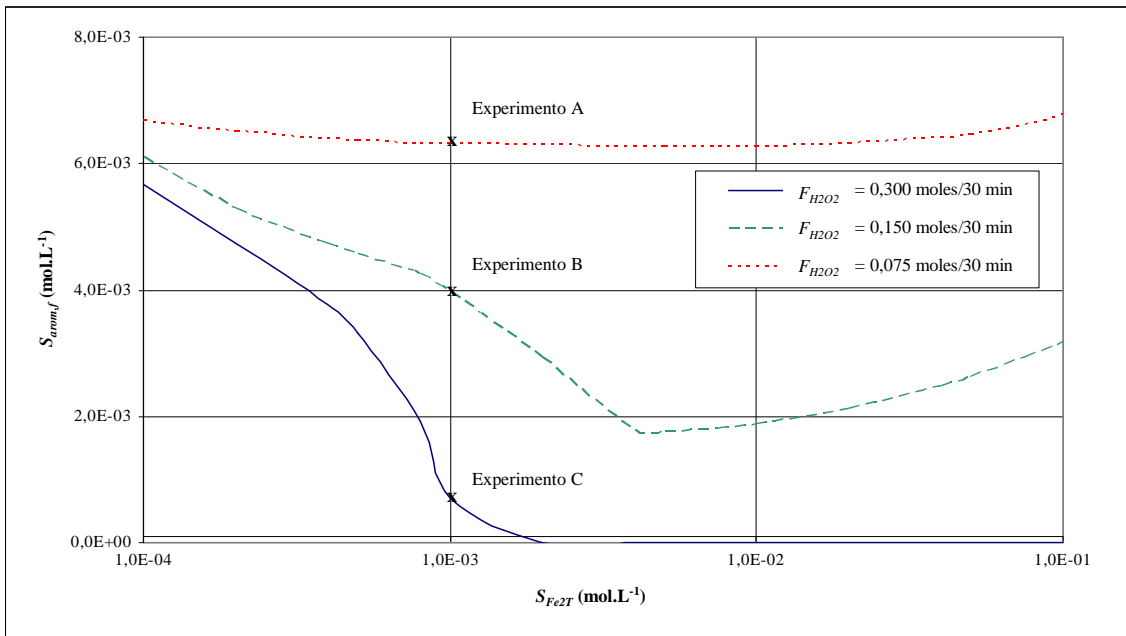


Figura 4.25 – Concentração residual de compostos aromáticos como função da concentração inicial de sulfato de ferro (II)

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram que um aumento da vazão de H_2O_2 resulta em uma remoção maior de CT e de compostos aromáticos do meio de reação. Porém, a Figura 4.22 mostra que para vazões acima de 0,300 moles/30 min, um aumento na vazão de H_2O_2 não resulta em um aumento significativo da remoção de CT. Porém, as Figuras 4.24 e 4.25 mostram que para o $FeSO_4$, um aumento na concentração inicial resulta em uma perda de eficiência do processo Fenton. Esta perda de eficiência aumenta no caso da vazão de alimentação H_2O_2 de 0,150 mols/30 min (vazão usada no Experimento B), a partir do ponto em que a concentração de $FeSO_4$ ultrapassa $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Para o caso da vazão de alimentação de H_2O_2 de 0,300 mols/30 min (vazão usada no Experimento C), a perda de eficiência ocorre a partir da concentração de $FeSO_4$ acima de $20,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Tempos de operação da batelada superiores podem melhorar a eficiência do processo Fenton enquanto houver uma concentração residual de H_2O_2 para manter a degradação dos compostos orgânicos. As Figuras 4.26 e 4.27 mostram o efeito do tempo de operação da batelada na taxa de remoção de COT e na degradação dos compostos aromáticos.

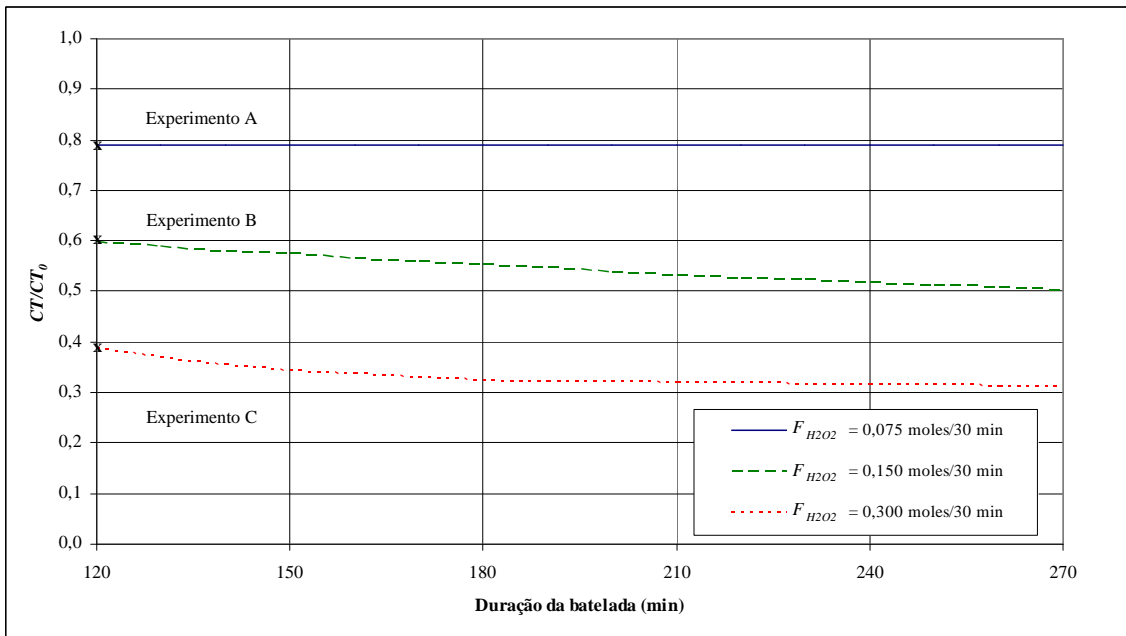


Figura 4.26 – Taxa de remoção de CT como função do tempo da batelada

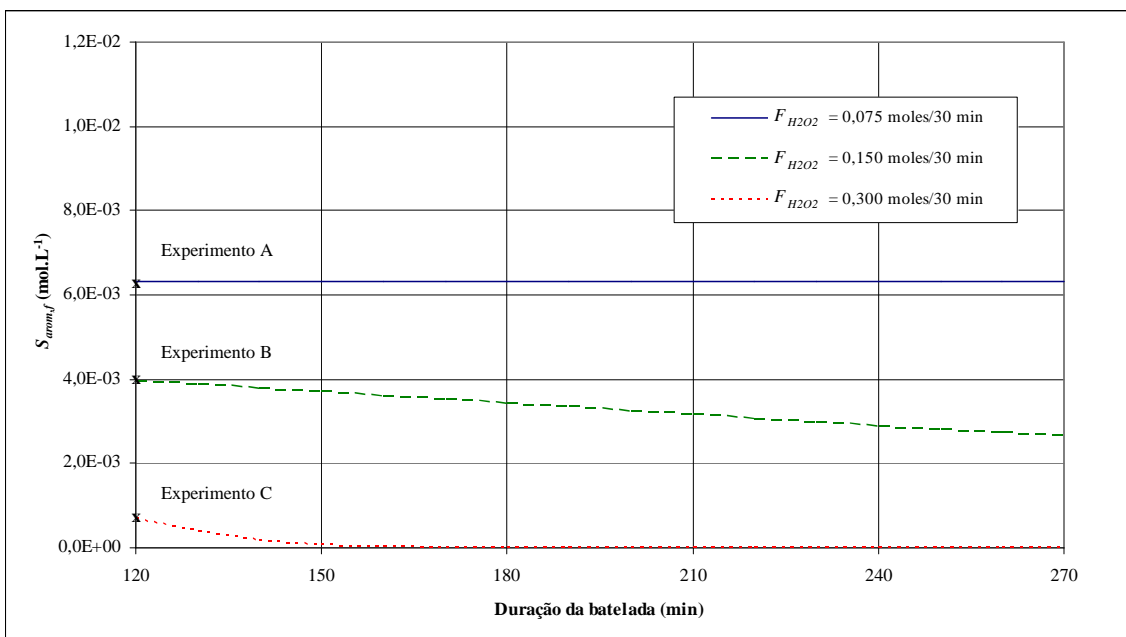


Figura 4.27 – Concentração residual de compostos aromáticos como função do tempo da batelada

Como mostrado na Figura 4.18, para uma concentração inicial de ferro (II) de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, uma vazão de H_2O_2 de $0,075 \text{ moles/30 min}$ é insuficiente para degradar mais do

que 25% do CT e 50% dos compostos aromáticos inicialmente presente na operação em batelada. Para as condições do Experimento C, cerca de 63% do CT e 94% dos compostos aromáticos são removidos após 120 min. Se o tempo da batelada for aumentado até 150 min, mais de 99% dos compostos aromáticos são degradados, porém apenas 70% do CT.

4.10. Comparação do Modelo do Processo Fenton com Dados Experimentais de Eisenhauer (1964)

Feito o ajuste dos parâmetros cinéticos para o modelo da degradação do fenol via processo Fenton, foi também feita a comparação deste modelo com os resultados experimentais de Eisenhauer (1964). As condições iniciais experimentais de Eisenhauer (1964) para a degradação de efluentes industriais contendo fenol são dadas na Tabela 4.6. Os experimentos de Eisenhauer (1964) foram realizados com a quantidade total de todos os reagentes presentes em $t = 0$ min, em um reator de 400 mL, pH =3,0 e temperatura de 10 °C.

Tabela 4.6 – Concentrações Iniciais para a Simulação do Modelo do Processo Fenton

| Parâmetro | Caso I | Caso II |
|------------------|---|---|
| $S_{Fe^{2+}}$ | $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ | $1,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| $S_{H_2O_2}$ | $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ | $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| S_{Fenol} | $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ | $5,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Temperatura | 10 °C | |
| pH | 3,0 | |
| Volume do Reator | 3 L | |

Os resultados da simulação e os dados experimentais são mostrados na Figura 4.28.

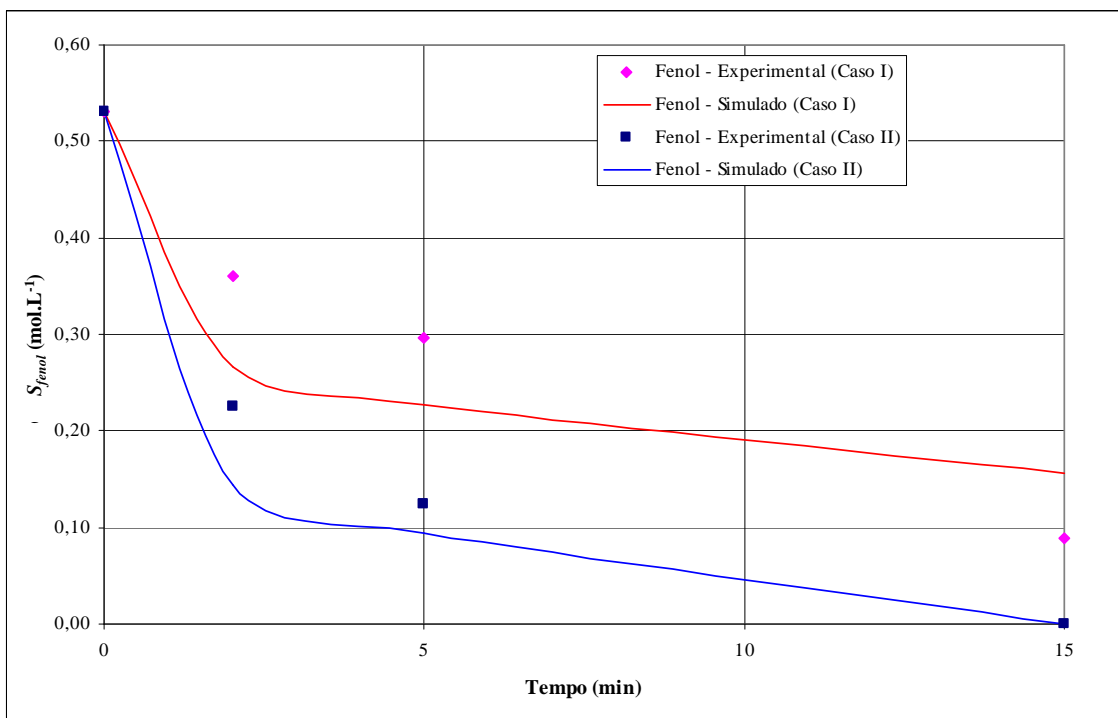


Figura 4.28 – Simulação e dados experimentais para os Casos I e II de Eisenhauer (1964)

Nota-se que a simulação resulta em um consumo inicial de fenol maior, provavelmente devido à diferença de temperatura, uma vez que a 10°C a oxidação do fenol pelo radical hidroxila ocorre de forma mais lenta. Para o Caso II, a concentração inicial de ferro (II) é suficiente para gerar a quantidade necessária de radical hidroxila para consumir todo o fenol em 15 min.

4.11. Análise de Sensibilidade do Processo Foto-Fenton

Para o processo foto-Fenton, foi feita uma análise de sensibilidade dos parâmetros óticos das espécies oticamente ativas envolvidas, que no caso são os rendimentos quânticos primários e os coeficientes de extinção molar. Esta análise de sensibilidade foi similar àquela feita na seção 4.5, porém com a presença de uma lâmpada UV semelhante àquela usada em Andreozzi et al. (2000). A Tabela 4.7 fornece os parâmetros do reator fotoquímico considerado nas simulações. Trata-se de uma lâmpada de mercúrio de alta

pressão (UV 12F Helios Italquartz) com potência nominal de 125W, emitindo em 305, 313 e 366 nm. As condições iniciais para os reagentes são as mesmas do Experimento A descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.7 – Parâmetros para a Análise de Sensibilidade do Modelo do Processo Foto-Fenton

| Parâmetro | Valor |
|-------------------|--|
| Volume | 0,28 L |
| Caminho ótico | 1,5 cm |
| I_{305}^0 | $4,33 \times 10^{-7}$ Einstein.s ⁻¹ |
| I_{313}^0 | $7,97 \times 10^{-7}$ Einstein.s ⁻¹ |
| I_{366}^0 | $4,77 \times 10^{-7}$ Einstein.s ⁻¹ |
| $F_{H_2O_2}$ | 0,0075 moles/30 min |
| $S_{Fe^{2+},t=0}$ | $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ |
| $S_{Fenol,t=0}$ | $12,1 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ |

O volume do reator é o mesmo do usado em Andreozzi et al. (2000), que é cerca de 10 vezes menor que aquele usado para a realização dos Experimentos A a C. Portanto, a quantidade de H₂O₂ usada foi reduzida 10 vezes também em relação àquela usada no Experimento A.

O rendimento quântico primário do peróxido de hidrogênio a 366 nm foi extrapolado usando a equação (4.4), que foi derivada dos dois valores citados na Tabela 2.1.

$$\phi_{po,\lambda}^p = 4,51.e^{-0,00866.\lambda} \quad (4.4)$$

Os parâmetros óticos analisados variam de acordo com o comprimento de onda absorvido, conforme descrito no Capítulo 2. Como a lâmpada emite em 3 comprimentos de onda, foram variados os vetores de cada propriedade ótica da seguinte maneira:

$$O_{min} = 0,5.O_0 \leq O \leq 1,5.O_0 = O_{max} \quad (4.5)$$

onde

O vetor dos valores de uma dada propriedade ótica para os comprimentos de onda analisados

O_0 vetor dos valores originais de uma dada propriedade ótica

O_{min} valores mínimos do vetor O a serem usados na análise de sensibilidade

O_{max} valores máximos do vetor O a serem usados na análise de sensibilidade

A abscissa mostra a variação feita no valor original do vetor O_0 e a ordenada mostra o efeito desta variação no valor das concentrações finais de fenol, $S_{fenol,t}$, e catecol, $S_{cat,t}$.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram os resultados desta análise de sensibilidade.

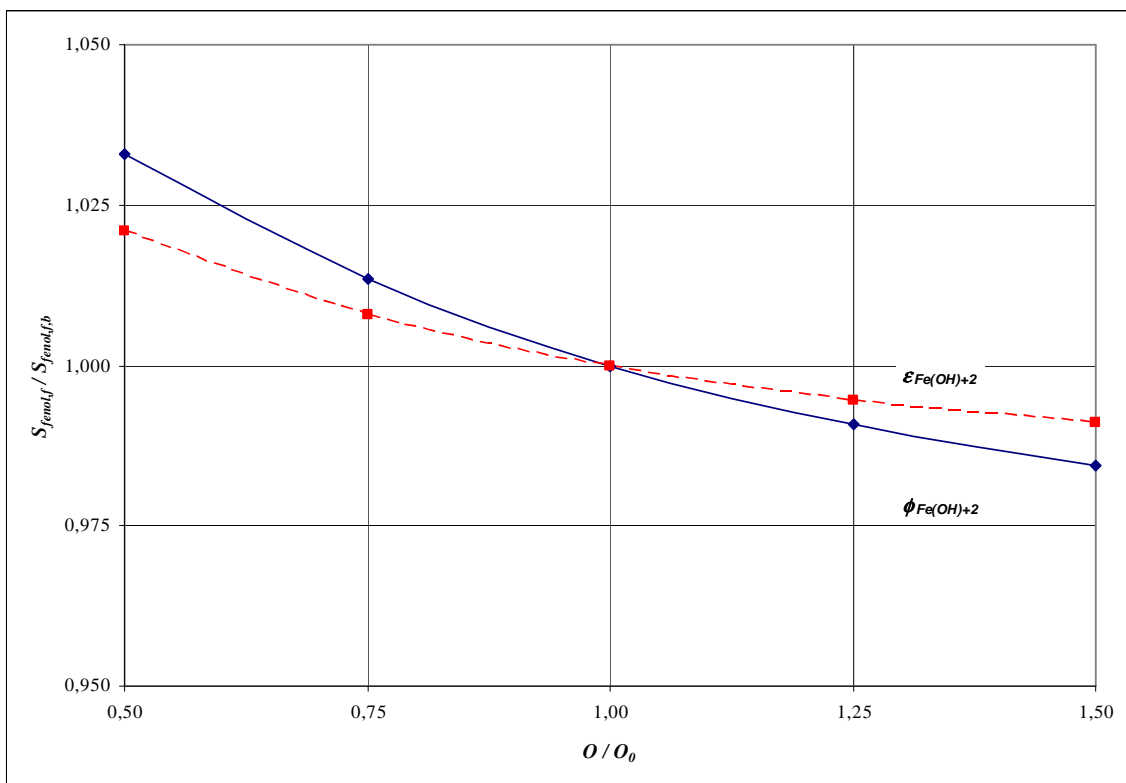


Figura 4.29 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros óticos do processo foto-Fenton para a concentração de fenol

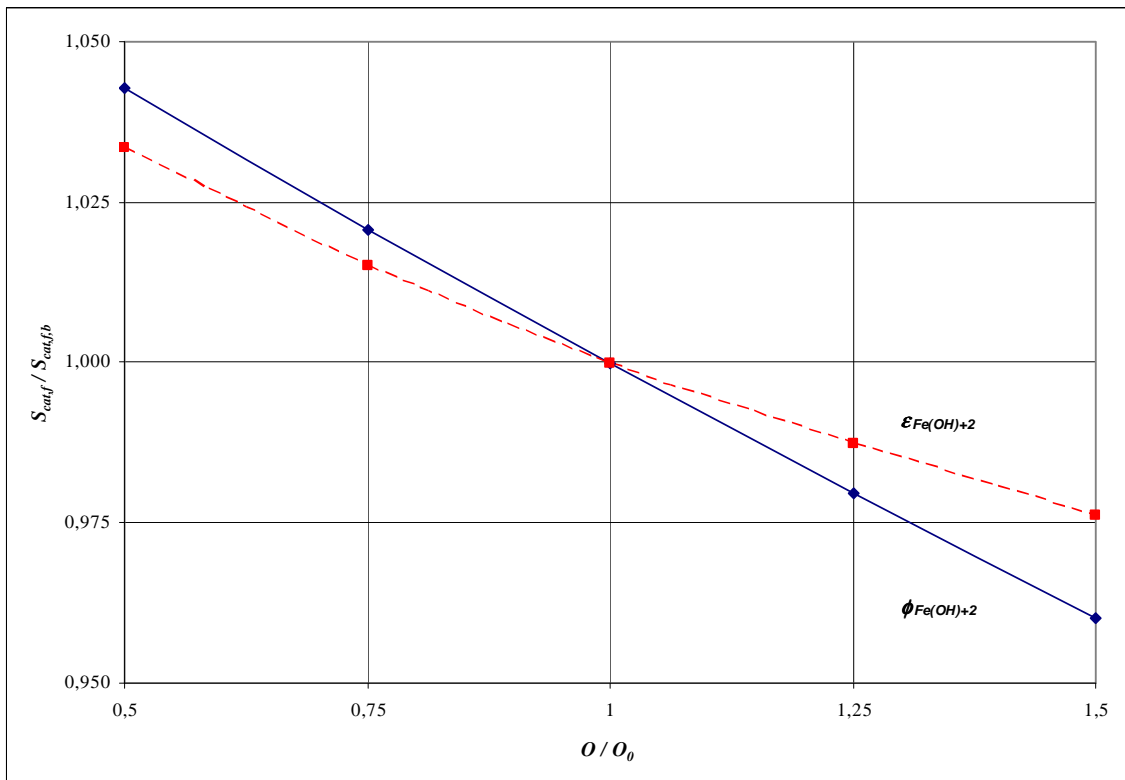


Figura 4.30 – Resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros óticos do processo foto-Fenton para a concentração de catecol

Somente as propriedades referentes ao íon $Fe(OH)^{+2}$ tiveram influência significativa na análise de sensibilidade. Isto ocorre uma vez que a concentração do complexo de oxalato de ferro (III) é bem menor que a do íon $Fe(OH)^{+2}$, e também que no comprimento de onda emitido pela lâmpada, a reação de decomposição fotoquímica de peróxido de hidrogênio (R8) é menos favorecida que a reação de redução fotoquímica de Fe(III) (R6). No caso da hidroquinona, a variação dos parâmetros óticos resultou em variações na concentração final inferior a 1%.

4.12. Comparação entre Processos Oxidativos Avançados

Usando os modelos elaborados para os processos Fenton e foto-Fenton, é possível se fazer uma comparação entre estes dois processos. A Tabela 4.8 mostra os parâmetros utilizados nas simulações para esta comparação.

Tabela 4.8 – Parâmetros e Condições Iniciais para Comparação entre POAs em um Reator de 0,28 L com a Lâmpada de Emissões em 254 nm

| Simulação | 1 | | 2 | | 3 | |
|--|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| Processo | Fenton | Foto-Fenton | Fenton | Foto-Fenton | Fenton | Foto-Fenton |
| I_{254}^0 ($\mu\text{Einstein}\cdot\text{s}^{-1}$) | 0 | 1,516 | 0 | 1,516 | 0 | 1,516 |
| $S_{Fe2T,0}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1×10^{-3} | | 1×10^{-3} | | 1×10^{-3} | |
| F_{H2O2} (moles/30 min) | $7,5 \times 10^{-3}$ | | $15,0 \times 10^{-3}$ | | $30,0 \times 10^{-3}$ | |
| $S_{fenol,0}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $12,1 \times 10^{-3}$ | | $12,1 \times 10^{-3}$ | | $12,1 \times 10^{-3}$ | |
| Volume (L) | 0,28 | | 0,28 | | 0,28 | |
| Caminho ótico (cm) | 1,1 | | 1,1 | | 1,1 | |

As vazões de adição de peróxido de hidrogênio são 10 vezes menores que as mesmas dos Experimentos A a C, conforme o argumento apresentado no item anterior. O reator simulado possui o mesmo volume e comprimento de caminho ótico listados na Tabela 4.6. A lâmpada usada nestas primeiras 6 simulações é descrita em Alnaizy e Akgerman (2000). Esta é uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão que emite aproximadamente 90% de sua radiação em 254 nm, uma faixa favorável à reação (R8), decomposição fotoquímica de H_2O_2 . A potência desta lâmpada, I_{254}^0 , é de 15 W. Conforme hipótese feita em Alnaizy e Akgerman (2000), assume-se que toda radiação seja emitida em 254 nm. As Figuras 4.31 a 4.36 mostram as quantidades de CT e de compostos orgânicos que são degradadas pelos 2 processos em cada simulação.

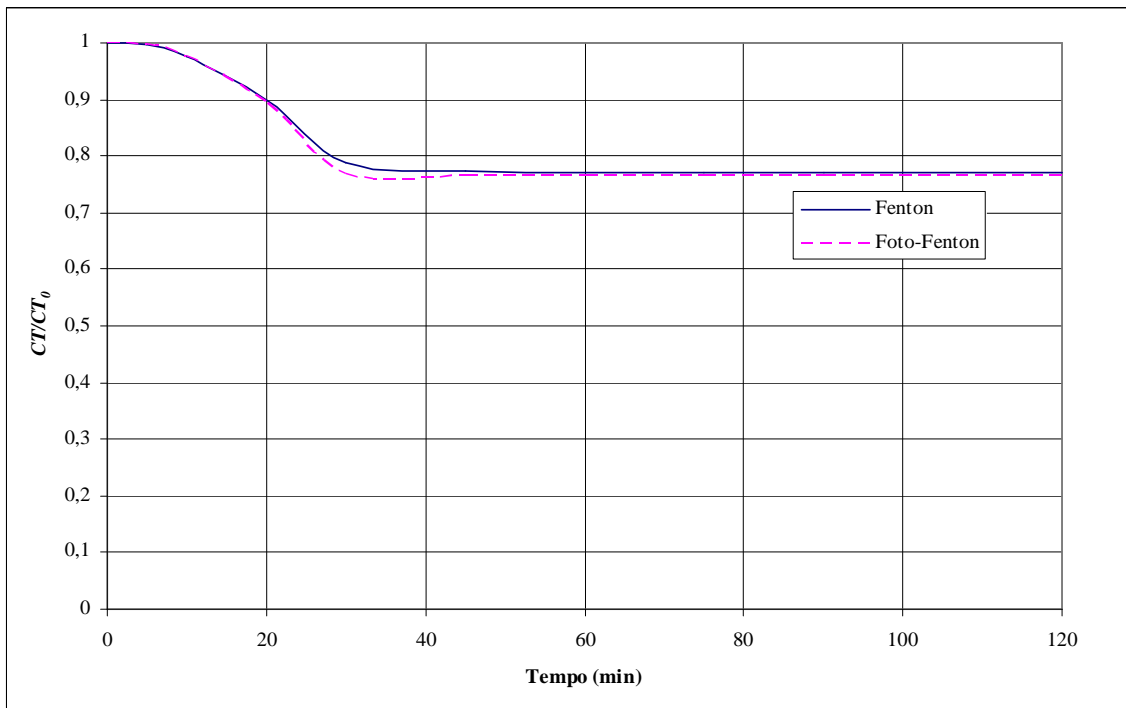


Figura 4.31 – Variação de CT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 1)

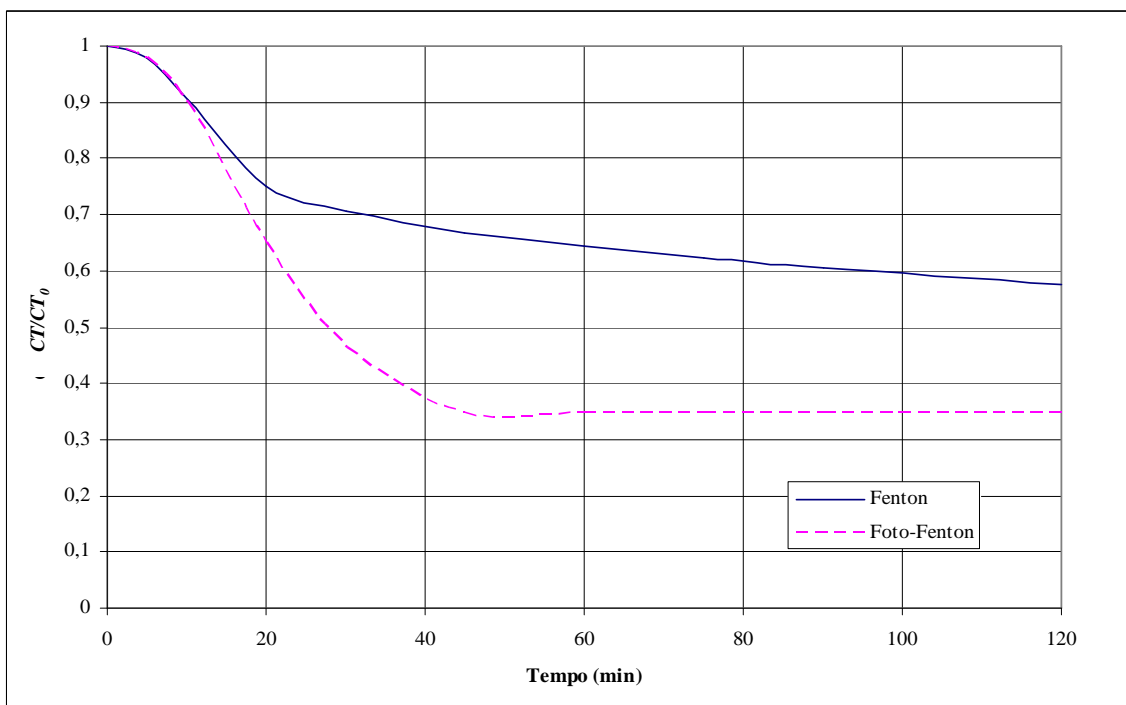


Figura 4.32 – Variação de CT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 2)

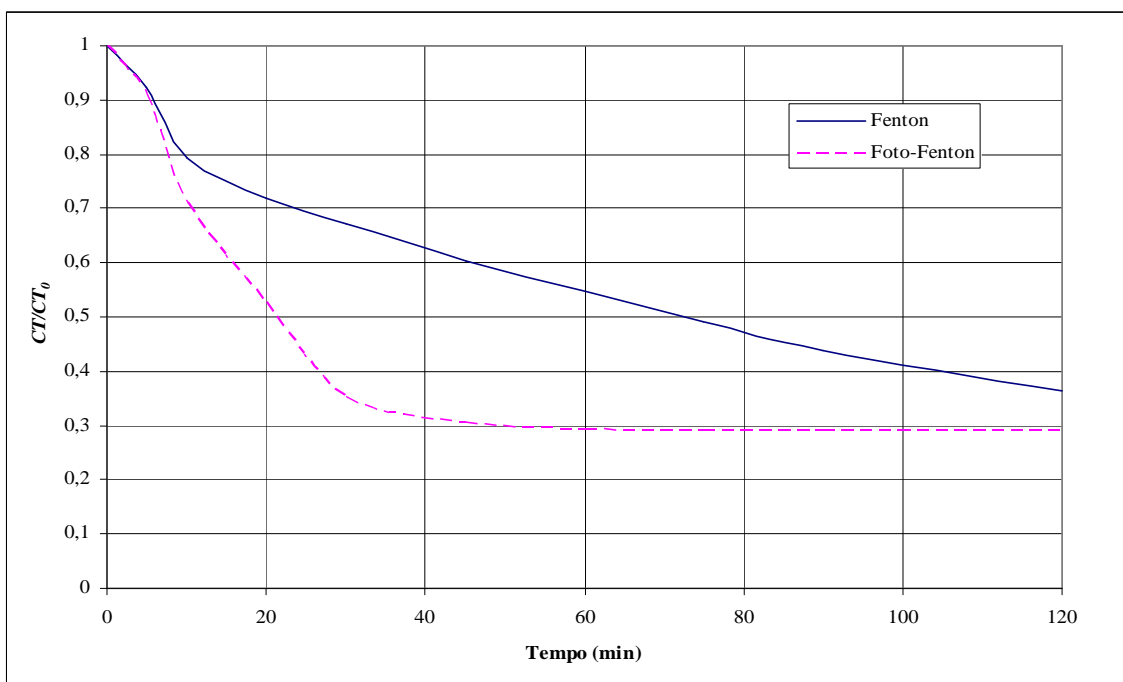


Figura 4.33 – Variação de CT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 3)

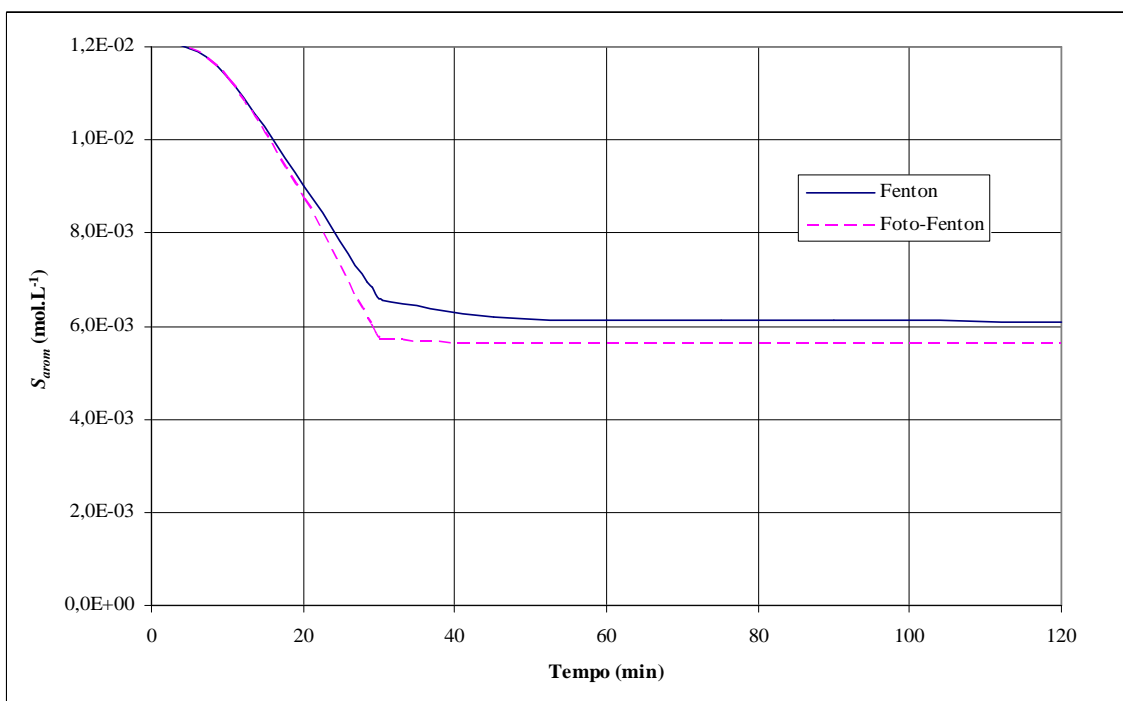


Figura 4.34 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 1)

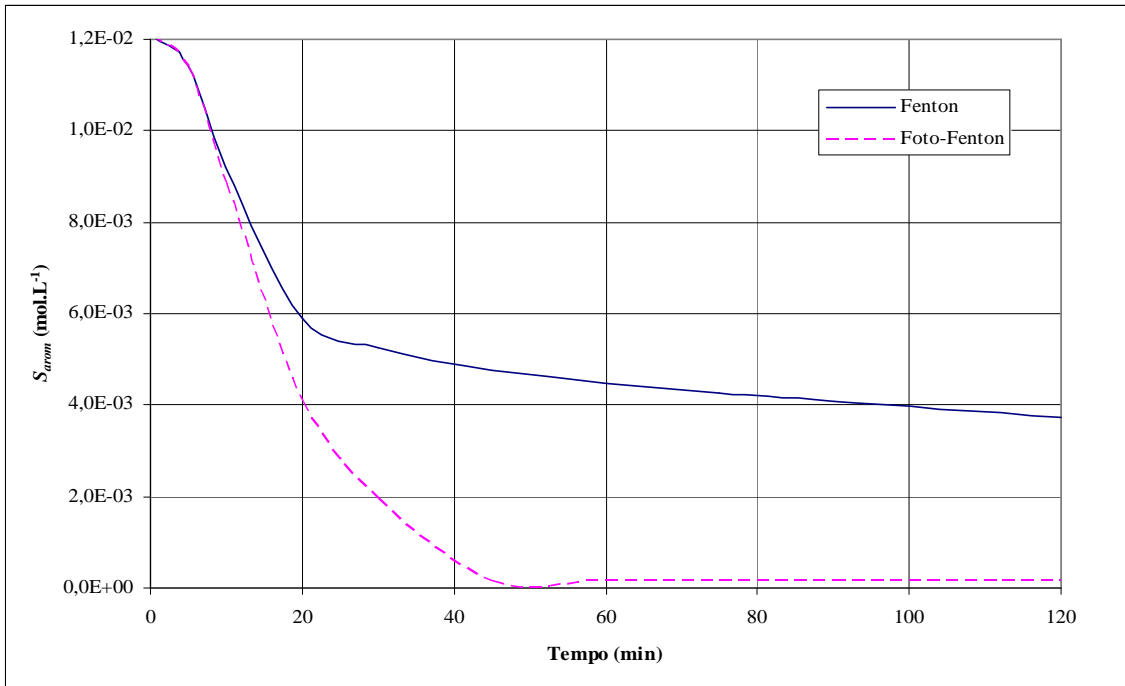


Figura 4.35 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 2)

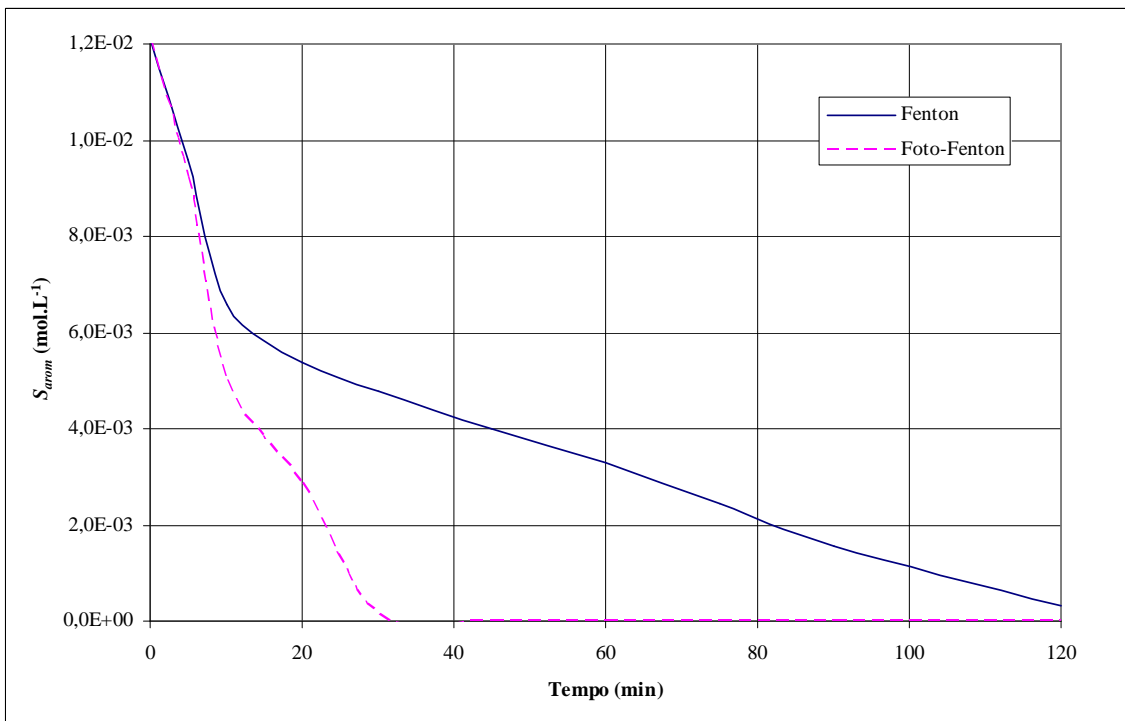


Figura 4.36 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões em 254 nm (Simulação 3)

Na Simulação 1, não houve diferença significativa entre os processos Fenton e foto-Fenton. A razão para tal está na quantidade insuficiente de H_2O_2 no meio de reação para degradar a matéria orgânica. A reação fotoquímica de regeneração do ferro (II), (R6) compete com aquelas de oxidação dos compostos orgânicos pelo ferro (III). Para vazões de H_2O_2 maiores, como as das Simulações 2 e 3, a vantagem esperada do processo foto-Fenton é notada. Mesmo com a competição entre a reação (R6) e as demais de regeneração de ferro (II), há um excesso de H_2O_2 que reage com o ferro (II) regenerado, gerando assim mais radicais hidroxila que no processo Fenton. Porém, nota-se que o ganho de eficiência do processo foto-Fenton em relação ao Fenton não ocorre no início ($t < 10$ min), uma vez que a principal reação no instante inicial é a de Fenton (R2).

