PÂMELA COELHO TAMBANI

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL E SEUS INTERMEDIÁRIOS
PELO PROCESSO UV/H₂O₂

São Paulo
2011

PÂMELA COELHO TAMBANI

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL E SEUS INTERMEDIÁRIOS
PELO PROCESSO UV/H₂O₂

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia

São Paulo
2011

PÂMELA COELHO TAMBANI

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE FENOL E SEUS INTERMEDIÁRIOS
PELO PROCESSO UV/H₂O₂

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Roberto Guardani

São Paulo
2011

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, de de 20....

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Tambani, Pâmela Coelho

Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H₂O₂ / P.C. Tambani. – ed. rev. – São Paulo, 2011. 112 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Fotoquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória de minha mãe, Sandra Mara Viera Coelho, a quem devo tudo o que sou e que partiu no decorrer das etapas do mestrado.

AGRADECIMENTOS

A Deus

A toda minha família, em especial, ao meu marido, Renato, aos meus pais, a minha avó Lizah e minha irmã Raquel pelo apoio e amor, incondicionais, em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani pela orientação e atenção dispensada ao longo desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira pelos ensinamentos e co-orientação do trabalho.

À Dra. Maria Anita Mendes pela orientação em HPLC

Aos colegas de laboratório do grupo de fotoquímica: Katia, Juliana, Cintia, Leidi e Fernando.

Ao colega Uirá que me auxiliou na caracterização do reator.

Aos colegas William e Thales pela ajuda com a modelagem.

Aos colegas do Semi-Industrial pela amizade.

À CAPES pelo suporte financeiro que possibilitou a realização desse trabalho.

RESUMO

No processo UV/H₂O₂, oxidar o substrato a CO₂ e água resulta em um elevado consumo de H₂O₂. Então, esse processo tem sido proposto como um pré-tratamento para reduzir a toxicidade a níveis seguros para o tratamento biológico posterior. Por essa razão, é necessário estudar o progresso da reação, pois a toxicidade de alguns intermediários formados durante a oxidação pode ser mais elevada que a do composto inicial. Neste trabalho, os experimentos foram realizados em um reator tubular fotoquímico, contendo em seu eixo uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, conectado a um tanque de recirculação. O processo UV/H₂O₂ é aplicado no tratamento de água contendo fenol (50–500mg C.L⁻¹). Os resultados demonstraram que o principal produto da oxidação primária é o catecol, indicando que a hidroxilação ocorre predominantemente na posição orto. A abertura do anel aromático leva à formação de ácidos orgânicos, o que explica a diminuição do pH durante a reação. Foram identificados os seguintes ácidos: fórmico, oxálico, maleico e malônico. Na etapa seguinte desse trabalho, dois modelos cinéticos foram desenvolvidos. Os modelos foram baseados nas reações químicas e fotoquímicas iniciadas pelos radicais hidroxila gerados pela fotólise do peróxido de hidrogênio. Foram utilizados os valores encontrados na literatura para os parâmetros fotoquímicos e constantes cinéticas das reações fotoquímicas. Os resultados experimentais foram utilizados para estimar as constantes cinéticas das reações que envolvem os compostos aromáticos. No primeiro modelo foram contempladas todas as reações fotoquímicas envolvidas e, no segundo, apenas as consideradas mais significantes. Os resultados das simulações considerando os parâmetros ajustados mostraram uma melhor concordância com os dados experimentais para o primeiro modelo. As constantes cinéticas deste modelo para as reações nas quais o fenol é oxidado a catecol (k_{14}) e hidroquinona (k_{15}) foram $2,60 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1,03 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. As constantes cinéticas para a oxidação do catecol (k_{17}) e hidroquinona (k_{18}) encontradas foram $1,41 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $2,02 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Também foi observada elevada correlação entre as constantes k_{14} e k_{17} e entre k_{15} e k_{18} .

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Fenol. Modelagem matemática.

ABSTRACT

In the UV/H₂O₂ process, the oxidation of the substrate to CO₂ and water results in high H₂O₂ consumption. Due to this fact the process has been proposed as a pretreatment to reduce toxicity to safe levels prior to biological treatment. Thus, it is necessary to study the reaction progress because some intermediate compounds may be more toxic than the initial compound. In the present study experiments were carried out in a lab-scale tubular photochemical reactor with a low-pressure mercury vapor lamp placed in its axis, connected to a recirculation tank. The UV/H₂O₂ process was applied to the degradation of an aqueous solution containing phenol as a model pollutant (concentration range: 50-500mg.L⁻¹). The experimental results indicated that orto-hydroxylation (catechol formation) was predominant. The cleavage of the aromatic ring resulted in the production of organic acids, which caused the pH decrease over the reaction time. The following acids were detected: formic, oxalic, maleic and malonic.

The experimental results were used to estimate kinetic rate constants for the reactions involving aromatic compounds according to two kinetic models based on chemical and photochemical reactions, initiated by hydrogen peroxide photolysis to produce hydroxyl radical. Numerical values of chemical reaction rate constants and photochemical parameters were taken from literature. The first model considered all photochemical while the second model considered the most significant ones. The parameter fitting results showed better agreement with experimental values based on the first model. The resulting values for the rate constants according to this model were as follows: $2.60 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for phenol oxidation to catechol, and $1.03 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for phenol oxidation to hydroquinone by hydrogen peroxide. The reaction rate constants for the oxidation of catechol, and hydroquinone by hydrogen peroxide are $1.41 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and $2.01 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. A high correlation was observed between constants k_{14} and k_{17} , and between k_{15} and k_{18} .

Keywords: Advanced oxidation process. Phenol. Mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processos oxidativos avançados (POA).....	17
Figura 2 - Estrutura molecular do fenol.....	21
Figura 3 - Reação global do processo Hock para a síntese de fenol.....	22
Figura 4 - Mecanismo proposto por Coxon e Halton para a fotólise direta do fenol (ALNAIZY, 1999).....	24
Figura 5- Mecanismo de oxidação do fenol proposto por Devlin e Harris (1984)	25
Figura 6- Mecanismo proposto por Scheck e Frimmel para a fotodegradação do fenol (ALNAIZY, 1999)	26
Figura 7 - Reações consideradas no modelo proposto por Alnaizy e Akgerman (2000)	29
Figura 8 - Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de uma solução de ferrioxalato (BRAUN et al, 1991).....	38
Figura 9 - Espectro de absorção do complexo ferrioxalato em solução aquosa. Solução concentrada usada em medidas actinométricas ([ácido oxálico]=0,75mol.L ⁻¹ , [Fe(III)] = 0,15mol.L ⁻¹) e solução diluída 1:1000([Fe(III)]=0,00015mol.L ⁻¹) (MACHULEK, 2007)	39
Figura 10 - Foto do sistema utilizado para realização dos experimentos	40
Figura 11 - Representação esquemática do sistema utilizado para realização dos experimentos.....	41
Figura 12 - Detalhes da extremidade do tubo.....	41
Figura 13 - espectro de emissão das lâmpadas TUV de baixa pressão, medido por espectroradiometria (Fonte: catálogo Philips)	42
Figura 14 - Cromatograma dos padrões dos compostos aromáticos. Concentrações: peróxido: 5g.L ⁻¹ ; fenol: 0,25g.L ⁻¹ ; catecol e hidroquinona: 0,10g.L ⁻¹	44
Figura 15 - Cromatograma dos padrões de ácidos orgânicos. Concentração de 0,1g.L ⁻¹ de cada um dos compostos.....	45
Figura 16 - Curva E(t) x t para o reator operando com diferentes vazões.....	49
Figura 17 - Curva E(Θ) x Θ para o reator operando com diferentes vazões	50
Figura 18 - Dados experimentais e modelagem (a) 33L.h ⁻¹ , Pe = 18,66 e N=10; (b)62L.h ⁻¹ , Pe = 19,80 e N=10; (c) 82L.h ⁻¹ , Pe = 17,07 e N= 10.....	51
Figura 19 - Concentração de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 36W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15mol.L ⁻¹	52
Figura 20- Concentração de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 75W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15mol.L ⁻¹	52
Figura 21 - Concentração de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 115W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15mol.L ⁻¹	53
Figura 22 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos exploratórios com C ₀ fenol = 50mg.L ⁻¹ ; 1 (TOC ₀ = 35,77mg C.L ⁻¹ ; vazão = 62L.h ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ = 5); 2 (TOC ₀ = 39,56mg C.L ⁻¹ ; vazão = 82L.h ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ = 5); 5 (TOC ₀ = 39,37mg C.L ⁻¹ ; vazão = 62L.h ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ = 50); 6 (TOC ₀ = 38,05mg C.L ⁻¹ ; vazão = 82L.h ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ = 50).....	55
Figura 23 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos exploratórios com C ₀ fenol = 500mg.L ⁻¹ ; 3 (C ₀ fenol = 500mg.L ⁻¹ , TOC ₀ = 378,00mg C.L ⁻¹ ; vazão = 62L.h ⁻¹ ; razão	

molar $H_2O_2 = 5$); 4 (C_0 fenol = 500mg.L ⁻¹ , $TOC_0 = 390,00$ mg C.L ⁻¹ ; vazão = 82L.h ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 5$); 7 (C_0 fenol = 500mg.L ⁻¹ $TOC_0 = 373,20$ mg C.L ⁻¹ ; vazão = 62L.h ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 50$); 8 (C_0 fenol = 500mg.L ⁻¹ , $TOC_0 = 363,40$ mg C.L ⁻¹ ; vazão = 82L.h ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 50$);.....	56
Figura 24 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos exploratórios, ponto central (C_0 fenol = 275mg.L ⁻¹ , $TOC_0 = 210$ mgC.L ⁻¹ ; vazão = 72L.h ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 27,5$);.....	57
Figura 25 - Diagrama Pareto para as variáveis x1: vazão, x2: C_0 fenol e x3: razão molar H_2O_2 /fenol	57
Figura 26 - pH em função do tempo experimento exploratório 2 (C_0 fenol = 50mg.L ⁻¹ ; $TOC_0 = 39,56$ mgC.L ⁻¹ ; vazão = 82L.h ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 5$).....	58
Figura 27 - pH em função do tempo; experimento exploratório 5 (C_0 fenol = 50mg.L ⁻¹ ; $TOC_0 = 39,37$ mgC.L ⁻¹ ; vazão = 62L.h ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 50$).....	58
Figura 28 – Esquema do planejamento Doehlert para três variáveis.	59
Figura 29 - Experimentos realizados no ponto central dos experimentos sistemáticos	61
Figura 30 – Cromatogramas dos compostos aromáticos para o experimento 10 (C_0 fenol = 405mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 22,5$ e potência da lâmpada= 36W) em diferentes tempos de reação (a) 5min; (b) 30min; (c) 150min.....	62
Figura 31 - Concentração do fenol e dos intermediários aromáticos em função do tempo de reação; experimento sistemático 8: (C_0 fenol = 210mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 13,75$ e potência da lâmpada= 36W)	63
Figura 32 - Concentração de fenol em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275mg.L ⁻¹ e potência da lâmpada = 75W.....	64
Figura 33- Concentração de catecol em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275mg.L ⁻¹ e potência da lâmpada = 75W.	64
Figura 34 - Concentração de hidroquinona em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275mg.L ⁻¹ e potência da lâmpada = 75W.	64
Figura 35 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275 mg L ⁻¹ e potência da lâmpada = 75W.....	65
Figura 36 - Concentração dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação; experimento sistemático 8: (C_0 fenol = 210mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 13,75$ e potência da lâmpada= 36W).	66
Figura 37 -Concentração dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação; experimento sistemático 9: (C_0 fenol = 210mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 31,25$ e potência da lâmpada= 36W)	66
Figura 38-Concentração em função do tempo de reação para o experimento sistemático 3 (C_0 fenol = 470mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 31,25$ e potência da lâmpada= 75W).	67
Figura 39 – Comparação entre o COD calculado e COD experimental para o experimento sistemático 3 (C_0 fenol = 470mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 31,25$ e potência da lâmpada= 75W).	67
Figura 40 - Concentração dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação; experimento sistemático 9: (C_0 fenol = 210mg.L ⁻¹ ; razão molar $H_2O_2 = 31,25$ e potência da lâmpada= 36W)	68

Figura 41 – Comparação entre o COD calculado e COD experimental para o experimento sistemático 9: (C_0 fenol = 210mg.L ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ = 31,25 e potência da lâmpada= 36W)	68
Figura 42 - Espectros de absorção em função do comprimento de onda para diferentes tempos de amostragem do experimento 7 (C_0 fenol : 340mg.L ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ : 31,25 e potência da lâmpada: 115W)	70
Figura 43 – Resíduos em função dos valores ajustados da degradação de fenol	72
Figura 44 – Gráfico de distribuição normal dos resíduos.....	72
Figura 45 - Dados experimentais e previsão do modelo considerando o sistema como batelada e as constantes da literatura para o experimento 15 (C_0 fenol = 275mg.L ⁻¹ ; razão molar H ₂ O ₂ = 22,5 e potência da lâmpada= 75W).	75
Figura 46 – Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 1	77
Figura 47 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 2	77
Figura 48 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 3	77
Figura 49 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 4	78
Figura 50 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 6	78
Figura 51 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 7	78
Figura 52 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 9	79
Figura 53 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 10	79
Figura 54 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 11	79
Figura 55 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 12	80
Figura 56 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 13	80
Figura 57 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 14	80
Figura 58: Comparação entre os valores preditos e experimentais para o fenol.....	81
Figura 59: Comparação entre os valores preditos e experimentais para o catecol....	81
Figura 60: Comparação entre os valores preditos e experimentais para a hidroquinona.....	82
Figura 61 – Distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos e os dados experimentais para o fenol (média = 0,18; curtose = 2,89; assimetria = 1,48).....	83
Figura 62 - Distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos e os dados experimentais para o catecol (média = -0,06; curtose = 0,46; assimetria = 0,44)	83
Figura 63 - Distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos e os dados experimentais para a hidroquinona (média = -0,03; curtose = 0,75; assimetria = 0,35).....	84

Figura 64: Dados experimentais e previsão do modelo considerando o sistema como batelada e as constantes preditas para o experimento 15 (C_0 fenol = 275mg.L⁻¹; razão molar H₂O₂ = 22,5 e potência da lâmpada= 75 W). 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes cinéticas das reações envolvidas no processo UV/H ₂ O ₂	20
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do processo UV/H ₂ O ₂	21
Tabela 3 – Resultados obtidos por Primo et al. (2007) para o modelo cinético proposto	28
Tabela 4 - Constantes cinéticas obtidas pelo modelo proposto por Alnaizy e Akgerman (2000).....	30
Tabela 5 - Constantes cinéticas obtidas por Edalatmanesh et al. (2007) para o modelo proposto	34
Tabela 6 - Características das modelagens propostas para a degradação fotoquímica do fenol pelo processo UV/H ₂ O ₂	34
Tabela 7 - Níveis do planejamento fatorial completo para os experimentos exploratórios.....	47
Tabela 8- Características das curvas E(t) obtidas nos ensaios de DTR	50
Tabela 9 - Potência no UV das lâmpadas germicida.....	53
Tabela 10 - Condições experimentais e resultados dos experimentos exploratórios	54
Tabela 11- Valores reais e codificados para design Doehlert para três variáveis	60
Tabela 12– Condições reais dos experimentos sistemáticos.....	61
Tabela 13 – Análise da variância (ANOVA) para a remoção porcentual de fenol em 30 min (considerando 95% de confiança)	71
Tabela 14 – Coeficientes estimados para a regressão	71
Tabela 15: Constantes cinéticas estimadas para o modelo e valores da literatura	76
Tabela 16: Matriz de correlação dos parâmetros estimados.....	84
Tabela 17: Avaliação da sensibilidade do ajuste em função de cada parâmetro estimado.....	85

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Comentário	Unidade
A	Absorbância	-----
b	Caminho óptico	cm
C ou $[]$	Concentração	mg.L^{-1}
C_o	Concentração inicial	mg.L^{-1}
$\text{COD}_{\text{inicial}}$ ou COD_0	Valor inicial de COD	mg.L^{-1}
$\text{COD}_{\text{final}}$	Valor final de COD	mg.L^{-1}
E^0	Potencial padrão de redução	V
$E_{f,\lambda}$	Energia de um fóton em um determinado λ	J
$E(t)$	Função de distribuição de tempos de residência	
h	Constante de Planck	J.s
I_0	Intensidade da radiação UV	$\text{einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k	Constante cinética	
$N_{f,\lambda}$	Número de fótons absorvidos	-----
$P_{\text{abs}, \lambda}$	Taxa de absorção de fótons	fótons.s^{-1}
$P_{0,\lambda}$	Taxa de incidência de fótons	fótons.s^{-1}
$-r_A$	Taxa de reação do elemento A	$\text{m}^3.\text{L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
R	Coeficiente de correlação	-----
RSS	Soma quadrática dos resíduos	-----
t	Tempo	h, min ou s
v	Vazão volumétrica	L.h^{-1}

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Comentário	Unidade
ε	Coeficiente de absorção molar	$\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
λ	Comprimento de onda	nm
ϕ	Rendimento quântico	$\text{espécie.fóton}^{-1}$
Δn_{Ac}	Variação do número de moléculas do actinômetro	mol.L^{-1}
Θ	Tempo adimensional	-----
τ	Tempo espacial	s

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ac	Actinômetro
COD	Carbono orgânico total dissolvido
DASSL	Differential-Algebraic System Solver
DTR	Distribuição de tempos de residência
HPLC	Cromatografia em fase líquida de alta eficiência
POA	Processo oxidativo avançado
UV	Ultra violeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Processo Oxidativos Avançados.....	17
3.2	Processo UV/H ₂ O ₂	18
3.3	Fenol como composto modelo	21
3.4	MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO FENOL.....	23
3.5	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	26
3.6	MODELAGEM CINÉTICA	27
3.7	CARACTERIZAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO.....	35
3.7.1	Distribuição de tempos de residência.....	35
3.7.2	Actinometria.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	Reator fotoquímico	40
4.2	Reagentes.....	42
4.3	Procedimento geral para os experimentos de fotodegradação	42
4.4	Análises.....	43
4.4.1	Equipamentos utilizados.....	43
4.4.2	Procedimento para análise por HPLC dos intermediários formados.....	43
4.5	Procedimento para determinação de tempo de residência	45
4.6	Procedimento para caracterização actinométrica	45
4.7	Planejamento Experimental.....	46
4.7.1	Experimentos exploratórios.....	46
4.7.2	Experimentos sistemáticos.....	47
4.8	Modelagem cinética	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1	Determinação de tempo de residência	49
5.2	Actinometria.....	52
5.3	Experimentos exploratórios	54
5.4	Experimentos sistemáticos	59
5.4.1	Resultados em termos do espectro de absorção UV/visível	69

5.5 Modelagem cinética.....	73
6 CONCLUSÕES e RECOMENDAÇÕES	88
REFERÊNCIAS.....	90
REFERENCIAS COMPLEMENTARES	93
APÊNDICE A	95
APENDICE B	100
APÊNDICE C	107

1 INTRODUÇÃO

A escassez da água é uma realidade não apenas nas áreas de clima desfavorável, mas também nas regiões altamente urbanizadas. Por essa razão, é importante a criação de estratégias que compatibilizem o uso da água nas atividades humanas à ideia de que os recursos hídricos não são abundantes. Isso significa que os atuais conceitos sobre uso da água e tratamento dos efluentes gerados devem ser reformulados (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Os efluentes de plantas industriais frequentemente contêm elevados teores de compostos orgânicos, entre eles os compostos fenólicos. A toxicidade desses compostos, em ambientes aquáticos, tem sido bastante estudada e está confirmado que a presença destes contaminantes, em níveis de ppm, afeta significativamente as propriedades organolépticas da água (GUERRA, 2001).

A remoção dos poluentes orgânicos de efluentes aquosos tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, os tratamentos convencionais não são capazes de fazê-la de forma eficiente. Por este motivo tem crescido tanto a busca por tecnologias efetivas para destruí-los, como os processos oxidativos avançados (POAs) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Entre os POAs, o processo UV/H₂O₂ é conhecido por apresentar grande potencial e poder ser aplicado para a conversão de diversos tipos de contaminantes.

Dentre esses poluentes orgânicos, os compostos fenólicos merecem destaque, pois constituem um grupo de contaminantes recalcitrantes e altamente tóxicos. Esses compostos são lançados no ambiente por diversas atividades domésticas e industriais (refinarias de petróleo, indústrias farmacêuticas, indústrias de celulose e papel entre outras). Os POAs são promissores para o tratamento desses compostos, porém o mecanismo de degradação deve ser bem compreendido, pois muitas vezes os subprodutos formados também são altamente tóxicos. Nesse sentido, a modelagem cinética representa uma ferramenta útil que contribui de forma significativa para o maior conhecimento dos POAs.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo UV/H₂O₂ para tratamento de água contendo fenol, identificar e avaliar a formação de compostos intermediários formados e obter parâmetros do modelo para estimativa da taxa de degradação.

O texto está organizado da seguinte forma:

- **Capítulo 3:** Revisão da Literatura, abrangendo o processo UV/H₂O₂ para degradação de efluente modelo (fenol) e a modelagem cinética
- **Capítulo 4:** Materiais e Métodos, com a descrição do equipamento, procedimento experimental, materiais e demais informações sobre a parte experimental.
- **Capítulo 5:** Resultados da parte experimental para o reator operando em diferentes condições e modelo cinético elaborado.
- **Capítulo 6:** Conclusões e Recomendações.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PROCESSO OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma tecnologia atrativa para destruir contaminantes orgânicos que são dificilmente tratados por processos físico-químicos ou biológicos convencionais. Estes processos são estudados em diversas combinações, podendo ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não radiação UV. A figura 1 mostra diversos processos que são classificados como POAs.

Figura 1- Processos oxidativos avançados (POA)

Esses processos baseiam-se, principalmente, na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies instáveis e muito reativas (PRIMO et al., 2007).

Estudos sobre processos oxidativos avançados têm avaliado muitos poluentes orgânicos e inorgânicos em solução aquosa, como: halogenados,

hidrocarbonetos aromático, surfactantes e herbicidas. Os resultados mostram que estes compostos são transformados e eventualmente mineralizados (ALNAIZY, 1999).

Esses processos apresentam como vantagens: destruição do poluente, sem necessidade de transferi-lo para outra fase (como na absorção e adsorção), reduzida geração de efluentes do tratamento e a possibilidade de operação do processo a temperatura e pressão ambiente, contínuo ou em batelada.

3.2 PROCESSO UV/H₂O₂

A combinação de radiação ultravioleta e H₂O₂ tem grande potencial e pode ser aplicada para a conversão de diversos tipos de contaminantes (PRIMO et al., 2007; KRALIK et al., 2010). O processo foi estudado primeiramente por Berglind et al. em 1972 para oxidação de substâncias húmicas em solução aquosa (ALNAIZY, 1999). O processo UV/H₂O₂ tem se mostrado eficiente no tratamento de águas contaminadas com compostos refratários como as nitrosaminas, vários alifáticos halogenados, aromáticos (benzeno, tolueno, clorobenzeno, fenol, clorofenóis, dimetilftalato, entre outros), 2,4-dinitrotolueno, águas subterrâneas contaminadas com TCE (tricloroetileno), 1,1-DCA (1,1-dicloroetano), 1,1,1-TCA (1,1,1-tricloroetano) e químicos da indústria de papel. (HUANG; SHU, 1994).

O princípio fundamental do processo é a geração de radicais hidroxila através da fotólise do peróxido de hidrogênio. A radiação UV pode também fotolizar diretamente as moléculas do contaminante (DE LAAT et al., 1994). Os radicais hidroxila são extremamente reativos e com elevado poder oxidante ($E^0=2,80V$, inferior apenas ao flúor). Eles também são pouco seletivos em reações de oxidação e suas reações apresentam elevadas constantes cinéticas se comparados com ozônio, peróxido de hidrogênio ou radiação UV. Alguns autores relataram que as constantes de taxa de reação para o radical hidroxila são geralmente na faixa de 10^8 a $10^9 L.mol^{-1}.s^{-1}$ (ALNAIZY, 1999). O radical $\bullet OH$ é capaz de adicionar-se às duplas ligações, abstrair H das moléculas, ou mesmo reagir por transferência de elétron.

A clivagem do H_2O_2 é o caminho mais direto para a produção de radicais hidroxila. Em solução aquosa, o peróxido de hidrogênio se decompõe fotoquimicamente pela radiação UV principalmente em 253,7nm através de reações em cadeia. O esquema mais aceito para essas reações é o de Harber-Willsattter (ALNAIZY, 1999).

As moléculas de peróxido de hidrogênio excitadas são clivadas gerando radicais hidroxila. Porém, o rendimento quântico dessa reação na fase aquosa é igual a 0,5, ou seja, a geração de radicais hidroxila é metade do esperado pela estequiometria.

Os radicais hidroxila iniciam as seguintes reações:

A tabela 1 mostra as constantes cinéticas dessas reações.

Como qualquer processo, o UV/ H_2O_2 apresenta vantagens e desvantagens. O peróxido de hidrogênio sendo um produto químico de elevada solubilidade em água, disponível no mercado e de simples manuseio, atribui-lhe características atrativas na função de agente oxidante (HASSEMER, 2006). O processo também é livre de

formação de lodos e outros resíduos, não necessitando de separação após o tratamento.

Tabela 1 - Constantes cinéticas das reações envolvidas no processo UV/H₂O₂

Constante cinética	Valor
2	$2,70 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
3	$7,50 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
4	$3,0 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
5	$0,13 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
6	$1,00 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
7	$1,58 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
8	$5,50 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
9	$6,60 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
10	$8,30 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
11	$9,70 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
12	$7,00 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Fonte: Edalatmanesh et al., 2007

A velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade de formação de radicais hidroxila. Por conseguinte, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido de acelerar a fotólise do peróxido de hidrogênio.

Além do investimento inicial inerente aos reatores fotoquímicos e fontes de radiação, os custos dessa tecnologia englobam o consumo de agente oxidante e energia elétrica, sendo condicionados pela intensidade de radiação UV e pelo tempo de tratamento necessários para a remoção do poluente.

O baixo coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio para o comprimento de onda de 254nm interfere na velocidade de formação dos radicais hidroxila (HASSEMER, 2006).

A tabela 2 mostra as vantagens e desvantagens do processo UV/H₂O₂.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens do processo UV/H₂O₂

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidante simples de manusear • Grande solubilidade do oxidante em água • Não necessita separação após o tratamento 	<ul style="list-style-type: none"> • Coeficiente de absorção de H₂O₂ e o rendimento quântico são baixos em $\lambda > 250$ nm • Emprega lâmpadas específicas e filtros de quartzo • Não pode empregar radiação solar • Elevado custo total do processo

Fonte: Material referente ao curso de Engenharia de processos oxidativos fotoquímicos para tratamento de efluentes industriais avançados, ministrado pelo Prof. Antônio Carlos Teixeira.

3.3 FENOL COMO COMPOSTO MODELO

O fenol (figura 2) é um composto da classe dos hidrocarbonetos aromáticos monossubstituídos.

Figura 2 - Estrutura molecular do fenol

Apresenta-se no estado sólido, é higroscópico, com aspecto cristalino e coloração fracamente rósea, com odor característico que pode ser detectado no ar em concentração de 0,04ppm.

O fenol é rapidamente absorvido após exposição por via inalatória, dérmica e oral. O “U.S Department of Health and Human Services” tem reportado o fenol como tóxico por exposição oral, com ingestão letal de 1g, com sintomas incluindo fraqueza muscular, paralisia e convulsões. Mudanças no sangue, danos ao fígado e ao rim, pulso fraco, depressão cardíaca e redução da pressão sanguínea têm sido reportados em humanos expostos a fenol por via oral. Devido a esses efeitos adversos à saúde, a “World Health Organization (WHO)” estabeleceu um nível de

$1 \times 10^{-6} \text{g.L}^{-1}$ como limite máximo da concentração de fenol em água para consumo (PEIXE; NASCIMENTO; DELLA ROSA, 2006, EDALATMANESH, 2006).

Existem vários processos industriais para a síntese de fenol, mas a maior parte do fenol produzido mundialmente é produzida a partir do cumeno. Esse processo é conhecido como processo Hock e foi publicado em 1944 por H. Hock e S. Lang. Este processo foi desenvolvido após a segunda Guerra Mundial e a primeira planta foi colocada em operação em 1982. Existem plantas deste processo em funcionamento em vários países, como Estados Unidos, Canadá, França, Itália, Japão, Brasil, Alemanha e Leste Europeu. O processo consiste na oxidação do cumeno com o ar, o qual o transforma em hidroperóxido de cumeno, e que, por sua vez, converte-se em fenol e acetona por tratamento com solução ácida (FUKUNAGA, 2003). A reação global está representada na figura 3.

Figura 3 - Reação global do processo Hock para a síntese de fenol

As grandes indústrias de fenol geram também grande volume de efluentes contendo elevadas concentrações de hidroperóxido de cumeno, dimetilfenilcarbinol, acetofenona, fenol e cumeno residual. Existem alguns estudos nos quais esse tipo de efluente é tratado por processos biológicos. No entanto, nesses tratamentos convencionais é necessário acrescentar grande quantidade de substrato auxiliar ao efluente, além do tempo de residência requerido ser muito longo e de existir uma concentração limite, na faixa de 270 a 1750mg.L⁻¹, na qual é observado efeito inibitório para diferentes espécies microbianas (EDALATMANESH, 2006; ARAÑA et al., 2001). No caso do processo por lodo ativado, existe ainda o inconveniente da produção de grande volume de lodo residual que pode ser prensado e estocado ou levado para incineração, o que representa um acréscimo no custo total do tratamento do efluente. Uma possível solução para essas dificuldades seria o uso de pré- ou pós-tratamento combinado aos processos convencionais. Nesse sentido, processos fotoquímicos têm se mostrado uma alternativa interessante.

3.4 MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO FENOL

A degradação do fenol por diferentes POAs, incluindo processos baseados em UV, tem sido reportada na literatura. Sabe-se que a degradação deste contaminante gera produtos intermediários altamente tóxicos. Além disso, se houver H_2O_2 no efluente final, isto também contribui consideravelmente com a toxicidade. Portanto, estudos adicionais sobre os produtos intermediários e sua toxicidade são essenciais para descrever a oxidação do fenol pelo processo UV/ H_2O_2 (PRIMO et al., 2007).

O anel aromático do fenol é geralmente suscetível a substituições eletrofílicas. Da mesma forma, o fenol é também altamente suscetível à oxidação especialmente por radicais hidroxila.

Coxon e Halton (1974) sugeriram um mecanismo que envolve a formação de radicais fenoxila que são acoplados nas posições orto e para (ALNAIZY, 1999), como mostrado na figura 4.

Em 1984, Devlin e Harris estudaram a oxidação do fenol em solução aquosa com oxigênio dissolvido em temperatura e pressão elevadas e propuseram o mecanismo mostrado na figura 5.

Scheck e Frimmel (1995) investigaram a degradação de fenol e ácido salicílico por UV/ H_2O_2/O_2 . Eles postularam que os radicais hidroxila gerados pela fotólise direta do peróxido de hidrogênio são os principais responsáveis pela eliminação de fenol. O primeiro passo da reação corresponde à hidroxilação do anel aromático, pelo mecanismo de abstração do hidrogênio, no qual o fenol é hidroxilado a dihidroxibenzenos, (figura 6). Assim como Devlin e Harris, eles também não foram capazes de detectar benzoquinonas, pois estas são instáveis quando estão em contato com oxidantes fortes e são facilmente clivadas em compostos alifáticos como ácido mucônico. Uma vez formada a benzoquinona, tensões no anel e o ataque dos radicais hidroxila forçam uma clivagem que resulta em ácido mucônico. Continuando a oxidação, o ácido mucônico é transformado em ácido maleico, ácido fumárico (isômero do ácido maleico) e ácido oxálico. Esses ácidos aparecem em todas as situações e isto indica que eles são os principais intermediários da rota. Então, o ácido oxálico dá origem a duas moléculas de ácido fórmico. Finalmente, o

ácido fórmico é oxidado a dióxido de carbono e a oxidação completa resulta em seis moléculas de dióxido de carbono (ALNAIZY, 1995).