Foi feita uma segunda comparação usando a lâmpada de Andreozzi et al. (2000) descrita na seção 4.11. Na faixa de radiação emitida, a reação (R6) é favorecida em relação à (R8), reação de decomposição fotoquímica de H_2O_2 , uma vez que o coeficiente de extinção molar do íon $Fe(OH)^{+2}$ é bem superior ao do H_2O_2 , conforme os valores mostrados na Tabela 2.1. Os parâmetros e condições iniciais para esta comparação são dados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros e Condições Iniciais para Comparação entre POAs em um Reator de 0,28 L com a Lâmpada de Emissões entre 305 e 366 nm

| Simulação | 4 | | 5 | | 6 | |
|---|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | Fenton | Foto-Fenton | Fenton | Foto-Fenton | Fenton | Foto-Fenton |
| I_{305}^0 ($\mu\text{Einstein.s}^{-1}$) | 0 | 0,433 | 0 | 0,433 | 0 | 0,433 |
| I_{313}^0 ($\mu\text{Einstein.s}^{-1}$) | 0 | 0,797 | 0 | 0,797 | 0 | 0,797 |
| I_{366}^0 ($\mu\text{Einstein.s}^{-1}$) | 0 | 0,477 | 0 | 0,477 | 0 | 0,477 |
| $S_{Fe2T,0}$ (mol.L^{-1}) | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} |
| F_{H2O2} (moles/30 min) | $7,5 \times 10^{-3}$ | | $15,0 \times 10^{-3}$ | | $30,0 \times 10^{-3}$ | |
| $S_{fenol,0}$ (mol.L^{-1}) | $12,1 \times 10^{-3}$ | | $12,1 \times 10^{-3}$ | | $12,1 \times 10^{-3}$ | |
| Volume (L) | 0,28 | | 0,28 | | 0,28 | |
| Caminho ótico (cm) | 1,1 | | 1,1 | | 1,1 | |

As Figuras 4.37 a 4.42 mostram os resultados destas comparações.

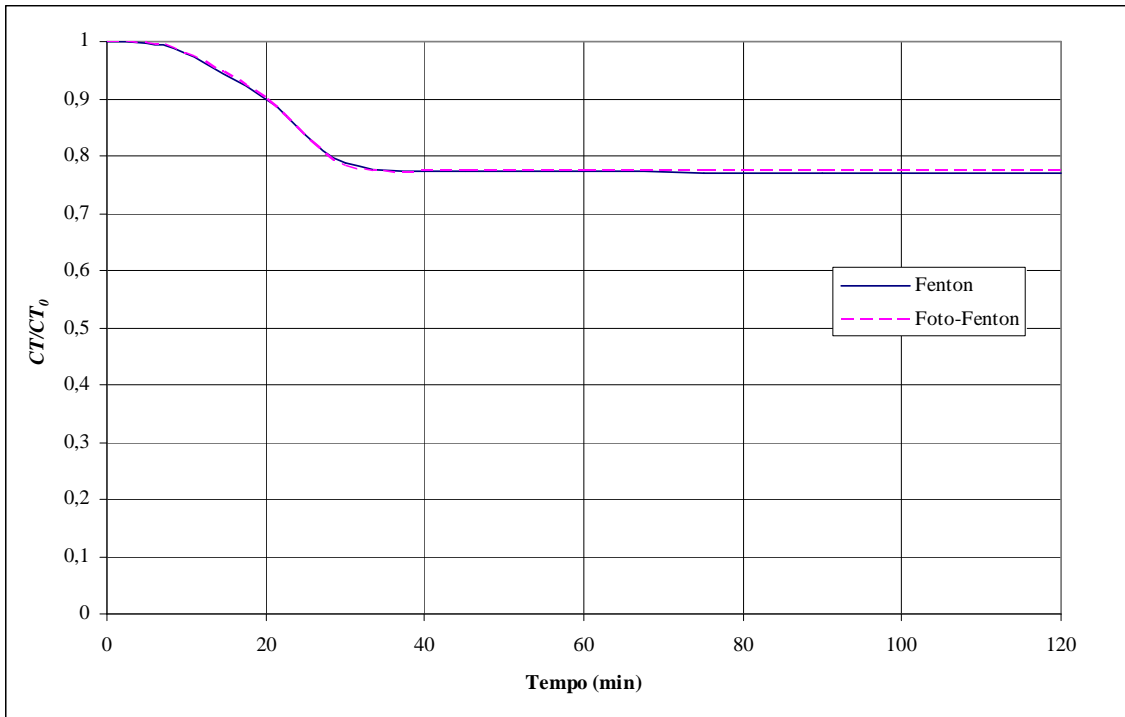


Figura 4.37 - Variação de CT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 4)

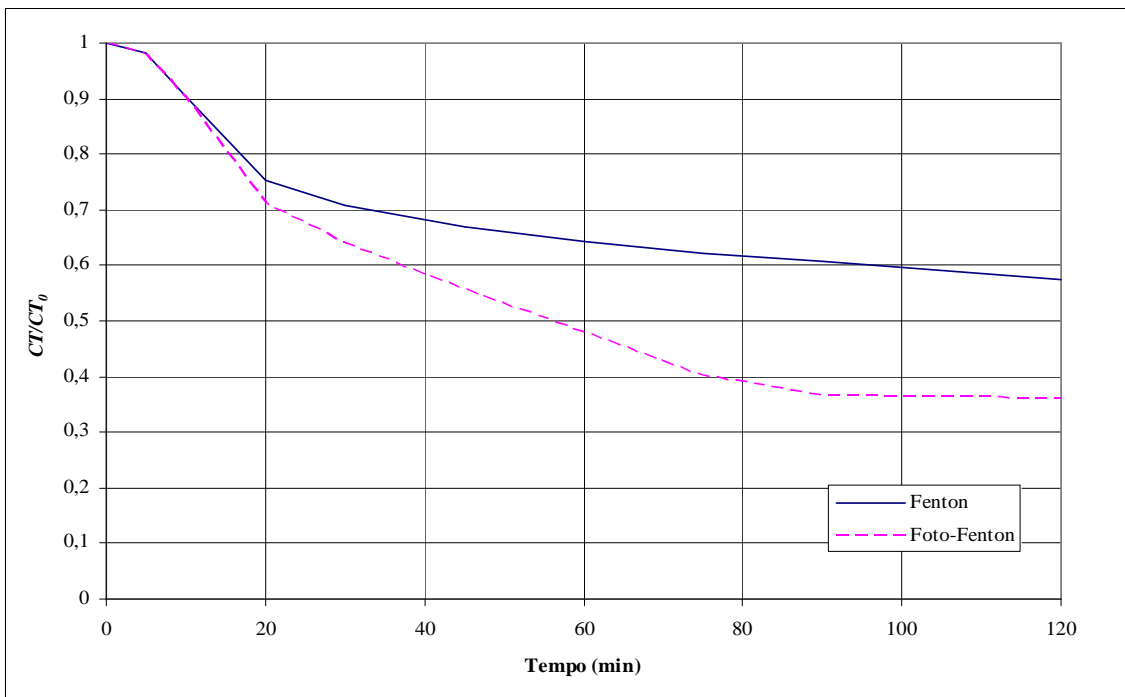


Figura 4.38 - Variação de CT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 5)

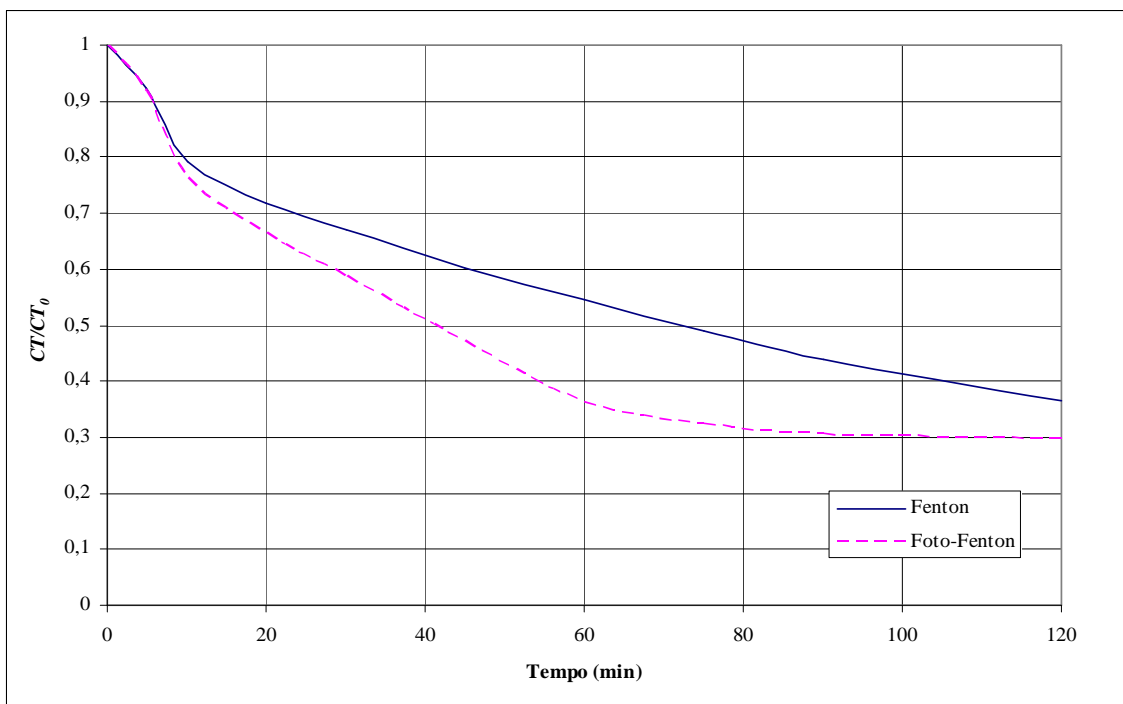


Figura 4.39 - Variação de CT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 6)

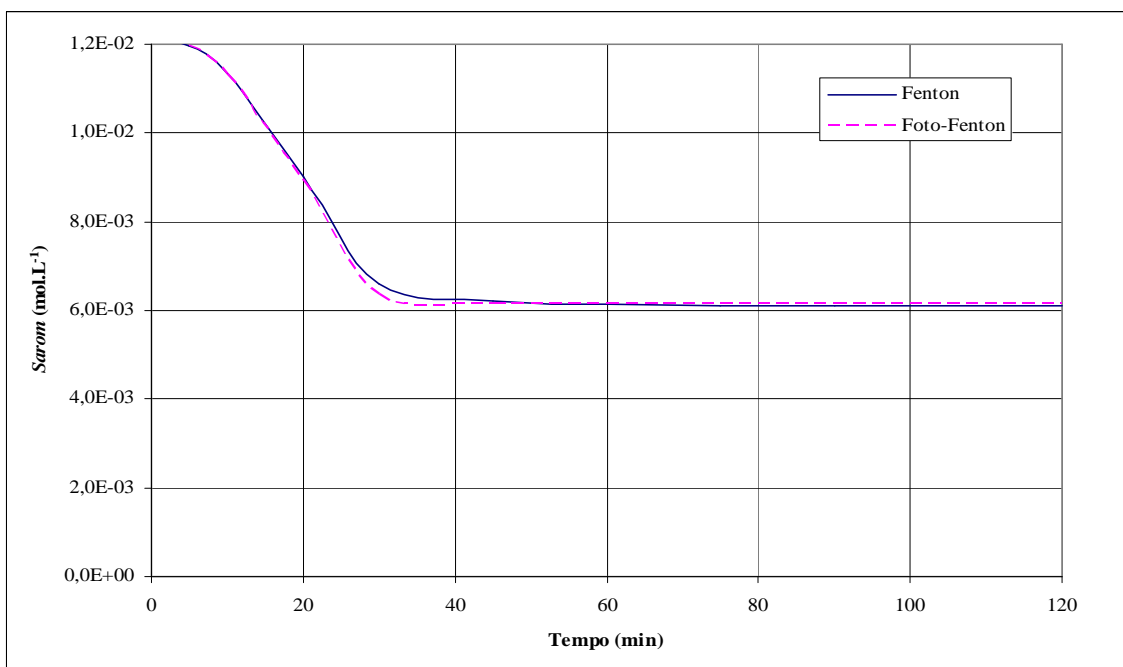


Figura 4.40 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 4)

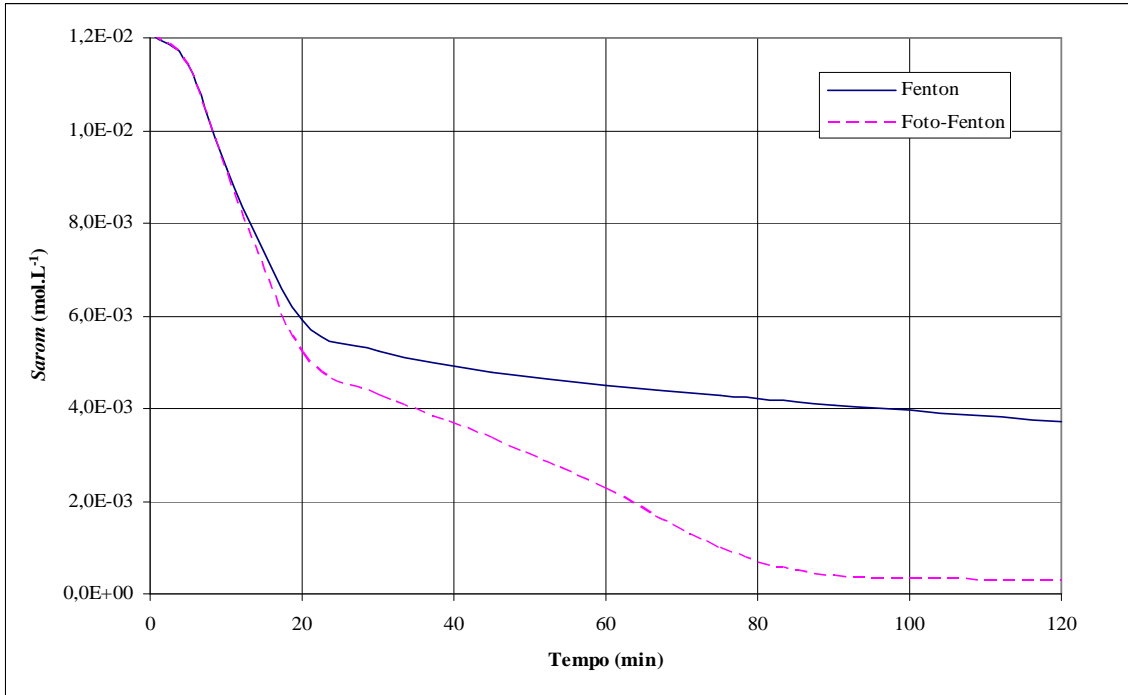


Figura 4.41 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 5)

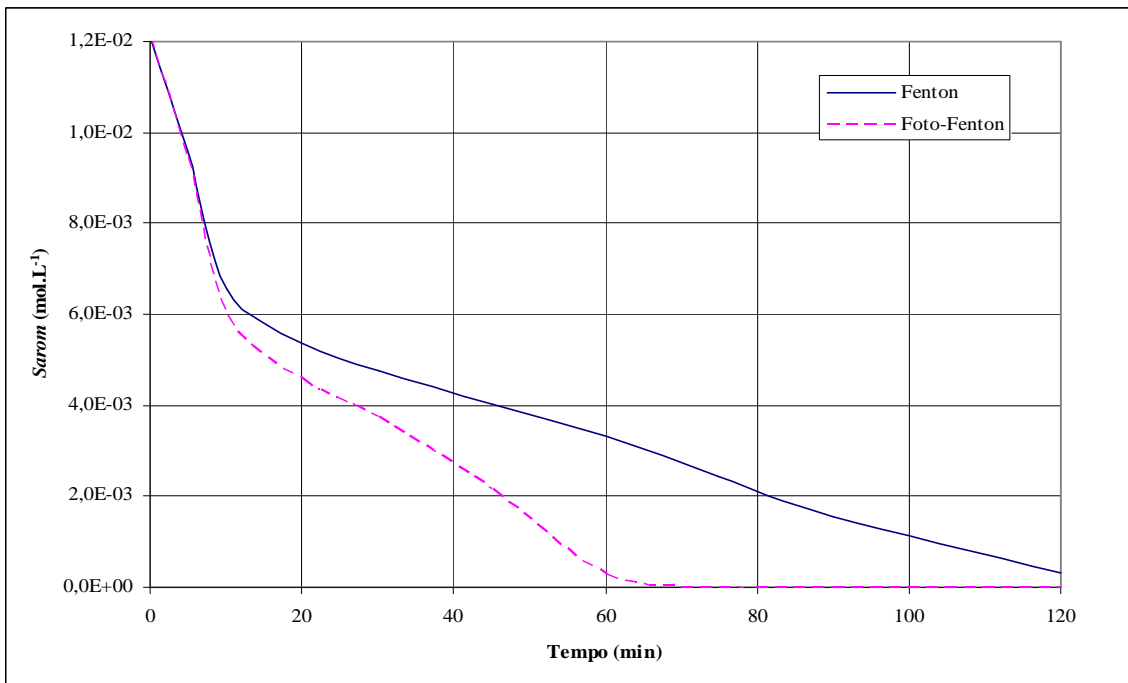


Figura 4.42 – Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 6)

Apesar da intensidade de radiação, I_{λ}^0 , desta segunda lâmpada ser menor que aquela usada por Alnaizy e Akgerman (2000), a redução de CT é quase a mesma para o processo foto-Fenton, uma vez que, conforme mencionado, a emissão de radiação é feita em uma faixa mais propícia para a reação (R6). Como na lâmpada com emissão em 254 nm, para uma vazão de H_2O_2 de 7,5 mmoles/90 min, a diferença entre os processos Fenton e foto-Fenton é desprezível, e o processo foto-Fenton passa a ser nitidamente mais eficiente para maiores vazões de H_2O_2 .

O CT inicial dos experimentos é de 1.137 mg.L^{-1} e nota-se que em nenhuma das simulações dos 3 processos abordados o CT foi reduzido ao valor mínimo de aproximadamente 340 mg.L^{-1} , enquanto que para os compostos aromáticos no processo foto-Fenton houve a degradação para valores inferiores a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. O Conselho Nacional do Meio-Ambiente (CONAMA, 2005) exige que os efluentes tratados tenham no máximo $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenol, porém não restringe o CT nos efluentes e apenas impõe que os corpos d'água doce não devem ter um índice de CT maior que 5 mg.L^{-1} .

Também foram feitas 3 simulações do processo foto-Fenton em um reator maior, no caso aquele usado nos experimentos deste trabalho, usando uma lâmpada emitindo entre 305 e 366 nm. A Tabela 4.10 mostra as condições iniciais para estas simulações.

Tabela 4.10 – Parâmetros e Condições Iniciais para Comparação entre POAs em um Reator de 3 L com a Lâmpada de Emissões entre 305 e 366 nm

| Simulação | 7 | | 8 | | 9 | |
|---|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | Fenton | Foto-Fenton | Fenton | Foto-Fenton | Fenton | Foto-Fenton |
| I_{305}^0 ($\mu\text{Einstein.s}^{-1}$) | 0 | 0,433 | 0 | 0,433 | 0 | 0,433 |
| I_{313}^0 ($\mu\text{Einstein.s}^{-1}$) | 0 | 0,797 | 0 | 0,797 | 0 | 0,797 |
| I_{366}^0 ($\mu\text{Einstein.s}^{-1}$) | 0 | 0,477 | 0 | 0,477 | 0 | 0,477 |
| $S_{Fe2T,0}$ (mol.L^{-1}) | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} | 1×10^{-3} |
| F_{H2O2} (moles/30 min) | 0,075 | | 0,150 | | 0,300 | |
| $S_{fenol,0}$ (mol.L^{-1}) | $12,1 \times 10^{-3}$ | | $12,1 \times 10^{-3}$ | | $12,1 \times 10^{-3}$ | |
| Volume (L) | 3 | | 3 | | 3 | |
| Caminho ótico (cm) | 7,8 | | 7,8 | | 7,8 | |

As Figuras 4.43 a 4.48 mostram a comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton.

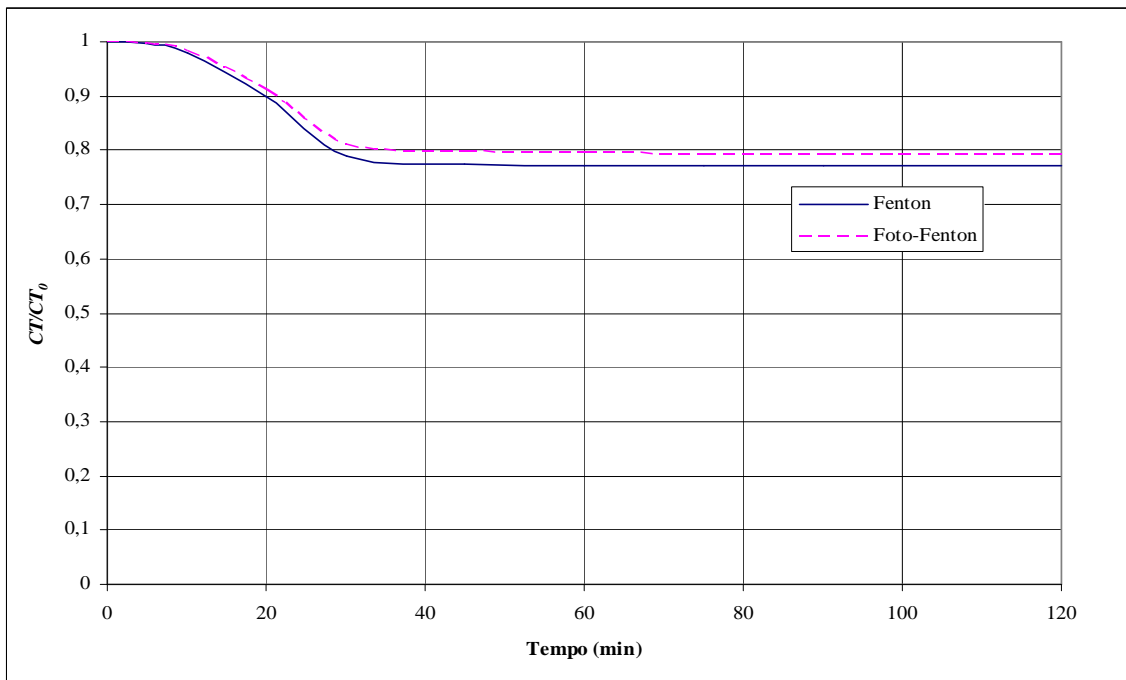


Figura 4.43 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 7)

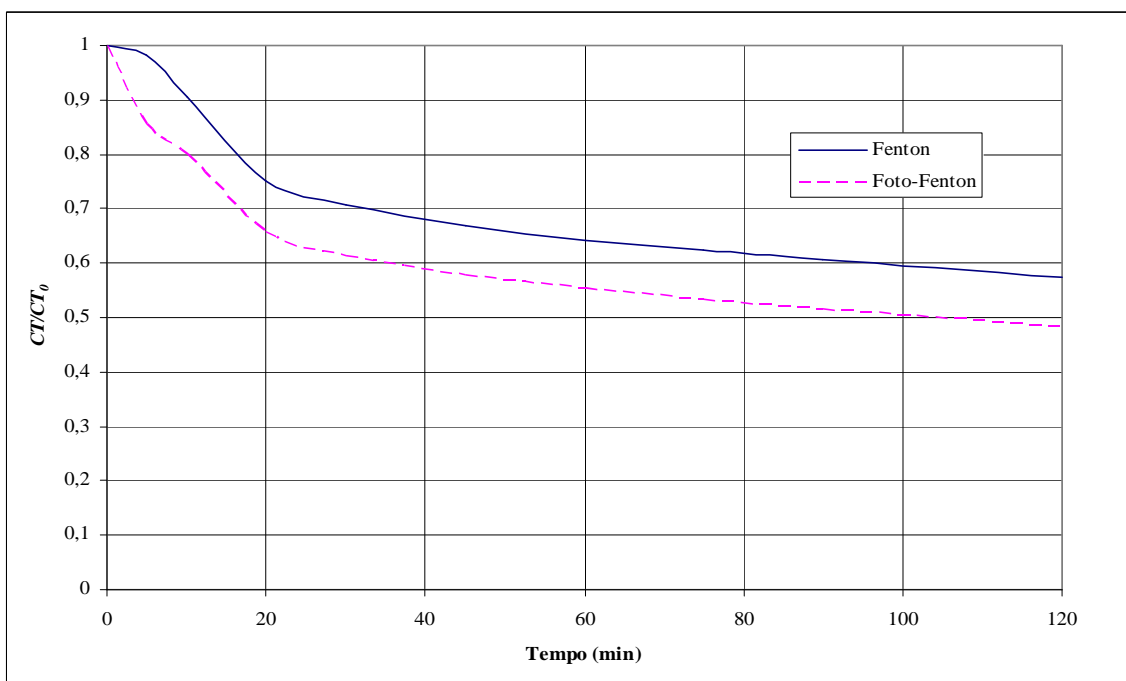


Figura 4.44 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 8)

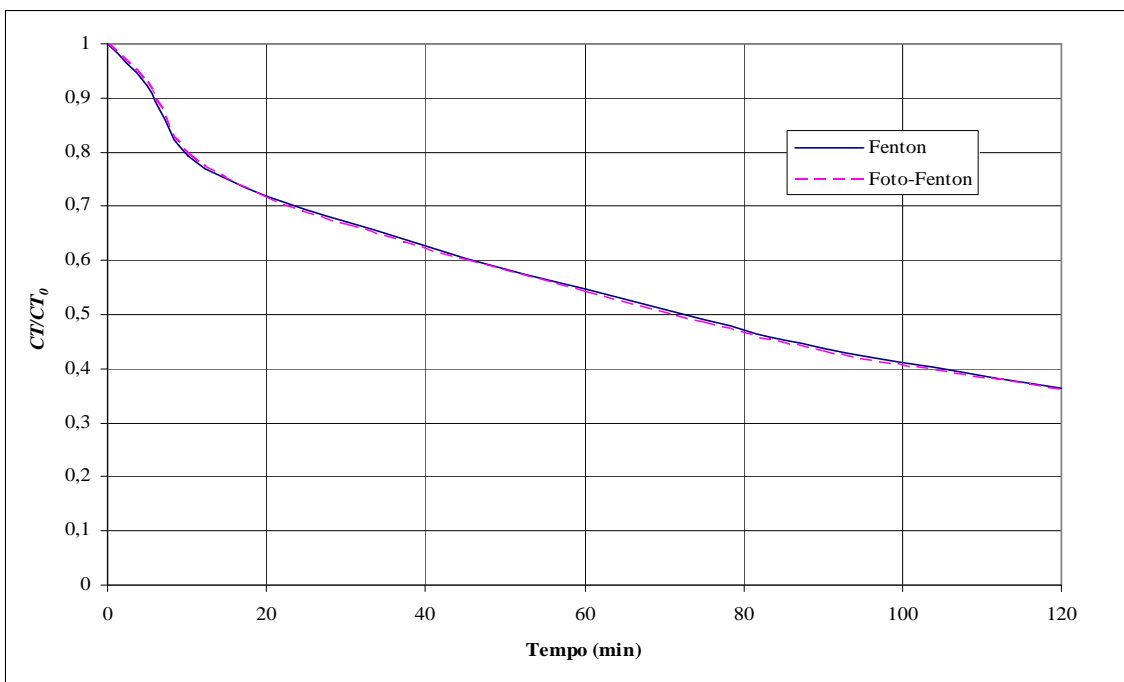


Figura 4.45 - Variação de COT para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 9)

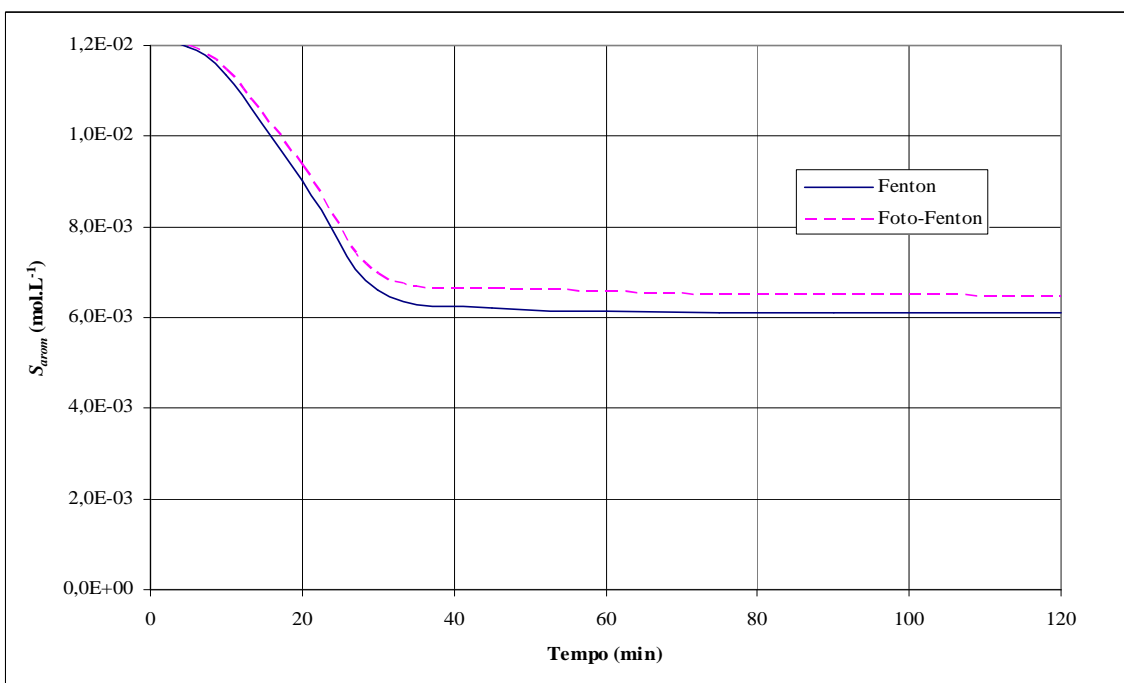


Figura 4.46 - Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 7)

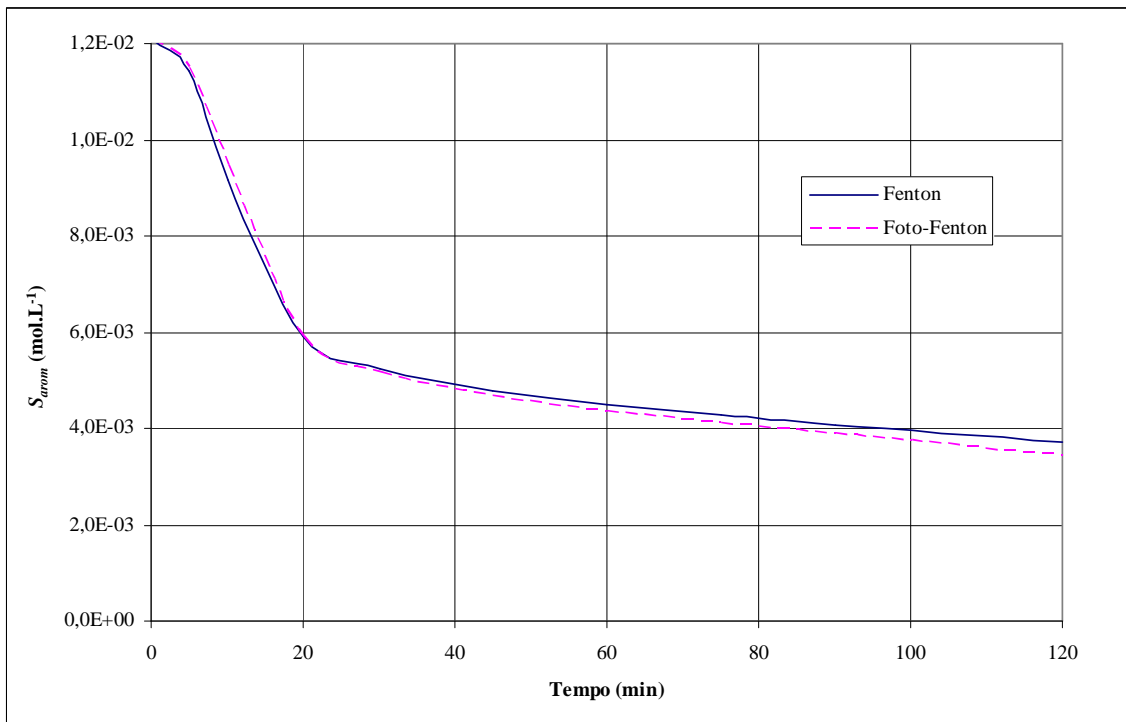


Figura 4.47 - Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 8)

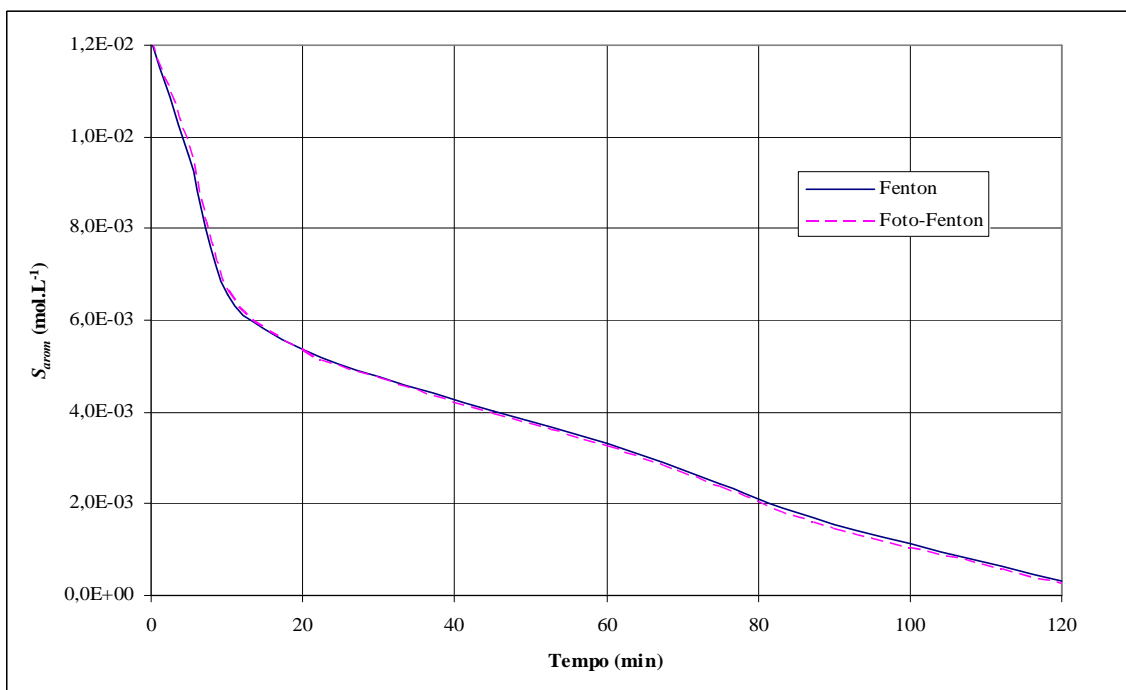


Figura 4.48 - Variação da concentração de aromáticos para os processos Fenton e foto-Fenton com a lâmpada de emissões entre 305 e 366 nm (Simulação 9)

O aumento no volume do reator reduz o efeito das reações fotoquímicas na degradação dos compostos orgânicos do processo foto-Fenton em relação ao processo Fenton. Para a Simulação 9, os dois processos tiveram desempenho quase idêntico, enquanto na Simulação 7 o efeito da competição da redução fotoquímica do ferro (III) com as reações de oxidação de matéria orgânica pelo ferro (III) piorou o desempenho do processo foto-Fenton, o tornando menos eficaz que o processo Fenton. Para a Simulação 8, o processo foto-Fenton ainda mostrou melhor desempenho. Para que o ganho do processo foto-Fenton obtido no reator de volume de 0,28 L fosse mantido, seria necessária uma lâmpada cuja emissão de fótons fosse cerca de 10 vezes maior.