Figura 4 - Mecanismo proposto por Coxon e Halton para a fotólise direta do fenol (ALNAIZY, 1999)

Figura 5- Mecanismo de oxidação do fenol proposto por Devlin e Harris (1984)

Figura 6- Mecanismo proposto por Scheck e Frimmel para a fotodegradação do fenol (ALNAIZY, 1999)

3.5 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Durante o desenvolvimento e aperfeiçoamento de um determinado modelo, a etapa de estimação de parâmetros assume uma importância fundamental, pois é através desta etapa que o modelo é comparado a dados experimentais, permitindo a avaliação adequada do modelo (SHWAAB, 2005).

O procedimento para estimação dos parâmetros consiste na minimização de uma função objetivo através do ajuste dos parâmetros do modelo. Uma função muito utilizada para este fim é a soma dos desvios quadráticos do modelo em relação aos dados experimentais.

A princípio, a minimização da função objetivo pode ser feita por qualquer método de otimização. Porém, fatos como a não linearidade dos modelos, a presença de mínimos locais e a alta correlação entre os parâmetros podem tornar a minimização da função objetivo uma tarefa nada fácil. Assim, a escolha adequada do método pode ser determinante para o sucesso do procedimento de estimação (SCHWAAB, 2005).

Os métodos numéricos podem ser divididos em duas classes distintas: a primeira consiste nos métodos que utilizam o cálculo das derivadas da função objetivo; a segunda envolve técnicas em que a busca é feita sem o cálculo de derivadas. No presente trabalho serão utilizados dois métodos para a minimização da função objetivo. O primeiro representa a classe dos métodos em que é calculada a derivada da função e utiliza o algoritmo de quasi-Newton. O segundo método testado não faz uso do cálculo da derivada da função e corresponde ao método de busca direta. Nesta técnica é construída uma grade contendo valores para cada parâmetro e, a cada iteração, são escolhidos os valores que minimizam o valor da função objetivo e a grade é refinada. O procedimento é repetido até que seja obtida a precisão desejada.

3.6 MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem matemática do processo de degradação de compostos orgânicos por UV/H₂O₂ através do estudo das taxas de degradação das espécies em solução é uma importante ferramenta utilizada para estudar as variáveis do processo para, posteriormente, poder otimizar os parâmetros para o projeto de novos reatores fotoquímicos.

Os processos oxidativos avançados podem ser modelados em vários níveis diferentes, dependendo do conhecimento do mecanismo da reação, das constantes de taxa cinética, dos recursos computacionais disponíveis e dos objetivos. Para o

processo UV/H₂O₂, Primo et al. (2007) desenvolveram um modelo considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Estes autores trabalharam com a mesma concentração inicial de fenol em todos os experimentos e, portanto, não avaliaram a influência da concentração inicial de fenol. Neste modelo também foram negligenciadas as taxas de formação dos subprodutos, pois foi considerada apenas a degradação do composto modelo, o fenol (equação 13). Os valores da constante de taxa cinética de consumo do fenol foram obtidos através da regressão linear dos dados experimentais. A tabela 3 mostra os resultados obtidos em função da concentração inicial de peróxido de hidrogênio.

$$-r = k_{fenol}C_{fenol} \quad (13)$$

Tabela 3 – Resultados obtidos por Primo et al. (2007) para o modelo cinético proposto

[H ₂ O ₂] ₀ (M)	K _{fenol} (min ⁻¹)	r ²
0,5	3,7	0,99
0,75	4,6	0,91
1	6,7	0,99
1,5	5,1	0,99

Poulopoulos et al. (2006) formularam um modelo que leva em consideração os subprodutos, porém considera cinética de pseudo-primeira ordem para as reações consideradas. As equações (14) e (15) representam as reações utilizadas no modelo e a equação (16) a integração dos balanços de massa para reator batelada para o esquema cinético.

$$\frac{[A+B]_t}{[A+B]_0} = \frac{k_2}{[k_1+k_2-k_3]} \exp(-k_3 t) + \frac{[k_1-k_3]}{[k_1+k_2-k_3]} \exp(-[k_1+k_2]t) \quad (16)$$

A: composto inicial (fenol) ou intermediários instáveis

B: intermediários refratários, como os ácidos orgânicos

O método de Marquardt-Levenberg foi utilizado para minimizar a soma quadrática dos resíduos (equação 17).

$$RSS = \sum \left[\left(\frac{COD}{COD_0} \right)_{predito} - \left(\frac{COD}{COD_0} \right)_{experimental} \right]^2 \quad (17)$$

Os valores obtidos pelos autores para k_1 , k_2 e k_3 foram, respectivamente, $0,0105\text{min}^{-1}$, $0,0526\text{min}^{-1}$ e $0,0016\text{min}^{-1}$.

A modelagem proposta por Alnaizy e Akgerman (2000), além de considerar a degradação dos subprodutos, não utiliza cinética de pseudo-primeira ordem e utiliza algumas das reações referentes ao mecanismo para escrever as taxas para as principais espécies em solução. Porém, é considerado estado pseudo-estacionário, ou seja, as taxas de formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{HO}_2\cdot$ são igualadas a zero. Este modelo apresentou resultados ruins para baixas concentrações de fenol e temperaturas elevadas devido à rapidez da reação. As reações que constituem o modelo são mostradas na figura 7.

Figura 7 - Reações consideradas no modelo proposto por Alnaizy e Akgerman (2000)

Foram utilizados os seguintes valores para k_2 , k_4 e k_5 : $2,7 \cdot 10^7$, $8,3 \cdot 10^5$ e $8,0 \cdot 10^9 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Os valores dos k 's foram otimizados baseados na concordância entre os valores obtidos pelo modelo e os dados experimentais,

utilizando o SimuSolv™. Os resultados obtidos pelos autores são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Constantes cinéticas obtidas pelo modelo proposto por Alnaizy e Akgerman (2000)

Constante cinética	Valor (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
k ₆	6,51.10 ⁶
k ₇	8,33.10 ³
k ₈	1,27.10 ⁶
k ₉	3,31.10 ⁶
k ₁₀	3,83.10 ⁴
k ₁₁	2,08.10 ⁶
k ₁₂	1,00.10 ⁵
k ₁₃	2,23.10 ⁴

Edalatmanesh et al. (2007) utilizaram os resultados experimentais de Alnaizy e Akgerman (2000) e propuseram um modelo mais próximo da realidade, pois consideraram a degradação dos subprodutos, não supuseram cinética de pseudo-primeira ordem, escreveram as taxas para as principais espécies em solução considerando todas as reações fotoquímicas que compõem o mecanismo de degradação do fenol pelo processo UV/H₂O₂ e não supuseram estado pseudo-estacionário, ou seja, consideraram o sistema dinâmico. As reações (1) a (12) referentes ao mecanismo do processo UV/H₂O₂, juntamente com as equações (18) a (20) referentes à oxidação do fenol e seus intermediários aromáticos e a dissociação do H₂O₂ em água (21) compõem o modelo.

Na dissociação do H_2O_2 em água, o peróxido de hidrogênio e o íon HO_2^- formam um par de ácido-base conjugado e estão relacionados por uma equação de equilíbrio. A concentração dessas duas espécies em equilíbrio foi definida como $[C_{total}]$.

$$[C_{tot}] = [H_2O_2] + [HO_2^-] \quad (22)$$

As concentrações das espécies H_2O_2 e HO_2^- em equilíbrio foram escritas da seguinte forma:

$$[H_2O_2] = \frac{[C_{tot}]}{1 + k_a[H^+]^{-1}} \quad (23)$$

$$[HO_2^-] = \frac{[C_{tot}]}{1 + k_a^{-1}[H^+]} \quad (24)$$

Os balanços de massa para reator batelada foram escritos para as espécies de interesse: H_2O_2 , HO_2^- , $\bullet OH$, $HO_2^\bullet$, $O_2^{\bullet -}$, fenol, catecol e hidroquinona, utilizando as equações (23) e (24).

$$\left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt} \right) + \left(-\frac{d[HO_2^-]}{dt} \right) = -\frac{d[C_{tot}]}{dt} = r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\bullet OH] + k_3[\bullet OH][HO_2^-] + k_4[H_2O_2][HO_2^\bullet] + k_5[H_2O_2][O_2^{\bullet -}] - k_8[\bullet OH]^2 - k_{10}[HO_2^\bullet]^2 - k_{11}[HO_2^\bullet][O_2^{\bullet -}] \quad (25)$$

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{-\frac{d[C_{tot}]}{dt}}{1 + k_a[H^+]^{-1}} = \left(\frac{1}{1 + k_a[H^+]^{-1}} \right) \times \left(r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\bullet OH] + k_3[\bullet OH][HO_2^-] + k_4[H_2O_2][HO_2^\bullet] + k_5[H_2O_2][O_2^{\bullet -}] - k_8[\bullet OH]^2 - k_{10}[HO_2^\bullet]^2 - k_{11}[HO_2^\bullet][O_2^{\bullet -}] \right) \quad (26)$$

$$-\frac{d[\text{HO}_2^\cdot]}{dt} = \frac{-\frac{d[\text{C}_{\text{tot}}]}{dt}}{1+k_a^{-1}[\text{H}^+]^{-1}} = \left(\frac{1}{1+k_a^{-1}[\text{H}^+]^{-1}} \right) \times \left(\begin{aligned} &r_{\text{UV,H}_2\text{O}_2} + k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\cdot\text{OH}] + k_3[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2^\cdot] \\ &+ k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\cdot] + k_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^\cdot] \\ &- k_8[\cdot\text{OH}]^2 - k_{10}[\text{HO}_2^\cdot]^2 - k_{11}[\text{HO}_2^\cdot][\text{O}_2^\cdot] \end{aligned} \right) \quad (27)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = &-2r_{\text{UV,H}_2\text{O}_2} + k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\cdot\text{OH}] + k_3[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2^\cdot] - k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\cdot] \\ &- k_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^\cdot] + k_8[\cdot\text{OH}]^2 + k_9[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2^\cdot] + k_{12}[\cdot\text{OH}][\text{O}_2^\cdot] \\ &+ k_{14}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{15}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{17}[1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2][\cdot\text{OH}] \\ &+ k_{18}[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2][\cdot\text{OH}] \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{HO}_2^\cdot]}{dt} = &-k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\cdot\text{OH}] - k_3[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2^\cdot] + k_4[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^\cdot] - k_6[\text{O}_2^\cdot][\text{H}^+] \\ &+ k_7[\text{HO}_2^\cdot] + k_9[\cdot\text{OH}][\text{HO}_2^\cdot] + k_{10}[\text{HO}_2^\cdot]^2 + k_{11}[\text{HO}_2^\cdot][\text{O}_2^\cdot] \end{aligned} \quad (29)$$

$$-\frac{d[\text{O}_2^\cdot]}{dt} = k_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}_2^\cdot] + k_6[\text{O}_2^\cdot][\text{H}^+] - k_7[\text{HO}_2^\cdot] + k_{11}[\text{HO}_2^\cdot][\text{O}_2^\cdot] + k_{12}[\cdot\text{OH}][\text{O}_2^\cdot] \quad (30)$$

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = r_{\text{UV,C}_6\text{H}_5\text{OH}} + k_{14}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{15}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\cdot\text{OH}] \quad (31)$$

$$-\frac{d[1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} = -k_{14}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{17}[1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2][\cdot\text{OH}] \quad (32)$$

$$-\frac{d[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}{dt} = -k_{15}[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\cdot\text{OH}] + k_{18}[1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2][\cdot\text{OH}] \quad (33)$$

As taxas de fotólise direta para H_2O_2 e fenol são dadas pelas seguintes equações:

$$r_{UV,H_2O_2} = \Phi_1 I_0 \left(\frac{\varepsilon_1[H_2O_2] + \varepsilon_2[HO_2^-]}{\varepsilon_1[H_2O_2] + \varepsilon_2[HO_2^-] + \varepsilon_6[C_6H_5OH]} \right) \times (1 - \exp(-2,303b(\varepsilon_1[H_2O_2] + \varepsilon_2[HO_2^-] + \varepsilon_6[C_6H_5OH]))) \quad (34)$$

$$r_{UV,C_6H_5OH} = \Phi_2 I_0 \left(\frac{\varepsilon_6[C_6H_5OH]}{\varepsilon_1[H_2O_2] + \varepsilon_2[HO_2^-] + \varepsilon_6[C_6H_5OH]} \right) \times (1 - \exp(-2,303b(\varepsilon_1[H_2O_2] + \varepsilon_2[HO_2^-] + \varepsilon_6[C_6H_5OH]))) \quad (35)$$

Onde:

$$\phi_{1(253,7nm)} = 0,5$$

$$\phi_{2(253,7nm)} = 0,12$$

$$\varepsilon_{1(253,7nm)} = 1800 m^{-1}.mol^{-1}.L$$

$$\varepsilon_{6(253,7nm)} = 51600 m^{-1}.mol^{-1}.L$$

$$\varepsilon_{2(253,7nm)} = 22800 m^{-1}.mol^{-1}.L$$

As equações (26) a (35) formam um sistema de equações diferenciais ordinárias “stiff” e os autores utilizaram o método de Gear para resolvê-las. Primeiramente, eles utilizaram valores encontrados na literatura para k_{14} , k_{15} , k_{17} e k_{18} e, em seguida, os valores para estas constantes foram otimizados através da minimização do erro quadrático dos valores preditos e experimentais para as concentrações de fenol, catecol e hidroquinona. Os resultados obtidos para as constantes cinéticas são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 - Constantes cinéticas obtidas por Edalatmanesh et al. (2007) para o modelo proposto

Constante cinética	Valor
k_{14}	$9,0 \cdot 10^8 \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{15}	$2,0 \cdot 10^8 \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{17}	$9,0 \cdot 10^8 \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_{18}	$8,0 \cdot 10^8 \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Neste modelo, porém, na equação referente ao balanço de massa da espécie $\cdot\text{OH}$, observou-se que os autores não consideraram que dois mols dessa espécie são consumidos na reação (8). O mesmo ocorre com o balanço de massa da espécie $\cdot\text{OH}_2$, pois na reação (10) dois mols desta espécie são consumidos.

A tabela 6 resume as condições adotadas pelos pesquisadores em suas modelagens.

Tabela 6 - Características das modelagens propostas para a degradação fotoquímica do fenol pelo processo UV/H₂O₂

Pesquisadores	Modelo cinético
Primo et al.	cinética de pseudo-primeira ordem
Poulopoulos et al	cinética de pseudo-primeira ordem considera as taxas de formação de subprodutos
Alnaizy e Akgerman	não utiliza cinética de pseudo-primeira ordem considera as taxas de formação de subprodutos utiliza algumas reações do mecanismo nas taxas cinéticas Estado pseudo-estacionário
Edalatmanesh et al	não utiliza cinética de pseudo-primeira ordem considera as taxas de formação de subprodutos utiliza todas as reações do mecanismo nas taxas cinéticas Não adota estado pseudo estacionário

3.7 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO

Os sistemas fotoquímicos geralmente possuem duas características principais que determinam a sua eficiência e as condições de operação: o escoamento e a fonte de luz.

O escoamento pode ser caracterizado através da determinação experimental da distribuição do tempo de residência (DTR) e sua modelagem pode indicar o grau de mistura em seu interior. Já a fonte de luz pode ser caracterizada através da actinometria, que é capaz de determinar o fluxo de fótons.

3.7.1 Distribuição de tempos de residência

O escoamento no reator foi caracterizado pela distribuição de tempos de residência (DTR), formulada pelas equações (36) e (37).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (36)$$

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (37)$$

A função distribuição de tempos de residência $E(t)$ é uma função de distribuição que descreve o tempo despendido por diferentes elementos de fluido no interior do reator. A quantidade $E(t)dt$ corresponde à fração de fluido que permaneceu no reator no intervalo t e $t+dt$.

A avaliação da DTR no reator fotoquímico foi realizada segundo a técnica de estímulo e resposta, que consiste na injeção de um traçador na entrada do reator no tempo $t=0$ e pela medida da concentração dessa substância no efluente em função do tempo. A metodologia empregada foi à perturbação em pulso, na qual uma quantidade de traçador é injetada na entrada do reator no menor intervalo de tempo possível.

Para descrever a distribuição, foram determinados o tempo médio de residência (equação 38) e a dispersão da distribuição, caracterizada pela variância (equação 39).

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (38)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau)^2 E(t)dt = \int_0^{\infty} t^2 E(t)dt - \tau^2 \quad (39)$$

3.7.1.1 Modelos para escoamento não ideal

Muitos tipos de modelos matemáticos podem ser utilizados para descrever o que ocorre em recipientes cujo escoamento não é ideal. Alguns utilizam uma analogia da mistura no escoamento com processos de difusão (modelos de difusão), outros dividem o sistema estudado em malhas de pequenos misturadores ideais. Os modelos variam em complexidade. (LEVENSPIEL, 1974).

É freqüente no tratamento dos modelos de escoamento não-ideal, que se trate o tempo em unidades de tempo médio de residência. Isso fornece um parâmetro adimensional para a análise da DTR (LEVENSPIEL, 1974).

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (40)$$

3.7.1.1.1 Modelo de dispersão axial

O modelo de dispersão axial considera que o transporte por convecção ao longo do sistema acresce um fenômeno de dispersão axial. Se um pulso ideal de traçador é introduzido no reator, este pulso se espalha à medida que passa pelo reator e o coeficiente de dispersão axial, D , quantifica este espalhamento.

O modelo recorre à lei de Fick para a difusão molecular para descrever o fenômeno de dispersão na direção axial (LEVENSPIEL, 1974)

A grandeza adimensional que caracteriza o espalhamento neste modelo é o número de Peclet (Pe), que corresponde a razão entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão ou dispersão (equação 41).

$$Pe = \frac{uL}{Da} \quad (41)$$

u : velocidade superficial de escoamento;

L : comprimento do reator;

Da : difusividade efetiva;

Uma aproximação analítica para esse modelo é dada pela seguinte equação (GOUVEA, PARK e GIUDICI, 1990).

$$E_{approx}(\Theta) = \left(\frac{Pe+1}{4\pi\Theta^3} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-(Pe+1)(1-\Theta)^2}{4\Theta} \right) \quad (42)$$

3.7.1.1.2 Modelo de tanques em série

O modelo de tanques em série é um modelo simples, no qual o sistema é considerado como múltiplos tanques de mistura perfeita ligados em série, todo de igual volume. A DTR desse modelo permite calcular o número N de tanques em série em que o sistema deve ser subdividido para que a DTR do modelo seja semelhante a do reator. Um balanço de massa no primeiro reator permite conhecer a concentração do traçador na sua saída e, esta concentração, é utilizada para resolver a equação do balanço molar do segundo reator. Este procedimento é aplicado sequencialmente até se obter a concentração do traçador na saída do tanque N . A função $E(t)$ para os N reatores é dada por:

$$E_{tanques} = N^N \Theta^{N-1} \frac{e^{-N\Theta}}{(N-1)!} \quad (43)$$

3.7.2 Actinometria

A actinometria química é uma medida simples da taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (BRAUN et al., 1991). Como actinômetro (AC) escolhe-se uma substância que reage fotoquimicamente com rendimento quântico conhecido ($\Phi_{Ac,\lambda}$). Determina-se a quantidade de moléculas do actinômetro (Δn_{Ac}) que reagem durante o período de irradiação Δt . Nos trabalhos do CESQ/DEQ-EPUSP tem-se usado a actinometria do ferrioxalato de potássio, apropriado para UV-visível de 250 a 500nm, com rendimento quântico de aproximadamente 1,24 (BRAUN et al, 1991) (figura 8). A irradiação da solução aquosa de ferrioxalato provoca a redução fotoquímica de Fe(III) para Fe(II):

O tempo de irradiação deve ser tal que a conversão do actinômetro não ultrapasse aproximadamente 10-15%. A absorbância da solução do actinômetro deve ser suficiente alta para absorver toda a luz incidente. A espécie $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ absorve luz até 550nm, na região visível do espectro (figura 9) (MACHULEK, 2007).

Figura 8 - Rendimento quântico para formação de íons Fe(II) a partir de uma solução de ferrioxalato (BRAUN et al, 1991)

Figura 9 - Espectro de absorção do complexo ferrioxalato em solução aquosa. Solução concentrada usada em medidas actinométricas ([ácido oxálico]=0,75mol.L⁻¹, [Fe(III)] = 0,15mol.L⁻¹) e solução diluída 1:1000([Fe(III)]=0,00015mol.L⁻¹) (MACHULEK, 2007)

A quantidade de Fe(II) formada no intervalo de tempo de irradiação ($\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}$) é determinada espectrofotometricamente medindo-se a absorbância do complexo formado pelo íon Fe(II) e 1,10-fenantrolina (complexo tris(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺, [Fe(fen)₃]²⁺ em 510nm. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar ε do complexo Fe(II)-fenantrolina é igual a 11.100L.mol⁻¹.cm⁻¹ (BRAUN; MAURETTE, OLIVERO, 1991).

O número de fótons de comprimento de onda λ ($N_{f,\lambda}$) absorvidos durante o intervalo de tempo da irradiação no experimento actinômetro é calculado por:

$$N_{f,\lambda} = \Delta n_{Ac} / \phi_{Ac,\lambda} \quad (46)$$

A taxa de absorção de fótons é dada pela razão $N_{f,\lambda}/\Delta t$, ou seja:

$$P_{abs,\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac}/\Delta t}{\phi_{Ac,\lambda}} \quad (47)$$

A equação de Beer –Lambert garante que:

$$P_{abs,\lambda} = P_{0,\lambda}(1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (48)$$

Combinando-se as equações 20 e 21, obtém-se:

$$\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} = P_{0,\lambda} \phi_{Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \quad (49)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REATOR FOTOQUÍMICO

A figura 10 mostra o sistema utilizado nos experimentos e a figura 11 corresponde à representação esquemática do mesmo.

O reator fotoquímico consiste em um tubo cilíndrico de vidro borossilicato de 1027mm de comprimento, 80mm de diâmetro externo, contendo em seu eixo uma lâmpada. Quando utilizada as lâmpadas de 36 e 75W o volume do reator é de 3,93L e para a lâmpada de 115W este volume é reduzido para 3,24L. Nas extremidades do tubo o diâmetro externo é reduzido para 61,3mm para a adaptação de buchas para a vedação do reator (figura 12). A entrada e a saída de fluido do reator são feitas tangencialmente. O tubo é revestido externamente com PVC para proteção dos usuários devido à radiação UV.

Figura 10 - Foto do sistema utilizado para realização dos experimentos

As lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (lâmpada germicida TUV - Philips) que emite quase 100% de sua radiação em 254nm (figura 13) foram

utilizadas como fontes de luz no reator. O diâmetro externo das lâmpadas de 36 e 75W é 25,3mm, enquanto a de 115W apresenta um diâmetro de 39mm.

Figura 11 - Representação esquemática do sistema utilizado para realização dos experimentos

O reator é conectado a um tanque de recirculação também de vidro borossilicato (volume de 1,5L) encamisado para controle da temperatura por um banho termostático (Láctea) em $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Pelo bocal superior do tanque é colocado um agitador mecânico (Tecnal TE-139) para manter o meio homogêneo. O pH e a temperatura são monitorados por um eletrodo e um Pt-100, respectivamente, conectados a um indicador digital (Tecnal Tec-3MP) inseridos por outro bocal do tanque de recirculação.

A solução circula pelo reator com o auxílio de uma bomba centrífuga e a vazão é medida por um rotâmetro.

Figura 12 - Detalhes da extremidade do tubo

Figura 13 - espectro de emissão das lâmpadas TUV de baixa pressão, medido por espectralradiometria (Fonte: catálogo Philips)

4.2 REAGENTES

Fenol – Synth (99%)

Peróxido de hidrogênio – Synth (solução aquosa 29% em massa)

Catecol– AcrosOrganics (>99%)

Hidroquinona– Fluka (>99% grau HPLC)

Metanol grau HPLC – J.Baker

Etanol grau HPLC – Fisher Scientific

Padrões de ácidos orgânicos – Supelco Analytical

Ácido acético glacial (99,9%)

Ácido fórmico (99,9%)

Ácido maleico (99,9%)

Ácido malônico (99,9%)

Ácido oxálico (99,9%)

4.3 PROCEDIMENTO GERAL PARA OS EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO

As soluções de fenol são preparadas por dissolução direta de uma quantidade desejada de fenol em solução aquosa. Os experimentos com as lâmpadas de 36 e 75W são realizados com um volume total de 5L e os experimentos com a lâmpada de 115W com volume total de 4L. É adicionado ao reator, pelos bocais superiores do tanque de mistura, primeiramente, o volume requerido de água destilada (volume total subtraído do volume de solução de fenol e do volume de solução de peróxido de hidrogênio) e, em seguida, são adicionados 100mL de fenol, preparados com a massa total definida para cada experimento. A solução é circulada com a lâmpada desligada até a temperatura do tanque de circulação se estabilize no valor desejado. A reação é iniciada pelo acionamento da lâmpada e adição do peróxido de hidrogênio por um dos bocais do tanque de mistura. Amostras de 10mL são retiradas com uma seringa descartável, em intervalos de tempo apropriado, durante o tempo de irradiação de 2,5h antes da entrada do reator fotoquímico.

4.4 ANÁLISES

4.4.1 Equipamentos utilizados

- TOC 5000-A – Shimadzu
- HPLC – LC-20A Prominence – Shimadzu – com detector de arranjo de diodos
- Espectrofotômetro de Ultra Violeta - visível Varian CARY 50

4.4.2 Procedimento para análise por HPLC dos intermediários formados

O fenol e os principais produtos de degradação foram identificados e quantificados por HPLC usando compostos padrão para comparação.

Para a determinação dos intermediários aromáticos foi utilizada uma coluna C-18 (SGE) de fase reversa (5 μ m; 4,6 x 250mm) com detecção em 270nm, usando

um detector de arranjo de diodos Shimadzu modelo SPD 20A. A fase móvel consiste em uma solução aquosa de 30% de acetonitrila com fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e foi utilizada a análise isocrática. O cromatograma obtido com os padrões pode ser visto na figura 14.

Para a determinação dos intermediários ácidos, foi utilizada uma coluna de troca iônica (Hamilton PRP-X300) ($7\mu\text{m}$; $250 \times 4,1\text{mm}$) com detecção em 220nm usando um detector de arranjo de diodos Shimadzu. A fase móvel foi constituída de uma solução aquosa de H_2SO_4 ($\text{pH } 2,00 \pm 0,02$), fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, análise isocrática, com a temperatura da coluna mantida em 40°C . Os padrões de ácidos orgânicos foram diluídos em etanol, porém, o ácido acético apresentou tempo de retenção similar ao do etanol. Por esta razão, o ácido acético foi diluído em água Mili-Q e uma curva de calibração foi construída apenas para este ácido, com a fase móvel na vazão de $0,5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 14 - Cromatograma dos padrões dos compostos aromáticos. Concentrações: peróxido: $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; fenol: $0,25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; catecol e hidroquinona: $0,10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Antes de serem injetadas, as amostras foram adsorvidas em cartucho C-18 (Sep-Pak[®] - Waters Corporation – especificação: Wat051910) previamente ativado com metanol. A filtração tem como objetivo remover os compostos aromáticos das amostras, pois estes ficam fortemente retidos na coluna de troca iônica, prejudicando as análises e danificando a coluna. Os cromatogramas obtidos com os padrões dos ácidos orgânicos são mostrados na figura 15.

Figura 15 - Cromatograma dos padrões de ácidos orgânicos. Concentração de $0,1\text{g.L}^{-1}$ de cada um dos compostos.

4.5 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA

A DTR do reator fotoquímico foi determinada experimentalmente com escoamento de água da rede e injeção de um pulso de uma solução de azul de metileno (7,45% em massa) na entrada do reator no tempo $t=0$ e pela medida de concentração deste traçador na saída do reator em função do tempo. O volume de traçador foi injetado com o auxílio de uma seringa de 1mL.

As amostras retiradas do reator foram analisadas em espectrofotômetro (Varian CARY 50) pela leitura das absorbâncias no comprimento de onda de 665nm.

4.6 PROCEDIMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA

A caracterização actinométrica do campo de radiação no reator fotoquímico foi realizada segundo os conceitos apresentados no item 3.7.2. A solução do actinômetro consiste em $0,75\text{mol.L}^{-1}$ de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e $0,15\text{mol.L}^{-1}$ de sulfato de ferro pentahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e é preparada em uma sala escura. Esta solução é adicionada ao reator, totalmente encoberto por papel alumínio para protegê-lo da incidência da luz externa, e recirculada por 10 minutos

antes de ser irradiada. Durante esta etapa, assim como durante todo o experimento, a solução é borbulhada continuamente com N_2 para evitar a oxidação do Fe (II) pelo O_2 dissolvido.

O experimento tem início com o acionamento da lâmpada UV e amostras de 0,25mL são coletadas a cada 2min do tanque de recirculação com o auxílio de uma pipeta. Estas amostras são transferidas para frascos âmbar encapados com papel alumínio, contendo 24,75mL de solução complexante (ácido acético $0,5\text{mol.L}^{-1}$, acetato de sódio $0,5\text{mol.L}^{-1}$ e 1,10-fenantrolina $0,01\text{mol.L}^{-1}$) também preparada em sala escura. Para garantir a complexação, os frascos devem ser vigorosamente agitados e então deixados em repouso por 90min. O tempo total de irradiação corresponde a 30min.

Após o repouso de 90min, a absorbância de cada amostra é medida em 510nm no espectrofotômetro UV-visível (Varian CARY 50). A determinação das concentrações de Fe(II) de cada amostra é feita utilizando-se uma curva de calibração obtida a partir de soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentrações conhecidas.

4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

4.7.1 Experimentos exploratórios

Os experimentos exploratórios foram realizados com o objetivo de avaliar: (i) o efeito da vazão de recirculação sobre a remoção de COD; (ii) a necessidade de adição de inibidor nas amostras coletadas; (iii) o efeito da fotólise sob radiação UV em 254nm, na ausência de peróxido de hidrogênio; (iv) o efeito do peróxido de hidrogênio, na ausência de radiação UV; (v) o modo de adição do peróxido de hidrogênio ao reator.

Os experimentos foram realizados por projeto fatorial completo para três variáveis (2^3): 1. Concentração inicial de fenol; 2. Razão molar H_2O_2 /fenol; 3. Vazão de recirculação. A tabela 7 mostra os níveis definidos para cada variável. O limite máximo da razão molar H_2O_2 /fenol foi limitado em 50 porque acima desse valor o

excesso de peróxido de hidrogênio ocasiona a formação de bolhas no sistema que acaba afetando o funcionamento da bomba centrífuga.

Os experimentos foram realizados aleatoriamente e a resposta foi a remoção de COD.

Tabela 7 - Níveis do planejamento fatorial completo para os experimentos exploratórios

Fatores	Mínimo (-1)	Ponto Central (0)	Máximo (+1)
Vazão (L.h^{-1})	62	72	82
C_0 fenol (mg.L^{-1})	50	275	500
Razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$	5	27,5	50

4.7.2 Experimentos sistemáticos

O planejamento dos experimentos sistemáticos foi realizado com base na metodologia proposta por Doehlert (HAMMAMI, 2009), pois este oferece uma distribuição uniforme dos pontos sobre a região experimental. As variáveis foram adotadas com base nos resultados dos experimentos exploratórios.

4.8 MODELAGEM CINÉTICA

Nos modelos cinéticos para degradação do fenol pelo processo UV/ H_2O_2 será adotada a hipótese de que o sistema opera em batelada e que as reações são isotérmicas (25°C). Também será adotada a hipótese de que o pH permanece constante.

Os balanços molares para cada espécie X_i considerando o sistema em batelada formam um sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dX_i}{dt} = -r_i \quad X_i|_{t=0} = X_{i0}$$

As equações consideradas no modelo são equações diferenciais ordinárias (ODE) do tipo “stiff” e serão resolvidas como um problema de valor inicial. Para resolver esse sistema, foi utilizado o método numérico de integração DASSL (Differential Algebraic System Solver).