4.13. Variação dos Reagentes na Degradação do Fenol Via Processo Foto-Fenton

Para as avaliações das variações dos dois reagentes do processo foto-Fenton, ferro (II) e H_2O_2 , foram usados os dados mostrados nas Tabelas 4.8 e 4.9.

As Figuras 4.49 a 4.52 mostram os resultados desta avaliação.

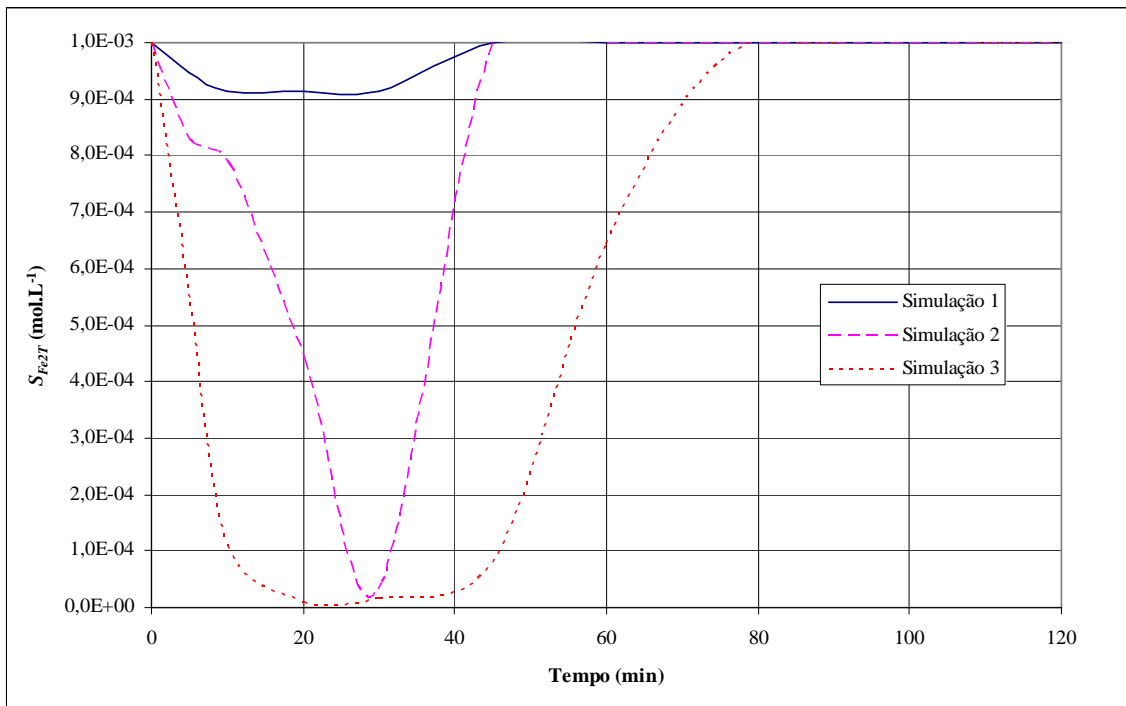


Figura 4.49 – Variação de ferro (II) ao longo do tempo nas Simulações 1 a 3 (Lâmpada com emissão em 254 nm)

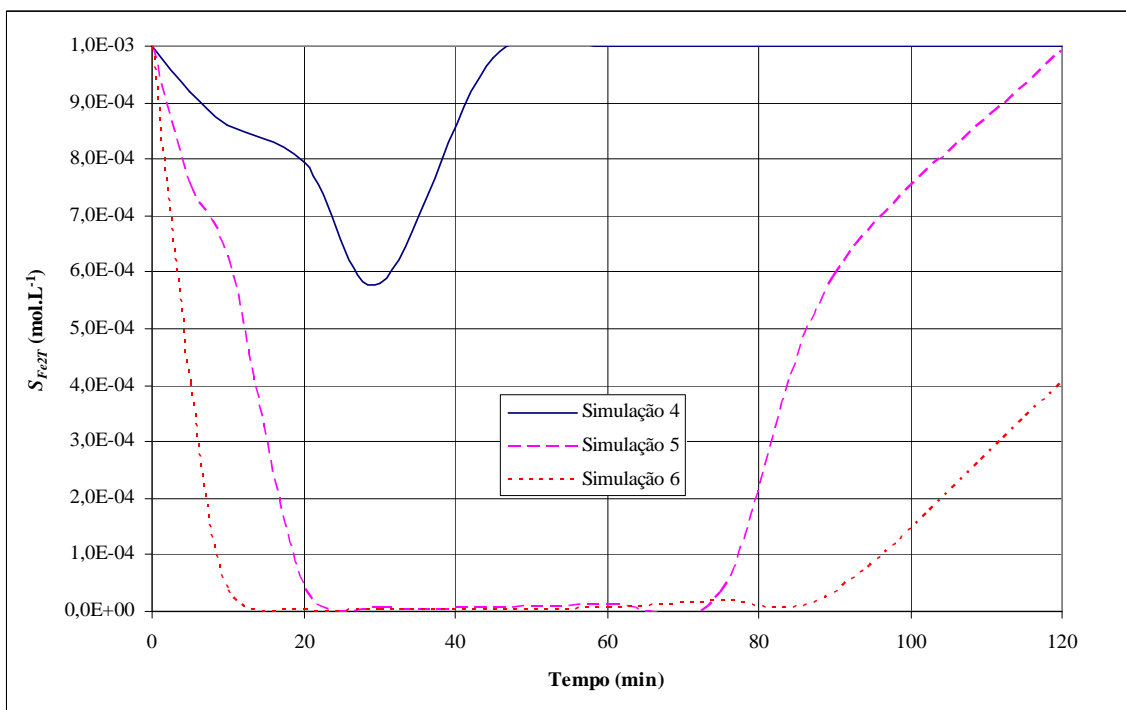


Figura 4.50 – Variação de ferro (II) ao longo do tempo nas Simulações 4 a 6 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm)

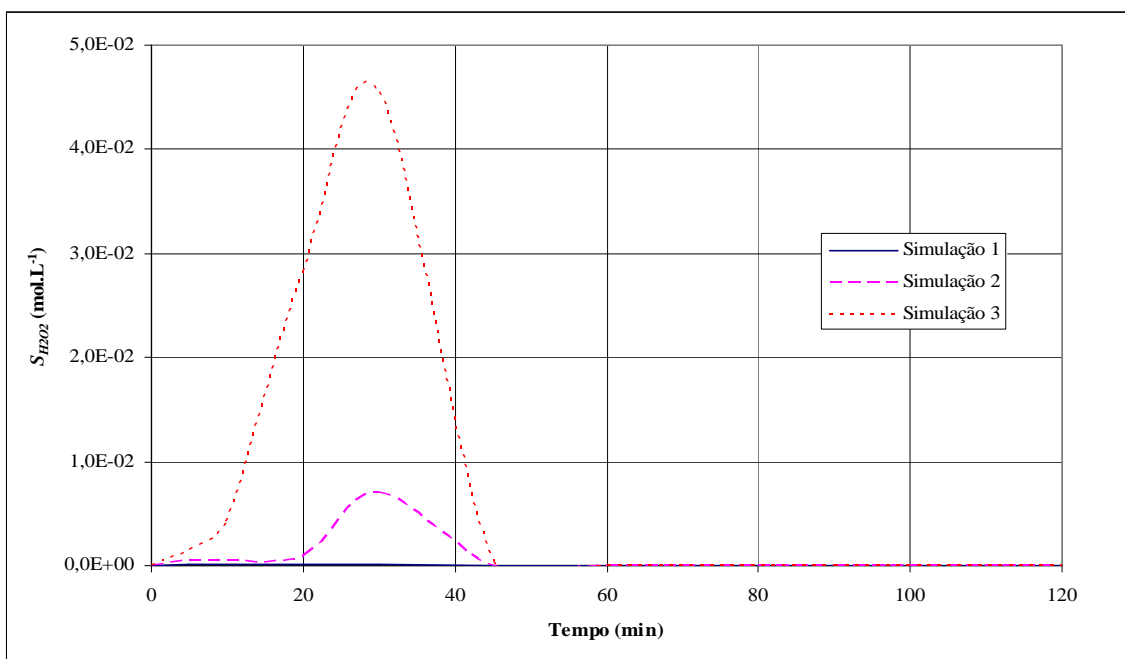


Figura 4.51 – Variação de H₂O₂ ao longo do tempo nas Simulações 1 a 3 (Lâmpada com emissão em 254 nm)

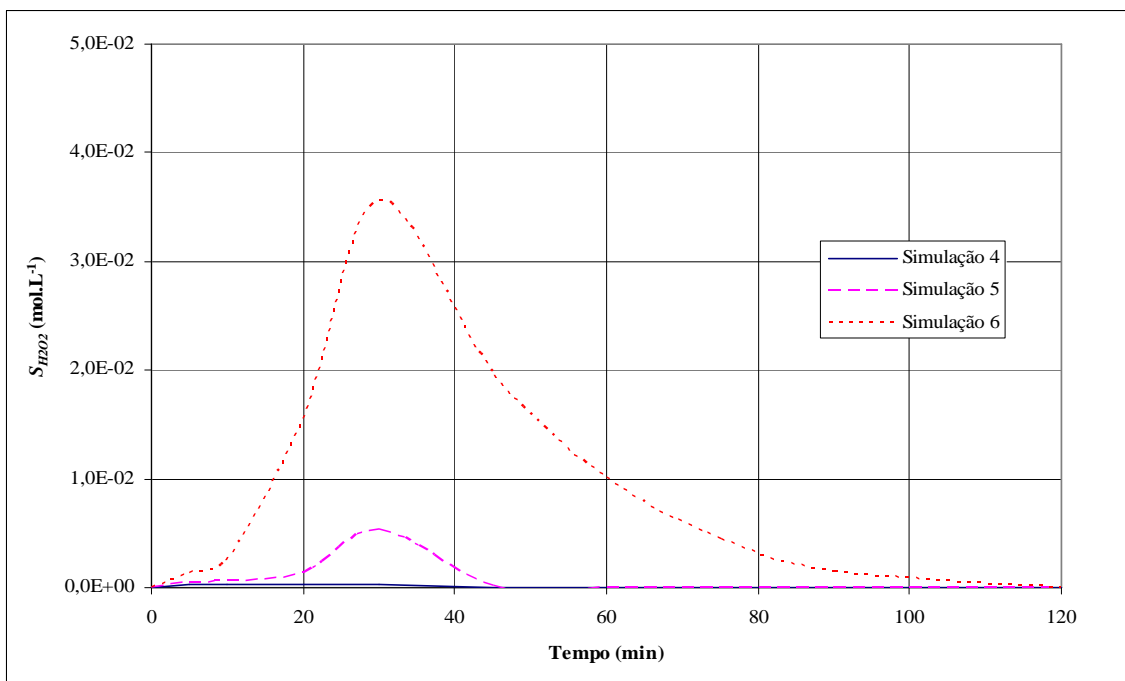


Figura 4.52 – Variação de H₂O₂ ao longo do tempo nas Simulações 4 a 6 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm)

Os resultados simulados para as concentrações de ferro (II) e H_2O_2 nas Simulações 1 e 4 justificam as conclusões apresentados na seção 4.6 que a quantidade de H_2O_2 no meio de reação é baixa. Nota-se que para as demais simulações, há um excesso de H_2O_2 que faz com que quase todo o ferro (II) seja oxidado a ferro (III). Após o término da alimentação de H_2O_2 em $t = 30$ min, a regeneração de ferro (II) é alta, propiciando o ganho de eficiência na degradação de matéria orgânica do processo foto-Fenton em relação ao processo Fenton. A lâmpada usada por Alnaizy e Akgerman (2000) apresentou desempenho melhor para regenerar o ferro (II) que a lâmpada de Andreozzi et al. (2000), emissões entre 305 e 366 nm, baseado nos resultados das Simulações 2 e 5. Porém, esta maior regeneração não influenciou tanto na remoção de COT, uma vez que a concentração de H_2O_2 é muito reduzida, não possibilitando uma maior formação de radical hidroxila.

Também são apresentadas as concentrações de ferro (II) e peróxido de hidrogênio das Simulações 7 a 9 do processo foto-Fenton no reator maior, no caso aquele usado nos experimentos deste trabalho (volume 3 L). Novamente, nota-se que foi usada uma lâmpada emitindo entre 305 e 366 nm, e as condições iniciais e de operação da Tabela 4.10.

As Figuras 4.53 e 4.54 mostram os resultados destas simulações.

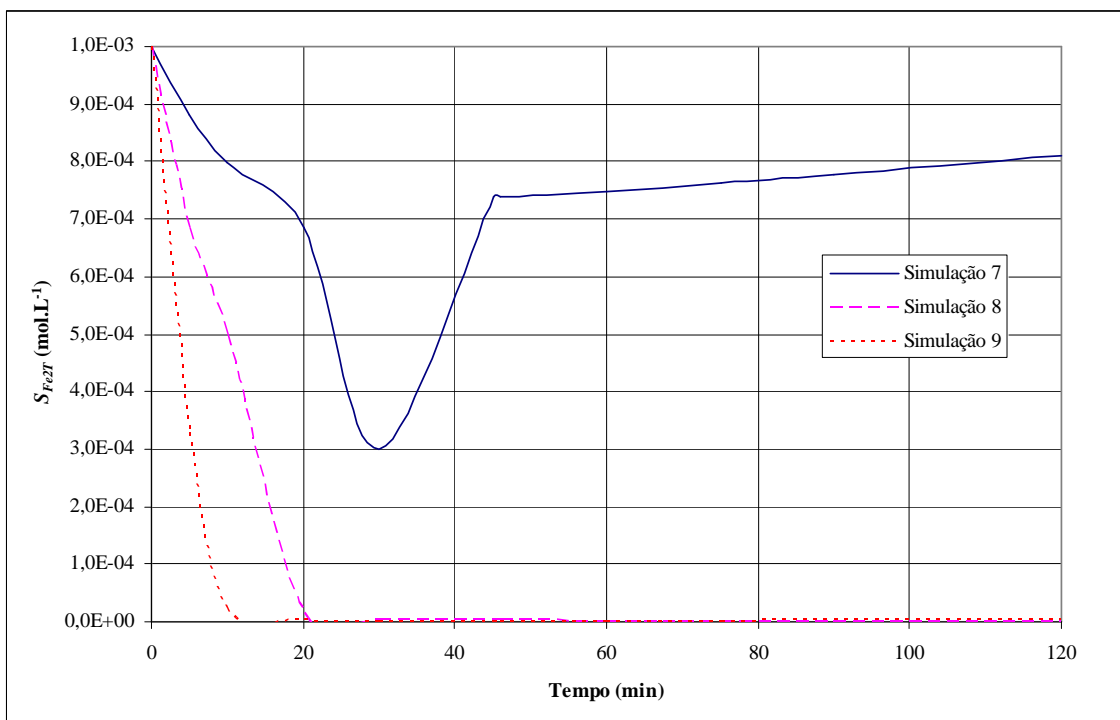


Figura 4.53 – Variação de ferro (II) ao longo do tempo nas Simulações 7 a 9 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm)

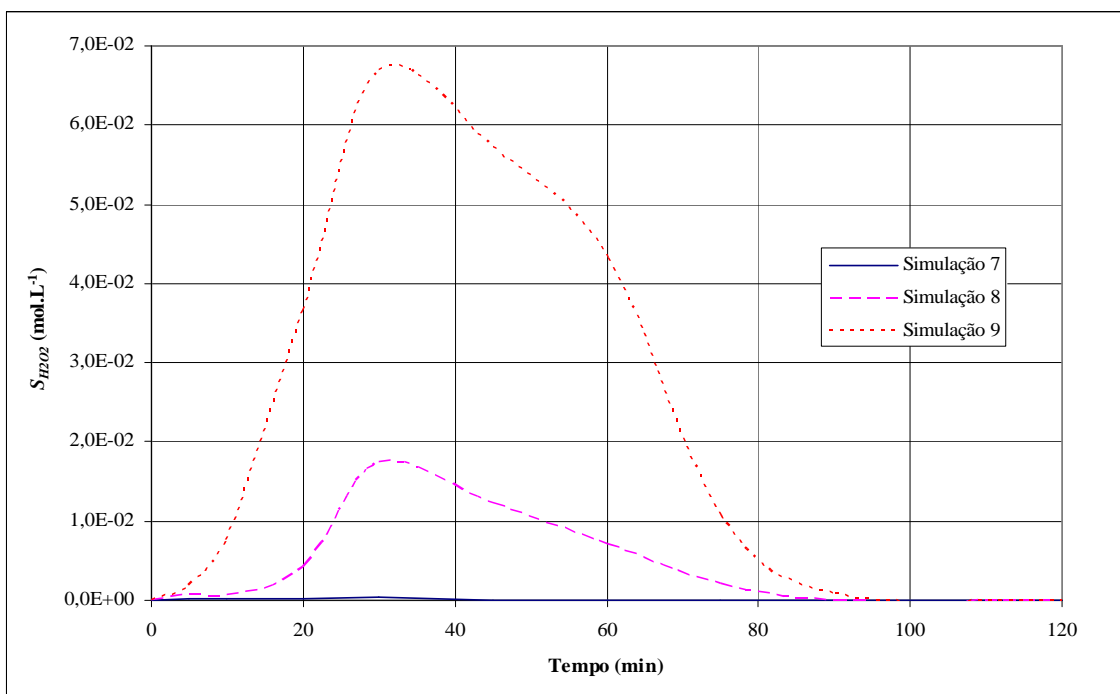


Figura 4.54 – Variação de H₂O₂ ao longo do tempo nas Simulações 7 a 9 (Lâmpada com emissão entre 305 e 366 nm)

Como mostrado na seção 4.12, o aumento do volume do reator reduz o efeito das reações fotoquímicas. Nas Simulações 8 e 9, a velocidade da regeneração do ferro (III) não é superior ao da reação de Fenton e, portanto, quase todo o ferro se encontra como ferro (III) ao final destas simulações, em contraste com o resultado das Simulações 5 e 6.

5. OTIMIZAÇÃO DO PROJETO DE REATORES DE PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Com os modelos de degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton desenvolvidos no Capítulo 3 e os parâmetros ajustados no Capítulo 4, construiu-se um modelo matemático para otimização dos projetos de processos Fenton e foto-Fenton usando o *solver FMINCON* do *MATLAB V7.0* (Coleman; Li, 1996). Neste capítulo, foram elaborados estudos com funções objetivo simplificadas visando o estudo dos limites operacionais dos processos Fenton e foto-Fenton em regime contínuo. Foram feitos estudos usando o volume do reator como a variável de otimização. Foi analisada a influência da concentração de fenol na alimentação, das concentrações de alimentação de FeSO_4 e H_2O_2 e da taxa de emissão de fótons no processo foto-Fenton.

5.1. Análise dos Modelos Matemáticos dos Processos Fenton e Foto-Fenton

Esta seção analisa os números de equações, variáveis e graus de liberdade dos modelos matemáticos para a degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton em regime contínuo. Para o processo foto-Fenton, são descritas as equações de projeto de um reator fotoquímico.

5.1.1. Graus de Liberdade do Modelo do Processo Fenton

A Tabela 5.1 lista as restrições de igualdade deste modelo matemático para otimização.

Tabela 5.1 – Restrições de Igualdade do Modelo Matemático do Processo Fenton

| Restrição | Equação(ões) | Quantidade |
|---|----------------|------------|
| Cálculo das taxas das reações térmicas (ou escuras) | (3.1) | 53 |
| Cálculo das taxas de produção/consumo dos compostos | (3.2) a (3.27) | 26 |
| Balanços de massa no reator | (3.29) | 26 |
| Cálculo da COT do efluente | (3.31) | 1 |
| TOTAL | | 106 |

As variáveis deste modelo são listadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Variáveis do Modelo Matemático do Processo Fenton

| Variável | Símbolo | Quantidade |
|--|------------------|------------|
| Taxas das reações térmicas (ou escuras) | r_n | 53 |
| Taxas de produção/consumo dos compostos | R_j | 26 |
| Concentração dos compostos na corrente de entrada IN | $S_{i,IN}$ | 26 |
| Concentração dos compostos no reator | S_j | 26 |
| Vazão da corrente IN | F_{IN} | 1 |
| Volume do reator | V | 1 |
| COT do efluente tratado | $COT_{efluente}$ | 1 |
| TOTAL | | 134 |

Portanto, o modelo matemático para otimização do processo Fenton possui 28 graus de liberdade que são:

- concentrações de entrada dos j compostos;
- vazão da corrente de entrada;
- volume do reator.

Em problemas referentes a tratamento de efluentes, normalmente são definidos os valores da vazão da corrente de entrada e das concentrações dos poluentes, neste caso a concentração de fenol. Isso resulta nas seguintes variáveis de decisão:

- concentrações dos reagentes $FeSO_4$ e H_2O_2 ;
- volume do reator.

As concentrações na corrente de alimentação dos subprodutos envolvidos na mineralização do fenol são consideradas nulas.

5.1.2. Equações de Projeto de um Reator Fotoquímico

O caminho ótico b de um meio de reação fotoquímica é função da geometria do reator fotoquímico. Em um reator anular onde a lâmpada é situada no eixo central do reator, o diâmetro do poço da lâmpada pode ser aproximado pelo diâmetro da lâmpada d_l , e b pode ser aproximado pela metade da diferença entre o diâmetro do reator d_{rt} e d_l . Portanto:

$$b = \frac{d_{rt} - d_l}{2} \quad (5.1)$$

O volume do reator anular pode ser calculado por:

$$V = \pi \frac{(d_{rt}^2 - d_l^2)h}{4} \quad (5.2)$$

Assume-se que tanto o reator como a lâmpada possuem a mesma altura h (Andreozzi et al., 2000). A Figura 5.1 mostra o esquema de um reator de processo foto-Fenton.

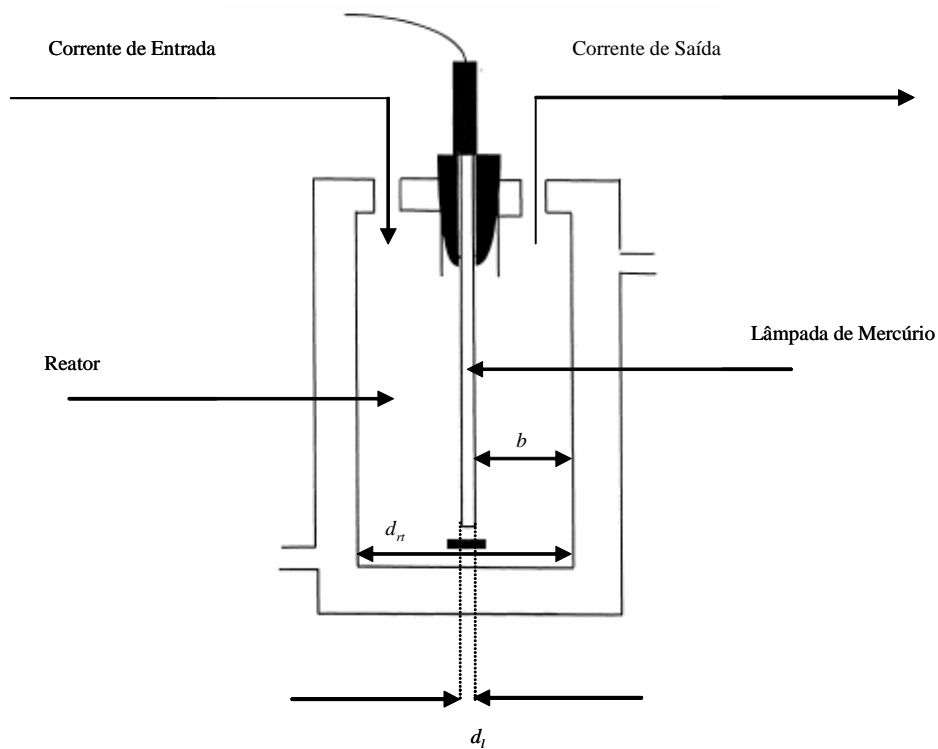


Figura 5.1 – Esquema de um reator de processo foto-Fenton operando em regime estacionário

5.1.3. Graus de Liberdade do Modelo do Processo Foto-Fenton

A Tabela 5.3 lista as restrições de igualdade do modelo matemático para otimização no caso da fonte de radiação UV ser uma lâmpada emitindo discretamente n_λ comprimentos de onda.

Tabela 5.3 – Restrições de Igualdade do Modelo Matemático do Processo Foto-Fenton

| Restrição | Equação(ões) | Quantidade |
|---|--|-----------------|
| Cálculo das taxas das reações térmicas (ou escuras) | (3.1) | 53 |
| Cálculo das taxas de produção/consumo dos compostos | (3.6) a (3.18), (3.20) a (3.26), (3.46) a (3.51) | 26 |
| Balanços de massa no reator | (3.29) | 26 |
| Cálculo da COT do efluente | (3.31) | 1 |
| Cálculo das taxas das reações fotoquímicas | (3.39) a (3.41) | 3 |
| Cálculo das concentrações das espécies de ferro e sulfato no equilíbrio | (3.32) a (3.35), (3.38) | 5 |
| Cálculo da densidade ótica do sistema | (3.42) | W |
| Cálculo das frações de radiação absorvida pelos componentes óticamente ativos | (3.43) a (3.45) | $3W$ |
| Cálculo do caminho ótico | (5.1) | 1 |
| Cálculo do volume do reator | (5.2) | 1 |
| TOTAL | | 116 + 4W |

Nota-se que na Tabela 5.3, existem 2 equações adicionais, (5.1) e (5.2), que não eram contempladas no modelo definido no Capítulo 3.

As variáveis deste modelo são listadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Variáveis do Modelo Matemático do Processo Foto-Fenton

| Variável | Símbolo | Quantidade |
|---|-------------------|-----------------|
| Taxas das reações térmicas (ou escuras) e fotoquímicas | r_n | 56 |
| Taxas de produção/consumo dos compostos | R_j | 26 |
| Concentração dos compostos na corrente de entrada IN | $S_{j,IN}$ | 26 |
| Concentração dos compostos no reator | S_j | 26 |
| Concentrações das espécies de ferro e sulfato no equilíbrio no reator | S_j | 5 |
| Vazão da corrente IN | F_{IN} | 1 |
| Volume do reator | V | 1 |
| Diâmetro do reator | d_{rt} | 1 |
| Altura do reator | h | 1 |
| COT do efluente tratado | $COT_{efluente}$ | 1 |
| Taxa de emissão de fótons da lâmpada UV | $I_{\lambda_w}^0$ | W |
| Comprimento do caminho ótico | b | 1 |
| Diâmetro da lâmpada | d_l | 1 |
| Densidade ótica do sistema | D_λ | W |
| Frações de radiação absorvida pelos componentes óticamente ativos | f_{j,λ_w} | $3W$ |
| TOTAL | | 146 + 5W |

Portanto, o modelo matemático para otimização do processo foto-Fenton possui $30 + W$ graus de liberdade que são:

- concentrações de entrada dos j compostos;
- vazão da corrente de entrada;
- volume do reator;
- diâmetro da lâmpada;
- altura (ou diâmetro) do reator;
- taxas de emissão de fótons dos W comprimentos de onda emitidos pela lâmpada.

Similarmente ao processo Fenton, normalmente são definidos os valores da vazão da corrente de entrada, das concentrações dos poluentes, neste caso, da concentração de fenol, da altura da lâmpada (e do reator) e também das taxas de emissão de fótons da lâmpada. Isto resulta nas mesmas variáveis de decisão do modelo do processo Fenton:

- concentrações dos reagentes FeSO_4 e H_2O_2 ;
- volume do reator.

5.1.4. Restrições de Desigualdade dos Modelos Matemáticos dos Processos Fenton e Foto-Fenton

É necessário inserir uma restrição que garanta que o efluente tratado no reator de processo Fenton atenda às exigências dos órgãos ambientais. O CONAMA (2005) impõe para lançamento de efluentes que a concentração máxima de fenóis totais não ultrapasse $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto EPA (2006) impõe um valor máximo de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, ambos cerca de 50 ppb. Para este trabalho, a concentração de todos os compostos aromáticos no efluente tratado deve atender à restrição de CONAMA (2005):

$$\sum_{j \in \{ \text{aromático} \}} S_j \cdot MM_j \leq 0,5 \text{ mg.L}^{-1} \quad (5.3)$$

onde MM_j é a massa molar do composto j .

O CONAMA (2005) também impõe que o valor máximo de ferro dissolvido no efluente seja de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Não há uma restrição para COT ou DQO no lançamento de efluentes.

Exceto pelas taxas de formação/consumo dos compostos, todas as variáveis listadas nas Tabelas 5.2 e 5.4 devem ser não-negativas. Portanto, é necessário adicionar aos modelos estas restrições de não-negatividade.

5.2. Minimização dos Volumes de Reatores de Processo Fenton e Foto-Fenton

Para os estudos realizados neste capítulo, o objetivo foi o da avaliação do volume mínimo de um reator para a degradação do fenol via processos Fenton e foto-Fenton atendendo à restrição do CONAMA (2005), resultando em uma função objetivo simples:

$$\min Z = V \quad (5.4)$$

onde Z é o valor da função objetivo.

Para o processo foto-Fenton, a lâmpada simulada foi a usada em Andreozzi et al. (2000) e descrita na Tabela 4.9.

5.2.1. Análise da Influência da Concentração de Fenol na Minimização dos Volumes dos Reatores

A Figura 5.2 mostra os resultados de otimizações feitas para tratamentos de efluentes contendo diferentes concentrações de fenol na alimentação com os respectivos volumes ótimos (em escala logarítmica) de reatores de processos Fenton e foto-Fenton. Em todos os casos, as concentrações de FeSO_4 e H_2O_2 na corrente de entrada IN são, respectivamente, $0,001$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, e a vazão da corrente de efluente é de $0,001 \text{ L.s}^{-1}$.

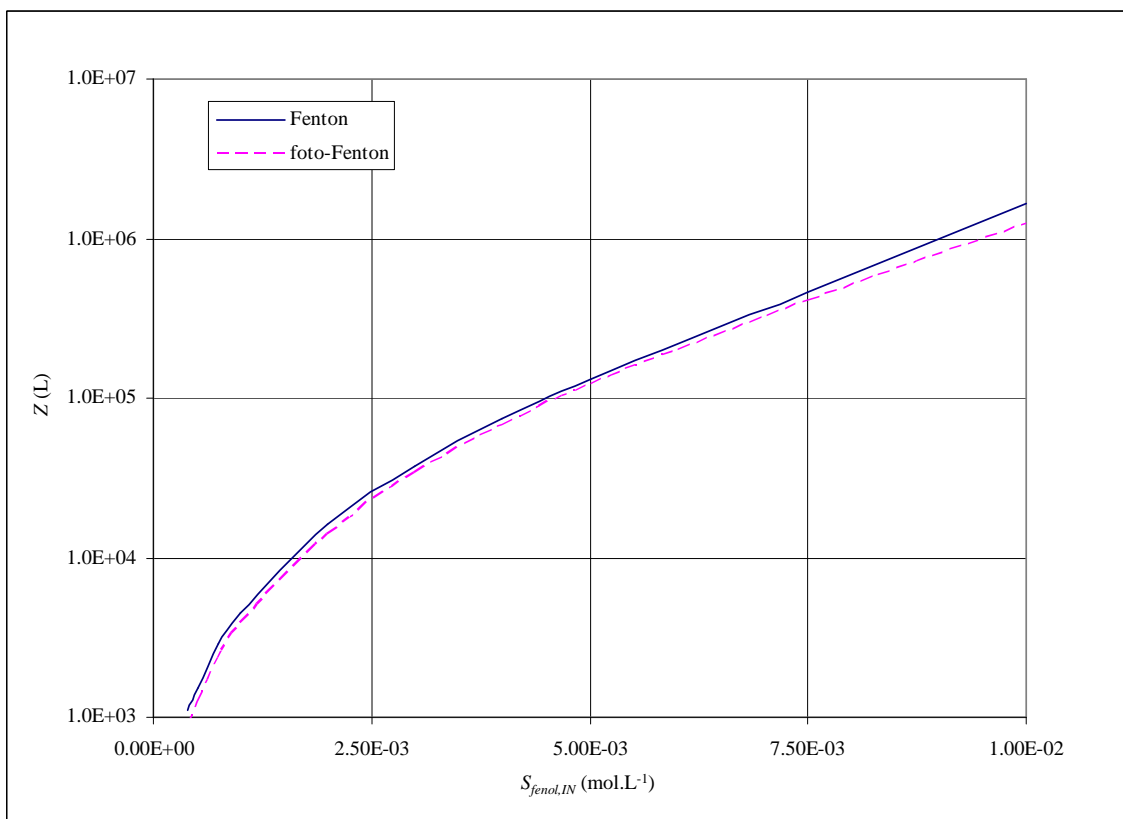


Figura 5.2 – Comparação entre os volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton em função da concentração de fenol na corrente de entrada para uma vazão de 0,001 L.s⁻¹ de efluente

Conforme o esperado, quanto maior a concentração de fenol, maior é o reator para tratar o efluente. A partir de uma concentração de fenol de cerca de $12,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, as concentrações de FeSO₄ e H₂O₂ na corrente de entrada são insuficientes para que o efluente tratado satisfaça a restrição (5.3), independentemente do volume e do POA utilizado. Portanto, para tratar efluentes com valores superiores a esta concentração de fenol, é necessário aumentar as concentrações dos reagentes na corrente de entrada.

Quanto maior a concentração de fenol, maior a vantagem do processo foto-Fenton em relação ao Fenton. Para uma concentração de $0,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, o volume ótimo do reator do processo foto-Fenton é cerca de 19% menor que o do processo Fenton, já para uma concentração de $12,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, o volume ótimo do reator do processo foto-Fenton é

cerca de 60% menor que o do processo Fenton. Com o aumento da concentração de fenol, há um aumento na concentração de oxalato de ferro no reator, que por sua vez acarreta uma alta taxa da reação de redução fotoquímica deste composto aumentando a diferença entre os dois processos.

A vantagem do processo foto-Fenton notada decorre em função do valor baixo para vazão de efluente, $0,001 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, em comparação com a resultante de indústrias. Considerando que uma tonelada de petróleo produz em média 5 m^3 de efluente (Lenntech, 2009), a Refinaria de Fortaleza – Lubnor que produz cerca de 800 ton/dia de petróleo gera $46 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ de efluente, enquanto a Refinaria de Paulínia-SP (REPLAN) que produz aproximadamente 42.500 ton/dia de petróleo gera $2,5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ de efluente (PETROBRAS, 2009).

A Figura 5.3 mostra os resultados para uma vazão de efluente de $1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ usando as mesmas concentrações de FeSO_4 e H_2O_2 , a variação dos volumes ótimos em função da concentração de fenol na alimentação.

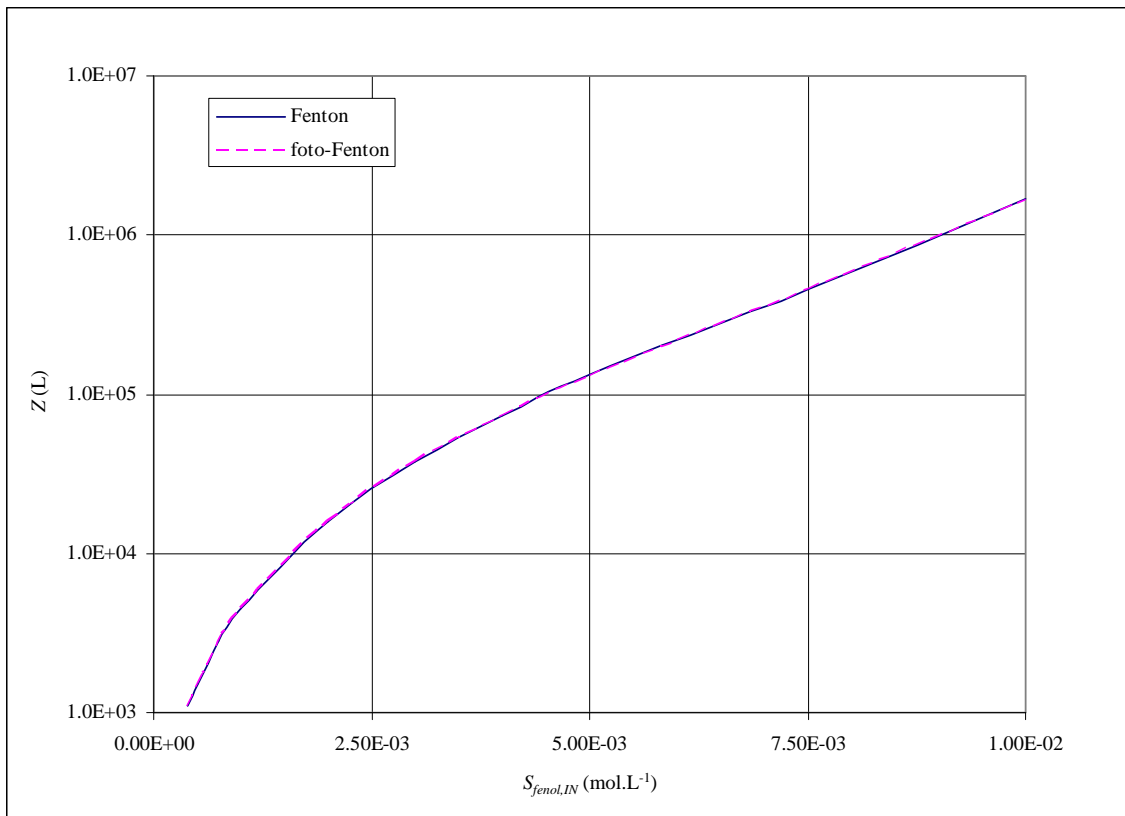


Figura 5.3 – Comparação entre os volumes ótimos de reatores de processos Fenton e Foto-Fenton em função da concentração de fenol na corrente de entrada para uma vazão de 1 L.s^{-1} de efluente

Com o aumento da vazão, a lâmpada não emite fótons suficientes para a redução fotoquímica de ferro (III) e a vantagem do processo foto-Fenton em relação ao processo Fenton é desprezível.

Foi feita também uma comparação entre as restrições de CONAMA (2005) e de EPA (2006). Para uma corrente de entrada com vazão de 1 L.s^{-1} e com concentrações de FeSO_4 , H_2O_2 e fenol de, respectivamente, 0,001, 0,1 e 0,001 mol.L^{-1} , foram geradas duas otimizações, uma atendendo à restrição de CONAMA (2005) e outra à de EPA (2006). A concentração máxima de aromáticos de acordo com a EPA (2006) é 60% do valor exigido por CONAMA (2005). O volume ótimo no caso da restrição do CONAMA é de 4.582 L, enquanto no caso da restrição de EPA (2006) é de 8.381 L. Nota-se que o valor do volume ótimo que atende a CONAMA (2005) é cerca de 55% do volume ótimo que atende à EPA.

5.2.2. Análise da Influência da Concentração de FeSO_4 e H_2O_2 na Minimização dos Volumes dos Reatores

Para os dois principais reagentes, FeSO_4 e H_2O_2 , também foi feita uma análise semelhante àquela feita para variações na concentração de fenol. A Figura 5.4 mostra os resultados para uma vazão de efluente de $0,001 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ contendo $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol e $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , a variação dos volumes ótimos em função da concentração de FeSO_4 na corrente de entrada.

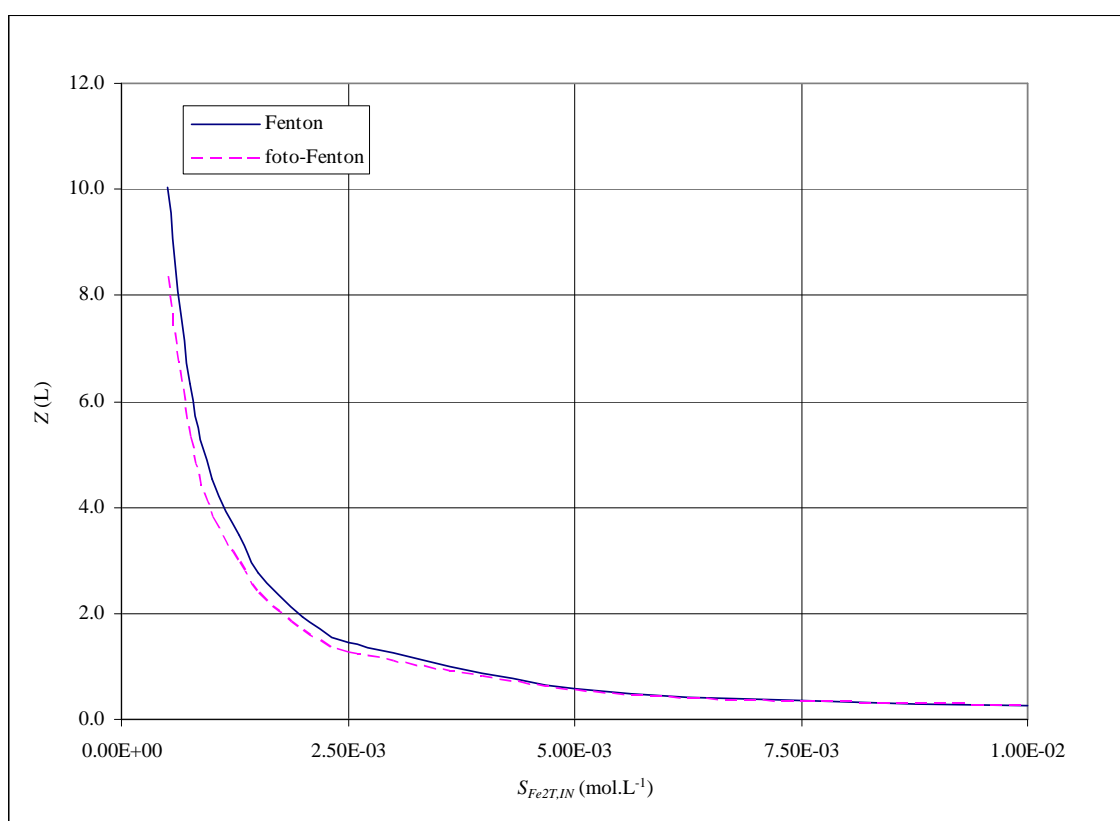


Figura 5.4 – Volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton em função da concentração de FeSO_4 na corrente de entrada para uma vazão de $0,001 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ de efluente

A Figura 5.5 mostra os resultados para uma vazão de efluente de $0,001 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ contendo $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol e $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeSO_4 , a variação dos volumes ótimos em função da concentração de H_2O_2 na corrente de entrada.

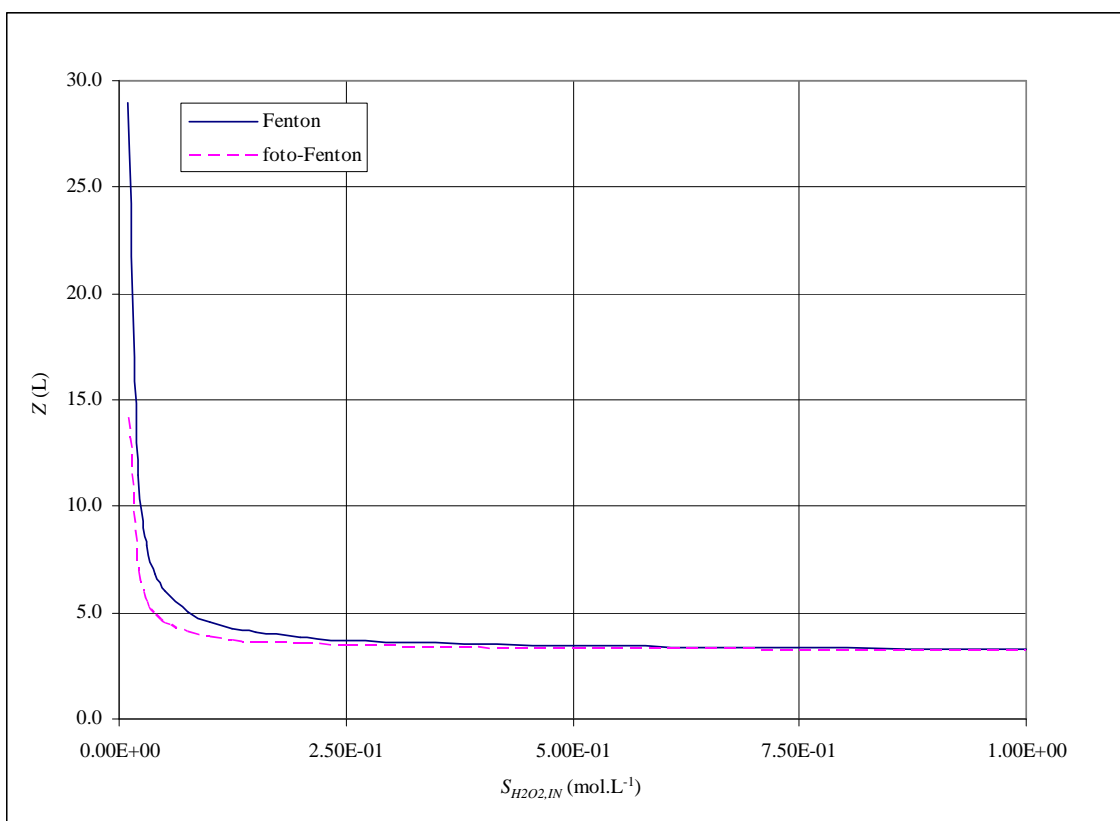


Figura 5.5 – Volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton em função da concentração de H_2O_2 na corrente de entrada para uma vazão de $0,001 \text{ L.s}^{-1}$ de efluente

Tanto para o $FeSO_4$ como para o H_2O_2 , a vantagem do processo foto-Fenton sobre o processo Fenton é maior para concentrações menores de reagentes na corrente de entrada. Para uma concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de $FeSO_4$ na corrente de entrada, o volume ótimo do reator de processo foto-Fenton é cerca de 16% menor do que o de processo Fenton, enquanto que para uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, essa diferença é de apenas cerca de 5%. Já para o H_2O_2 , uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ na corrente de entrada resulta em uma diferença de cerca de 51%, enquanto que uma concentração de 1 mol.L^{-1} resulta em uma diferença de somente 2%.

5.2.3. Análise da Influência da Taxa de Emissão de Fótons na Minimização dos Volumes dos Reatores

Nas análises anteriores, a taxa de emissão de fótons foi considerada como um valor fixo e conforme mostrado na seção 5.2.1 para vazões industriais, naturalmente a lâmpada utilizada é insuficiente para que o processo foto-Fenton seja vantajoso em relação ao processo Fenton. Conforme mostrado no Capítulo 2, uma das soluções para a degradação do fenol via processo foto-Fenton é o uso de um reator com múltiplas lâmpadas que resulta em um modelo significativamente mais complexo que este desenvolvido por este trabalho. No entanto, para esta análise foi considerado que a lâmpada simulada possa possuir diferentes taxas de emissão de fótons. A análise para uma vazão de efluente de $1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ mostrada na Figura 5.3 foi refeita para reatores fotoquímicos usando lâmpadas com taxas de emissão de fótons 1000 vezes superiores às utilizadas na primeira análise.

Os resultados da variação do volume ótimo em função da concentração de fenol na corrente de alimentação são mostrados na Figura 5.6.

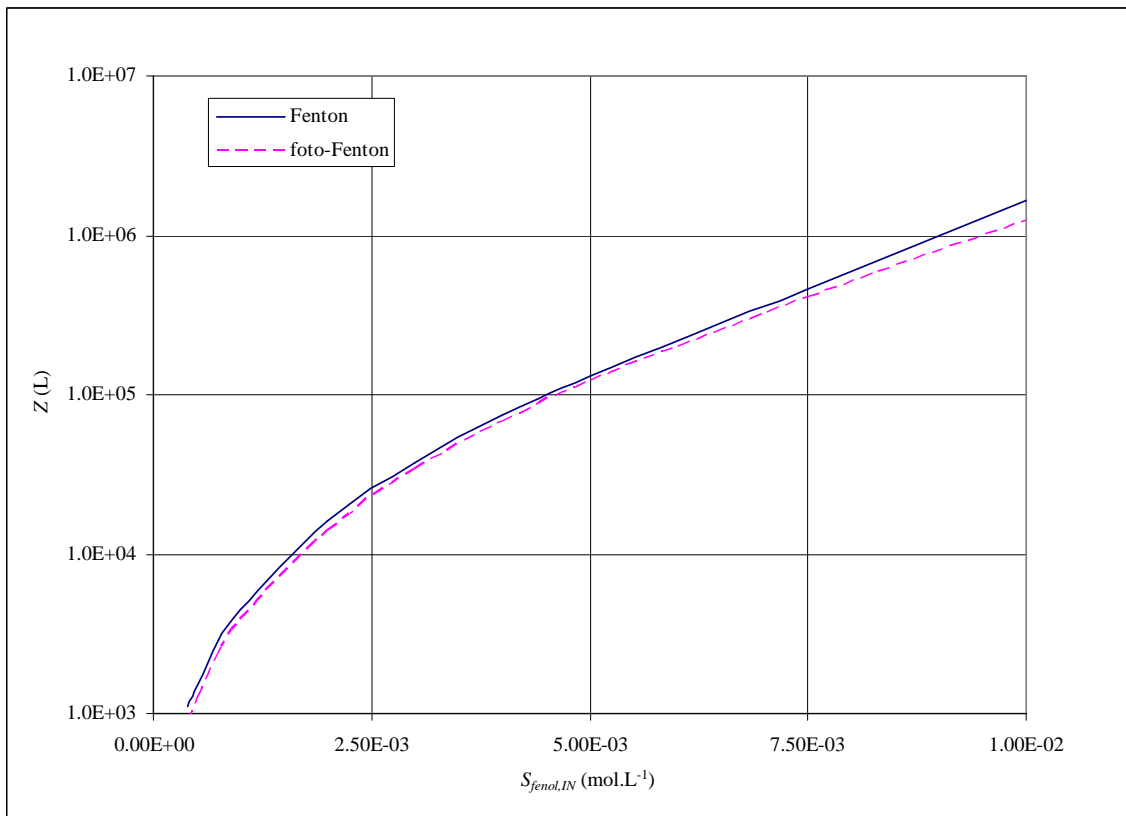


Figura 5.6 – Comparação entre os volumes ótimos de reatores de processos Fenton e foto-Fenton (com lâmpada 1000 vezes mais intensa) em função da concentração de fenol na corrente de entrada para uma vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ de efluente

Para uma concentração de $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol, o volume do reator de processo foto-Fenton é cerca de 27% menor do que o volume do reator de processo Fenton.

As análises realizadas neste capítulo são relativamente simples e não levam em conta os custos de operação de uma planta de tratamento de efluentes, e nas otimizações feitas há apenas uma variável de decisão. No Capítulo 7, são realizadas sínteses ótimas dos modelos desenvolvidos no Capítulo 6 levando em conta todos os custos (capital, operação e depreciação) e com múltiplas variáveis de decisão.

6. MODELAGEM MATEMÁTICA PARA SÍNTESE DE REDES DE REATORES DE PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON

O presente capítulo aborda as estratégias de modelagem para síntese de redes de reatores. O objetivo é proporcionar múltiplas configurações de redes de reatores de POAs para a síntese ótima do tratamento de efluentes contaminados com fenol. A estratégia usada é a de modelagem de superestrutura de rede de reatores sugerida por Kokossis e Floudas (1990), uma vez que a de técnica de região atingível não pode ser aplicada a reatores fotoquímicos e é inviável para sistemas de dezenas de reações e compostos, como o abordado nos capítulos anteriores desta tese.

A primeira parte deste capítulo trata da especificação e modelagem das correntes auxiliares para o caso de uma rede composta por um só reator. Esses princípios são fundamentais e aplicados para o caso de redes compostas por múltiplos reatores. Na segunda parte, é estudada a superestrutura em uma rede de dois reatores. Neste caso, correntes auxiliares são inseridas na rede, o que possibilita o estudo de redes de reatores com configurações em série, paralelo ou mista. Finalmente, a terceira parte aborda a modelagem de uma rede de três ou mais reatores.

6.1. Modelagem da Superestrutura em Rede de um Reator

6.1.1. Definição das Correntes Presentes na Superestrutura

Naturalmente, a superestrutura mais simples de uma rede de reatores é aquela composta por um só reator. Seguindo a estratégia de Kokossis e Floudas (1990) além das correntes de entrada e saída do mesmo, existe também a corrente de *by-pass*. A corrente de reciclo, conforme mostrado em Pontes e Pinto (2009), só é contemplada em reatores com curto-circuito, o que não está premissado para os modelos de reatores de processo Fenton e foto-Fenton.

Normalmente, os reagentes FeSO_4 e H_2O_2 são alimentados separadamente do efluente contaminado. Portanto, para este modelo são definidas as correntes $R\text{-Fe}^{2+}$ e $R\text{-H}_2\text{O}_2$ que alimentam separadamente o reator com estes dois reagentes.

A Figura 6.1 mostra o diagrama da superestrutura de rede de um reator.

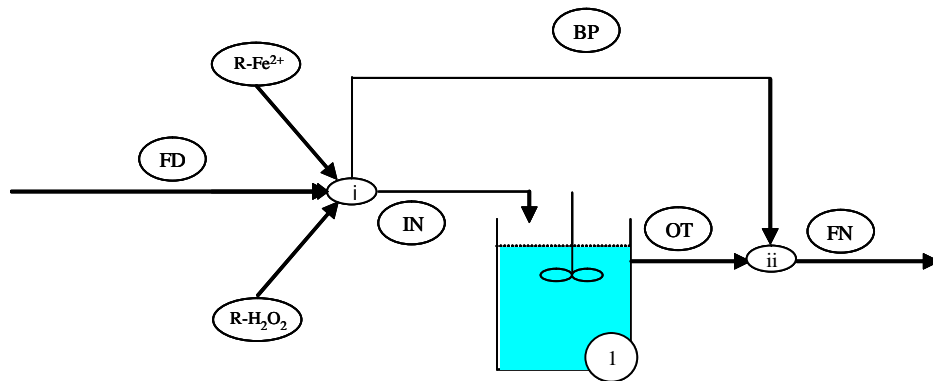


Figura 6.1 – Superestrutura de rede de um reator

As correntes presentes são as seguintes:

- FD – alimentação;
- IN – entrada do reator;
- BP – *by-pass*;
- OT – saída do reator;
- FN – efluente tratado;
- $R\text{-Fe}^{2+}$ – alimentação de FeSO_4 ;
- $R\text{-H}_2\text{O}_2$ – alimentação de H_2O_2 .

O modelo da superestrutura é composto pelos modelos cinético e hidráulico (ou de escoamento) do reator de processo Fenton ou foto-Fenton, além dos balanços de massa para os nós de mistura i e ii. São feitas as seguintes hipóteses:

HPN1. As concentrações dos compostos das correntes IN e BP são iguais ($S_{j,BP} = S_{j,IN}$);

- HPN2. Os contaminantes no efluente estão em baixas concentrações, portanto não há uma alteração significativa na vazão volumétrica de efluente que sai do reator em relação a entrada no mesmo;
- HPN3. As concentrações na corrente de saída do reator são idênticas às concentrações existentes no próprio reator ($S_{j,OT} = S_{j,I}$).
- HPN4. Exceto pelo $FeSO_4$, as concentrações dos demais componentes na corrente $R-Fe^{2+}$ são nulas;
- HPN5. Exceto pelo H_2O_2 , as concentrações dos demais componentes na corrente $R-H_2O_2$ são nulas;

As variáveis $S_{j,BP}$ e $S_{j,OT}$ não estão, portanto, incluídas neste modelo, devido às Hipóteses HPN1 e HPN3. Pela Hipótese HPN2:

$$F_{IN} = F_{OT} \quad (6.1)$$

Assim, os balanços de massa para os nós de mistura são dados por:

$$F_{FD} + F_{R-Fe^{2+}} + F_{R-H_2O_2} = F_{IN} + F_{BP} \quad (6.2)$$

$$F_{FD} \cdot S_{j,FD} + F_{R-Fe^{2+}} \cdot S_{j,R-Fe^{2+}} + F_{R-H_2O_2} \cdot S_{j,R-H_2O_2} = F_{IN} \cdot S_{j,IN} + F_{BP} \cdot S_{j,IN} \quad \forall j \quad (6.3)$$

$$F_{BP} + F_{OT} = F_{FN} \quad (6.4)$$

$$F_{BP} \cdot S_{j,IN} + F_{OT} \cdot S_{j,I} = F_{FN} \cdot S_{j,FN} \quad \forall j \quad (6.5)$$

Para a hipótese HPN4, a seguinte equação também é válida:

$$S_{Fe^{2+},R-Fe^{2+}} = S_{SO_4^{2-},R-Fe^{2+}} \quad \forall j \quad (6.6)$$

O cálculo da COT de uma corrente f pode ser feito pela seguinte equação:

$$COT_f = \sum_j MM_j \cdot S_{j,f} \cdot COT_j \quad (6.7)$$

6.1.2. Análise da Estrutura do Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton

As variáveis para o modelo de uma rede de um reator de processo Fenton são dados nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1 – Variáveis para o Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas à Rede

| Parâmetro | Símbolo | Quantidade |
|--|-----------------------|--|
| Vazões das correntes da superestrutura | F_f | $f = FD, R-Fe^{2+}, R-H_2O_2, BP, IN, OT e FN$ 7 |
| Concentração do substrato j na corrente FD | $S_{j,f}$ | $f = FD, IN e FN$ 78 |
| Concentração de $FeSO_4$ nas correntes $R-Fe^{2+}$ | $S_{i,R-Fe^{2+}}$ | $j = Fe^{2+} e SO_4^{2-}$ 2 |
| Concentração de H_2O_2 nas correntes $R-H_2O_2$ | $S_{H_2O_2,R-H_2O_2}$ | 1 |
| COT da alimentação e do efluente tratado | COT_f | $f = FD e FN$ 2 |
| TOTAL | | 90 |

Tabela 6.2 – Variáveis para o Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas ao Reator

| Parâmetro | Símbolo | Quantidade |
|---|-----------|-----------------------|
| Volume do reator | V | 1 |
| Concentração do substrato j no reator | $S_{j,l}$ | 26 |
| Taxas das reações térmicas (ou escuras) | r_n | $n \neq 6, 8 e 62$ 53 |
| Taxas de produção/consumo dos compostos | R_j | 26 |
| TOTAL | | 106 |

Para uma rede de um reator de processo Fenton, o modelo da superestrutura contém 196 variáveis. O reator de processo Fenton em si contribui com 106 variáveis e a rede com 90 variáveis.

As equações que descrevem o modelo de uma superestrutura de rede de um reator de processo Fenton são dadas nas Tabelas 6.3 e 6.4.

Tabela 6.3 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas à Rede

| Equação | Numeração | Quantidade |
|--|-------------|------------|
| Balanço de massa global no reator | (6.1) | 1 |
| Balanços de massa nos nós de mistura | (6.2 a 6.5) | 54 |
| Cálculo da concentração de SO_4^{2-} na alimentação | (6.6) | 1 |
| Cálculo da COT das correntes FD e FN | (6.7) | 2 |
| TOTAL | | 58 |

Tabela 6.4 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Fenton Intrínsecas ao Reator

| Equação | Numeração | Quantidade |
|---|----------------|------------|
| Cálculo das taxas das reações térmicas (ou escuras) | (3.1) | 53 |
| Balanços de massa no reator | (3.29) | 26 |
| Cálculo das taxas de produção/consumo dos compostos | (3.2) a (3.27) | 26 |
| TOTAL | | 105 |

Portanto, este modelo contém 163 equações, sendo 58 intrínsecas à rede e 105 intrínsecas ao reator. Para a resolução do modelo da rede de um reator de processo Fenton é necessária a definição de 33 variáveis (graus de liberdade). Normalmente, em um problema de tratamento de efluentes são dadas a vazão da corrente de efluente (F_{FD}), a composição desta corrente ($S_{j,FD}$) e a concentração dos reagentes em suas respectivas correntes de alimentação ($S_{Fe2T,R-Fe2+}$, $S_{H2O2,R-H2O2}$). Portanto, em uma otimização do modelo de superestrutura de rede de um reator de processo Fenton, existem as seguintes 4 variáveis de decisão:

- F_{R-Fe2+} , F_{R-H2O2} e F_{BP} (variáveis intrínsecas à rede)
- V – volume do reator (variável intrínseca ao reator)

6.1.3. Modelagem da Superestrutura de Rede de um Reator de Processo Foto-Fenton

O modelo hidráulico do reator de processo foto-Fenton tem como particularidade a presença da fonte de radiação, no caso a lâmpada UV. Os parâmetros do modelo de uma rede de um reator de processo foto-Fenton são dados nas Tabelas 6.5 e 6.6.

Tabela 6.5 – Variáveis do Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas à Rede

| Parâmetro | Símbolo | Quantidade |
|--|-----------------------|---|
| Vazões das correntes da superestrutura | F_f | $f = FD, R-Fe^{2+}, R-H_2O_2,$ $BP, IN, OT e FN$ 7 |
| Concentração de $FeSO_4$ na corrente $R-Fe^{2+}$ | $S_{i,R-Fe^{2+}}$ | $j = Fe^{2+} e SO_4^{2-}$ 2 |
| Concentração de H_2O_2 na corrente $R-H_2O_2$ | $S_{H_2O_2,R-H_2O_2}$ | 1 |
| Concentração do substrato j na corrente f | $S_{j,f}$ | $f = FD, IN e FN$ 78 |
| COT da alimentação e do efluente tratado | COT_f | $f = FD e FN$ 2 |
| TOTAL | | 90 |

Tabela 6.6 – Variáveis do Modelo de Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas ao Reator

| Parâmetro | Símbolo | Quantidade |
|---|-------------------|-----------------------|
| Altura do reator | h | 1 |
| Diâmetro do reator | d_r | 1 |
| Diâmetro da lâmpada | d_l | 1 |
| Concentração do substrato j no reator | $S_{j,l}$ | 26 |
| Taxas de produção/consumo dos compostos | R_j | 26 |
| Taxas das reações térmicas (ou escuras) | r_n | $n \neq 6, 8 e 62$ 53 |
| Taxas globais de reações fotoquímicas | r_n | $n = 6, 8 e 62$ 3 |
| Concentrações das espécies de ferro e sulfato no equilíbrio no reator | $S_{j,l}$ | 5 |
| Volume do reator | V | 1 |
| Comprimento do caminho ótico | b | 1 |
| Intensidade da radiação UV | $I_{\lambda_w}^0$ | W |
| Densidade ótica do sistema | D_{λ_w} | W |
| Frações de radiação absorvida pelos componentes óticamente ativos | f_{j,λ_w} | $3W$ |
| TOTAL | | 118 + 5 W |

Para uma rede de um reator de processo foto-Fenton, o modelo da superestrutura contém $208 + 5W$ variáveis. O reator de processo foto-Fenton em si contribui com $118 + 5W$ variáveis e a rede com 90.

As equações que descrevem o modelo de uma superestrutura de rede de um reator de processo foto-Fenton são dadas nas Tabelas 6.7 e 6.8.

Tabela 6.7 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas à Rede

| Equação | Numeração(ões) | Quantidade |
|---|----------------|------------|
| Balanço de massa global no reator | (6.1) | 1 |
| Balanços de massa nos nós de mistura | (6.2 a 6.5) | 54 |
| Cálculo da concentração de SO_4^{2-} na alimentação | (6.6) | 1 |
| Cálculo da COT das correntes FD e FN | (6.7) | 2 |
| TOTAL | | 58 |

Tabela 6.8 – Equações para o Modelo de uma Superestrutura de Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton Intrínsecas ao Reator

| Equação | Numeração(ões) | Quantidade |
|---|--|------------------------------|
| Cálculo das taxas das reações térmicas (ou escuras) | (3.1) | 53 |
| Cálculo das taxas de produção/consumo dos compostos | (3.6) a (3.18), (3.20) a (3.26), (3.46) a (3.51) | 26 |
| Balanços de massa no reator | (3.29) | 26 |
| Cálculo das taxas das reações fotoquímicas | (3.39) a (3.41) | 3 |
| Cálculo das concentrações das espécies de ferro e sulfato no equilíbrio | (3.32) a (3.35), (3.38) | 5 |
| Cálculo do caminho ótico | (5.1) | 1 |
| Cálculo do volume do reator | (5.2) | 1 |
| Cálculo da densidade ótica do sistema | (3.42) | W |
| Cálculo das frações de radiação absorvida pelos componentes óticamente ativos | (3.43) a (3.45) | $3W$ |
| TOTAL | | $115 + 4W$ |

Portanto, este modelo contém $173 + 4W$ equações, sendo 58 intrínsecas à rede e $115 + 4W$ intrínsecas ao reator. Para a resolução do modelo da rede de um reator de processo foto-Fenton é necessária a definição de $35 + W$ graus de liberdade. Normalmente, em um problema de tratamento de efluentes são dadas a vazão da corrente de efluente (F_{FD}), a composição desta corrente ($S_{j,FD}$) e a concentração dos reagentes em suas respectivas correntes de alimentação ($S_{Fe2T,R-Fe2+}$, $S_{H2O2,R-H2O2}$). Portanto, em uma otimização do modelo de superestrutura de rede de um reator de processo Fenton, existem as seguintes $6 + W$ variáveis de decisão:

- F_{R-Fe2+} , F_{R-H2O2} e F_{BP} (variáveis intrínsecas à rede)
- V , d_l , h ou d_{rt} , $I_{\lambda_w}^0$ (variáveis intrínsecas ao reator)

6.2. Modelagem da Superestrutura em Rede de Dois Reatores

6.2.1. Definição das Correntes Presentes na Superestrutura

Uma rede de múltiplos reatores, ao mesmo tempo em que pode propiciar uma solução usando uma combinação de reatores de processos oxidativos avançados, até mesmo de tipos diferentes, torna mais complexa sua representação em superestrutura. A Figura 6.2 mostra a superestrutura de uma rede de dois reatores.

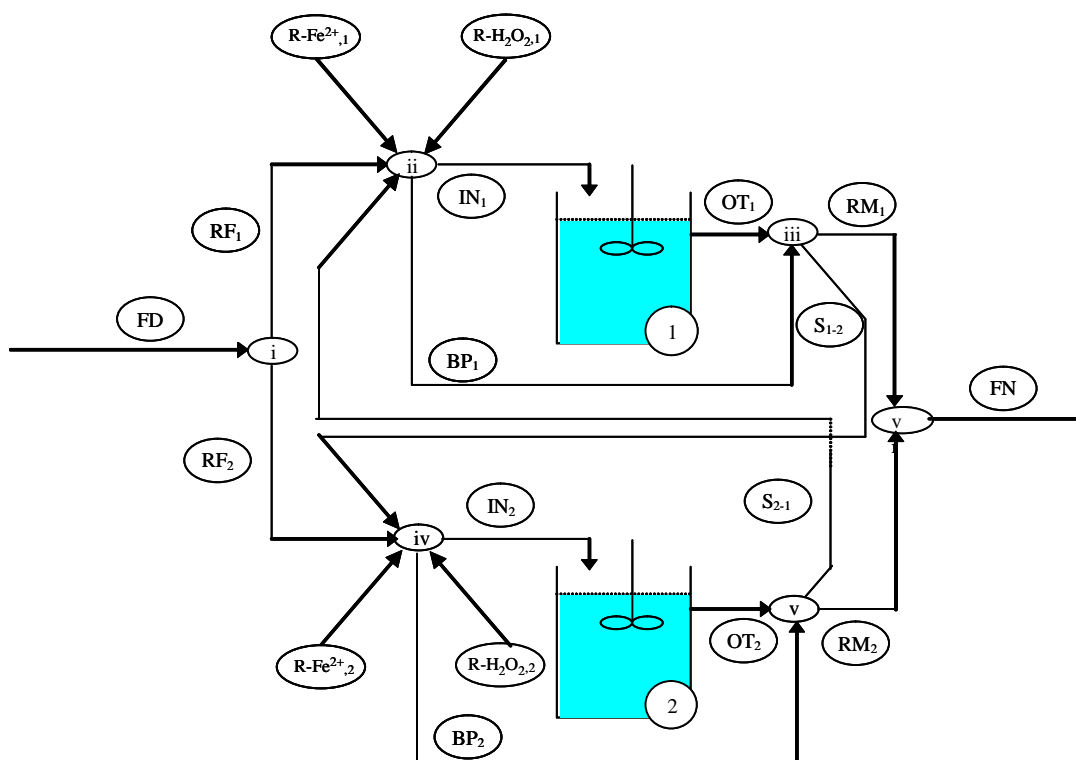


Figura 6.2 – Superestrutura de rede de dois reatores

Além da corrente de *by-pass*, a superestrutura proporciona a possibilidade de existirem outras correntes. A corrente $S_{rt-rt'}$, se existir, proporciona a configuração serial para os reatores presentes na rede, conectando o reator rt ao rt' .