O “solver” DASSL substitui a derivada por uma aproximação por diferenças para trás e o sistema resultante é solucionado por um método de Newton (PAZ, 2004). Este “solver” é adequado para equações do tipo “stiff”.

O ajuste dos parâmetros será realizado através da minimização da soma quadrática dos resíduos dos compostos aromáticos (fenol, catecol e hidroquinona) e serão utilizados métodos numéricos para a minimização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA

Para caracterizar o escoamento do reator foram realizados ensaios com vazões entre 33 e 83 L.h⁻¹ para observação da distribuição do tempo de residência (DTR). Os resultados obtidos para pulso do traçador em t=0 estão mostrados nas figuras 16 e 17, para lâmpadas com diâmetro de 26mm.

Figura 16 - Curva E(t) x t para o reator operando com diferentes vazões

Figura 17 - Curva $E(\Theta) \times \Theta$ para o reator operando com diferentes vazões

Nas figuras 16 a 17 pode-se observar que, embora o escoamento não seja laminar, devido à entrada tangencial do fluido no reator, o perfil da curva $E(t)$ é semelhante ao obtido para o modelo de escoamento laminar.

A tabela 8 mostra as características das curvas obtidas em cada ensaio.

Tabela 8- Características das curvas $E(t)$ obtidas nos ensaios de DTR

Vazão (L.h-1)	τ (min)	$\bar{t}$ (min)	$\bar{t}/\tau$	σ^2 (min ²)	σ^2/τ^2
33	7,1	7,4	1,04	4,8	0,10
62	3,8	4,5	1,18	2,0	0,14
83	2,9	3,1	1,07	1,3	0,15

Para o ajuste dos modelos, a equação 42 foi escrita em função de Pe e τ e a equação 43 em função de N e τ . Essas equações foram ajustadas às distribuições experimentais para cada vazão, aplicando o critério dos mínimos quadrados. A figura 18 mostra os ajustes obtidos para os modelos de dispersão axial e tanques em série e observa-se que eles são melhor ajustáveis para as vazões mais elevadas

Figura 18 - Dados experimentais e modelagem (a) 33L.h^{-1} , $Pe = 18,66$ e $N=10$; (b) 62L.h^{-1} , $Pe = 19,80$ e $N=10$; (c) 82L.h^{-1} , $Pe = 17,07$ e $N = 10$

5.2 ACTINOMETRIA

As figuras 19 a 21 mostram a concentração de Fe(II) ao longo do tempo para o sistema estudado, para as lâmpadas de 36, 75 e 115W de potência elétrica, respectivamente.

Figura 19 - Concentração de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 36W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15\text{mol.L}^{-1}$.

Figura 20- Concentração de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 75W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15\text{mol.L}^{-1}$.

A lâmpada emite radiação em 253,4nm. Neste comprimento de onda a absorbância do actinômetro e a energia radiante correspondem, respectivamente, a 4,0 e $7,8 \times 10^{-19} \text{ J.fóton}^{-1}$. Experimentalmente, a taxa de moléculas ($\Delta N_{AC}/\Delta t$) convertidas durante o período de irradiação t é determinado e, através da equação (49), é obtida a taxa de incidência de fótons. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 9.

Figura 21 - Concentração de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada Philips 115W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 9 - Potência no UV das lâmpadas germicida

Potência elétrica (W)	P_{abs} (fótons. s^{-1})	Potência no UV (W) (segundo o fabricante)	Potência no UV (W) (actinometria)
36	$1,43 \cdot 10^{19}$	15,3	11,19 (73%)*
75	$1,90 \cdot 10^{19}$	26	14,89 (57%)*
115	$2,26 \cdot 10^{19}$	33,5	17,66 (52,7%)*

* Porcentual em relação ao valor fornecido pelo fabricante

Pode-se perceber que as diferenças entre os valores obtidos pela actinometria e os fornecidos pelo fabricante são elevadas.

5.3 EXPERIMENTOS EXPLORATÓRIOS

Antes de estabelecer o limite superior da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$, foi preciso observar qual a máxima quantidade de peróxido que não resultava em uma elevada formação de bolhas, pois estas interferem no funcionamento da bomba centrífuga. Na tentativa de elevar essa razão molar foi realizado um teste com o peróxido de hidrogênio adicionado gradualmente por uma bomba dosadora, mas a tentativa não surtiu efeito na redução das bolhas.

A tabela 10 apresenta as condições experimentais e os resultados obtidos, em termos da remoção de COD da solução. Estes ensaios foram realizados utilizando a lâmpada de 36W de potência elétrica.

Tabela 10 - Condições experimentais e resultados dos experimentos exploratórios

Ensaio	Vazão (L.h^{-1})	C_0 fenol (mg.L^{-1})	Razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}^{(c)}$	Remoção de COD (mg.L^{-1})
1	62	50	5	14,86
2	82	50	5	18,81
3	62	500	5	18,30
4	62	500	5	16,20
5	82	50	50	36,64
6	62	50	50	37,06
7	82	500	50	77,40
8	62	500	50	63,80
9	72	275	27,5	49,00
10	72	275	27,5	48,80
11	72	275	27,5	48,00
12 ^(a)	72	275	27,5	0,60
13 ^(b)	72	500	0	4,40

(a) Experimento realizado sem irradiação UV, (b) experimento realizado sem adição de H_2O_2 , (c) remoção porcentual de COD após 150 minutos de tratamento.

No experimento 12 o reator foi operado na ausência de radiação UV e a mineralização da carga orgânica inicial foi de apenas 0,30% após 150 minutos de tratamento. A solução permaneceu incolor durante todo o tempo de reação.

O efeito da fotólise do fenol sob radiação UV em 254nm, na ausência de H_2O_2 , foi avaliado no experimento 13, obtendo-se uma remoção de 1,16% após 150 minutos. O fenol, quando presente em altas concentrações, pode competir com o H_2O_2 pela absorção de radiação. Devido a este fato, o experimento foi realizado com a mais elevada concentração de fenol do planejamento (500mg.L^{-1}) para evidenciar que nos experimentos essa absorção não é significativa para a remoção de COD.

Diferentemente do experimento realizado sem radiação UV, quando foi aplicada só a fotólise foi observada mudança de coloração da solução. A solução foi adquirindo uma coloração marrom que permaneceu até o final do tempo de reação.

Os resultados dos demais experimentos são mostrados nas figuras 22 e 23. Os resultados obtidos no ponto central são mostrados na figura 24.

Figura 22 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos exploratórios com C_0 fenol = 50mg.L^{-1} ; 1 ($\text{TOC}_0 = 35,77\text{mg C.L}^{-1}$; vazão = 62L.h^{-1} ; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 = 5$); 2 ($\text{TOC}_0 = 39,56\text{mg C.L}^{-1}$; vazão = 82L.h^{-1} ; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 = 5$); 5 ($\text{TOC}_0 = 39,37\text{mg C.L}^{-1}$; vazão = 62L.h^{-1} ; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 = 50$); 6 ($\text{TOC}_0 = 38,05\text{mg C.L}^{-1}$; vazão = 82L.h^{-1} ; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 = 50$).

Os efeitos das variáveis (vazão de recirculação, concentração inicial de fenol e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$, designadas como x_1 , x_2 e x_3) sobre a quantidade de COD removida após 150min (em mgC.L^{-1}) bem como suas interações, foram calculados pelo programa Minitab®.

O ensaio no ponto central foi realizado em triplicata para que fosse possível estimar o erro experimental, que resultou em $0,2\text{mg.L}^{-1}$. O modelo estatístico para o

projeto fatorial 2^3 é dado pela equação 44, em que b são os coeficientes e x as variáveis independentes.

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (44)$$

A figura 25 mostra o diagrama Pareto que apresenta o valor de cada um dos efeitos estimados em ordem crescente de magnitude. O comprimento de cada barra neste diagrama corresponde ao efeito estimado dividido pelo desvio padrão (GIROTO, 2007).

Figura 23 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos exploratórios com C_0 fenol = 500mg.L⁻¹; 3 (C_0 fenol = 500mg.L⁻¹, TOC_0 = 378,00mg C.L⁻¹; vazão = 62L.h⁻¹; razão molar H_2O_2 = 5); 4 (C_0 fenol = 500mg.L⁻¹, TOC_0 = 390,00mg C.L⁻¹; vazão = 82L.h⁻¹; razão molar H_2O_2 = 5); 7 (C_0 fenol = 500mg.L⁻¹, TOC_0 = 373,20mg C.L⁻¹; vazão = 62L.h⁻¹; razão molar H_2O_2 = 50); 8 (C_0 fenol = 500mg.L⁻¹, TOC_0 = 363,40mg C.L⁻¹; vazão = 82L.h⁻¹; razão molar H_2O_2 = 50);

Figura 24 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos exploratórios, ponto central (C_0 fenol = 275mg.L⁻¹, TOC_0 = 210mgC.L⁻¹; vazão = 72L.h⁻¹; razão molar H₂O₂ = 27,5);

Figura 25 - Diagrama Pareto para as variáveis x1: vazão, x2: C₀ fenol e x3: razão molar H₂O₂/fenol

Comparando-se o efeito da vazão com os demais efeitos principais, observa-se que ele é muito inferior. Sendo assim, nos experimentos sistemáticos a vazão não será considerada como variável e será mantida em um valor constante de 72L.h⁻¹.

A razão molar aparece como o efeito mais significativo, seguido pela concentração inicial de fenol. Este resultado já era esperado, pois observando os resultados mostrados na tabela 10 nota-se que a concentração inicial de fenol só exerce uma influência mais significativa na remoção de COD quando a razão molar é mais elevada.

O pH ao longo do tempo de tratamento decresceu na maioria dos experimentos, indicando a formação de ácidos orgânicos, que são de difícil degradação (figura 26). Apenas nos experimentos 5 e 6, nos quais têm-se a menor concentração inicial de fenol e a maior razão molar entre H_2O_2 /fenol, o comportamento foi diferente, pois nestes casos foi possível oxidar parte desses ácidos (figura 27).

Figura 26 - pH em função do tempo experimento exploratório 2 (C_0 fenol = 50mg.L^{-1} ; $\text{TOC}_0 = 39,56\text{mgC.L}^{-1}$; vazão = 82L.h^{-1} ; razão molar $H_2O_2 = 5$)

Figura 27 - pH em função do tempo; experimento exploratório 5 (C_0 fenol = 50mg.L^{-1} ; $\text{TOC}_0 = 39,37\text{mgC.L}^{-1}$; vazão = 62L.h^{-1} ; razão molar $H_2O_2 = 50$)

5.4 EXPERIMENTOS SISTEMÁTICOS

De acordo com os resultados prévios obtidos nos experimentos exploratórios, três fatores foram selecionados para o estudo: a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ (x_1), a concentração inicial de fenol (x_2) e a potência da lâmpada (x_3). Nestes experimentos foram feitas análises de COD e HPLC para identificação e quantificação do fenol, dos intermediários aromáticos e alguns ácidos orgânicos formados no decorrer da reação. Também foi acompanhado o comportamento do pH ao longo do tempo.

Para um plano com três variáveis, pelo método de Doehlert, um cuboctaedro é produzido geometricamente (figura 28). Os níveis referentes a cada fator estão mostrados na tabela 11.

Figura 28 – Esquema do planejamento Doehlert para três variáveis.

Tabela 11- Valores reais e codificados para design Doehlert para três variáveis

Experimento	x1	x2	x3
1	40 (1)	275 (0)	75 (0)
2	5 (-1)	275 (0)	75 (0)
3	31,25 (0,5)	470 (0,866)	75 (0)
4	13,75 (-0,5)	80 (-0,866)	75 (0)
5	31,25 (0,5)	80 (-0,866)	75 (0)
6	13,75 (-0,5)	470 (0,866)	75 (0)
7	31,25 (0,5)	340 (0,289)	115 (0,888)
8	13,75 (-0,5)	210 (-0,289)	36 (-0,866)
9	31,25 (0,5)	210 (-0,289)	36 (-0,866)
10	22,5 (0)	405 (0,577)	36 (-0,866)
11	13,75 (-0,5)	340 (0,289)	115 (0,888)
12	22,5 (0)	145 (-0,577)	115 (0,888)
13	22,5 (0)	275 (0)	75 (0)
14	22,5 (0)	275 (0)	75 (0)
15	22,5 (0)	275 (0)	75 (0)
níveis	5	7	3
variáveis	razão molar peróxido/fenol	Co fenol (g.L ⁻¹)	Potência (W)

A tabela 12 apresenta os valores das variáveis independentes e as respostas obtidas.

Foram realizados três experimentos para as condições do ponto central. A figura 29 mostra as curvas do fenol em função do tempo de reação e pode-se observar a reprodutibilidade do experimento.

Figura 29 - Experimentos realizados no ponto central dos experimentos sistemáticos

Tabela 12– Condições reais dos experimentos sistemáticos

Experimento	Razão molar [H2O2/fenol]	[Fenol] ₀ (mg.L ⁻¹)	Potência (W)
1	47,10	233,53	75
2	5,05	272,22	75
3	30,22	485,99	75
4	14,23	77,29	75
5	37,49	66,67	75
6	13,76	469,80	75
7	34,77	305,59	115
8	15,13	190,83	36
9	35,58	184,45	36
10	23,97	380,21	36
11	16,10	290,32	115
12	26,71	122,16	115
13	26,62	232,43	75
14	24,90	248,47	75
15	19,94	310,31	75

A figura 30 mostra o cromatograma obtido para as amostras do experimento 10 em diferentes tempos de reação para análise do fenol e dos intermediários aromáticos. Observando-se estes cromatogramas, pode-se confirmar que o ataque do radical hidroxila ao anel aromático é mais acentuado na posição *orto* (catecol)

que na posição *para* (hidroquinona). A formação de resorcinol não foi investigada porque outros pesquisadores (ZAZO et al., 2006; ALNAIZY, 1999) já concluíram que ele quase não é formado.

Figura 30 – Cromatogramas dos compostos aromáticos para o experimento 10 (C_0 fenol = 405mg.L⁻¹; razão molar H₂O₂ = 22,5 e potência da lâmpada= 36W) em diferentes tempos de reação (a) 5min; (b) 30min; (c) 150min.

Alguns picos presentes nos cromatogramas não foram identificados porque muitos prováveis intermediários não possuem padrões comercializáveis, como por exemplo, o-benzoquinona, devido a sua instabilidade.

A degradação do fenol e a variação da concentração dos intermediários aromáticos durante os ensaios apresentaram um comportamento semelhante em todos os experimentos já realizados. Este perfil pode ser visualizado na figura 31.

Figura 31 - Concentração do fenol e dos intermediários aromáticos em função do tempo de reação; experimento sistemático 8: (C_0 fenol = 210mg.L^{-1} ; razão molar H_2O_2 = 13,75 e potência da lâmpada= 36W) .

O efeito da razão molar H_2O_2 /fenol nos experimentos com concentração inicial de fenol de 275mg.L^{-1} e lâmpada de 75W pode ser observado nas figuras 32 a 35. Como se pode constatar, elevar a razão molar além do limite inferior adotado (razão=5) não gera modificações na taxa de degradação do fenol, diferentemente do que ocorre com os demais compostos aromáticos, pois para esses compostos a taxa de degradação é mais acentuada quando se eleva o excesso de peróxido. A remoção de COD mostrada na figura 35 confirma esta constatação, pois a remoção de COD é mais lenta para concentrações menores de H_2O_2 .

Figura 32 - Concentração de fenol em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275mg.L^{-1} e potência da lâmpada = 75W .

Figura 33- Concentração de catecol em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275mg.L^{-1} e potência da lâmpada = 75W .

Figura 34 - Concentração de hidroquinona em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275mg.L^{-1} e potência da lâmpada = 75W .

Figura 35 - COD em função do tempo de tratamento, experimentos sistemáticos com C_0 fenol = 275 mg L^{-1} e potência da lâmpada = 75W .