Em caso de uma configuração da rede em série, se a alimentação fosse feita só no primeiro reator, haveria a necessidade de um excesso de reagentes para que houvesse uma concentração mínima de reagentes que possibilite a degradação dos poluentes, não só neste primeiro reator, mas também no segundo. A alimentação separada dos reatores evita a perda de eficiência do processo decorrente desse excesso de reagentes em um reator, que é mostrada no Capítulo 4.

6.2.2. Balanços de Massa da Superestrutura em Rede de Dois Reatores

São feitas as seguintes hipóteses, para qualquer substrato j e reator rt :

HPN6. As concentrações dos compostos das correntes RF_{rt} são as mesmas da corrente FD ($S_{j,RFrt} = S_{j,FD}$);

HPN7. As concentrações dos compostos das correntes $S_{rt-rt'}$ são as mesmas da corrente RM_{rt} ($S_{j,Srt-rt'} = S_{j,RMrt}$);

HPN8. As concentrações dos compostos das correntes BP_{rt} são as mesmas das correntes IN_{rt} ($S_{j,BPrt} = S_{j,INrt}$);

HPN9. As concentrações de Fe^{2+} em qualquer corrente $R-Fe^{2+}_{,rt}$ são idênticas, enquanto as dos demais componentes são nulas;

HPN10. As concentrações de H_2O_2 em qualquer corrente $R-H_2O_{2,rt}$ são idênticas, enquanto as dos demais componentes são nulas;

Nota-se que as hipóteses HPN8, HPN9 e HPN10 substituem, respectivamente, HPN1, HPN4 e HPN5.

Os balanços de massa para os nós são:

$$\text{- i: } F_{FD} = F_{RF1} + F_{RF2} \quad (6.8)$$

$$\text{- ii: } F_{RF1} + F_{S2-1} + F_{R-Fe^{2+},1} + F_{R-H_2O_2,1} = F_{IN1} + F_{BP1} \quad (6.9)$$

$$F_{RF1} \cdot S_{j,FD} + F_{S2-1} \cdot S_{j,RM2} + F_{R-Fe2+,1} \cdot S_{j,R-Fe2T} + F_{R-H2O2,1} \cdot S_{j,H2O2} = F_{IN1} \cdot S_{j,IN1} + F_{BP1} \cdot S_{j,IN1} \quad \forall j \quad (6.10)$$

$$\text{- iii: } F_{BP1} + F_{OT1} = F_{S1-2} + F_{RM1} \quad (6.11)$$

$$F_{BP1} \cdot S_{j,IN1} + F_{OT1} \cdot S_{j,1} = F_{S1-2} \cdot S_{j,RM1} + F_{RM1} \cdot S_{j,RM1} \quad \forall j \quad (6.12)$$

$$\text{- iv: } F_{RF2} + F_{S1-2} + F_{R-Fe2+,2} + F_{R-H2O2,2} = F_{BP2} + F_{IN2} \quad (6.13)$$

$$F_{RF2} \cdot S_{j,FD} + F_{S1-2} \cdot S_{j,RM1} + F_{R-Fe2+,2} \cdot S_{j,R-Fe2T} + F_{R-H2O2,2} \cdot S_{j,H2O2} = F_{IN2} \cdot S_{j,IN2} + F_{BP2} \cdot S_{j,IN2} \quad \forall j \quad (6.14)$$

$$\text{- v: } F_{BP2} + F_{OT2} = F_{S2-1} + F_{RM2} \quad (6.15)$$

$$F_{BP2} \cdot S_{j,IN2} + F_{OT2} \cdot S_{j,2} = F_{S2-1} \cdot S_{j,RM2} + F_{RM2} \cdot S_{j,RM2} \quad \forall j \quad (6.16)$$

$$\text{- vi: } F_{RM1} + F_{RM2} = F_{FN} \quad (6.17)$$

$$F_{RM1} \cdot S_{j,RM1} + F_{RM2} \cdot S_{j,RM2} = F_{FN} \cdot S_{j,FN} \quad \forall j \quad (6.18)$$

Lembrando também HPN2, tem-se para qualquer reator rt :

$$F_{INrt} = F_{OTrt} \quad (6.19)$$

6.2.3. Análise dos Graus de Liberdade do Modelo de Superestrutura de Rede de Dois Reatores

O número de equações e variáveis envolvidas no modelo depende do(s) tipo(s) de reator(es) de processo oxidativo avançado usados na superestrutura. Conforme citado no item 6.1.3., em regime permanente, um reator de processo Fenton contribui com 105 equações e 106 variáveis intrínsecas, resultando em 1 grau de liberdade. O reator de processo foto-Fenton, conforme o item 6.1.4, contribui com $115 + 4W$ equações e $118 + 5W$ variáveis intrínsecas, totalizando $3 + W$ graus de liberdade.

A rede de dois reatores de processos oxidativos avançados em si contribui com as 179 variáveis dados na Tabela 6.9 e as 141 equações algébricas dadas na Tabela 6.10.

Tabela 6.9 – Variáveis Intrínsecas a uma Rede de Dois Reatores de POA

| Parâmetro | Símbolo | Quantidade | |
|---|-------------------|---|------------|
| Vazões das correntes de alimentação, <i>by-pass</i> e de conexão entre reatores | F_f | $f = FD, RF_{rt}, R-Fe^{2+}_{,rt}, R-H_2O_{2,rt}, BP_{rt}, S_{rt-rt}, IN_{rt}, OT_{rt}, RM_{rt}$ e FN $rt = 1$ e 2 | 18 |
| Concentração de $FeSO_4$ nas correntes $RF_{Fe2+,rt}$ | $S_{j,R-Fe2+}$ | $j = Fe2T$ e $SO4T$ | 2 |
| Concentração de H_2O_2 nas correntes $RF_{H2O2,rt}$ | $S_{H2O2,R-H2O2}$ | | 1 |
| COT da alimentação e do efluente tratado | COT_f | $f = FD$ e FN | 2 |
| Concentração do substrato j nas correntes f | $S_{i,f}$ | $f = FD, IN_{rt}, RM_{rt}, FN$ | 156 |
| TOTAL | | | 179 |

Tabela 6.10 – Equações Intrínsecas a uma Rede de Dois Reatores de POA

| Equação | Equação(ões) | Quantidade |
|---|--------------|------------|
| Balanco de massa global nos reatores | (6.19) | 2 |
| Balancos de massa nos nós de mistura | (6.8 a 6.18) | 136 |
| Cálculo da concentração de SO_4^{2-} na alimentação | (6.6) | 1 |
| Cálculo da COT das correntes FD e FN | (6.7) | 2 |
| TOTAL | | 141 |

A rede de dois reatores em si tem 38 graus de liberdade e, como para a rede de um reator, normalmente são definidos F_{FD} , $S_{j,FD}$, $S_{Fe2T,R-Fe2+}$, $S_{H2O2,R-H2O2}$. Portanto, as variáveis de decisão intrínsecas à rede são:

- $F_{BPrt}, F_{Srt-rt}, F_{R-Fe2+,rt}, F_{R-H2O2,rt}$ $rt = 1$ e 2
- F_{RFrt} $rt = 1$ ou 2

Portanto, o número de equações, NE_2 , para a superestrutura de rede de dois reatores de POA é dado por:

$$NE_2 = 141 + 105.RF + (115 + 4W).RFF \quad (6.20)$$

onde

RF – número de reatores de processo Fenton na rede

RFF – número de reatores de processo foto-Fenton na rede

sendo que:

$$RF + RFF = RT \quad (6.21)$$

onde

RT – número total de reatores na rede

Neste caso, $RT = 2$.

O número de variáveis totais, NV_2 , é dado por:

$$NV_2 = 179 + 106.RF + (118 + 5W).RFF \quad (6.22)$$

Portanto, o número de graus de liberdade, NG_2 , é dado por:

$$NG_2 = 38 + RF + (3 + W).RFF \quad (6.23)$$

Portanto, o número de graus de liberdade da rede depende dos tipos de reatores nela contemplados.

6.3. Modelagem da Superestrutura em Rede de Múltiplos Reatores

6.3.1. Balanços de Massa em uma Superestrutura em Rede de Múltiplos Reatores

Do diagrama apresentado na Figura 6.2, podem ser inferidas as equações necessárias para descrever uma rede de mais de dois reatores. Em uma rede com RT reatores, as seguintes equações são definidas:

Para o divisor da corrente de alimentação FD :

$$F_{FD} = \sum_{rt}^{RT} F_{RF_{rt}} \quad (6.24)$$

Para o nó de mistura a montante do reator rt :

$$F_{RF_{rt}} + \sum_{rt' \neq rt}^{RT} F_{S_{rt'-rt}} + F_{R-Fe2+,rt} + F_{R-H2O2,rt} = F_{BP_{rt}} + F_{IN_{rt}} \quad rt = 1, \dots, RT \quad (6.25)$$

$$F_{RF_{rt}} \cdot S_{j,FD} + \sum_{rt' \neq rt}^{RT} F_{S_{rt'-rt}} \cdot S_{j,RM_{rt}} + F_{R-Fe2+,rt} \cdot S_{j,R-Fe2+} + F_{R-H2O2,rt} \cdot S_{j,R-H2O2} = F_{BP_{rt}} \cdot S_{j,IN_{rt}} +$$

$$+ F_{IN_{rt}} \cdot S_{j,IN_{rt}} \quad rt = 1, \dots, RT \quad (6.26)$$

$\forall j$

Para o nó de mistura a jusante do reator rt :

$$F_{BP_{rt}} + F_{OT_{rt}} = \sum_{rt' \neq rt}^{RT} F_{S_{rt-rt'}} + F_{RM_{rt}} \quad rt = 1, \dots, RT \quad (6.27)$$

$$F_{BP_{rt}} \cdot S_{j,FD} + F_{OT_{rt}} \cdot S_{j,rt} = \sum_{rt' \neq rt}^{RT} F_{S_{rt-rt'}} \cdot S_{j,RM_{rt}} + F_{RM_{rt}} \cdot S_{j,RM_{rt}} \quad rt = 1, \dots, RT \quad (6.28)$$

$\forall j$

Para cada reator rt :

$$F_{IN_{rt}} = F_{OT_{rt}} \quad rt = 1, \dots, RT \quad (6.29)$$

E para o nó de mistura final:

$$\sum_{rt}^{RT} F_{RM_{rt}} = F_{FN} \quad (6.30)$$

$$\sum_{rt}^{RT} F_{RM_{rt}} \cdot S_{j,RM_{rt}} = F_{FN} \cdot S_{j,FN} \quad \forall j \quad (6.31)$$

6.3.2. Análise dos Graus de Liberdade do Modelo de Superestrutura de Rede de Múltiplos Reatores

Pelo item anterior, em uma rede de RT reatores de POA ($RT > 1$), existem $55.RT + 31$ equações para a própria rede (excluindo as equações intrínsecas aos reatores).

A rede contém ($RT^2 + 58.RT + 59$) variáveis dadas na Tabela 6.11 e ($55.RT + 31$) equações intrínsecas à rede são dadas na Tabela 6.12.

Tabela 6.11 – Variáveis Intrínsecas a uma Rede de Múltiplos Reatores de POA

| Parâmetro | Símbolo | Quantidade |
|---|-------------------|---|
| Vazões das correntes de alimentação, <i>by-pass</i> e de conexão entre reatores | F_f | $f = FD, RF_{rt}$ 2+6.RT+RT² $R-Fe^{2+}_{,rt}, R-H_2O_{2,rt}$ $BP_{rt}, S_{rt-rt}, IN_{rt}, OT_{rt}$ RM_{rt} e FN $rt = 1...RT$ |
| Concentração do substrato j na corrente FD | $S_{j,FD}$ | $f = FD, IN_{rt}, RM_{rt}, FN$ 52+52.RT $rt = 1...RT$ |
| Concentração de $FeSO_4$ nas correntes $RF_{Fe2+,rt}$ | $S_{i,R-Fe2+}$ | $j = Fe2T$ e $SO4T$ 2 |
| Concentração de H_2O_2 nas correntes $RF_{H2O2,rt}$ | $S_{H2O2,R-H2O2}$ | 1 |
| COT da alimentação e do efluente tratado | COT_f | $f = FD$ e FN 2 |
| TOTAL | | 59+58.RT+RT² |

Tabela 6.12 – Equações Intrínsecas a uma Rede de Múltiplos Reatores de POA

| Equação | Equação(ões) | Quantidade |
|---|--------------------------------|-----------------|
| Balanco de massa global nos reatores | (6.29) | RT |
| Balancos de massa nos nós de mistura | (6.24 a 6.28), (6.30) e (6.31) | $54.RT+28$ |
| Cálculo da concentração de SO_4^{2-} na alimentação | (6.6) | 1 |
| Cálculo da COT das correntes FD e FN | (6.7) | 2 |
| TOTAL | | 31+55.RT |

Assim, o número de equações em regime permanente do modelo da superestrutura é dado por:

$$NE_{RT} = 55.RT + 105.RF + (115 + 4W).RFF + 31 \quad (6.32)$$

e o número de variáveis é dado por:

$$NV_{RT} = RT^2 + 58.RT + 106.RF + (118 + 5W).RFF + 59 \quad (6.33)$$

Portanto, o número de graus de liberdade, NG_{RT} , é dado por:

$$NG_{RT} = RT^2 + 3.RT + RF + (3+ W.).RFF + 28 \quad (6.34)$$

Nota-se que NE_{RT} é proporcional a RT , enquanto que NV_{RT} e NG_{RT} são proporcionais a RT^2 .

Como na rede de 2 reatores, os seguintes graus de liberdade são normalmente definidos em um problema de tratamento de efluentes contaminados com fenol: F_{FD} , $S_{j,FD}$, $S_{Fe2T,R-Fe2+}$, $S_{H2O2,R-H2O2}$. Portanto, existem as seguintes variáveis de decisão:

- Para a rede de reatores:

- F_{RFrt} $rt = 1 \dots RT-1$
- $F_{R-Fe2+,rt}$ $rt = 1 \dots RT$
- $F_{R-H2O2,rt}$ $rt = 1 \dots RT$
- F_{BPrt} $rt = 1 \dots RT$
- $F_{Srt-rt'}$ $rt = 1 \dots RT (rt \neq rt')$
- $S_{j,FD}$ $\forall j$
- $S_{H2O2,R-H2O2}$
- $S_{j,Fe2T,R-Fe2+}$

- Para cada reator de processo Fenton:

- V_{rt}

- Para cada reator de processo foto-Fenton:

- V_{rt}
- d_l
- h ou d_{rt}
- $I_{\lambda_w}^0$

6.4. Conclusões

Conclui-se assim que os modelos de redes de reatores de processos oxidativos avançados têm suas dimensões relacionadas ao quadrado do número de reatores da rede, tanto em termos de variáveis como em de graus de liberdade, conforme as equações 6.33 e 6.34.

A Figura 6.3 mostra como variam o número de equações (NE_{RT}), de variáveis (NV_{RT}) e de graus de liberdade (NG_{RT}) em função do número de reatores presentes na rede (RT), em redes contendo um número igual de reatores de processo Fenton e foto-Fenton, no qual é usada uma lâmpada que emite em 3 comprimentos de onda.

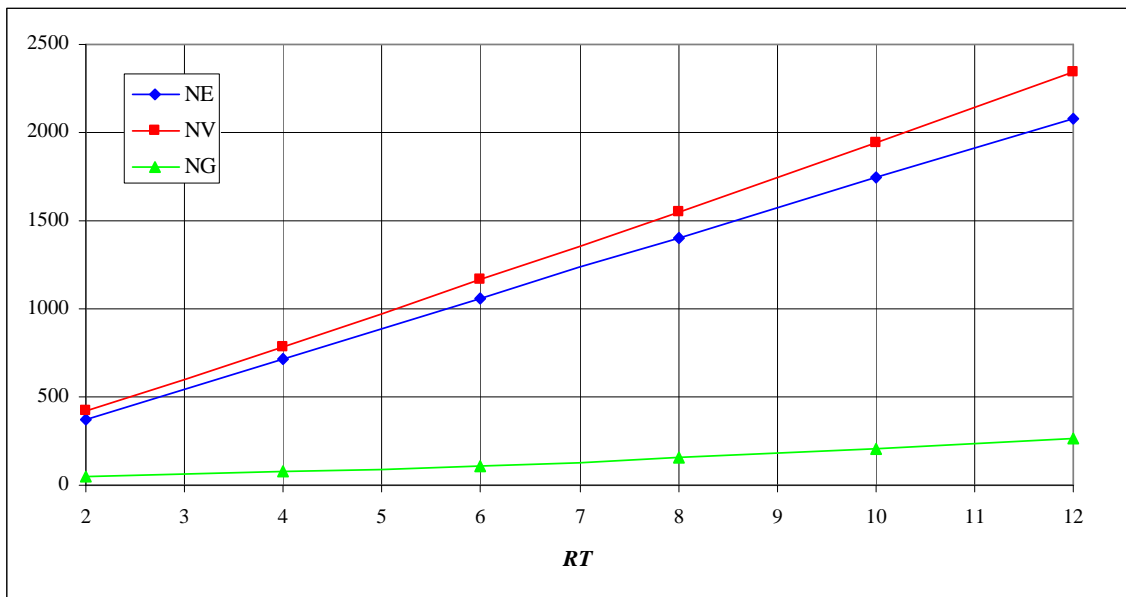


Figura 6.3 – NE_{RT} , NG_{RT} e NV_{RT} em função de RT para redes contendo o mesmo número de reatores de processo Fenton e foto-Fenton com lâmpadas emitindo em 3 comprimentos de onda.

Os valores de NG_{RT} e NV_{RT} aumentam de forma quadrática com RT , o que implica que redes com muitos reatores vão acarretar modelos matemáticos muito grandes e de difícil otimização. Redes com 4 ou mais reatores são muito complexas, uma vez que os valores de NE_{RT} , NV_{RT} e NG_{RT} são altos, além da dificuldade de se obter a solução ótima global devido às inúmeras não-convexidades presentes nos modelos.

7. SÍNTESE ÓTIMA DE REDES DE REATORES DE PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON

Fazendo uso da modelagem de superestrutura de rede de reatores apresentada no Capítulo 6, e dos *solvers* *CONOPT* (Drud, 1994) e *DICOPT++* (Kocis; Grossmann, 1989; Viswanathan; Grossmann, 1990) do *GAMS V2.25*, são otimizados modelos de redes de reatores contendo reatores de processo Fenton e foto-Fenton. Nota-se que alguns dos modelos usados neste capítulo são MINLP, além daqueles que são NLP como no Capítulo 5. A função objetivo leva em consideração os vários tipos de custos envolvidos com o funcionamento da unidade de tratamento. São feitas comparações entre redes de reatores de processo Fenton e foto-Fenton e também entre redes de um a três reatores.

7.1. Cálculo dos Custos Envolvidos no Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton

Para a síntese ótima de uma rede de reatores, são considerados três tipos de custos: capital, operação e depreciação. O custo de capital engloba os custos diretos e indiretos da aquisição dos equipamentos, reatores e lâmpadas, envolvidos neste tipo de operação. Já o custo de operação engloba os custos de aquisição dos reagentes para o tratamento e também o de energia elétrica para as lâmpadas. Por final, o custo de depreciação é relativo à depreciação propriamente dita dos equipamentos usados no tratamento.

7.1.1. Custos de Capital do Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton

Para o cálculo dos custos diretos e indiretos de capital do tratamento de efluentes com fenol pelo processo Fenton, é usado o método do Fator de Lang:

$$C_{cp} = F_{Lang} \cdot \left(\sum_{rt=1}^{RT} i_{f_{rt}} \cdot C_{aq,rt} + C_{aq,rem} \right) \quad (7.1)$$

onde F_{Lang} é o fator de Lang

C_{cp} é o custo de capital

$C_{aq,rt}$ é o custo da aquisição do reator rt

$C_{aq,rem}$ é o custo da aquisição do sistema de remoção de ferro em excesso no efluente

if_{rt} é a variável binária que denota a existência do reator de processo Fenton rt na rede.

O fator de Lang para uma planta de processamento de fluidos é de 4,74 conforme mostrado na Tabela 2.7.

Conforme mencionado na Seção 5.1.4, a concentração máxima de ferro no efluente tratado deve ser de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e, portanto, o ferro excedente deve ser removido. Existem vários tratamentos para remover o ferro dissolvido como precipitação, oxidação, troca iônica e filtração. Nota-se que o custo de remoção de ferro independe dos reatores presentes na rede.

Para o tratamento de fenol pelo processo foto-Fenton, o custo de aquisição da(s) lâmpada(s) deve ser incorporado. Os modelos desenvolvidos contemplam a possibilidade de se usar tanto uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (tipo 1), 1000 vezes mais intensa e potente que a de Andreozzi et al. (2000), como uma de baixa pressão (tipo 2), 1000 vezes mais intensa e potente que a de Alnaizy e Akgerman (2000). Portanto, a equação para o custo de capital é expressa por:

$$C_{cp} = F_{Lang} \cdot \left(\sum_{rt=1}^{RT} if_{rt} \cdot C_{aq,rt} + iff_{rt} \cdot C_{aq,rt} + iff_{11,rt} C_{aq,11} + iff_{12,rt} C_{aq,12} + C_{aq,rem} \right) \quad (7.2)$$

onde $C_{aq,11}$ é o custo da compra da lâmpada tipo 1

$C_{aq,12}$ é o custo da compra da lâmpada tipo 2

iff_{rt} é a variável binária que denota a existência do reator de processo foto-Fenton rt na rede

$iff_{1,rt}$ é a variável binária que denota a existência da lâmpada tipo 1 no reator rt

$iff_{2,rt}$ é a variável binária que denota a existência da lâmpada tipo 2 no reator rt

7.1.2. Custos de Operação do Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton

Para o processo Fenton, o custo de operação referente ao tratamento de efluentes com fenol contempla o custo de aquisição dos reagentes, que é proporcional às vazões das correntes de alimentação dos reagentes definidas no Capítulo 6. Portanto, a expressão para o custo de operação pode ser definida como:

$$C_{op} = d_{op} \cdot \left(\sum_{rt=1}^{RT} C_{Fe2T} \cdot F_{R-Fe2+,rt} \cdot S_{Fe2T,R-Fe2+} + C_{H2O2} \cdot F_{R-H2O2,rt} \cdot S_{H2O2,R-H2O2} \right) \quad (7.3)$$

onde C_{op} é o custo de operação

C_{Fe2T} é o custo de aquisição do $FeSO_4$

C_{H2O2} é o custo de aquisição do H_2O_2

d_{op} é o período de tempo em que a planta de tratamento opera em um período de um ano

No caso do processo foto-Fenton, faz-se a adição também do custo de energia elétrica referente ao uso da(s) lâmpada(s):

$$C_{op} = d_{op} \cdot \left(\sum_{rt=1}^{RT} C_{Fe2T} \cdot F_{R-Fe2+,rt} \cdot S_{Fe2T,R-Fe2+} + C_{H2O2} \cdot F_{R-H2O2,rt} \cdot S_{H2O2,R-H2O2} + C_{en} \cdot iff_{1,rt} \cdot P_{l1} + C_{en} \cdot iff_{2,rt} \cdot P_{l2} \right) \quad (7.4)$$

onde C_{en} é o custo da energia elétrica

P_{11} é a potência da lâmpada tipo 1

P_{12} é a potência da lâmpada tipo 2

7.1.3. Custos de Depreciação do Tratamento de Efluentes com Fenol pelos Processos Fenton e Foto-Fenton

O custo de depreciação se refere à redução do valor do bem devido ao uso e desgaste deste. Este é um valor contábil, e não necessariamente um valor de saída de caixa. O custo de depreciação contempla os reatores, sistema de remoção de ferro e lâmpadas presentes na rede:

$$C_{dp} = \frac{1}{ny} \left(\sum_{rt=1}^{RT} if_{rt} \cdot C_{aq,rt} + iff_{rt} \cdot (C_{aq,rt} + iff_{l1,rt} \cdot C_{aq,l1} + iff_{l2,rt} \cdot C_{aq,l2}) + C_{aq,rem} \right) \quad (7.5)$$

onde C_{dp} é o custo da depreciação dos equipamentos em 1 ano

ny é o número de anos no qual o equipamento é depreciado

A equação (7.5) calcula um custo de depreciação linear (Brealey; Myers, 2003). Para este trabalho, será feita a seguinte simplificação:

$$ny = T \quad (7.6)$$

7.1.4. Cálculo do Valor Atual de uma Planta de Tratamento de Efluentes com Fenol

Para o cálculo do valor atual do custo de uma planta de tratamento de efluentes contaminados com fenol via processos Fenton e foto-Fenton é necessário o cálculo dos valores atuais dos custos de capital, operação e depreciação da planta em um período de T anos.

Considerou-se que o custo de capital é despendido todo no início e, portanto, o valor atual do custo de capital é o próprio custo de capital de acordo com a equação (2.25):

$$PV_{cp,T} = C_{cp} \quad (7.7)$$

O valor presente do custo de operação é dado pela equação (2.27):

$$PV_{op,T} = C_{op} \left(\frac{1}{ir_{real}} - \frac{1}{ir_{real} \cdot (1 + ir_{real})^T} \right) \quad (2.27)$$

Para o valor presente do custo de depreciação, a seguinte expressão é usada:

$$PV_{dp,T} = C_{dp} \left(\frac{1}{ir_{real}} - \frac{1}{ir_{real} \cdot (1 + ir_{real})^T} \right) \quad (2.29)$$

onde $PV_{dp,T}$ é o valor presente do custo da depreciação dos equipamentos no período de T anos

O valor presente do custo da planta conforme mencionado no Capítulo 2 é dado por:

$$PV_{plant,T} = PV_{cp,T} + PV_{op,T} + PV_{dp,T} \quad (2.30)$$

onde $PV_{plant,T}$ é o valor presente do custo da planta no período de T anos

Para a síntese ótima de uma planta de tratamento de efluentes contaminados com fenol via processos Fenton e foto-Fenton, a função objetivo pode ser expressa pela minimização do valor atual do custo da planta:

$$Z = \min PV_{plant,T} \quad (7.8)$$

A síntese ótima deve gerar uma solução que atenda à seguinte restrição de qualidade do efluente tratado:

$$\sum_{j \in \{aromático\}} S_{j, FN} \cdot MM_j \leq 0,5 \text{ mg.L}^{-1} \quad (7.9)$$

7.1.5. Preços Orientativos de Equipamentos e Reagentes

Os resultados da síntese ótima de uma rede de reatores de POA dependem sensivelmente dos valores atribuídos aos custos dos equipamentos e dos reagentes usados. Estes preços, por sua vez, variam bastante de acordo com o ano, local da planta, quantidade de reagentes adquirida, fornecedores, etc. Obviamente, pode-se efetuar a síntese em problemas reais com valores específicos para os parâmetros, porém, para esta tese a análise é efetuada usando preços orientativos de mercado e faixas típicas de valores de parâmetros de avaliação econômica. As Tabelas 7.1 e 7.2 mostram os preços orientativos médios de reagentes e equipamentos entre 2006 e 2008.

Tabela 7.1 – Preços Orientativos Médios de Equipamentos para uma Rede de Reatores de POA

| Equipamento | Custo | Referência |
|--|--------------|---------------------------------|
| Reator de 9463,5 L (2500 gal) | US\$1.320,00 | Bailiff Enterprises (2009) |
| Sistema de filtração para remoção de 100 ppm ferro (vazão de 6 GPM ou 0,61 L.s ⁻¹) | US\$589,00 | Excel Water Technologies (2009) |
| Lâmpada Ultravioleta de Mercúrio (Alta ou Baixa Pressão) | US\$98,00 | Big Brand Water Filter (2009) |

Tabela 7.2 – Preços Orientativos Médios de Reagentes para uma Rede de Reatores de POA

| Reagente | Custo | Referência |
|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| H ₂ O ₂ | US\$0,003 / mol | US Peroxide (2009) |
| FeSO ₄ | US\$0,036 / mol | The Innovation Group (2009) |
| Energia Elétrica | US\$0,155 / kWh | Eletropaulo (2009) |

Para os estudos realizados neste trabalho foram adotados os parâmetros de avaliação econômica apresentados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Parâmetros para Avaliação Econômica de um Projeto de Rede de Reatores de POA

| Parâmetro | Valor | Referência |
|----------------------|------------------------------------|-----------------|
| Taxa de CDI | 14,9% (média anual de 2004 a 2008) | Invertia (2009) |
| Taxa de Inflação | 13,4% (média anual de 2004 a 2008) | Invertia (2009) |
| Período de Avaliação | 20 anos | - |

Pela equação (2.26), os parâmetros da Tabela 7.3 resultam numa taxa de juros real de 1,3%.

7.2. Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Oxidativo Avançado

7.2.1. Parâmetros para Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Oxidativo Avançado

Foram definidos os seguintes valores base de parâmetros do modelo de superestrutura, mostrados na Tabela 7.4, para as sínteses efetuadas nesta seção.

Tabela 7.4 – Valores Base de Parâmetros para Síntese de Rede de Reatores de POA

| Parâmetro | Valor |
|--|--|
| Vazão de efluente (F_{FD}) | 1 L.s ⁻¹ |
| Concentração de fenol no efluente ($S_{fenol,FD}$) | 1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ |
| Dias de operação por ano (d_{op}) | 365,25 dias.ano ⁻¹ |
| Período de Avaliação (T) | 20 anos |
| Taxa de juros real (ir_{real}) | 1,31% |
| $S_{H2O2,R-H2O2}$ | 1,0 mol.L ⁻¹ |
| $S_{Fe2T,R-Fe2+}$ | 1,0 mol.L ⁻¹ |
| P_{11} | 125 kW |
| P_{12} | 15 kW |

Foram feitas análises de sensibilidade variando os valores de F_{FD} , $S_{fenol,FD}$, d_{op} , T , ir_{real} para estudar os efeitos de cada um destes parâmetros na solução ótima para a superestrutura da rede. Para cada otimização realizada, um parâmetro é variado, enquanto os outros têm seus valores mantidos iguais aos valores base.

As faixas de variação destes valores para as otimizações realizadas são mostradas na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Faixas de Variação para os Valores dos Parâmetros Analisados

| Parâmetro | Faixa de Variação |
|--|---|
| Vazão de efluente (F_{FD}) | 0,1 a 10 L.s ⁻¹ |
| Concentração de fenol no efluente ($S_{fenol,FD}$) | 1,0x10 ⁻⁴ a 1,0x10 ⁻² mol.L ⁻¹ |
| Dias de operação por ano (d_{op}) | 100 a 365,25 dias.ano ⁻¹ |
| Período de Avaliação (T) | 5 a 20 anos |
| Taxa de juros real (ir_{real}) | 0 a 10 % |

7.2.2. Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Fenton

Para uma rede de um reator de processo Fenton, esta obrigatoriamente conterá o reator ($if_1 = 1$) em questão para tratar o efluente contaminado com fenol. Portanto, o modelo resultante é um NLP resolvido com o *solver CONOPT* (Drud, 1994).

As Figuras 7.1 a 7.5 mostram os resultados da análise de sensibilidade para os parâmetros F_{FD} , $S_{fenol,FD}$, d_{op} , T , ir_{real} , respectivamente. Note que as Figuras 7.1 e 7.2 são apresentadas em escala log-log, enquanto as Figuras 7.3 a 7.5 estão em escala semi-log.