Nos cromatogramas obtidos para análise dos ácidos orgânicos também não foi possível identificar todos os picos, pois alguns ácidos orgânicos não possuem padrões disponíveis no mercado. Só o que se pode afirmar sobre esses picos é que eles não correspondem a nenhum dos ácidos utilizados na curva de calibração, nem ao glioxal ou ácido glioxílico, pois esses são similares ao ácido oxálico. Dentre os ácidos avaliados, foram identificados os seguintes: maleico, malônico, fórmico e oxálico.

Dependendo do ácido e das condições experimentais, estes compostos podem ser intermediários da reação ou produtos finais de oxidação. O ácido fórmico foi o que atingiu as concentrações mais elevadas. Já o ácido maleico, que corresponde ao ácido com maior cadeia identificado, esteve presente em pequenas quantidades, o que impossibilitou a sua quantificação.

O ácido oxálico foi quantificado, porém, Devlin e Harris (1984) reportaram que o glioxal e o ácido glioxílico tem o mesmo tempo de residência que o ácido oxálico e que eles não podem ser separados.

As concentrações dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação são mostradas nas figuras 36 e 37. Pode-se observar que quando a razão molar é mais baixa (figura 36) o ácido fórmico não degrada totalmente em 150min de reação, o ácido oxálico permanece em valores muito baixos e a concentração do ácido malônico aumenta em função do tempo. Já quando a razão molar é mais elevada (figura 37), o ácido fórmico atinge a metade da concentração observada no experimento 8, mas degrada totalmente em 120min. A concentração do ácido

oxálico começa a aumentar em 90min e em 150min atinge uma concentração mais elevada que o valor máximo obtido para o ácido fórmico. O ácido malônico permanece em concentrações reduzidas até 90 min e passa a aumentar, atingindo aproximadamente a metade do valor encontrado no experimento 8.

Figura 36 - Concentração dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação; experimento sistemático 8: (C_0 fenol = 210mg.L^{-1} ; razão molar H_2O_2 = 13,75 e potência da lâmpada= 36W).

Figura 37 -Concentração dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação; experimento sistemático 9: (C_0 fenol = 210mg.L^{-1} ; razão molar H_2O_2 = 31,25 e potência da lâmpada= 36W) .

Através das figuras 38 e 40, referentes aos experimentos 3 e 9, é possível avaliar a degradação de COD juntamente com as análises cromatográficas. Nas

figuras 39 e 41 observa-se a diferença entre o COD calculado considerando apenas os compostos identificados pela cromatografia e o obtido experimentalmente para os mesmos experimentos.

Figura 38-Concentração em função do tempo de reação para o experimento sistemático 3 (C_0 fenol = 470mg.L⁻¹; razão molar H₂O₂ = 31,25 e potência da lâmpada= 75W).

Figura 39 – Comparação entre o COD calculado e COD experimental para o experimento sistemático 3 (C_0 fenol = 470mg.L⁻¹; razão molar H₂O₂ = 31,25 e potência da lâmpada= 75W).

Figura 40 - Concentração dos ácidos orgânicos em função do tempo de reação; experimento sistemático 9: (C_0 fenol = 210mg.L^{-1} ; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 = 31,25$ e potência da lâmpada= 36W) .

Figura 41 – Comparação entre o COD calculado e COD experimental para o experimento sistemático 9: (C_0 fenol = 210mg.L^{-1} ; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 = 31,25$ e potência da lâmpada= 36W) .

Na figura 38, referente ao experimento 3, nota-se uma queda acentuada no COD em função do tempo, reflexo da degradação acelerada tanto dos compostos aromáticos como dos ácidos orgânicos. Na figura 39, a comparação entre o COD experimental e o COD calculado, observa-se que até 30min os valores são praticamente iguais, indicando que ainda não há formação de compostos não identificados pela cromatografia. Porém, a partir desse ponto, a diferença entre os

valores começa a aumentar, atingindo a diferença máxima em 90min e passa a diminuir a partir desse instante. Esse fato demonstra que entre 30 e 90min são formados intermediários que não foram quantificados na cromatografia. Este comportamento já era esperado, pois no cromatograma aparecem picos que não foram identificados e quantificados.

Na figura 40, referente ao experimento 9, o decréscimo do valor de COD com o tempo é menos expressiva, devido à degradação mais lenta dos compostos aromáticos e da persistência dos ácidos orgânicos. Na comparação entre o COD experimental e COD calculado (figura 41) nota-se um comportamento semelhante ao gráfico obtido para o experimento 3 e as razões para o perfil obtido são as mesmas para os dois experimentos.

5.4.1. Resultados em termos do espectro de absorção UV/visível

Sabe-se que o fenol apresenta uma banda de absorção no comprimento de onda de 270nm; Então, é possível fazer o acompanhamento da reação em função de uma análise espectrofotométrica, pois a variação das curvas de absorbância em função do comprimento de onda ao longo do tempo evidencia o comportamento químico do meio reacional.

A figura 42 apresenta os espectros de absorção para comprimentos de onda de 220 a 370nm para diferentes tempos de reação para o experimento 7 ($\text{Fenol}_0 = 340\text{mg.L}^{-1}$; razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol} = 31,25\text{mmol.L}^{-1}$; potência elétrica da lâmpada = 115W). Observa-se que a banda de absorção aumenta com o tempo de reação e a faixa de comprimento de onda vai sendo ampliada, devido à degradação do fenol e formação de intermediários. Ao final de 150min o espectro não apresenta mais a curva de absorção característica do fenol, confirmando a sua completa degradação. Pelos resultados da cromatografia sabe-se que após 150min não há mais compostos aromáticos no meio reacional. Porém, a remoção de COD foi de apenas 80%, devido aos compostos de difícil degradação, os ácidos orgânicos.

Figura 42 - Espectros de absorção em função do comprimento de onda para diferentes tempos de amostragem do experimento 7 (C_0 fenol : 340mg.L^{-1} ; razão molar H_2O_2 : 31,25 e potência da lâmpada: 115W) .

5.4.2. Análise estatística dos resultados

A análise estatística dos resultados foi feita para a remoção percentual de fenol em 30min (REM), definidas como: $\text{REM} = [(\text{Fenol}_0 - \text{Fenol}_{30}) / \text{Fenol}_0] \times 100$.

Apesar dos experimentos terem sido realizados durante 150min, o tempo final foi fixado em 30min devido aos seguintes fatores: 1) em alguns experimentos, foi observada a formação de bolhas relacionadas à elevada concentração de H_2O_2 , ocasionando problemas no funcionamento da bomba de recirculação e, 2) em muitos experimentos, para tempos superiores a 30min, todo o fenol já havia sido consumido.

Os resultados foram analisados utilizando-se o software Minitab. Nesta análise os valores codificados foram redefinidos considerando os valores reais da concentração inicial de fenol indicados na tabela 12. O modelo avaliado é dado pela equação 45 e prevê efeitos de variáveis individuais e da interação de duas variáveis:

$$Y_j = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_i b_i X_i^2 + \sum_{i,k} b_{ik} X_i X_k \quad (45)$$

As tabelas 13 e 14 apresentam a análise da variância (ANOVA) para a remoção porcentual de fenol em 30min e os coeficientes obtidos pela regressão, respectivamente.

Tabela 13 – Análise da variância (ANOVA) para a remoção porcentual de fenol em 30 min (considerando 95% de confiança)

Contribuição	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	P
Regressão	1813,85	9	201,54	12,39	0,006
X_1 (razão molar)	15,94	1	15,94	0,98	0,368
X_2 ([fenol] ₀)	744,43	1	744,43	45,77	0,001
X_3 (Potência)	420,60	1	420,60	25,86	0,004
X_1^2	0,03	1	0,03	0,00	0,970
X_2^2	23,31	1	23,31	1,43	0,285
X_3^2	256,84	1	256,84	15,79	0,011
X_1X_2	22,13	1	22,13	1,36	0,296
X_1X_3	0,19	1	0,19	0,01	0,917
X_2X_3	0,26	1	0,26	0,02	0,904
Erro residual	81,33	5	16,27		
Total	1895,22	14			
R^2 ajustado =	87,98%				

Tabela 14 – Coeficientes estimados para a regressão

Termo	Coeficiente	P
Constante	85,22	0,000
X_1 (razão molar)	2,22	0,368
X_2 ([fenol] ₀)	-13,05	0,001
X_3 (Potência)	9,07	0,004
X_1^2	0,15	0,970
X_2^2	3,60	0,285
X_3^2	-9,67	0,011
X_1X_2	5,38	0,296
X_1X_3	0,49	0,917
X_2X_3	0,53	0,904

Também é preciso observar o comportamento dos resíduos nas figuras 43 e 44. Observa-se que os resíduos estão dispersos aleatoriamente em torno do valor zero e que podem ser considerados normalmente distribuídos.

Figura 43 – Resíduos em função dos valores ajustados da degradação de fenol

Figura 44 – Gráfico de distribuição normal dos resíduos

O modelo reproduz apenas 87,98% da variação total e a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos resultou em 12,4. Comparando-se este valor com o valor tabelado de $F_{9,5}$ a 95% de confiança ($F=10,16$), onde 9 e 5 são os números de grau de liberdade da média quadrática devida à regressão e da média quadrática residual, respectivamente, pode-se concluir que o modelo proposto é significativo ao nível de 95% de confiança ($MQ_R/MQ_r > F_{\text{tabelado}}$).

Avaliando-se os valores de p para cada um dos coeficientes, pode-se afirmar que apenas x_2 (concentração inicial de fenol), x_3 e x_3^2 são significativos ao nível de significância de 5%. A concentração inicial do fenol tem efeito negativo importante sobre a remoção porcentual do mesmo. No entanto, esta resposta representa a quantidade relativa de fenol removida e não a quantidade total, que é naturalmente maior nos experimentos em que a concentração inicial de fenol é maior.

O efeito da razão molar não foi significativo porque nesta análise foi considerada apenas a degradação do fenol e, como já havia sido constatada, a variação da razão molar peróxido/fenol foi significativa para a degradação dos demais compostos aromáticos.

5.5 MODELAGEM CINÉTICA

Para a modelagem cinética o sistema foi considerado como um reator operando em batelada e representado pelos balanços molares para as “i” espécies envolvidas baseado no trabalho de Edalatmanesh (2007), corrigindo-se os balanços das espécies $\cdot OH$ e $\cdot OH_2$. Os balanços para as “i” espécies são dados pelas seguintes equações:

$$\left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt} \right) + \left(-\frac{d[HO_2^\cdot]}{dt} \right) = -\frac{d[C_{tot}]}{dt} = r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH] + k_3[\cdot OH][HO_2^\cdot] + k_4[H_2O_2][HO_2^\cdot] + k_5[H_2O_2][O_2^\cdot] - k_8[\cdot OH]^2 - k_{10}[HO_2^\cdot]^2 - k_{11}[HO_2^\cdot][O_2^\cdot] \quad (46)$$

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{-\frac{d[C_{tot}]}{dt}}{1+k_a[H^+]^{-1}} = \left(\frac{1}{1+k_a[H^+]^{-1}} \right) \times \left(r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH] + k_3[\cdot OH][HO_2^\cdot] + k_4[H_2O_2][HO_2^\cdot] + k_5[H_2O_2][O_2^\cdot] - k_8[\cdot OH]^2 - k_{10}[HO_2^\cdot]^2 - k_{11}[HO_2^\cdot][O_2^\cdot] \right) \quad (47)$$

$$-\frac{d[HO_2^\cdot]}{dt} = \frac{-\frac{d[C_{tot}]}{dt}}{1+k_a^{-1}[H^+]^{-1}} = \left(\frac{1}{1+k_a^{-1}[H^+]^{-1}} \right) \times \left(r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH] + k_3[\cdot OH][HO_2^\cdot] + k_4[H_2O_2][HO_2^\cdot] + k_5[H_2O_2][O_2^\cdot] - k_8[\cdot OH]^2 - k_{10}[HO_2^\cdot]^2 - k_{11}[HO_2^\cdot][O_2^\cdot] \right) \quad (48)$$

$$-\frac{d[\cdot OH]}{dt} = -2r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH] + k_3[\cdot OH][HO_2^\cdot] - k_4[H_2O_2][HO_2^\cdot] - k_5[H_2O_2][O_2^\cdot] + 2k_8[\cdot OH]^2 + k_9[\cdot OH][HO_2^\cdot] + k_{12}[\cdot OH][O_2^\cdot] + k_{14}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{15}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{17}[1,2-C_6H_4(OH)_2][\cdot OH] + k_{18}[1,4-C_6H_4(OH)_2][\cdot OH] \quad (49)$$

$$-\frac{d[HO_2^\cdot]}{dt} = -k_2[H_2O_2][\cdot OH] - k_3[\cdot OH][HO_2^\cdot] + k_4[H_2O_2][HO_2^\cdot] - k_6[O_2^\cdot][H^+] + k_7[HO_2^\cdot] + k_9[\cdot OH][HO_2^\cdot] + 2k_{10}[HO_2^\cdot]^2 + k_{11}[HO_2^\cdot][O_2^\cdot] \quad (50)$$

$$-\frac{d[O_2^\cdot]}{dt} = k_5[H_2O_2][O_2^\cdot] + k_6[O_2^\cdot][H^+] - k_7[HO_2^\cdot] + k_{11}[HO_2^\cdot][O_2^\cdot] + k_{12}[\cdot OH][O_2^\cdot] \quad (51)$$

$$-\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = k_{20}[C_6H_5OH] + k_{14}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{15}[C_6H_5OH][\cdot OH] \quad (52)$$

$$-\frac{d[1,2-C_6H_4(OH)_2]}{dt} = -k_{14}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{17}[1,2-C_6H_4(OH)_2][\cdot OH] \quad (53)$$

$$-\frac{d[1,4-C_6H_4(OH)_2]}{dt} = -k_{15}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{18}[1,4-C_6H_4(OH)_2][\cdot OH] \quad (54)$$

As reações de fotólise direta do peróxido de hidrogênio e do fenol são dadas pelas equações (34) e (35).

Este sistema corresponde a um dos mais realistas para a degradação do fenol pelo processo UV/H₂O₂, pois considera todas as reações fotoquímicas envolvidas no processo e não supõe estado pseudo-estacionário para os radicais hidroxila. O pH foi suposto como constante durante a reação, sendo adotado o valor médio obtido nos experimentos.

O modelo foi simulado com auxílio da plataforma computacional Scilab 5.2.2 (código no Apêndice A) considerando as constantes cinéticas obtidas na literatura (tabelas 1 e 5). O ajuste obtido para o experimento 15 está representado na figura 45.

Figura 45 - Dados experimentais e previsão do modelo considerando o sistema como batelada e as constantes da literatura para o experimento 15 (C_0 fenol = 275mg.L⁻¹; razão molar H₂O₂ = 22,5 e potência da lâmpada= 75W).

Na tentativa de melhorar o modelo, as constantes cinéticas referentes à formação e decomposição dos intermediários aromáticos foram ajustadas de forma a reduzir a diferença entre os valores experimentais e preditos. Nessa etapa não foram considerados os experimentos 5 e 8, devido aos valores experimentais discrepantes, e o experimento 15, pois este último será utilizado para verificar o ajuste proposto. O código para estimativa dos parâmetros é descrito no apêndice B.

Foram avaliadas duas funções objetivos, uma considerando a soma dos resíduos dos compostos aromáticos (equação 55), conforme apresentado por Edalatmanesh (2007), e a segunda, normalizando as concentrações dos compostos considerando a concentração máxima observada entre todos os dados utilizados (equação 56).

$$f = \sum ([\text{fenol}]_{\text{predito}} - [\text{fenol}]_{\text{exp.}})^2 + \sum ([\text{catecol}]_{\text{predito}} - [\text{catecol}]_{\text{exp.}})^2 + \sum ([\text{hidroq.}]_{\text{predito}} - [\text{hidroq.}]_{\text{exp.}})^2 \quad (55)$$

$$f = \sum \left(\frac{[fenol]_{predito} - [fenol]_{exp.}}{[fenol]_{m\acute{a}x\ observada}} \right)^2 + \sum \left(\frac{[catecol]_{predito} - [catecol]_{exp.}}{[catecol]_{m\acute{a}x\ observada}} \right)^2 + \sum \left(\frac{[hidroq.]_{predito} - [hidroq.]_{exp.}}{[hidroq.]_{m\acute{a}x\ observada}} \right)^2 \quad (56)$$

Primeiramente, para estimar os parâmetros, foi utilizada a função datafit no Scilab que utiliza o algoritmo de quasi-Newton. Porém, como o erro quadrático não variava de forma significativa entre as iterações, a solução obtida pelo modelo era sempre a estimativa inicial dos parâmetros. Sendo assim, foi utilizado o método de busca direta através da construção de grades nas quais o melhor valor para cada parâmetro é escolhido. Estas grades são refinadas até que seja atingida a precisão adequada.