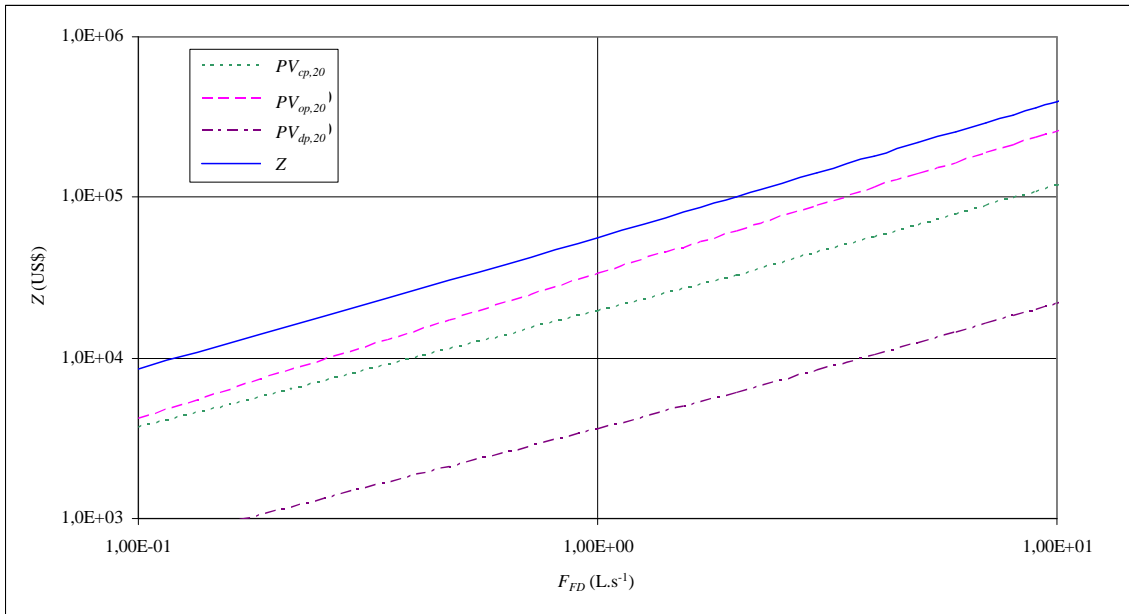


Figura 7.1 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função da vazão de efluente

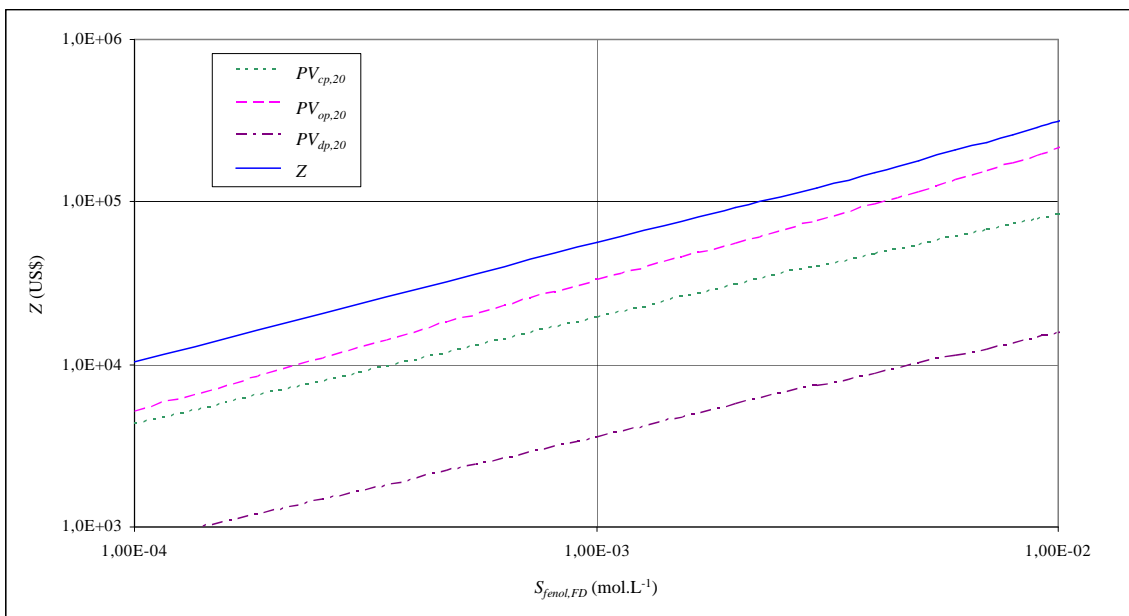


Figura 7.2 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função da concentração de fenol na corrente de alimentação

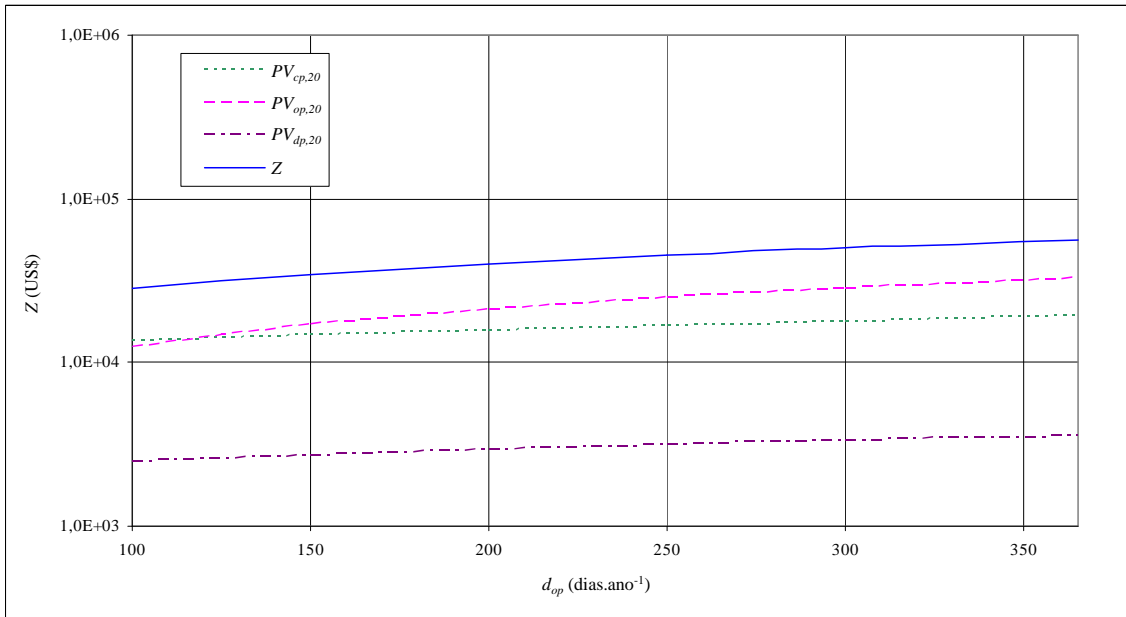


Figura 7.3 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função dos dias de operação por ano da planta

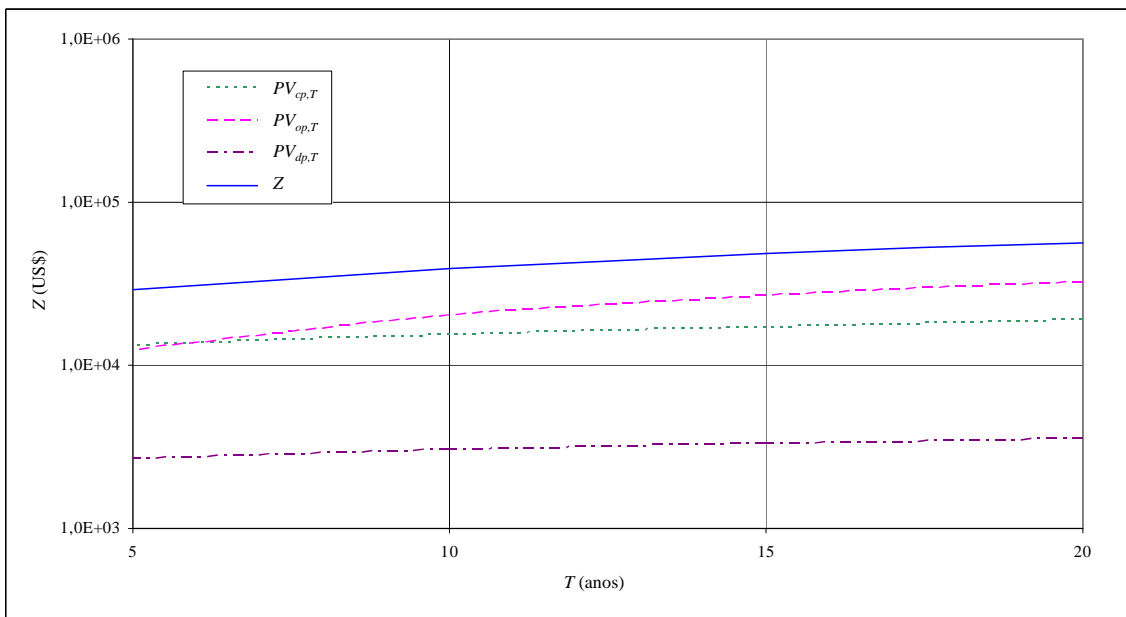


Figura 7.4 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função do período de avaliação

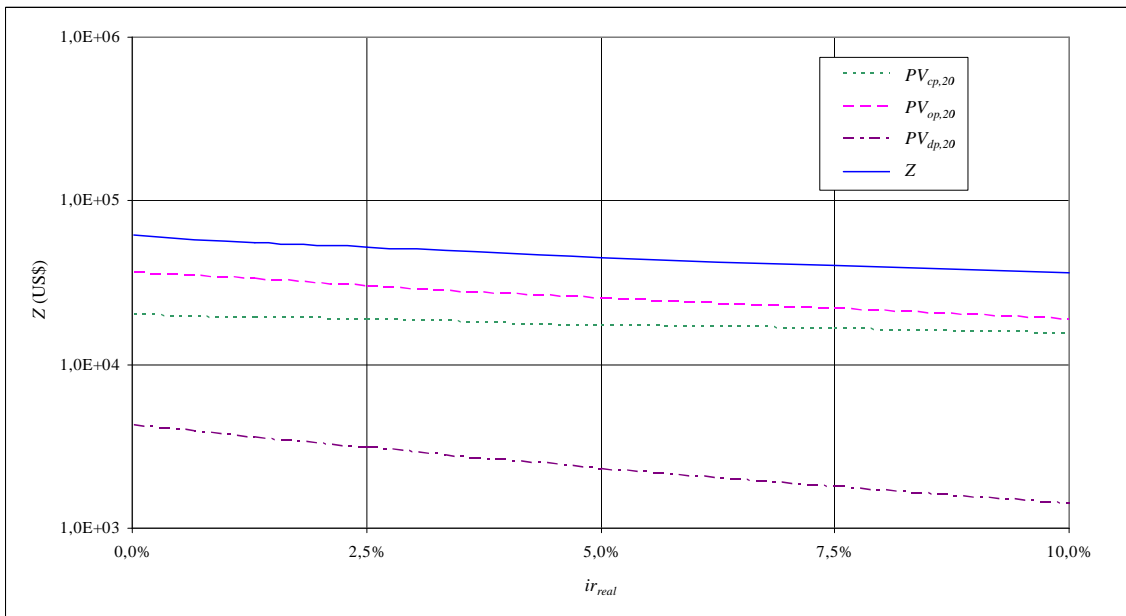


Figura 7.5 – Valor da função objetivo para síntese de rede de 1 reator de processo Fenton em função da taxa de juros real

As Figuras 7.1 e 7.2 mostram que quanto maior a carga de fenol a ser degradada, maiores serão os custos de operação em relação aos custos de capital e de depreciação. Nota-se que os custos de operação aumentam linearmente com a quantidade de reagentes usada no tratamento, porém os custos de capital e de depreciação aumentam de acordo com um fator exponencial de 0,6 em relação aos equipamentos adquiridos para a planta.

Apesar da quantidade de fenol a ser degradada ser igual tanto no caso de $F_{FD} = 10 \text{ L.s}^{-1}$ e $S_{fenol,FD} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ como no caso de $F_{FD} = 1 \text{ L.s}^{-1}$ e $S_{fenol,FD} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, o valor de Z é maior para o primeiro caso, onde a vazão de efluente é maior. Isso ocorre porque vazões maiores de efluente acarretam tempos de residência menores no reator; portanto é necessário uma maior capacidade para processar o efluente.

Para uma taxa de juros real de 10,0%, é mostrado na Figura 7.5 que o valor de Z atinge o menor valor, uma vez que o valor descontado dos custos de operação da planta nos anos finais decresce com o aumento da taxa de juros real.

A Figura 7.6 mostra a configuração da solução ótima para a superestrutura de rede de um reator de processo Fenton tratando um efluente contaminado com fenol com os valores base de parâmetros listados na Tabela 7.4.

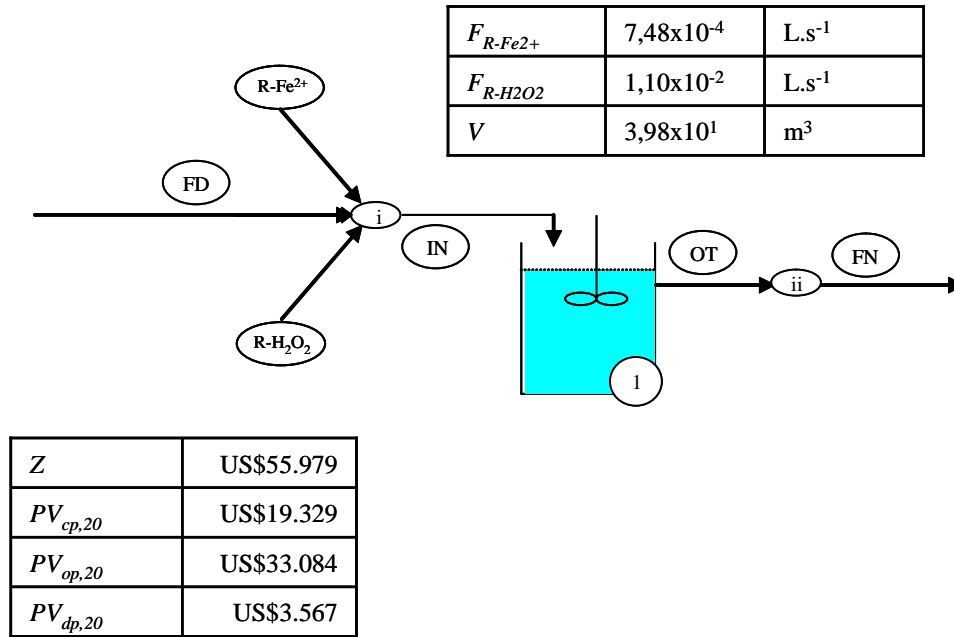


Figura 7.6 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 1 reator de processo Fenton (parâmetros com valores base)

Para o caso da concentração de fenol na alimentação ter o valor máximo da Tabela 7.5, $S_{fenol,FD} = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, a configuração da solução ótima é apresentada na Figura 7.7. A carga de fenol, $m_{fenol,FD}$, para o caso da Figura 7.6 é de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot s^{-1}$, enquanto que para o caso da Figura 7.7, $m_{fenol,FD} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot s^{-1}$.

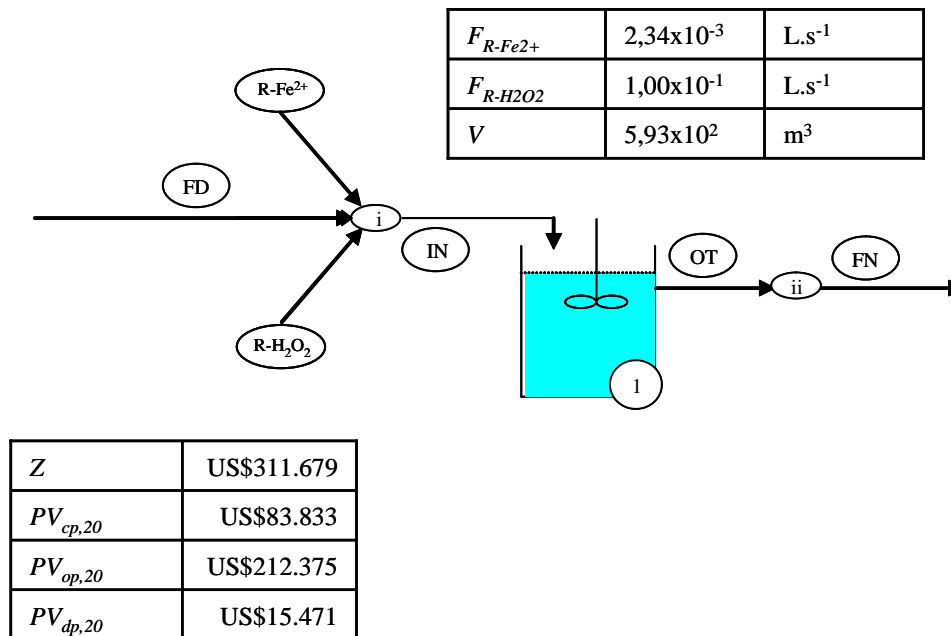


Figura 7.7 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 1 reator de processo Fenton ($S_{fenol,FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)

US Peroxide (2009) recomenda que para o tratamento via processo Fenton de efluentes contaminados com fenol sejam usados 5,0 kg de H_2O_2 para cada kg de fenol. A solução ótima apresentada na Figura 7.6 apresenta uma razão mássica de 4,0 kg de H_2O_2 /kg de fenol, enquanto que a solução ótima da Figura 7.7 esta razão é de 3,6 kg de H_2O_2 /kg de fenol. A redução no valor desta razão mássica decorre da dependência linear entre os custos de operação e o consumo dos reagentes. Para compensar essa redução na quantidade específica de reagentes, a solução ótima da Figura 7.7 apresenta uma razão do volume de reator pela carga de fenol igual a $5,93 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$, enquanto para a solução ótima da Figura 7.6 esse valor é de $3,98 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7.2.3. Síntese de uma Rede de Um Reator de Processo Foto-Fenton

Para uma rede de um reator de processo foto-Fenton, o *solver* utilizado foi o *DICOPT++* (Kocis; Grossmann, 1989; Viswanathan; Grossmann, 1990), uma vez que o reator pode conter ou a lâmpada tipo 1 ou tipo 2. Para este caso, é estabelecida a seguinte restrição:

$$iff_{11,1} + iff_{11,2} = 1 \quad (7.10)$$

A restrição (7.10) obriga o reator a possuir uma e apenas uma lâmpada. As Figuras 7.8 a 7.12 mostram os resultados para análises semelhantes àsquelas feitas na seção 7.2.2. Note que as Figuras 7.8 e 7.9 são apresentadas em escala log-log, enquanto as Figuras 7.10 a 7.12 estão em escala semi-log.

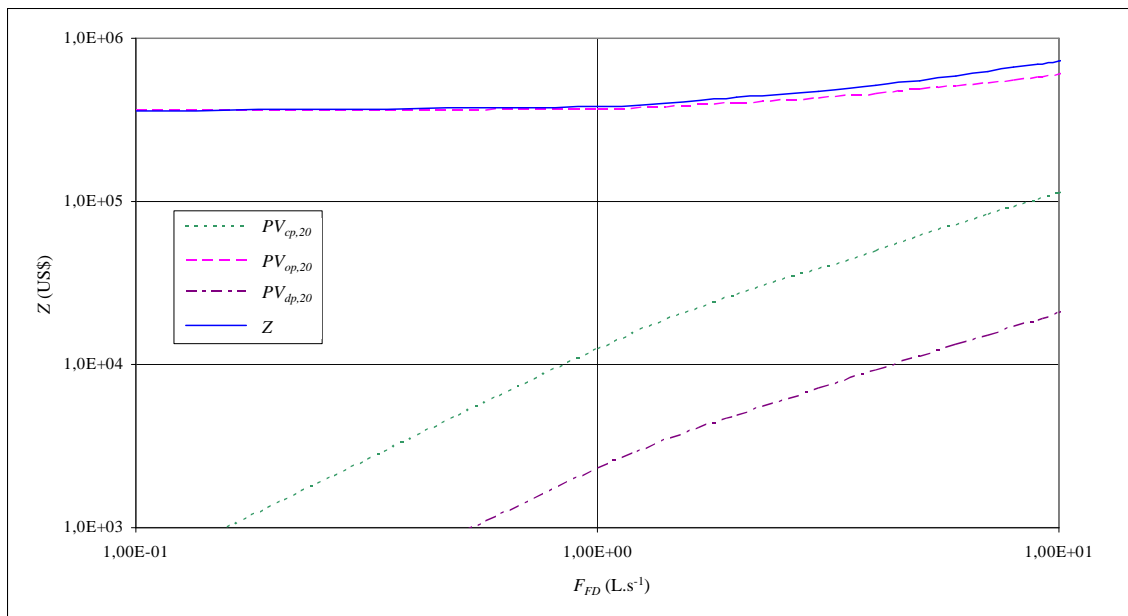


Figura 7.8 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função da vazão de efluente

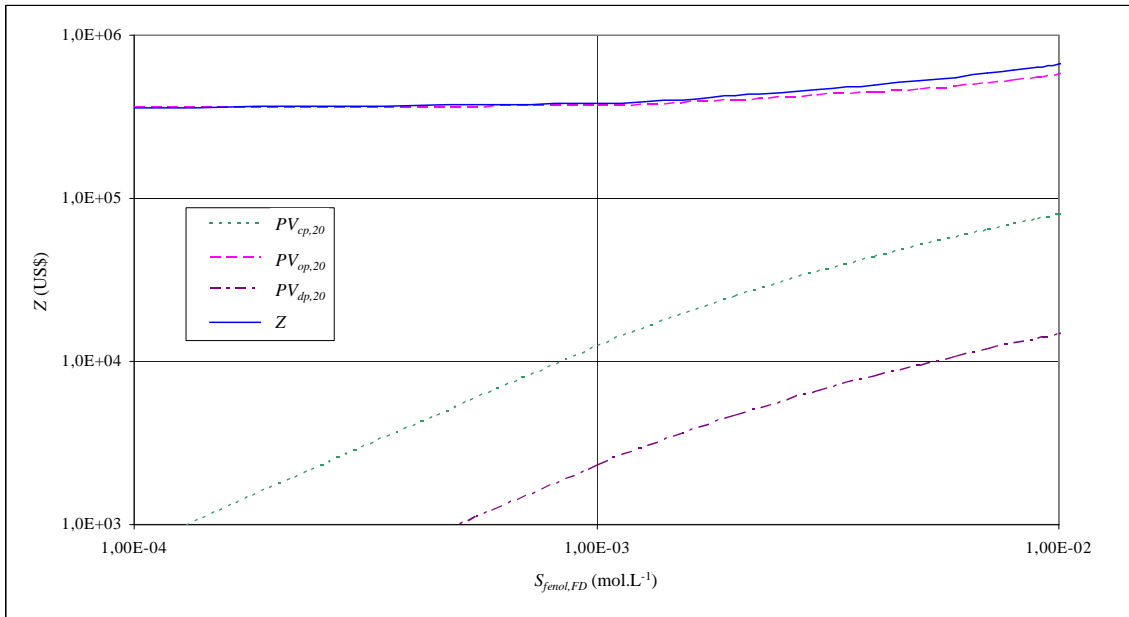


Figura 7.9 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função da concentração de fenol na corrente de alimentação

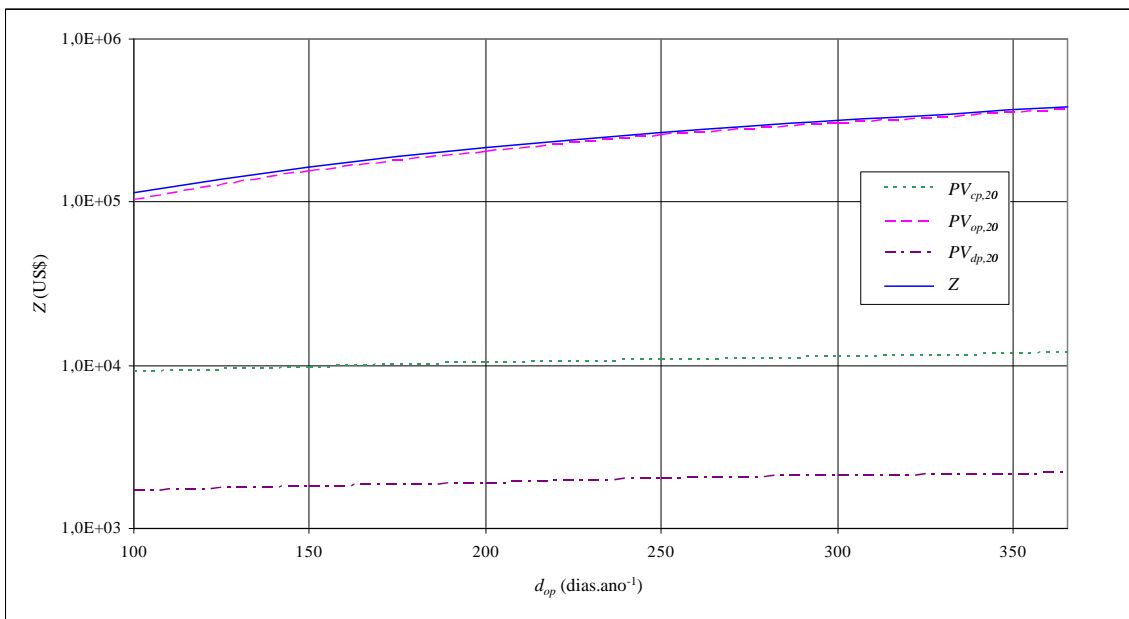


Figura 7.10 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função dos dias de operação por ano da planta

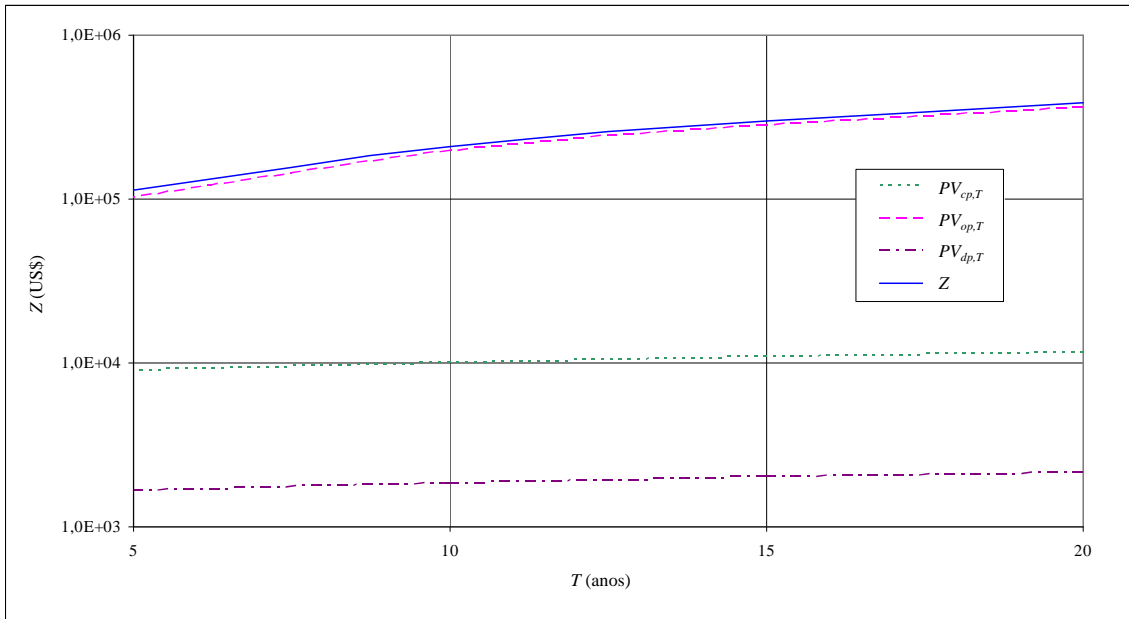


Figura 7.11 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função do período de avaliação

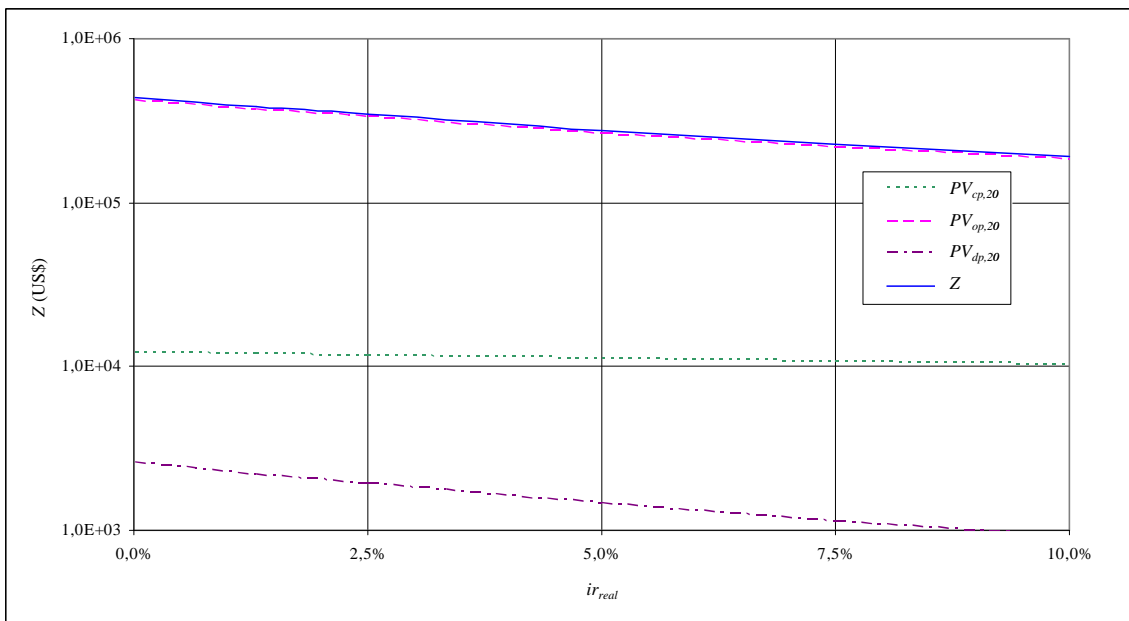


Figura 7.12 – Valor da função objetivo para síntese de rede um reator de processo foto-Fenton em função da taxa de juros real

Todas as soluções ótimas resultaram na escolha da lâmpada tipo 2 devido à menor potência desta, e conseqüentemente uma redução no consumo de energia elétrica.

A Figura 7.13 mostra a configuração da solução ótima para a superestrutura de rede de 1 reator de processo foto-Fenton tratando um efluente contaminado com fenol com os valores de parâmetros listados na Tabela 7.4.

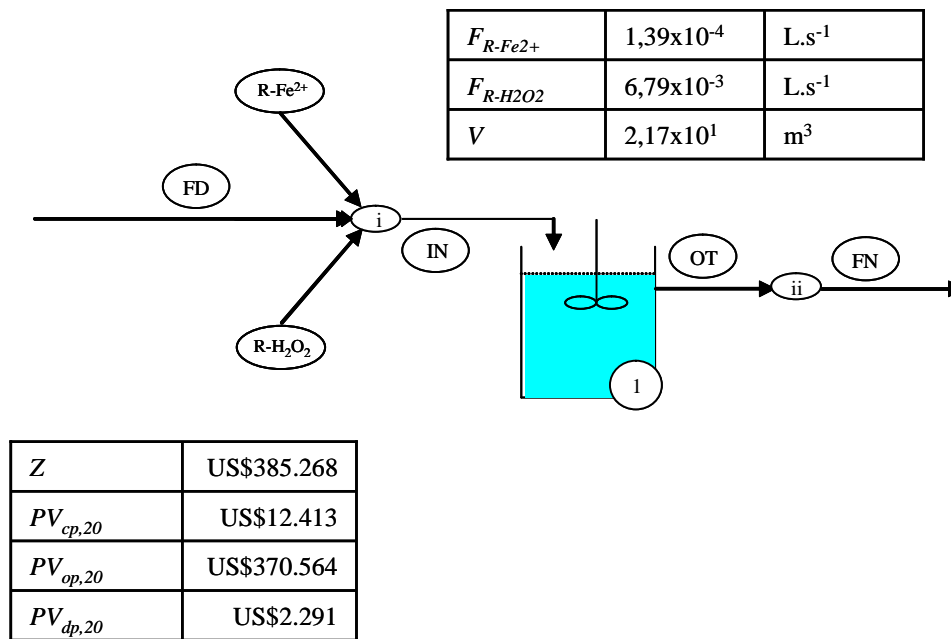


Figura 7.13 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 1 reator de processo foto-Fenton (parâmetros com valores base)

Devido ao custo adicional de energia elétrica para a operação com as lâmpadas UV, os custos para as soluções ótimas da síntese do processo foto-Fenton são significativamente maiores que os custos para as do processo Fenton. Comparando as Figuras 7.6 e 7.13, o custo do processo foto-Fenton é cerca de 600% maior que o do Fenton para o caso dos parâmetros com valores base. Para cargas maiores de fenol, essa diferença diminui, porém não é menor que cerca de 30%. Para $d_{op} = 365,25$ dias/ano, $ir_{real} = 1,3\%$ e $T = 20$ anos, o custo da energia elétrica é de US\$356.556.

As Figuras 7.14 e 7.15 mostram a comparação entre os valores de Z e os volumes dos reatores nos eixos secundários para os processos Fenton e foto-Fenton.

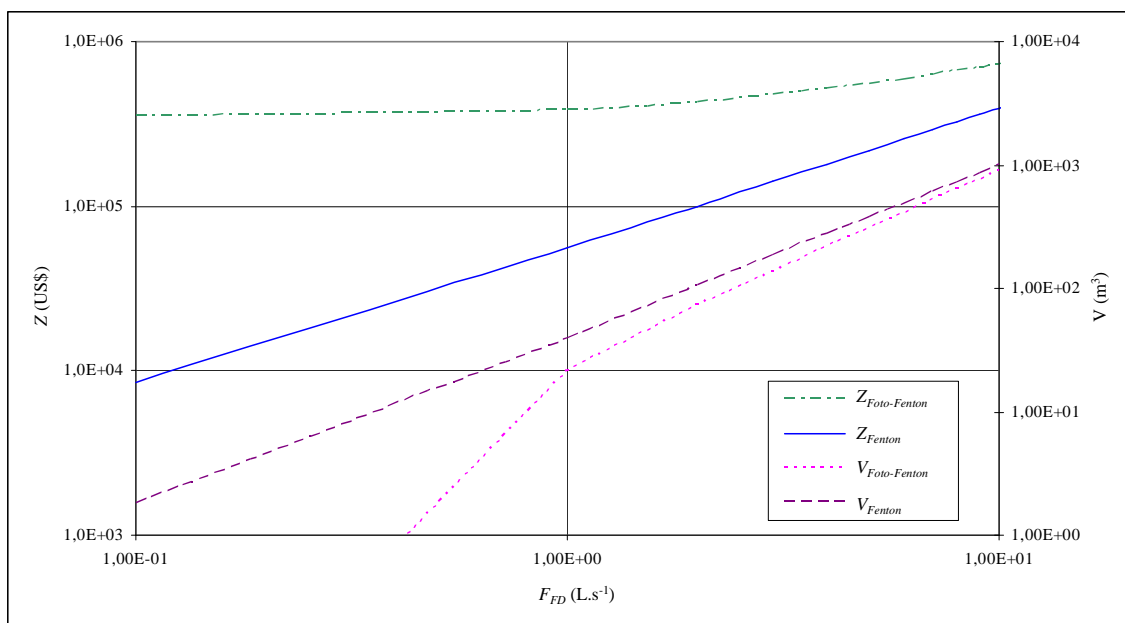


Figura 7.14 – Valores da função objetivo e do volume ótimo para sínteses de rede um reator de POA para diferentes valores de vazão de efluente nos processos Fenton e foto-Fenton

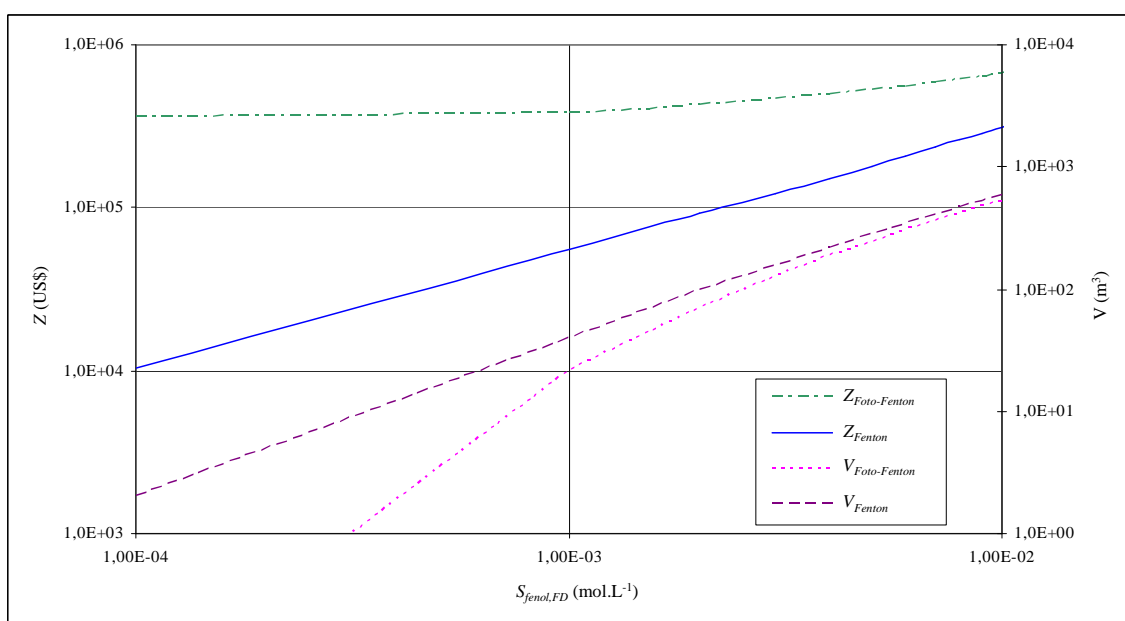


Figura 7.15 – Valores da função objetivo e do volume ótimo para sínteses de rede um reator de POA para diferentes valores de concentração de fenol na alimentação nos processos Fenton e foto-Fenton

Uma outra alternativa para comparação entre os processos Fenton e foto-Fenton é a seguinte. Partindo da simplificação que a intensidade de radiação de uma lâmpada é linearmente variável com a potência desta, a equação (7.4) é alterada para que esta potência, P_l , torne-se uma variável não-negativa e um grau de liberdade do modelo de superestrutura de rede de um reator de processo foto-Fenton:

$$C_{Op} = t_{Op} \cdot \left(\sum_{r=1}^{RT} C_{Fe2+} \cdot F_{R-Fe2+,r} \cdot S_{Fe2T,R-Fe2+} + C_{H2O2} \cdot F_{R-H2O2,r} \cdot S_{H2O2,R-H2O2} + C_{en} \cdot P_l \right) \quad (7.11)$$

Para esta função objetivo, nota-se que não há variáveis binárias. Caso a solução ótima resulte em uma potência da lâmpada nula, o reator passa a ser de processo Fenton, caso contrário, passa a ser de processo foto-Fenton. Portanto, foram feitas novas otimizações usando o *solver CONOPT*, e os resultados destas otimizações coincidem com aqueles da seção 7.2.2. e apresentados nas Figuras 7.1 a 7.5.

Observando os resultados apresentados nas Figuras 7.1 a 7.15, conclui-se que o processo Fenton é mais vantajoso economicamente que o processo foto-Fenton para as faixas de variação dos parâmetros propostas na Tabela 7.5. Caso a fonte de radiação ultravioleta fosse solar, o processo foto-Fenton provavelmente reverteria esta desvantagem. O processo foto-Fenton possibilita a degradação do fenol a níveis exigidos pelo CONAMA (2005) usando reatores menores e quantidades menores de reagentes do que em comparação com o processo Fenton. Isso tornaria o processo foto-Fenton viável em caso de haver uma restrição quanto ao espaço para a planta ou quanto ao uso de reagentes.

7.3. Síntese de uma Rede de Múltiplos Reatores de Processo Fenton

Para as sínteses de múltiplos reatores de POAs, a superestrutura da rede apenas contempla reatores de processo Fenton, segundo as conclusões apresentadas na seção 7.2. Foram feitas sínteses de rede de dois e de três reatores de processo Fenton e análises de

sensibilidade similares àquelas feitas para a síntese de rede de um reator usando os valores bases da Tabela 7.4 e as faixas de variação da Tabela 7.5. Os resultados obtidos para a superestrutura de rede de dois e três reatores são posteriormente comparados com aqueles obtidos para a superestrutura de rede de um reator.

7.3.1. Síntese de uma Rede de Dois Reatores de Processo Fenton

Usando o *solver DICOPT++*, foram efetuadas otimizações para o modelo de superestrutura de rede de dois reatores de processo Fenton. A Figura 7.16 mostra a configuração da solução ótima para a superestrutura de rede de 2 reatores de processo Fenton tratando um efluente contaminado com fenol com os valores base de parâmetros listados na Tabela 7.4.

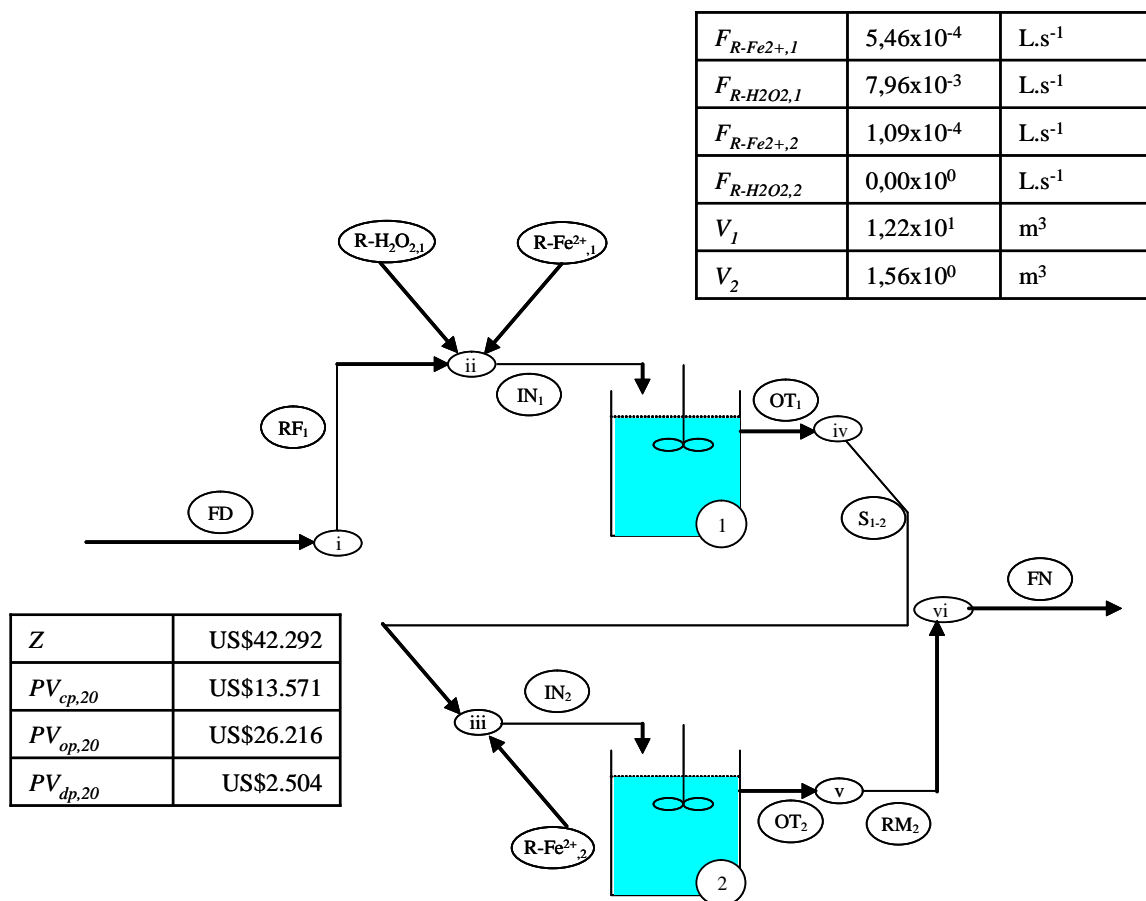


Figura 7.16 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 2 reatores de processo Fenton (parâmetros com valores base)

A solução ótima apresentada na Figura 7.16 possui dois reatores interligados em série, alimentação de FeSO_4 nos dois reatores, porém H_2O_2 alimentado somente no primeiro reator.

Observa-se que a solução ótima apresentada na Figura 7.16 possui um consumo menor de reagentes que aquele presente na solução ótima para a superestrutura de rede de 1 reator de processo Fenton. Todos os três custos avaliados são reduzidos quando a superestrutura contempla 1 reator a mais. O valor de Z para a solução ótima de uma rede de dois reatores de processo Fenton é de 76% em relação a uma de um reator de processo Fenton.

Para o caso da concentração de fenol na alimentação ter o valor máximo da Tabela 7.5, , $S_{\text{fenol},FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, a configuração da solução ótima é apresentada na Figura 7.17.

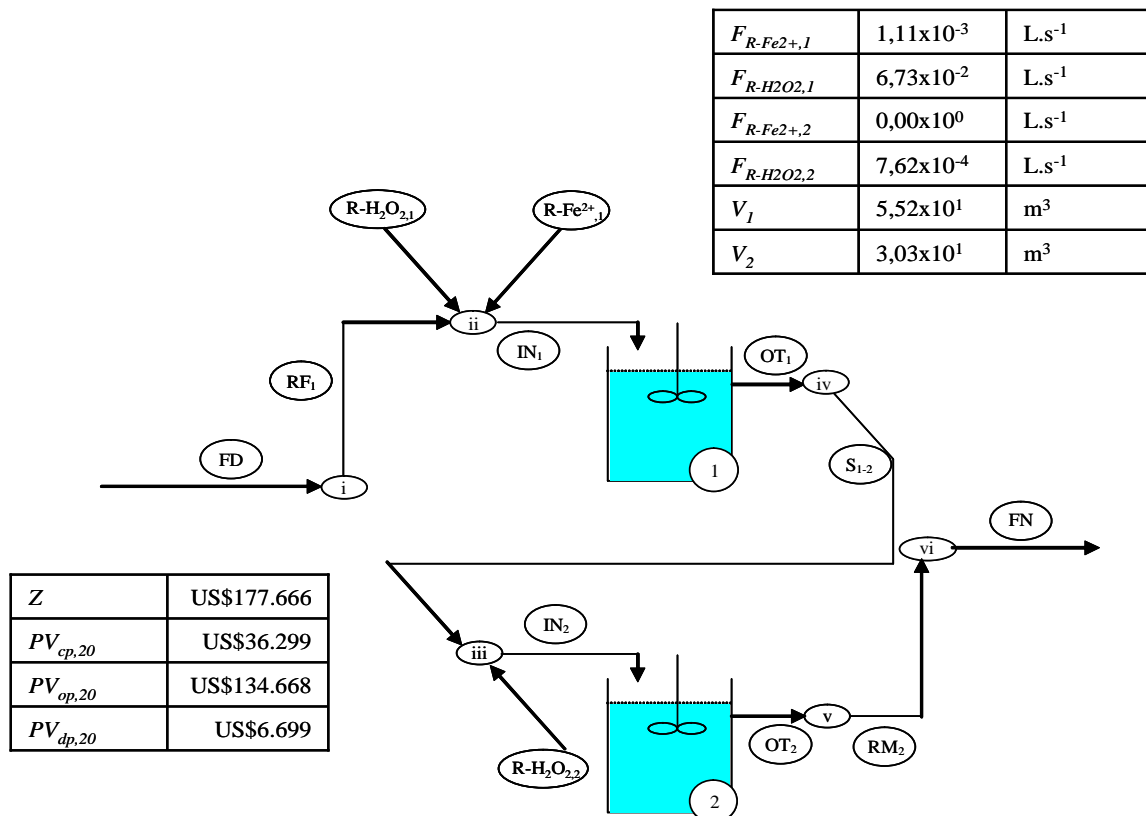


Figura 7.17 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 2 reatores de processo Fenton ($S_{\text{fenol},FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)

Na solução ótima da Figura 7.16, o volume do primeiro reator é cerca de 7,8 vezes maior que o volume do segundo, porém para a solução ótima da Figura 7.17, esta proporção é reduzida para cerca de 1,8 vezes. A quantidade de FeSO_4 usada na solução ótima da Figura 7.17 é cerca de 1,7 vezes maior que àquela usada na solução ótima da Figura 7.16, porém para o H_2O_2 , essa proporção é cerca de 8,5 vezes. A restrição imposta por CONAMA (2005) para a concentração máxima de ferro no efluente tratado resulta, para altas concentrações de fenol, em um conseqüente aumento da razão da quantidade de H_2O_2 usada pela quantidade de FeSO_4 usada.

Nota-se que a solução ótima da Figura 7.17 possui também os dois reatores interligados em série, mas ao contrário da solução ótima da Figura 7.16, a alimentação de FeSO_4 só ocorre no primeiro reator enquanto que H_2O_2 é alimentado em ambos os reatores. Esta mudança na rede pode também ser explicada pela restrição quanto à concentração residual de ferro.

A solução ótima apresentada na Figura 7.16 apresenta uma razão mássica de 2,9 kg de H_2O_2 /kg de fenol, enquanto que a solução ótima da Figura 7.17 esta razão é de 2,5 kg de H_2O_2 /kg de fenol.

7.3.2. Síntese de uma Rede de Três Reatores de Processo Fenton

Usando o *solver* *DICOPT++*, foram efetuadas otimizações para o modelo de superestrutura de rede de três reatores de processo Fenton. A Figura 7.18 mostra a configuração da solução ótima para a superestrutura de rede de 3 reatores de processo Fenton tratando um efluente contaminado com fenol com os valores base de parâmetros listados na Tabela 7.4.

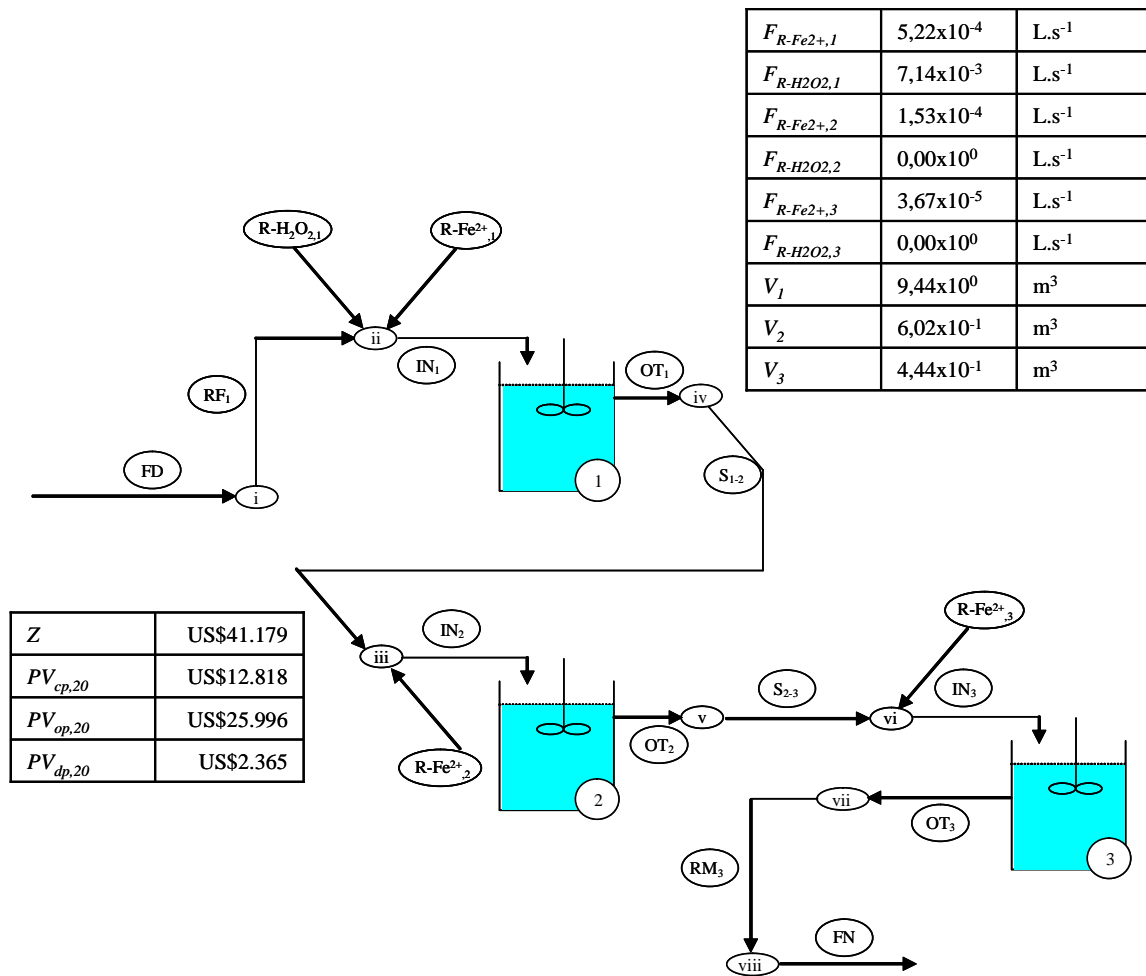


Figura 7.18 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 3 reatores de processo Fenton (parâmetros com valores base)

A solução ótima apresentada na Figura 7.18 possui três reatores interligados em série, alimentação de $FeSO_4$ nos três reatores, porém o H_2O_2 só é alimentado no primeiro reator.

Observa-se que a solução ótima apresentada na Figura 7.18 possui os três custos avaliados menores em comparação com a solução ótima para a superestrutura de rede de dois reatores de processo Fenton apresentada na Figura 7.16. O valor de Z para a solução ótima de uma rede de três reatores de processo Fenton é de 74% em relação a uma de um reator de processo Fenton.

Para o caso da concentração de fenol na alimentação ter o valor máximo da Tabela 7.5, $S_{fenol,FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, a configuração da solução ótima é apresentada na Figura 7.19.

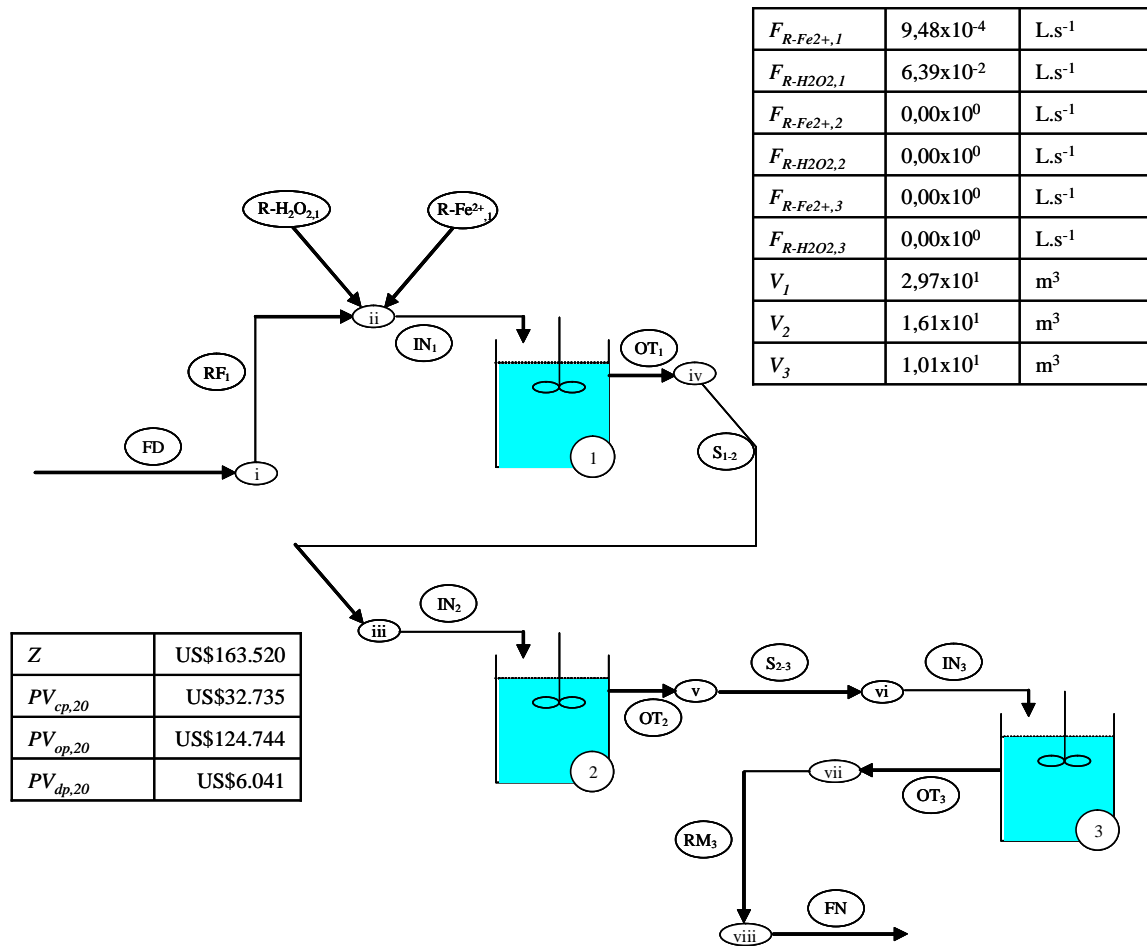


Figura 7.19 – Configuração da solução ótima da superestrutura de rede de 3 reatores de processo Fenton ($S_{fenol,FD} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)

Como na síntese ótima para uma rede de dois reatores de processo Fenton, nota-se que a solução ótima da Figura 7.19 possui também os três reatores interligados em série, mas ao contrário da solução ótima da Figura 7.18, a alimentação de FeSO_4 só ocorre no primeiro.

A solução ótima apresentada na Figura 7.18 apresenta uma razão mássica de 2,6 kg de H_2O_2/kg de fenol, enquanto que a solução ótima da Figura 7.19 esta razão é de 2,3 kg de H_2O_2/kg de fenol.

7.3.3. Comparação das Soluções Ótimas entre Redes de Um a Três Reatores de Processo Fenton

Com as análises de sensibilidade feitas para superestruturas de um, dois e três reatores de processo Fenton, foram feitas comparações entre as sínteses ótimas. As Figuras 7.20 a 7.29 mostram os resultados destas comparações entre sínteses ótimas de redes de um a três reatores de processo Fenton variando os parâmetros F_{FD} , $S_{fenol,FD}$, d_{op} , T , ir_{real} , respectivamente, tanto em termos da função objetivo quanto dos volumes totais dos reatores.

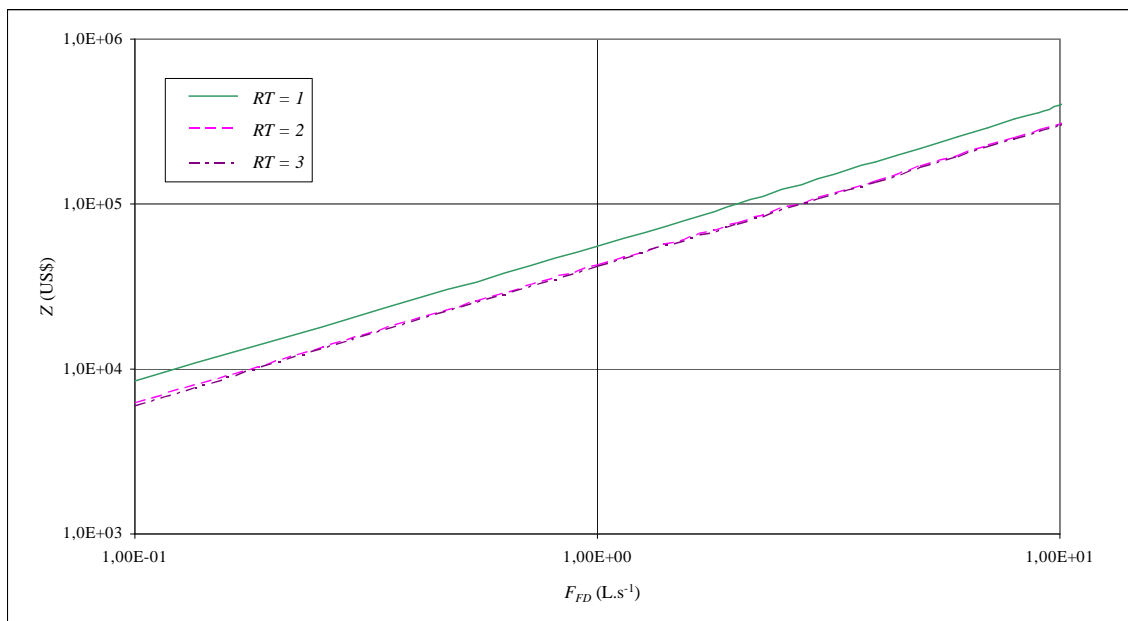


Figura 7.20 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de vazão de efluente

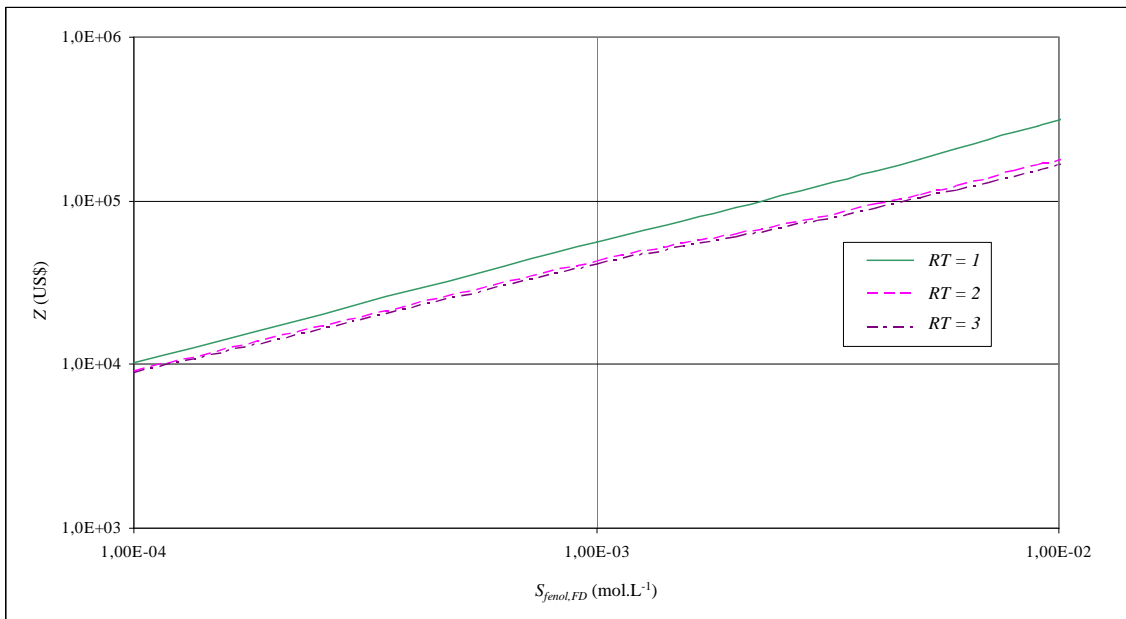


Figura 7.21 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de concentração de fenol na alimentação

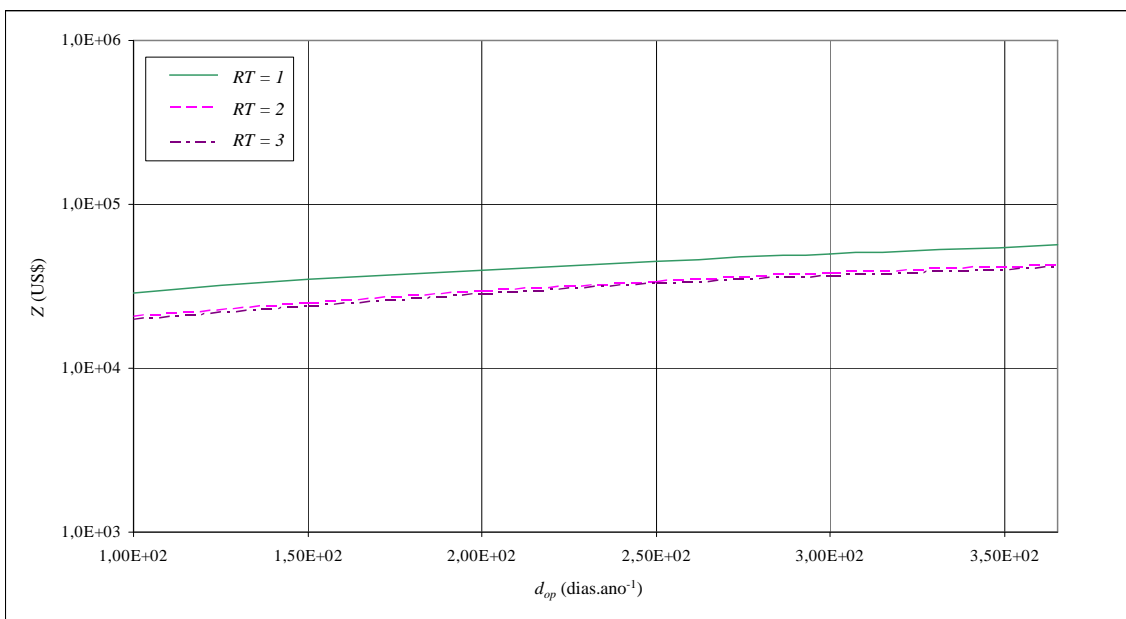


Figura 7.22 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores dos dias de operação por ano da planta

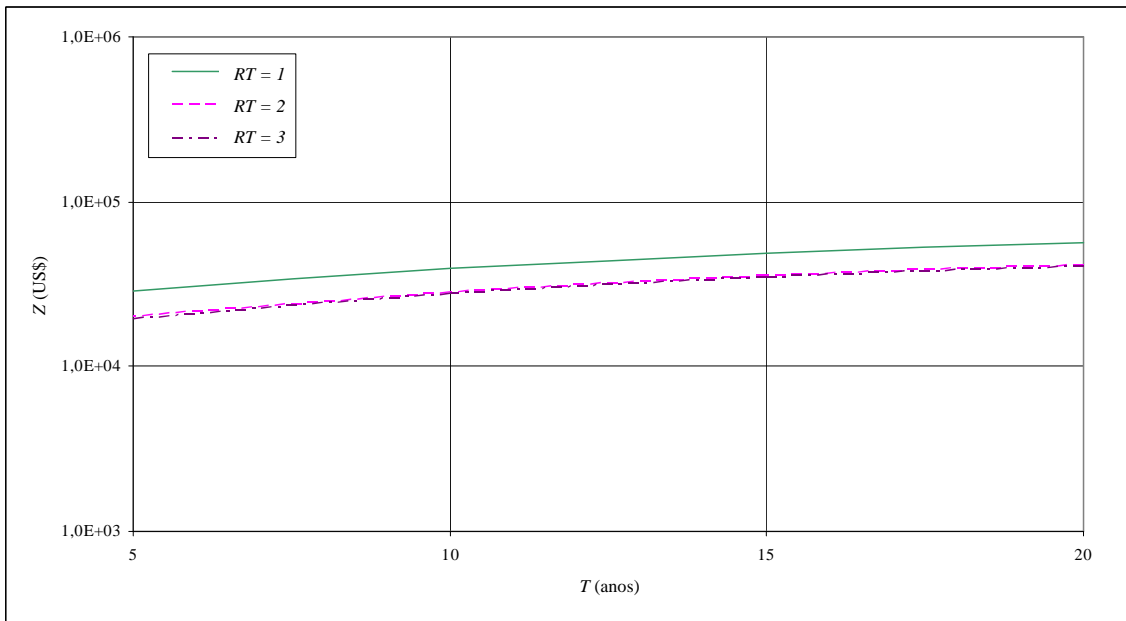


Figura 7.23 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de período de avaliação

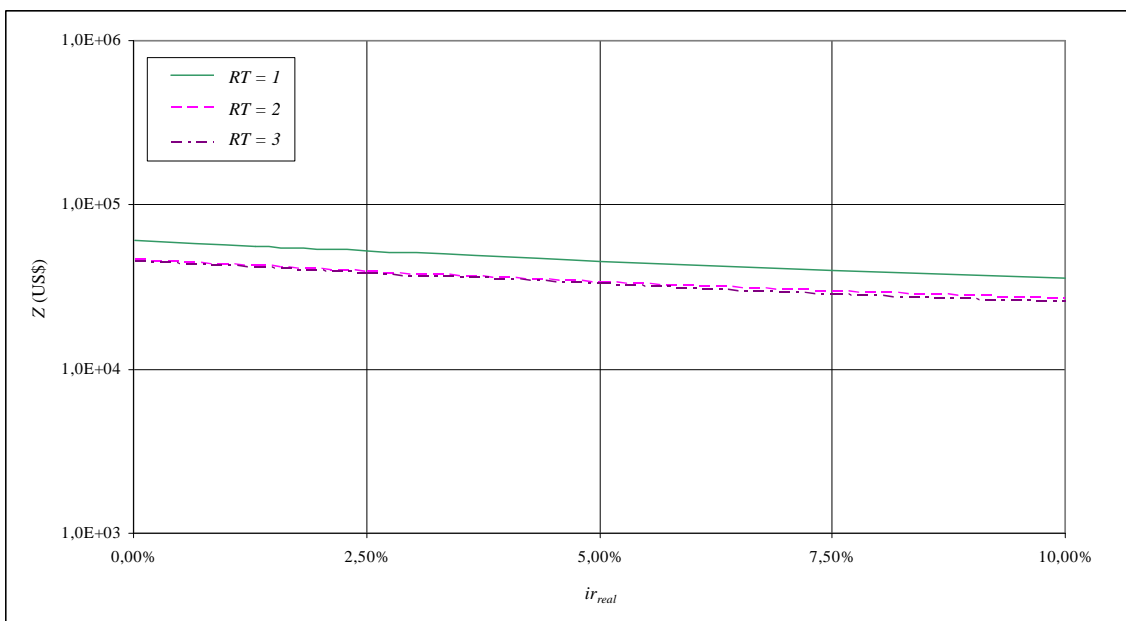


Figura 7.24 – Valores da função objetivo para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de taxa de juros real

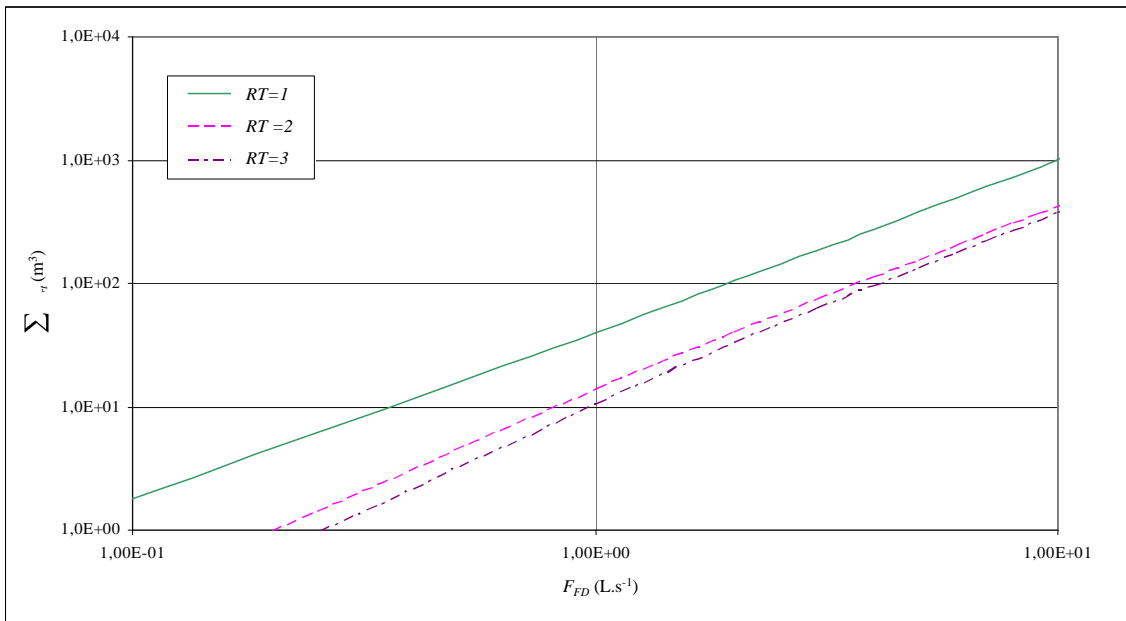


Figura 7.25 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de vazão de efluente

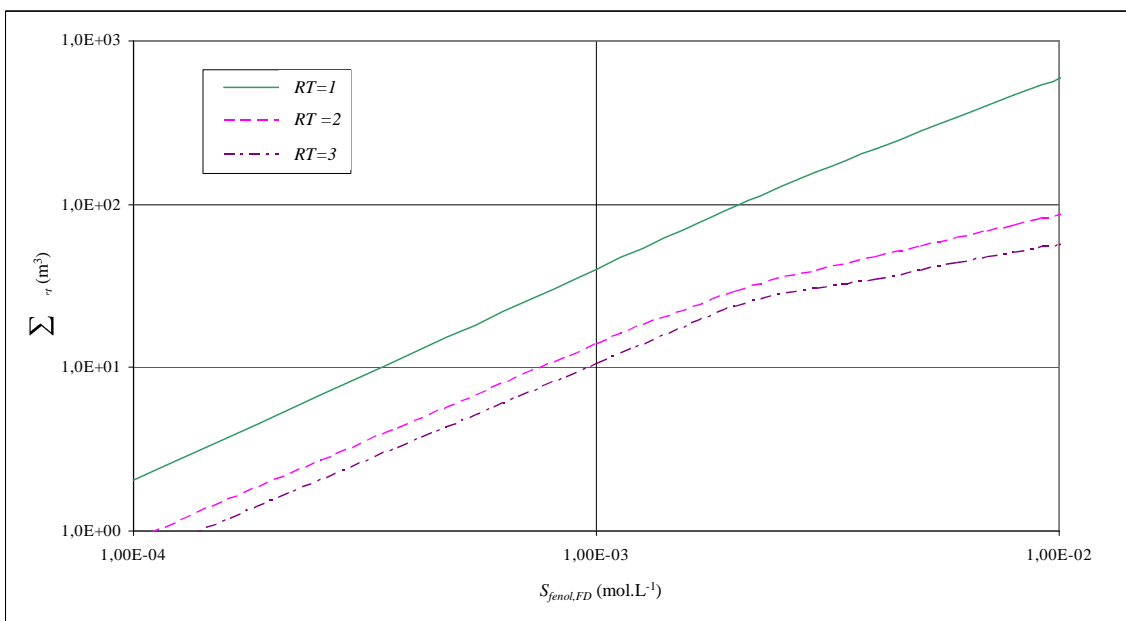


Figura 7.26 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de concentração de fenol na alimentação

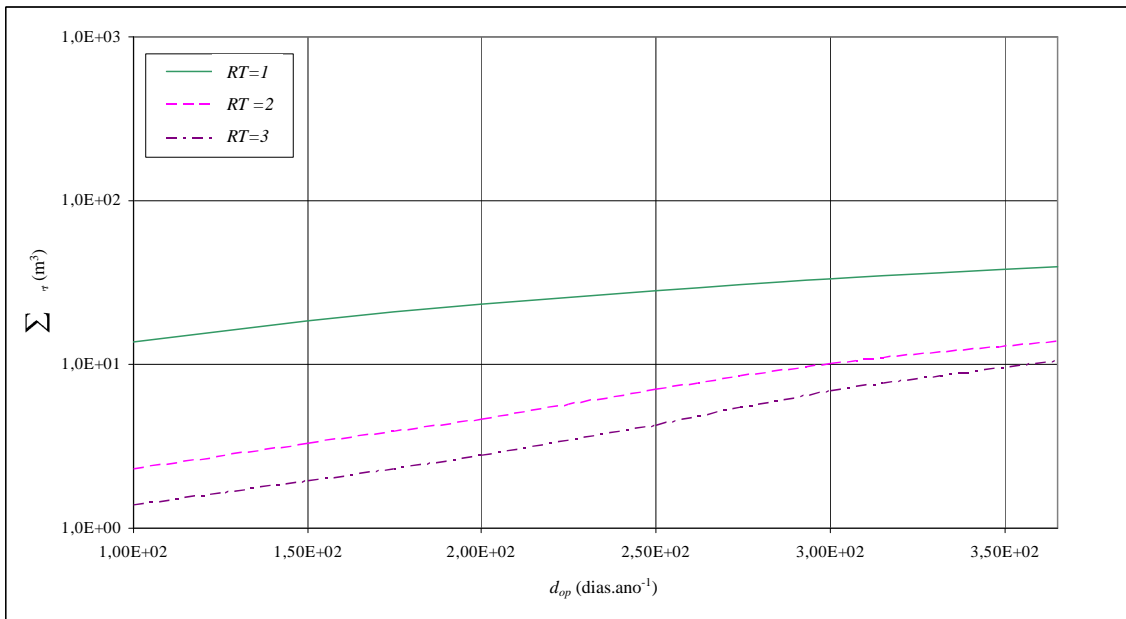


Figura 7.27 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores dos dias de operação por ano

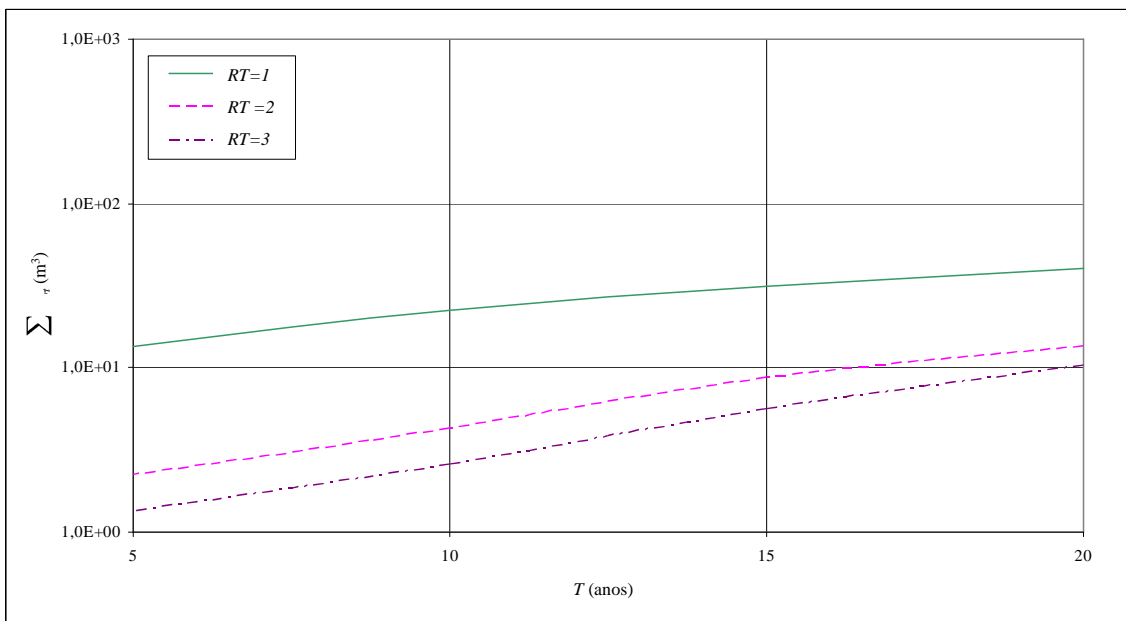


Figura 7.28 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de período de avaliação

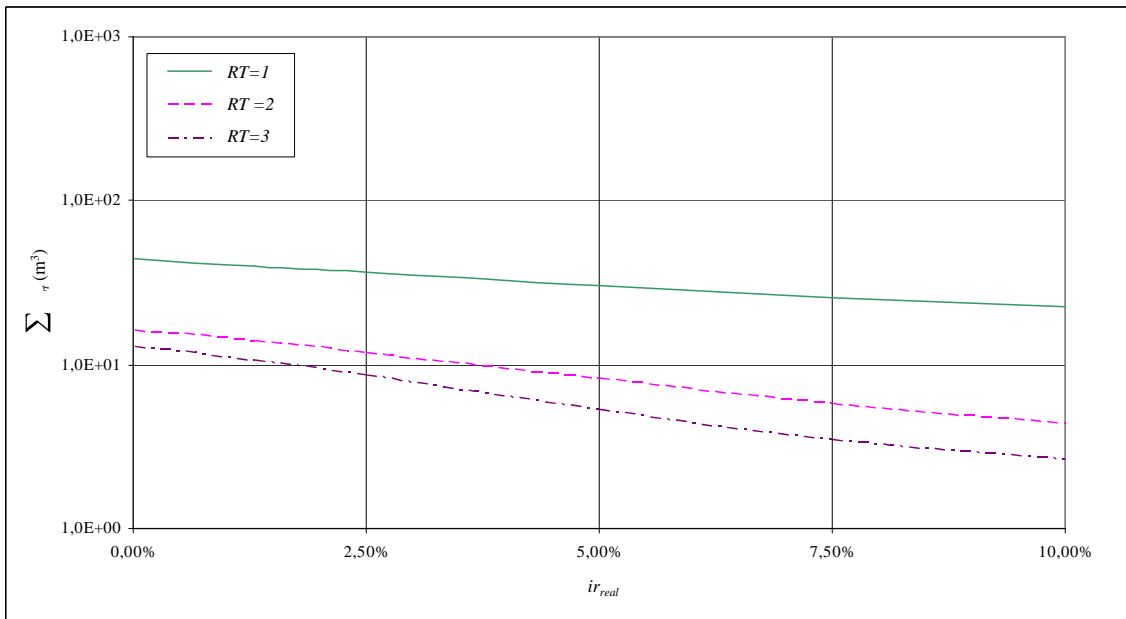


Figura 7.29 – Valores da somatória dos volumes ótimos dos reatores para sínteses de redes de um a três reatores de processo Fenton para diferentes valores de taxa de juros real

Todas as soluções ótimas obtidas para os modelos de superestrutura de rede de dois e três reatores de processo Fenton apresentaram configurações em série para os reatores.