Para o ajuste considerando a função objetivo dada pela equação (55) foi obtido um erro de 2,55, enquanto o ajuste considerando a função objetivo normalizada (equação 56) resultou em um erro menor (1,15), sendo esta última considerada no ajuste dos parâmetros.

Os valores das constantes cinéticas e do erro obtido pelo método de busca direta considerando a função objetivo normalizada, bem como os valores encontrados na literatura, são mostrados na tabela 15.

Tabela 15: Constantes cinéticas estimadas para o modelo e valores da literatura

Constante cinética (mol.L⁻¹.s⁻¹)	Modelo	Edalatmanesh (2007)
k ₁₄	2,6.10 ⁸	9.10 ⁸
k ₁₅	1,0.10 ⁸	2.10 ⁸
k ₁₇	1,4.10 ⁸	9.10 ⁸
k ₁₈	2,0.10 ⁸	8.10 ⁸

Como se pode observar na tabela 15, os valores obtidos para as constantes cinéticas estimadas são da mesma ordem de grandeza dos que constam na literatura, mas contém erros significativos.

As figuras 46 a 57 mostram os comparativos entre os dados experimentais e preditos para os experimentos considerados no ajuste.

Figura 46 – Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 1

Figura 47 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 2

Figura 48 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 3

Figura 49 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 4

Figura 50 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 6

Figura 51 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 7

Figura 52 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 9

Figura 53 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 10

Figura 54 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 11

Figura 55 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 12

Figura 56 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 13

Figura 57 - Comparativo dos dados experimentais e obtidos pelo modelo para o experimento 14

As figuras 58 a 60 mostram os ajustes através de comparações entre resultados experimentais e preditos para cada composto. Observa-se uma boa concordância entre estes valores para o fenol, evidenciado pelo coeficiente de correlação linear. Para os demais compostos aromáticos, devido as suas concentrações reduzidas, não foi possível observar uma boa correlação entre os valores.

Figura 58: Comparação entre os valores preditos e experimentais para o fenol.

Figura 59: Comparação entre os valores preditos e experimentais para o catecol.

Figura 60: Comparação entre os valores preditos e experimentais para a hidroquinona.

A distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais para cada um dos compostos é mostrada nas figuras 61 a 63. Em um modelo bem ajustado, espera-se que os erros apresentem uma distribuição normal com média zero. Para o modelo proposto, observando-se as figuras 61 a 63, percebe-se que os erros apresentam uma distribuição razoavelmente próxima da distribuição normal. Este fato também pode ser evidenciado pela curtose e assimetria determinadas para cada uma das curvas, que deveriam ser próximas de zero para representar uma distribuição normal.

Figura 61 – Distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos e os dados experimentais para o fenol (média = 0,18; curtose = 2,89; assimetria = 1,48)

Figura 62 - Distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos e os dados experimentais para o catecol (média = -0,06; curtose = 0,46; assimetria = 0,44)

Figura 63 - Distribuição dos erros obtidos entre os valores preditos e os dados experimentais para a hidroquinona (média = -0,03; curtose = 0,75; assimetria = 0,35)

A matriz de correlação entre os parâmetros estimados está representada na tabela 16. Para a obtenção desta matriz, foram estimados os parâmetros considerando cada um dos experimentos separadamente. A matriz indica uma elevada correlação positiva entre k_{14} e k_{17} e entre k_{15} e k_{18} . A ocorrência de alta correlação entre as constantes k_{14} e k_{17} indica que é possível a reformulação do modelo cinético com menos constantes que aquelas aqui incluídas.

Tabela 16: Matriz de correlação dos parâmetros estimados

	k_{14}	k_{15}	k_{17}	k_{18}
k_{14}	1			
k_{15}	0,556	1		
k_{17}	0,975	0,513	1	
k_{18}	0,363	0,732	0,404	1

Para avaliar a influência de cada uma das constantes no ajuste, foram realizados testes de sensibilidade. O sistema foi simulado mantendo os valores ótimos obtidos para três constantes cinéticas e variando-se apenas uma delas. Os resultados são mostrados na tabela 17.

Tabela 17: Avaliação da sensibilidade do ajuste em função de cada parâmetro estimado

Parâmetro avaliado	Variação do parâmetro	Mínimo da função objetivo
k_{14}	0%	1,1500
	10%	1,1578
	-10%	1,1572
	50%	1,2795
	-50%	1,4496
k_{15}	0%	1,1500
	10%	1,1599
	-10%	1,1618
	50%	1,3874
	-50%	1,4808
k_{17}	0%	1,1500
	10%	1,1515
	-10%	1,1535
	50%	1,1847
	-50%	1,2740
k_{18}	0%	1,1500
	10%	1,1568
	-10%	1,1493
	50%	1,2151
	-50%	1,2885

Os resultados na tabela 17 indicam que, para variações de $\pm 10\%$ no valor de cada parâmetro, os valores obtidos para a função objetivo oscilam entre 1,15 e 1,16 para todas as constantes cinéticas avaliadas. Já para variações mais elevadas, de $\pm 50\%$ no valor de cada parâmetro, foram obtidos diferentes valores para a função objetivo para cada constante cinética avaliada. No entanto, tais variações são grandes demais para fins de aplicação no modelo do processo.

Para validar o modelo, o experimento 15, que não foi utilizado no ajuste de parâmetros, foi simulado (figura 64).

Figura 64: Dados experimentais e previsão do modelo considerando o sistema como batelada e as constantes preditas para o experimento 15 (C_0 fenol = 275mg.L⁻¹; razão molar H₂O₂ = 22,5 e potência da lâmpada= 75 W).

Como se pode observar, o modelo mostrou ajuste adequado aos dados experimentais para o catecol e para a hidroquinona. Para o fenol, neste experimento observa-se que o modelo prevê um decréscimo menos acentuado do que o observado experimentalmente.

Um modelo mais simples, utilizando as reações fotoquímicas consideradas por Alnaizy (1999), adotando as hipóteses mais realistas de Edalatmanesh (2007) foi proposto. Este modelo é representado pelas seguintes equações:

$$\left(-\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right) = -\frac{\frac{d[C_{tot}]}{dt}}{1+k_a[H^+]^{-1}} = \left(\frac{1}{1+k_a[H^+]^{-1}}\right) x \left(\frac{r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH]}{-k_{10}[HO_2^-]^2}\right) \quad (56)$$

$$\left(-\frac{d[HO_2^-]}{dt}\right) = -\frac{\frac{d[C_{tot}]}{dt}}{1+k_a^{-1}[H^+]^{-1}} = \left(\frac{1}{1+k_a^{-1}[H^+]^{-1}}\right) x \left(\frac{r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH]}{-k_{10}[HO_2^-]^2}\right) \quad (57)$$

$$\left(-\frac{d[\cdot OH]}{dt}\right) = -2r_{UV,H_2O_2} + k_2[H_2O_2][\cdot OH] + k_9[\cdot OH][HO_2^-] + k_{14}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{15}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{17}[1,2-C_6H_4(OH)_2][\cdot OH] + k_{18}[1,4-C_6H_5OH][\cdot OH] \quad (58)$$

$$\left(-\frac{d[HO_2^-]}{dt}\right) = -k_2[H_2O_2][\cdot OH] + k_9[\cdot OH][HO_2^-] + 2k_{10}[HO_2^-]^2 \quad (59)$$

$$\left(-\frac{d[C_6H_5OH]}{dt}\right) = r_{UV, fenol} + k_{14}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{15}[C_6H_5OH][\cdot OH] \quad (60)$$

$$\left(-\frac{d[1,2-C_6H_4(OH)_2]}{dt}\right) = -k_{14}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{17}[1,2-C_6H_4(OH)_2][\cdot OH] \quad (61)$$

$$\left(-\frac{d[1,4-C_6H_4OH]}{dt}\right) = -k_{15}[C_6H_5OH][\cdot OH] + k_{18}[1,4-C_6H_4OH][\cdot OH] \quad (62)$$

O código utilizado é descrito no apêndice C.

O ajuste obtido para este modelo apresentou um erro de 3,72, superior ao encontrado no modelo anterior (1,15). Sendo assim, considerar todas as reações fotoquímicas envolvidas resulta em menor erro nas simulações.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados experimentais obtidos permitiram concluir que, para um sistema experimental como o usado neste estudo, a vazão não interfere significativamente na remoção de COD, diferentemente das concentrações iniciais de fenol e H_2O_2 .

O estudo dos intermediários formados possibilitou a identificação e quantificação dos compostos aromáticos (catecol e hidroquinona), assim como alguns ácidos orgânicos (fômico, oxálico e malônico). O ácido maleico, por apresentar concentrações muito reduzidas, foi apenas identificado.

Nos experimentos realizados com concentração inicial de fenol de 275mg.L^{-1} combinada com a lâmpada de 75W, a elevação da razão molar peróxido/fenol não acarretou mudanças na degradação do fenol, mas influenciou a formação e degradação dos intermediários aromáticos.

A análise estatística dos resultados mostrou a importante influência da potência radiante utilizada na degradação do fenol. Porém, como a razão entre a potência útil na região do UV e a potência nominal das lâmpadas diminui com o aumento da potência nominal, é necessário avaliar economicamente até que ponto é vantajoso elevar a potência radiante do sistema.

No modelo ajustado para os experimentos sistemáticos, considerado o reator operando em batelada, em estado não estacionário e todas as reações fotoquímicas envolvidas no processo, foram obtidas boas correlações com os dados experimentais para a maior parte dos experimentos. O modelo que considera apenas as principais reações fotoquímicas apresentou um erro mais elevado que o modelo anterior. Para o ajuste foram estimadas constantes cinéticas referentes à degradação do fenol, catecol e hidroquinona e os valores obtidos foram da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura, mas com erros significativos em relação aos valores constantes das publicações utilizadas como referências. A alta correlação observada entre duas das constantes cinéticas ajustadas indica que um modelo com menor número de parâmetros poderia ser utilizado, o que pode ser uma sugestão de continuação do presente trabalho.

Recomendações para trabalhos futuros:

Desenvolver métodos mais eficientes para quantificação dos ácidos orgânicos para que os mesmos possam ser utilizados em modelo futuros.

Formular modelos cinéticos ainda mais realistas.

REFERÊNCIAS

ALNAIZY, R. S.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 233-244, 2000.

ALNAIZY, R. S. **Mechanism and kinetic study for the hydroxyl free radicals mediated photooxidation of organic-contaminated-aqueous solutions**. 1999. 147 p. Thesis (Doctor) – A&M University, Texas, 1999.

ARAÑA, J.; TELLO RENDÓN, E.; DOÑA RODRIGUEZ, J. M.; HERRERA MELIÁN, J. A.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; PÉREZ PEÑA, J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, v. 44, p. 1017-1023, 2001.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical technology**. Chischester: John Wiley, 1991.

DE LAAT, J.; TACE, E.; DORE, M. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , $Fe(III)/UV$, $Fe(III)/H_2O_2/UV$ and $Fe(II)$ or $Fe(III)/H_2O_2$. **Chemosphere**, v. 39, p. 2693-2706, 1999.

DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with dissolved Oxygen. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 23, p. 387-392, 1984.

EDALATMANESH, M.; DHIB, R.; MEHRVAR, M. Kinetic modeling of aqueous phenol degradation by UV/H_2O_2 process. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 40, p. 34-43, 2008.

FUKUNAGA, M. T. **Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através da eletrólise foto-assistida**. 2003. 104 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GIROTO, J. A. **Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona**. 2007. 254 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOUVEA, M. T.; PARK, S. W.; GIUDICI, R. Estimação de coeficientes de dispersão axial em leitos fixos. 18 ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS. Nova Friburgo. 1990.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, 1737p. 2001.

HAMMAMI, S.; OUEJHANI, A.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M. Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. **J. Hazardous Materials**, v. 163, p. 251-258, 2009.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 162 p. Tese (Doutorado) - Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HUANG, C.; SHU, H. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. **J. Hazardous Materials**, v. 41, p. 47-64, 1995.

KRALIK, P.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H₂O₂: The application of experimental design and kinetic modeling approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 154-166, 2010.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

MACHULEK, A. J. **Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação foto-Fenton por íons cloreto**. 2007. 105 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MIERZWA, J. C.; HESPAÑHOL, I. **Água na Indústria: Uso Racional e Reuso**. São Paulo: Oficina dos textos, 2005.

PAZ, A. R. **Implementação de um simulador numérico em um programa computacional de estabilidade**. 2004. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2004.

PEIXE, T. S.; NASCIMENTO, E.S.; DELLA ROSA, H. V. Determinação de fenol urinário por cromatografia gasosa em trabalhadores que utilizam resinas fenólicas em fundições. *Revista brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 42, n. 2, 2006.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J.. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 64-68, 2006.

PRIMO, O.; RIVERO, J.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 23-28, 2007.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. 2005. 149 p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

TEIXEIRA, C.P.; JARDIM, W. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas,2004.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A .F.; RODRIGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.65. p. 261-268, 2006.

REFERENCIAS COMPLEMENTARES

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

CHRISTENSEN, H. C.; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. Kinetics and mechanism of the reaction between chlorine and phenol in acid in aqueous solution **J. Phys. Chem.** v. **77**, p. 973-978, 1973.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

HIMMELBLAU, D.M.; BISCHOFF, K.B. **Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems**. New York: John Wiley & Sons, 1968.

OPPENLANDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Wiley-VHC: 2003.

PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 140-149, 2008.