Os resultados destas comparações mostram que há um significativo ganho na redução do valor da função objetivo entre uma rede de dois reatores e uma rede de um reator de processo Fenton. A rede de três reatores apresenta um ganho em relação à rede de dois reatores de processo Fenton, porém menor que o anterior. A Tabela 7.6 mostra a comparação entre soluções ótimas para as redes de um a três reatores de processo Fenton. O Caso S1 tem os parâmetros com os valores base da Tabela 7.4. Para os Casos S2 e S3, os valores base de $S_{fenol,FD}$ e F_{FD} , respectivamente, são multiplicados por 10. Já para o caso S4, o valor de $S_{fenol,FD}$ é de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 20 vezes maior que o valor base.

Tabela 7.6 – Comparação entre Soluções Ótimas de Redes de Um, Dois e Três Reatores de Processo Fenton

| | Caso S1 | Caso S2 | Caso S3 | Caso S4 |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| F_{FD} (L.s ⁻¹) | 1,0 | 1,0 | 10,0 | 1,0 |
| $S_{fenol,FD}$ (mol.L ⁻¹) | $1,0 \times 10^{-3}$ | $1,0 \times 10^{-2}$ | $1,0 \times 10^{-3}$ | $2,0 \times 10^{-2}$ |
| d_{op} (dias.ano) | 365,25 | 365,25 | 365,25 | 365,25 |
| T (anos) | 20 | 20 | 20 | 20 |
| $i_{r_{real}}$ | 1,31% | 1,31% | 1,31% | 1,31% |
| Z (RT = 1) | US\$55.979 | US\$311.679 | US\$395.650 | US\$553.278 |
| Z (RT = 2) | US\$42.292 | US\$177.666 | US\$305.368 | US\$317.183 |
| Z (RT = 3) | US\$41.179 | US\$163.520 | US\$299.846 | US\$284.543 |
| Z (RT = 2) / Z (RT = 1) | 75,5% | 57,0% | 77,2% | 57,3% |
| Z (RT = 3) / Z (RT = 1) | 73,6% | 52,5% | 75,8% | 51,4% |
| Z (RT = 3) / Z (RT = 2) | 97,4% | 92,0% | 98,2% | 89,7% |

A redução de custo gerada pela inclusão de um terceiro reator na rede pode não compensar a dificuldade operacional gerada por este reator adicional e os custos de interligação dos reatores caso a concentração de fenol no efluente seja baixa.

7.4. Sumário

Neste capítulo, foram feitas sínteses ótimas para redes de um a três reatores de POAs para tratamento de efluentes contaminados com fenol. Os custos de capital, operação e depreciação são calculados para vários cenários de tratamento de efluentes, variando a concentração de fenol no efluente, vazão de efluente, taxa de juros, período de operação da planta e período de avaliação de projeto. O processo Fenton, para os cenários estudados, se mostrou mais vantajoso financeiramente que o processo foto-Fenton, uma vez que este último incorre em elevados custos de operação devido à energia elétrica usada para a lâmpada UV. As soluções ótimas para redes de dois reatores possibilitaram uma redução significativa para os custos da planta em comparação com as soluções ótimas para redes de um reator. Entre as concentrações de fenol no efluente avaliadas nos cenários deste capítulo, a redução proporcionada pelo segundo reator é maior para as concentrações mais altas. A adição de um terceiro reator à rede proporciona uma maior redução, porém menor que aquela proporcionada pelo segundo reator.

8. CONCLUSÕES

8.1. Comentários Gerais

Esta tese foca no desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever as cinéticas dos processos Fenton e foto-Fenton e o comportamento hidráulico de reatores fotoquímicos. São otimizados os modelos de programação não-linear (NLP) e não-linear inteira mista (MINLP) para a síntese de rede de reatores dos processos Fenton e foto-Fenton.

Os seguintes pontos foram analisados:

- Desenvolvimento de um modelo estequiométrico e cinético para as reações de degradação do fenol via processo Fenton baseado nos modelos de Kang et al. (2002), Alnaizy e Akgermann (2000) e Andreozzi et al. (2002);
- Ajuste dos parâmetros cinéticos do modelo de degradação do fenol via processo Fenton a partir de dados experimentais;
- Desenvolvimento de um modelo estequiométrico e cinético para as reações de degradação do fenol via processo foto-Fenton baseado nos modelos de Alnaizy e Akgerman (2000) e Andreozzi et al. (2002) e no modelo desenvolvido para o processo Fenton;
- Formulação e solução de um modelo NLP para otimização do volume de um reator para tratamento de efluentes contaminados com fenol via processos Fenton e foto-Fenton;
- Desenvolvimento de um modelo de superestrutura de rede de reatores de processos Fenton e foto-Fenton para tratamento de efluentes contaminados com fenol baseado na estratégia de Kokossis e Floudas (1990);
- Elaboração de uma função objetivo para minimização de custos de capital, operação e depreciação de uma planta de tratamento de efluentes contaminados com fenol;
- Síntese ótima do modelo de superestrutura de redes de um a três reatores de POAs, na qual determinou-se os volumes dos reatores, quantidades de reagentes a serem usados e configurações das redes.

Neste capítulo, os principais resultados obtidos nesta tese são discutidos, além de outros pontos que podem ser desenvolvidos futuramente em outros trabalhos.

8.2. Resumo da Tese

8.2.1. Conceitos Envolvidos na Síntese Ótima de Tratamento de Efluentes por Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O Capítulo 2 deste trabalho apresenta os principais aspectos envolvidos nos processos oxidativos avançados, tais como quantificação da qualidade do efluente, estequiometria e cinética dos processos Fenton e foto-Fenton, balanços de radiação para um reator, propriedades óticas de compostos, cinética de reações fotoquímicas, tipos existentes de reatores fotoquímicos e técnicas de otimização de rede de reatores.

Existem vários modelos estequiométricos para a degradação de aromáticos via POAs, desde aqueles que consideram este processo em uma etapa até outros que consideram várias etapas. Modelos estequiométricos simples falham em descrever o processo em determinadas ocasiões, podendo conduzir a falsas conclusões. Por sua vez, um modelo estequiométrico muito complexo implica um modelo cinético igualmente complexo, para o qual dificilmente são obtidos parâmetros cinéticos adequados. Para um composto como o fenol, os modelos mais abrangentes detalham a degradação em 20 ou mais reações com a presença de dezenas de compostos. Porém, existe um consenso para os processos Fenton e foto-Fenton nas etapas presentes no processo que são: a reação de Fenton, a recombinação dos radicais e a oxidação dos compostos orgânicos. No caso do processo foto-Fenton também ocorre a etapa da fotólise dos compostos de ferro (III).

Os reatores fotoquímicos podem usar como fonte de radiação UV ou uma fonte artificial, geralmente uma lâmpada, ou então a luz solar. A grande vantagem de uma lâmpada é a

independência de condições climáticas sobre a eficiência do reator, enquanto a radiação solar, apesar de não oferecer essa independência, é uma fonte sem custo.

Existem duas principais abordagens para síntese de rede de reatores: otimização de superestrutura e técnica de região atingível (*attainable region targeting*). Foi escolhido para este trabalho o primeiro método que permite a modelagem de uma rede contendo reatores não-convencionais como os fotoquímicos, bem como reatores de processo cujo modelo estequiométrico abrange dezenas de reações, como os modelos para os processos Fenton e foto-Fenton. A representação em superestrutura contempla o uso de múltiplos reatores na rede e também as correntes de interligação entre estes reatores, assim permitindo a modelagem da configuração em série, em paralelo ou mista para estes reatores.

Além disso, foi avaliada a metodologia para estimativa dos custos de uma planta de tratamento de efluentes. Foram abordados os custos de capital, operação e depreciação para a elaboração da função objetivo da síntese, visando a minimização do custo desta planta.

8.2.2. Modelagem Matemática da Degradação do Fenol via Processos Fenton e Foto-Fenton

Os modelos propostos por Kang et al. (2002), Alnaizy e Akgermann (2000) e Andreozzi et al. (2002) são escolhidos para serem as bases do modelo cinético do processo Fenton do presente trabalho. Os dois modelos detalham significativamente bem a etapa de recombinação de radicais, contudo quanto à etapa de oxidação dos compostos orgânicos, foi usado o modelo de Kang et al. (2002) por sua especificidade, enquanto o de Andreozzi et al. (2002) resume esta etapa a uma única reação. O modelo cinético do presente trabalho, descrito em detalhe no Capítulo 3, apresenta uma estrutura que envolve certo grau de complexidade, devido aos vários produtos intermediários gerados e consumidos. No total, o modelo envolve 26 compostos e 53 reações. O modelo desenvolvido neste trabalho prevê a oxidação do fenol nas posições *orto* e *para* e a subsequente degradação destes isômeros resultantes. As taxas de reação seguem uma cinética de ordem elementar. Para este

modelo, são feitas as hipóteses que as reações envolvendo os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} englobam todas as espécies destes, portanto são desconsideradas as reações de equilíbrio envolvendo espécies destes íons.

A cinética das reações fotoquímicas difere das reações escuras (ou térmicas) uma vez que a taxa destas reações depende de fatores como a intensidade da radiação e de parâmetros óticos, como rendimento quântico primário e coeficiente de extinção molar dos compostos óticamente ativos. As reações e os compostos presentes na degradação do fenol via processo Fenton estão presentes neste modelo. Para o processo foto-Fenton, o modelo estequiométrico passa a incluir não só 3 reações fotoquímicas como também 7 reações de equilíbrio envolvendo os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} . Alguns complexos de Fe (III) são mais óticamente ativos que outros e apenas alguns reagem fotoquimicamente. O modelo cinético do processo foto-Fenton também é dependente do reator, uma vez que o caminho ótico que os fótons percorrem dependem da geometria do reator. Para este trabalho foram feitas as hipóteses que as paredes do reator são óticamente inertes, que não há espalhamento dos fótons e que não há gradiente radial de concentração dos compostos.

8.2.3. Simulação e Ajuste Paramétrico dos Modelos Matemáticos

A rotina *ODE23T* do *MATLAB* foi utilizada para a simulação dos modelos descritos no Capítulo 3. Os resultados das simulações foram mostrados no Capítulo 4.

Foram realizados 3 experimentos de degradação de fenol via processo Fenton, obtendo dados experimentais da variação das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona durante estes experimentos. Estes dados foram comparados com resultados de simulações do modelo cinético equivalente. Foram feitas as seguintes hipóteses para as simulações: pH foi mantido em 3,0 e a temperatura em 25 °C durante todo o processo. Porém, a hipótese usada nas simulações de Kang et al. (2002), Andreozzi et al. (2000) e Alnaizy e Akgerman (2000) de estado pseudo-estacionário para os radicais hidroxila, peroxila e oxila foi retirada. Foram usadas as condições iniciais dos experimentos realizados para a simulação da degradação do fenol via processo Fenton. Também, a partir destas condições iniciais,

foi feita uma análise de sensibilidade para se determinar as reações mais influentes sobre a concentração de fenol durante o processo. Observou-se que a reação de oxidação do fenol pelo radical hidroxila conforme o esperado é a mais influente, enquanto as reações de oxidação de catecol e hidroquinona pelo radical hidroxila são também influentes. Os parâmetros cinéticos das reações mais influentes foram ajustados e após o ajuste destes parâmetros, foi repetida a simulação dos experimentos realizados mostrando resultados simulados muito mais próximos dos dados experimentais. O coeficiente de correlação global obtido foi de 0,93.

A degradação do fenol via processo Fenton foi analisada, usando o modelo ajustado, para diferentes condições daquelas presentes nos experimentos realizados como tempo de batelada e concentração dos reagentes. Foi mostrado que um excesso de FeSO_4 resulta em uma perda de eficiência do processo Fenton.

Para o modelo de degradação do fenol via processo foto-Fenton, também foi feita uma análise de sensibilidade dos parâmetros óticos, mostrando que para uma faixa de comprimento de onda entre 305 e 366 nm e para as concentrações de reagentes usadas nos experimentos, o rendimento quântico primário e o coeficiente de extinção molar do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ são os parâmetros óticos mais influentes. Com os modelos dos processos Fenton e foto-Fenton foi possível fazer uma comparação entre estes processos, mostrando os ganhos de eficiência atingidos com as reações de Fenton e as fotoquímicas. Foi mostrado também que caso haja uma quantidade insuficiente de reagentes para degradar o fenol, a vantagem do processo foto-Fenton sobre o processo Fenton é anulada.

8.2.4. Otimização de Reatores de Processos Fenton e Foto-Fenton

Tomando como base os modelos descritos no Capítulo 3 e simulados no Capítulo 4, foi desenvolvido um modelo matemático para a otimização do volume de reatores de tratamento de efluentes contaminados com fenol via processos Fenton ou foto-Fenton. Estes modelos de programação não linear (NLP) são descritos no Capítulo 5, nos quais foram adicionadas restrições de desigualdade, que levam em conta a qualidade final do

efluente tratado, assim como restrições de não-negatividade. Para o modelo do processo foto-Fenton foi levado em consideração que o caminho ótico é função da geometria do reator fotoquímico e que a lâmpada também possui dimensões físicas que influem no volume do reator. A função objetivo de ambos modelos foi a de minimização do volume dos reatores. Os resultados mostram que para uma concentração fixa de H_2O_2 e $FeSO_4$ na corrente de alimentação, a partir de uma dada quantidade de fenol a ser tratado, não é possível satisfazer a restrição de qualidade final do efluente tratado. Comparando os dois processos abordados, notou-se que para quantidades pequenas de fenol no efluente, o ganho do processo foto-Fenton não é tão superior quanto àquele encontrado para concentrações maiores.

8.2.5. Modelagem Matemática da Superestrutura de Rede de Reatores de POAs

O Capítulo 6 descreve o modelo de rede de reatores de processo Fenton e foto-Fenton, baseado na estratégia apresentada por Kokossis e Floudas (1990). O modelo contempla a possibilidade do tratamento de efluentes em uma rede com múltiplos reatores e correntes auxiliares que determinam a configuração desses reatores (em série, paralelo ou mista). Mesmo para o caso da rede contemplar apenas um reator, a existência de correntes auxiliares possibilita soluções para o tratamento de efluentes diferentes daquelas onde só existem as correntes de entrada e saída do reator.

Este modelo é descrito por balanços de massa globais e individuais nos nós de mistura da superestrutura da rede. Além desses balanços, o modelo da rede inclui as equações hidráulicas e cinéticas, descritas no Capítulo 3, para cada reator contemplado pela rede. Os números de variáveis e graus de liberdade aumentam de forma quadrática com o número de reatores presentes na rede, enquanto que o número de equações aumenta de forma linear. O número de graus de liberdade do modelo da rede depende do tipo de reator presente na superestrutura, sendo que no caso dos reatores de processo foto-Fenton, este número é função do número de comprimentos de onda emitidos pela fonte de radiação UV.

8.2.6. Síntese Ótima de Rede de Reatores de Processos Fenton e Foto-Fenton

Tendo como base o modelo para rede de reatores de POAs descrito no Capítulo 6, foram desenvolvidos modelos matemáticos de programação MINLP para a otimização de redes de um, dois e três reatores de processos Fenton e foto-Fenton. Foram adicionadas restrições de desigualdade semelhantes às aquelas descritas no Capítulo 5. A função objetivo para estes modelos visa a redução da somatória dos custos de capital, operação e depreciação. Foram usadas as subrotinas *CONOPT* e *DICOPT++* para as otimizações feitas neste capítulo.

Para redes de um reator de processo Fenton ou foto-Fenton, foram analisadas o impacto de diferentes parâmetros como vazão de efluente, concentração de fenol no efluente, período de operação anual, período de avaliação da planta e taxa de juros real no valor da função objetivo. Foi mostrado que efluentes com baixa carga de fenol e vazão alta resultam em um maior custo para a planta do que efluentes com alta carga de fenol e vazão baixa. O processo foto-Fenton se mostrou desvantajoso financeiramente em comparação com o processo Fenton dentro dos limites das análises efetuadas devido ao custo de energia elétrica em decorrência do uso de uma lâmpada UV.

A síntese ótima para uma rede de dois reatores de processo Fenton mostra que o reator adicional resulta em uma redução do valor da função objetivo. Esta redução é acentuada para casos onde a concentração do fenol no efluente é mais alta. Para uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a redução em decorrência do segundo reator é de cerca de 24%, enquanto para uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, esse valor é de cerca de 43%. Os resultados mostraram também que todas as soluções ótimas para rede de 2 reatores resultam em uma configuração em série, porém para baixas concentrações de fenol no efluente, há a alimentação de FeSO_4 nos 2 reatores e de H_2O_2 somente no primeiro, situação que é inversa para altas concentrações de fenol no efluente.

A adição de um terceiro reator de processo Fenton à rede resulta em uma conseqüente redução do valor da função objetivo em relação àquele encontrado para uma rede de dois

reatores, porém menor que a redução encontrada quando a rede é aumentada de um para dois reatores.

6.3. Contribuições da Tese

Este trabalho adicionou as seguintes contribuições à área de modelagem e otimização de sistemas de tratamento de efluentes:

- Elaboração de modelos matemáticos fenomenológicos da degradação de fenol via processo Fenton e foto-Fenton, levando em consideração um modelo cinético abrangente e um modelo hidráulico adequado a reatores fotoquímicos.
- Estudo detalhado das contribuições individuais de cada uma das reações do modelo do processo Fenton à eficiência do processo Fenton.
- Ajuste de parâmetros cinéticos das reações térmicas mais influentes da degradação do fenol via processo Fenton.
- Elaboração de modelos matemáticos completos para o tratamento de efluentes contaminados com fenol em rede de reatores de processo Fenton e foto-Fenton, levando em consideração, além dos modelos cinéticos e hidráulicos uma superestrutura e seu respectivo modelo, com base na estratégia de Kokossis e Floudas (1990).
- Elaboração de um modelo MINLP para síntese ótima de rede de reatores de POAs visando a redução de custos de capital, operação e depreciação.

6.4. Propostas de Continuação de Trabalho

Estes temas poderão ser o foco de trabalhos futuros:

- Inserção de digestores aeróbios na superestrutura de rede de reatores elaborada. Devido à sensibilidade dos microrganismos a efluentes contendo altas concentrações de aromáticos e peróxido de hidrogênio será necessário desenvolver restrições adicionais para a operação de digestores aeróbios.
- Aperfeiçoamento do modelo estequiométrico da degradação do fenol e de outros compostos aromáticos via processo Fenton. A degradação de compostos alifáticos é representada por apenas 6 compostos, enquanto na realidade bem mais compostos estão presentes.
- Ajuste dos parâmetros óticos do processo foto-Fenton. O cálculo do rendimento quântico primário e do coeficiente de extinção molar do $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ deve ser feito usando um reator fotoquímico de geometria simples, evitando assim assimetria axial e angular.
- Otimização de reatores de processo Fenton e foto-Fenton em regime transitório. Picos de intensidade na concentração de fenol (ou aromáticos) do efluente podem acarretar momentaneamente despejo de efluentes tratados que não satisfaçam as restrições exigidas. A otimização deve visar a eliminação de despejos de efluentes inadequados, além de minimizar o tempo de transição.
- Desenvolvimento de unidades experimentais para rede de reatores de POA e digestores aeróbios. O objetivo é o de validar modelos de simulação pela otimização de parâmetros cinéticos e principalmente hidráulicos, bem como validar as soluções ótimas como as apresentadas ao longo desta tese.

REFERÊNCIAS

- ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light. **Catalysis Today**, Amsterdã, Holanda, v. 58, p. 199-230, 2000
- ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. **Advances in Environmental Research**, Amsterdã, Holanda, v. 4, p. 233-244, 2000
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R.– A Kinetic Model for the Degradation of Benzothiazole by Fe³⁺-Photo-Assisted Fenton Process in a Completely Mixed Batch Reactor. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, Holanda, v. B80, p. 241-257, 2000
- AZEVEDO, E.B.; TÔRRES, A.R.; AQUINO NETO, F.R.; DEZOTTI, M. TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Phenol in Saline Media in an Annular Reactor: Hydrodynamics, Lumped Kinetics, Intermediates, and Acute Toxicity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo-SP, Brasil, v. 26, n. 1, p. 75-87, 2009
- BAILIFF ENTERPRISES. Disponível em: <http://www.plasticstoragetanks.com>. Acesso em 01 fev. 2009
- BALAKRISHNA, S.; BIEGLER, L.T. Constructive Targeting Approaches for the Synthesis Of Chemical Reactor Networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 31, p. 300-312, 1992
- BALAKRISHNA, S.; BIEGLER, L.T. Targeting Strategies for the Synthesis and Energy Integration of Nonisothermal Reactor Networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 31, p. 2152-2164, 1992
- BEDENIKA, N.I.; ROPOTARA, M.; KRAVANJA, Z. MINLP Synthesis of Reactor Networks in Overall Process Schemes Based on a Concept of Time-Dependent Economic Regions. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 31, n. 5-6, p. 657-676, 2007

BIG BRAND WATER FILTER. Disponível em: <http://www.bigbrandwater.com/uvwater.html>. Acesso em 01 fev. 2009

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução N^o 357, 17 de Março, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 10 maio 2005

BREALEY, R.A.; MYERS, S.C. **Principles of Corporate Finance**. 7^a Edição. New York, NY, EUA: McGraw-Hill. 2003. 1071 p.

BURRI, J.F.; WILSON, S.D.; MANOUSIOUTHAKIS, V.I. Infinite Dimensional State-space Approach to Reactor Network Synthesis: Application to Attainable Region Construction. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 26, p. 849-862, 2002

CASSANO, A.E.; MARTÍN, C.A.; BRANDI, R.J.; ALFANO, O.M. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals And Applications. **Industry and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 34, p. 2155-2201, 1995

COLEMAN, T.F.; LI, Y. An Interior, Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. **SIAM Journal on Optimization**, Philadelphia, PA, EUA, v. 6, p. 418-445, 1996

CRITTENDEN, J.C.; HU, S.; HAND, D.W.; GREEN, S.A. A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor. **Water Research**, New York, NY, EUA, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, 1999

DE LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, EUA, v. 33, 2726-2732, 1999

DE LAAT, J.; LE, T.G. Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H₂O₂ System in the Presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, EUA, v. 39, p. 1811-1818, 2005

- DOMÍNGUEZ, C; GARCÍA, J; PEDRAZ, M.A.; TORRES, A.; GALÁN, M.A. Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants in Water. **Catalysis Today**, Amsterdã, Holanda, v. 40, p. 85-101, 1998
- DRUD, A.S. CONOPT – A Large-Scale GRG Code. **ORSA Journal on Computing**, Baltimore, MD, EUA, v.6, n. 2, p. 207-216, 1994
- EISENHAUER, H.R. Oxidation of Phenolic Wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, Alexandria, VA, EUA, v. 36, n. 9, p. 1116–1128, 1964
- ELETROPAULO. Tarifas de Energia. Disponível em <http://www.eletropaulo.com.br/>. Acesso em 01 fev. 2009
- ESTADOS UNIDOS. *Environmental Protection Agency (EPA)* – Agência de Proteção do Meio-Ambiente. *National Recommended Water Quality Criteria* – Critério de Qualidade de Água Recomendado Nacional, 2006. Disponível em <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqctable/nrwqc-2006.pdf>. Acesso em: 20 maio 2009
- ESPLUGAS S., OLLIS D.F. Economic Aspects of Integrated (Chemical + Biological) Processes for Water Treatment. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, Ontario, Canada, v. 2, p. 197-202, 1997
- ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. **Water Research**, Amsterdã, Holanda, v. 36, p. 1034-1042, 2002
- ESPOSITO, W.R.; FLOUDAS, C.A. Deterministic Global Optimization in Isothermal Reactor Network Synthesis. **Journal of Global Optimization**, Holanda, v. 22, p. 59-95, 2002
- EXCEL WATER TECHNOLOGIES, INC. Disponível em: <http://www.excelwater.com/>. Acesso em 01 fev. 2009
- GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D.; CROWE, C.M. A Geometric Approach to Steady Flow Reactors: The Attainable Region and Optimization in Concentration Space.

- Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 26, p. 1803-1810, 1987
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. **Advances in Environmental Technology Research**, Amsterdã, Holanda, v. 8, p. 553-597, 2004
- HAANDEL, A.C.V.; MARAIS, G. **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado – Teoria e Aplicações para Projetos e Operação**. 1ª Edição. Campina Grande-PB: EpGraf. 1999. 486 p.
- HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; CROWE, C.M. Geometry of the Attainable Region Generated by Reaction and Mixing: With and Without Constraints. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 29, p. 49-58, 1990
- HISLOP, K.A.; BOLTON, J.R. The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ System. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, EUA, v. 33, p. 3119-3126, 1999
- INVERTIA. Economia – Indicadores. Disponível em: <http://br.invertia.com/economia/indicadores/indicadores.aspx>. Acesso em 01 fev.09
- KANG, N.; LEE, D.S.; YOON, J. Kinetic Modeling of Fenton Oxidation of Phenol and Monochlorophenols. **Chemosphere**, Oxford, Reino Unido, v. 47, p. 915-924, 2002
- KAUCHALI, S.; ROONEY, W.C.; BIEGLER, L.T.; GLASSER, D.; HILDEBRANDT, D. Linear Programming Formulations for Attainable Region Analysis. **Chemical Engineering Science**, Londres, Reino Unido, v. 57, p. 2015-2028, 2002
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol. **Chemosphere**, Oxford, Reino Unido, v. 55, p. 1235-1243, 2004
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Degradation of Nitrophenols by Fenton and Photo-Fenton Processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, Suíça, v. 170, p. 83-95, 2005

- KIM, S.M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering Technology**, Hoboken, NJ, EUA, v. 21, p. 187-191, 1998
- KOCIS, G.R.; GROSSMANN, I.E. Computational Experience with DICOPT: Solving MINLP Problems in Process Systems Engineering. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 13, p. 307-315, 1989
- KOKOSSIS, A.C.; FLOUDAS, C.A. Optimization of Complex Reactor Networks – I.Isothermal Operation. **Chemical Engineering Science**, Londres, Reino Unido, v. 45, n. 3, 595-614, 1990
- KRAVANJA, Z.; GROSSMANN, I.E. Multilevel-hierarchical MINLP Synthesis of Process Flowsheets. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 24, p. 1403-1408, 1997
- LAKSHMANAN, A.; BIEGLER, L.T. Synthesis of Optimal Chemical Reactor Networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 35, p. 1344-1353, 1996
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, Baltimore, MD, EUA, v. 93, p. 671-698, 1993
- LENNTECH. Disponível em: <http://www.lenntech.com/petrochemical.htm>. Acesso em: 20 maio 2009
- LUNA, A.J. **Degradação Fotoquímica do Fenol, 2,4-Diclorofenol e Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético em Meio de Alta Salinidade**. 2005. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil, 2005
- MACHULEK JR., A.; MORAES, J.E.F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C.A.; FRIEDRICH, L.C.; NASCIMENTO; C.A.O.; GONZALEZ, M.C.; QUINA, F.H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, EUA, v. 41, n. 24, p. 8459-8463, 2007

MARCOULAKI, E.C.; KOKOSSIS, A.C. Scoping and Screening Complex Reaction Networks Using Stochastic Optimization. **AIChE Journal**, New York, NY, EUA, v. 45, n. 9, p. 1977-1991, 1999

MORAES, J.E.F.; QUINA, F.H.; NASCIMENTO, C.A.O.; SILVA, D.N.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, EUA, v. 38, p. 1183-1187, 2004

MORAES, J.E.F.; SILVA, D.N.; QUINA, F.H.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C.A.O. Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced . **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, EUA, v. 38, p. 3746-3751, 2004

MURANAKA, C. T. ; MOTA, A. L. N. ; MORAIS, J. E. F. ; CHIAVONE FILHO, O. ; NASCIMENTO, C. A. O. Pré-Tratamento por Fenton e Coagulação de Efluentes da Indústria Petroquímica, Contendo Fenol. **Revista Petro & Química**, São Paulo-SP, Brasil, v. 281, p. 66-70, 2006

NOTRE DAME RADIATION CHEMISTRY DATA CENTER. Disponível em: <http://www.rcdc.nd.edu/>. Acesso em: 20 maio 2009

PAHOR, B.; IRSIC BEDENIK, N.; KRAVANJA, Z. MINLP Synthesis and Modified Attainable Region Analysis of Reactor Networks in Overall Process Schemes Using More Compact Reactor Superstructure. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 24, p. 1403-1408, 2000

PAHOR, B.; KRAVANJA, Z.; IRSIC BEDENIK, N. Synthesis of Reactor Networks in Overall Process Flowsheets Within the Multilevel MINLP. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 25 (4-6), 765-774, 2001

PERA-TITUS, M; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdã, Holanda, v. 47, p. 219-256, 2004

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 3^a Edição. New York, NY, EUA: McGraw-Hill. 1981. 973 p.

PETROBRAS. Refinarias. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/ProdVie2009.asp?menuano=producao>. Acesso em 20 maio 2009

PONTES, R.F.F. **Modelagem e Síntese Ótima de Tratamento de Efluentes em Rede de Digestores Anaeróbios**. 2002. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil, 2002

PONTES, R.F.F.; PINTO, J.M. Analysis of Integrated Kinetic and Flow Models for Anaerobic Digesters. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, Suíça, v. 122, n. 1-2, p. 65-80, 2006

PONTES, R.F.F.; PINTO, J.M. Optimal Synthesis of Anaerobic Digester Networks. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, Suíça, v. 149, n. 1-3, 389-405, 2009

RIOS-ENRIQUEZ, M; SHAHIN, N; DURÁN-DE-BAZÚA, C.; LANG, J.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S.H.; BRAUN, A.M. Optimization of the Heterogeneous Fenton-Oxidation of the Model Pollutant 2,4-Xylidine Using the Optimal Experimental Design Methodology. **Solar Energy**, Phoenix, AZ, EUA, v. 77, p. 491-501, 2004

SARRIÁ, V.; KENFACK, S.; GUILLOD, O.; PULGARÍN, C. An Innovative Coupled Solar-Biological System at Field Pilot Scale for the Treatment of Biorecalcitrant Pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, Suíça, v. 159, n. 1, p. 89-99, 2003

SCHWEIGER, C.A.; FLOUDAS, C.A. Optimization Framework For The Synthesis Of Chemical Reactor Networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, EUA, v. 38, p. 744-766, 1999

SHAMPINE, L.F.; REICHEL, M.W.; KIERZENKA, J.A. Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink. **SIAM Review**, Philadelphia, PA, EUA, v. 41, p. 538-552, 1999

SWEETING, J. **Project Cost Estimating: Principles and Practice**. Warwickshire, Reino Unido: The Institution of Chemical Engineers (IChemE), 1997. 283 p.

THE INNOVATION GROUP. Disponível em: <http://www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Ferrous%20Sulfate.htm>. Acesso em: 20 maio 2009

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHAEIWITZ, J.A. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**. 2^a Edição. Upper Saddle River, NJ, EUA: Prentice-Hall, 2003. 987 p.

US PEROXIDE. Disponível em: <http://www.h2o2.com/index.html>. Acesso em: 20 mai. 2009

VISWANATHAN, J.; GROSSMANN, I.E. A Combined Penalty Function and Outer-Approximation Method for MINLP Optimization. **Computers and Chemical Engineering**, New York, NY, EUA, v. 14, n. 7, p. 769-782, 1990

WILL, I.B.S.; MORAES, J.E.F; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton Degradation of Wastewater Containing Organic Compounds in Solar Reactors. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, Reino Unido, v. 34, p. 51-57, 2004

YUE, P.L. Modelling of Kinetics and Reactor for Water Purification by Photo-Oxidation. **Chemical Engineering Science**, Londres, Reino Unido, v. 48, n. 1, p. 1-11, 1993

ZHOU, W.; MANOUSIOUTHAKIS, V.I. Non-Ideal Reactor Network Synthesis through IDEAS: Attainable Region Construction. **Chemical Engineering Science**, Londres, Reino Unido, v. 61, n. 21, p. 6936-6945, 2006

ZHOU, W.; MANOUSIOUTHAKIS, V.I. Variable Density Fluid Reactor Network Synthesis–Construction of the Attainable Region Through the IDEAS Approach. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, Suíça, v. 129, n. 1-3, p. 91-103, 2007