WESTERTERP, K. R.; VAN SWAAIJ, W. P. **Chemical Reactor Design and Operation**. 2ª edição. New York: John Wiley & Sons, 1998.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Código do programa em Scilab 5.2.2 para simular o modelo que considera todas as reações fotoquímicas.

```
// Programa principal

// simula todos os 14 exper. (reator batelada) Obs.: ordem dos exp.: 1, 2, 3, 4,
6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 8 e 15

clear all

global Kest

exec('reatorruvfenol.sci');

exec('ratesruvfenol.sci');

// Leitura dos arquivos de dados:

CondsIn = read('Cond Ini.txt',14,8); // Leitura das concs iniciais das 8 especies
em todos os 14 exper.

It = read('valores de I.txt',14,1);

bt = read('valores de b.txt',14,1);

Kest = [2.6D+08; 1.03D+08; 1.41D+08; 2.02D+8]; // estimativa inicial das ctes

pH = 3; // mantido cte em todos os 14 exper

ii=1;

for i=1:14

    i

    CI = CondsIn(i,:); CI=CI'; // vetor CI passa a ser vertical (concs. iniciais)

    I=It(i);

    b=bt(i);

    sai = reatorruvfenol(CI,I,b,pH);

    for j=1:10
```

```

for k=2:9
    if sai(j,k) < 0. then
        sai(j,k) = 0.;
    end
end
end
sim(ii:ii+9,1:17)=sai(:,:);
ii=i*10+1;
end
saida=input("Arquivo de resultados?","s");
print(saida,sim(:,1:9));

```

```

function [r,ires] = ratesruvfenol(t,c,dc)

global Kest;

global ltax,btax,pHtax;

l=ltax;

b=btax;

pH=pHtax;

// constantes estimadas:

k14=Kest(1);

k15=Kest(2);

k17=Kest(3);

k18=Kest(4);

// Constantes:

F1 = 0.5;

F2 = 0.12;

```

E1 = 1800; // L/mol.m

E2 = 22800;

E6= 56000;

// constantes cinéticas Edalatmaneh L/mol.s

k2=2.7e7;

k3=7.5e9;

k4=3;

k5=0.13;

k6=1.0e10;

k7=1.58e5;

k8=5.5e9;

k9=6.6e9;

k10=8.3e5;

k11=9.7e7;

k12=7e9;

// (1)H2O2 (2)HO2- (3) radical OH (4)radical HO2 (5) radical O2- (6) fenol

// (7) catecol (8) hidroquinona r(1) R UV-H2O2 r(2)UV-fenol

// balanço de massa

$$ruvH2O2 = F1 * I * ((E1 * c(1) + E2 * c(2)) / (E1 * c(1) + E2 * c(2) + E6 * c(6))) * (1 - \exp(-2.303 * b * (E1 * c(1) + E2 * c(2) + E6 * c(6))))$$

$$ruvfenol = F2 * I * ((E6 * c(6)) / (E1 * c(1) + E2 * c(2) + E6 * c(6))) * (1 - \exp(-2.303 * b * (E1 * c(1) + E2 * c(2) + E6 * c(6))))$$

$$r = [-dc(1) - 1/(1 + (10^{(-11.6 + pH)})) * (ruvH2O2 + k2*c(1)*c(3) + k3*c(3)*c(2) + k4*c(1)*c(4) + k5*c(1)*c(5) - k8*c(3)^2 - k10*c(4)^2 - k11*c(4)*c(5))$$

$$-dc(2) - (1/(1 + 10^{(11.6 - pH)})) * (ruvH2O2 + k2*c(1)*c(3) + k3*c(3)*c(2) + k4*c(1)*c(4) + k5*c(1)*c(5) - k8*c(3)^2 - k10*c(4)^2 - k11*c(4)*c(5))$$

$$-dc(3) + 2*ruvH2O2 - k2*c(1)*c(3) - k3*c(3)*c(2) + k4*c(1)*c(4) + k5*c(1)*c(5) - 2*k8*c(3)^2 - k9*c(3)*c(4) - k12*c(3)*c(5) - k14*c(6)*c(3) - k15*c(6)*c(3) - k17*c(7)*c(3) - k18*c(8)*c(3)$$

$$-dc(4) + k2*c(1)*c(3) + k3*c(3)*c(2) - k4*c(1)*c(4) + k6*c(5)*10^{(-pH)} - k7*c(4) - k9*c(3)*c(4) - 2*k10*c(4)^2 - k11*c(4)*c(5)$$

$$-dc(5) - k5*c(1)*c(5) - k6*c(5)*10^{(-pH)} + k7*c(4) - k11*c(4)*c(5) - k12*c(3)*c(5)$$

$$-dc(6) - ruvfenol - k14*c(6)*c(3) - k15*c(6)*c(3)$$

$$-dc(7) + k14*c(6)*c(3) - k17*c(7)*c(3)$$

$$-dc(8) + k15*c(6)*c(3) - k18*c(8)*c(3)];$$

ires=0;

endfunction

function sai = reatorruvfenol(CI,l,b,pH)

ltax=l;

btax=b;

pHtax=pH;

```

    global ltax,btax,pHtax;

// programa reator batelada

// Modelo Reator Batelada

t0=0;

info=list([],0,[],[],[],0,0);

info(6)=1;

//info(5)=1.e-20;

t=[0:300:900,1800,2700,3600,5400,7200,9000];

c = dassl(CI, t0, t, ratesruvfenol,info);

// a saida c é uma matriz em que cada coluna é um vetor
vertical=[t,c1,c2,c3,dc1,dc2,dc3]

// importante: escrever o BM na forma, p.ex: -dc(1)-k1*c(1)=0, sem o "... = 0".

// no BM, r é um vetor em que cada elemento é o resíduo entre cada eq. do
BM e zero.

sai=c'

endfunction

```

APENDICE B

Código do programa em Scilab 5.2.2 para estimação dos parâmetros do modelo que considera todas as reações fotoquímicas.

```
// Programa principal de Otimização por BUSCA DIRETA
```

// simula todos os 12 exper. (reator batelada), le os dados experimentais e calcula a função desvio quadrático que deve ser minimizada variando-se os elem. do vetor Kest(4 linhas)

```
clear all
```

```
exec('reator.sci');
```

```
exec('rates.sci');
```

```
icont=0
```

```
// Leitura dos arquivos de condições experimentais:
```

CondsIn = read('Conds Ini.txt',12,8); // Leitura das concs iniciais das 8 especies em todos os 12 exper.

```
It = read('valores de I.txt',12,1);
```

```
bt = read('valores de b.txt',12,1);
```

```
pH = 3; // mantido cte em todos os 12 exper
```

```
Exp = read('dados-Ot.txt',120,5);
```

```
emin = 1.e7 // ref. inicial para o erro quadrático.
```

```
// -----
```

```
// Início da Grade de Kest:
```

```
Kest0=[2.6e8;1.03e8;1.41e8;1.01e8]
```

```
Kmin=Kest0; Kest=Kest0
```

```
Var=[0.1;0.1;0.1;0.1]
```

```

for i1=1:5
    Kest(2:4)=Kest0(2:4)
    Kest(1)=Kest(1)+Var(1)
    for i2=1:5
        Kest(3:4)=Kest0(3:4)
        Kest(2)=Kest(2)+Var(2)
        for i3=1:5
            Kest(4)=Kest0(4)
            Kest(3)=Kest(3)+Var(3)
            for i4=1:5
                Kest(4)=Kest(4)+Var(4)
            end
        end
    end
end

```

```

ii=1

```

```

// Simulação dos 12 experimentos com Kest:

```

```

    for i=1:12
        CI = CondsIn(i,:); CI=CI'; // vetor CI passa a ser vertical (concs. iniciais)
        I=It(i);
        b=bt(i);
        global Kest
        icont=icont+1
        sai = reator(CI,I,b,pH) //sai contém os valores de c calculados para cada
        experimento i.

        // Fazendo valores de c negativos = 0:
        for j=1:10
            for k=2:9
                if sai(j,k) < 0. then

```



```

        sai(j,k) = 0.;
    end
end
end

// Montando a matriz sim(120x17) com os dados calculados para todos os 12
// exper. com os valores de Kest:
sim(ii:ii+9,1:17)=sai(:, :)
ii=i*10+1
end // loop de i=1:12

// Cálculo do erro quadrático de todos os exper.:
e=0
for iexp=1:120
    e=e+(((sim(iexp,7)/5.164)-
    (Exp(iexp,3)/5.164))^2+10*(((sim(iexp,8)/1.6403)-
    (Exp(iexp,4)/1.6403))^2))+10*(((sim(iexp,9)/0.5262)-(Exp(iexp,5)/0.5262))^2))*1.e5
end

// Busca de emin:
if e < emin then
    emin = e
    Kmin = Kest
end
end
end
end

i1, Kmin, emin
end

// fim da Grade de Kest

saida=input("Arquivo de resultados?","s");

```

```
print(saida,Kmin,emin)
```

```
function [r,ires] = rates(t,c,dc)
```

```
    global Kest;
```

```
    global Itax,btax,pHtax;
```

```
    I=Itax;
```

```
    b=btax;
```

```
    pH=pHtax;
```

```
    // constantes estimadas:
```

```
    k14=Kest(1);
```

```
    k15=Kest(2);
```

```
    k17=Kest(3);
```

```
    k18=Kest(4);
```

```
    // Constantes:
```

```
    F1 = 0.5;
```

```
    F2=0.12;
```

```
    E1 = 1800; // L/mol.m
```

```
    E2 = 22800;
```

```
    E6 = 51600;
```

```
    // constantes cinéticas Edalatmaneh L/mol.s
```

```
    k2=2.7e7;
```

```
    k3=7.5e9;
```

```
    k4=3;
```

```
    k5=0.13;
```

```
    k6=1.0e10;
```

```
    k7=1.58e5;
```

```
    k8=5.5e9;
```

$$k9=6.6e9;$$

$$k10=8.3e5;$$

$$k11=9.7e7;$$

$$k12=7e9;$$

// (1)H2O2 (2)HO2- (3) radical OH (4)radical HO2 (5) radical O2- (6) fenol

// (7) catecol (8) hidroquinona r(1) R UV-H2O2 r(2)UV-fenol

// balanço de massa

$$ruvH2O2 = F1*I*((E1*c(1)+E2*c(2))/(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6)))*(1-\exp(-2.303*b*(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6))))$$

$$ruvfenol = F2*I*((E6*c(6))/(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6)))*(1-\exp(-2.303*b*(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6))))$$

$$r=[-dc(1)-1/(1+(10^{(-11.6+pH)}))]*(ruvH2O2 + k2*c(1)*c(3)+k3*c(3)*c(2)+k4*c(1)*c(4)+k5*c(1)*c(5)-k8*c(3)^2-k10*c(4)^2-k11*c(4)*c(5))$$

$$-dc(2)-(1/(1+10^{(11.6-pH)}))* (ruvH2O2 + k2*c(1)*c(3)+k3*c(3)*c(2)+k4*c(1)*c(4)+k5*c(1)*c(5)-k8*c(3)^2-k10*c(4)^2-k11*c(4)*c(5))$$

$$-dc(3)+ 2*ruvH2O2 - k2*c(1)*c(3)-k3*c(3)*c(2)+k4*c(1)*c(4)+ k5*c(1)*c(5)-2*k8*c(3)^2-k9*c(3)*c(4)-k12*c(3)*c(5)-k14*c(6)*c(3)-k15*c(6)*c(3)-k17*c(7)*c(3)-k18*c(8)*c(3)$$

$$-dc(4) + k2*c(1)*c(3)+k3*c(3)*c(2)-k4*c(1)*c(4)+k6*c(5)*10^{(-pH)}-k7*c(4)-k9*c(3)*c(4)-2*k10*c(4)^2-k11*c(4)*c(5)$$

$$-dc(5) - k5*c(1)*c(5)-k6*c(5)*10^{(-pH)}+k7*c(4)-k11*c(4)*c(5)-k12*c(3)*c(5)$$

```
-dc(6) - ruvfenol - k14*c(6)*c(3)-k15*c(6)*c(3)
```

```
-dc(7) + k14*c(6)*c(3)-k17*c(7)*c(3)
```

```
-dc(8) + k15*c(6)*c(3)-k18*c(8)*c(3)];
```

```
ires=0;
```

```
endfunction
```

```
function sai = reator(CI,l,b,pH)
```

```
ltax=l;
```

```
btax=b;
```

```
pHtax=pH;
```

```
global ltax,btax,pHtax;
```

```
// programa reator batelada
```

```
// Modelo Reator Batelada
```

```
t0=0;
```

```
info=list([],0,[],[],[],0,0);
```

```
info(6)=1;
```

```
//info(5)=1.e-20;
```

```
t=[0,300,600,900,1800,2700,3600,5400,7200,9000];
```

```
c = dassl(CI, t0, t, rates, info);
```

```
// a saida c é uma matriz em que cada coluna é um vetor  
vertical=[t,c1,c2,c3,...,dc1,dc2,dc3,...]
```

// importante: escrever o BM na forma, p.ex: $-dc(1)-k1*c(1)=0$, sem o "... = 0".

// no BM, r é um vetor em que cada elemento é o resíduo entre cada eq. do BM e zero.

sai=c'; // sai é agora um vetor horizontal para cada t.

endfunction

APÊNDICE C

Código do programa em Scilab 5.2.2 para estimação dos parâmetros do modelo simplificado (que considera apenas algumas reações fotoquímicas)

```
// Programa principal de Otimização por BUSCA DIRETA
```

// simula todos os 12 exper. (reator batelada), le os dados experimentais e calcula a função desvio quadrático que deve ser minimizada variando-se os elem. do vetor Kest(4 linhas)

```
clear all
```

```
exec('reator.sci');
```

```
exec('ratesalnaizy.sci');
```

```
icont=0;
```

```
// Leitura dos arquivos de condições experimentais:
```

CondsIn = read('Conds Ini7elem.txt',12,7); // Leitura das concs iniciais das 7 especies em todos os 12 exper.

```
It = read('valores de I.txt',12,1);
```

```
bt = read('valores de b.txt',12,1);
```

```
pH = 3; // mantido cte em todos os 12 exper
```

```
Exp = read('dados-Ot.txt',120,5);
```

```
emin = 1.e7; // ref. inicial para o erro quadrático.
```

```
// -----
```

```
// Início da Grade de Kest:
```

```
Kest0=[1.33e8;1.43e8;1e8;1e8]
```

```
Kmin=Kest0; Kest=Kest0
```

```
Var=[1D6;1D6;1D6;1D6]
```

```

for i1=1:5
    Kest(2:4)=Kest0(2:4)
    Kest(1)=Kest(1)+Var(1)
    for i2=1:5
        Kest(3:4)=Kest0(3:4)
        Kest(2)=Kest(2)+Var(2)
        for i3=1:5
            Kest(4)=Kest0(4)
            Kest(3)=Kest(3)+Var(3)
            for i4=1:5
                Kest(4)=Kest(4)+Var(4)
            end
        end
    end
end
ii=1;
// Simulação dos 12 experimentos com Kest:
for i=1:12
    CI = CondsIn(i,:); CI=CI'; // vetor CI passa a ser vertical (concs. iniciais)
    I=It(i);
    b=bt(i);
    global Kest;
    icont=icont+1;
    //if icont >= 10000 then
    //  decis=input("deseja parar?","s");
    //  print (decis, icont);
    //  pause
    //end

    sai = reator(CI,I,b,pH); //sai contém os valores de c calculados para cada
    experimento i.

    // Fazendo valores de c negativos = 0:

```

```

for j=1:10
    for k=2:9
        if sai(j,k) < 0. then
            sai(j,k) = 0.;
        end
    end
end

// Montando a matriz sim(120x15) com os dados calculados para todos os 12
// exper. com os valores de Kest:
sim(ii:ii+9,1:15)=sai(:, :)

ii=i*10+1;

end // loop de i=1:12

// Cálculo do erro quadrático de todos os exper.:
e=0;

for iexp=1:120

    e=e+(((sim(iexp,7)/5.164)-(Exp(iexp,3)/5.164))^2+((sim(iexp,8)/1.6403)-
(Exp(iexp,4)/1.6403))^2+((sim(iexp,9)/0.5262)-(Exp(iexp,5)/0.5262))^2)*1.e5

end

// Busca de emin:

if e < emin then

    emin = e;

    Kmin = Kest;

end

end

end

end

i1, Kmin, emin

end

```



```

// fim da Grade de Kest

saida=input("Arquivo de resultados?","s");
print(saida,Kmin,emin);

function [r,ires] = rates(t,c,dc)

    global Kest;

    global Itax,btax,pHtax;

    I=Itax;

    b=btax;

    pH=pHtax;

    // constantes estimadas:

    k14=Kest(1);

    k15=Kest(2);

    k17=Kest(3);

    k18=Kest(4);

    // Constantes:

    F1 = 0.5;

    F2 = 0.12;

    E1 = 1800; // L/mol.m

    E2 = 22800;

    E6 = 51600;

    // constantes cinéticas Edalatmaneh L/mol.s

    k2=2.7e7;

    k9=6.6e9;

    k10=8.3e5;

    // (1)H2O2 (2)HO2- (3) radical OH (4)radical HO2 (5) fenol

```

// (6) catecol (7) hidroquinona r(1) R UV-H2O2

// balanço de massa

$$ruvH2O2 = F1*I*((E1*c(1)+E2*c(2))/(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6)))*(1-\exp(-2.303*b*(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6))))$$

$$ruvfenol = F2*I*((E6*c(6))/(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6)))*(1-\exp(-2.303*b*(E1*c(1)+E2*c(2)+E6*c(6))))$$

$$r=[-dc(1)-1/(1+(10^{(-11.6+pH)}))*(ruvH2O2 + k2*c(1)*c(3)-k10*c(4)^2)$$

$$-dc(2)-(1/(1+10^{(11.6-pH)}))* (ruvH2O2 + k2*c(1)*c(3)-k10*c(4)^2)$$

$$-dc(3)+ 2*ruvH2O2 - k2*c(1)*c(3)-k9*c(3)*c(4)-k14*c(5)*c(3)-k15*c(5)*c(3)-k17*c(6)*c(3)-k18*c(7)*c(3)$$

$$-dc(4) + k2*c(1)*c(3)-k9*c(3)*c(4)-2*k10*c(4)^2$$

$$-dc(5) - k14*c(5)*c(3)-k15*c(5)*c(3)$$

$$-dc(6) - ruvfenol - k14*c(6)*c(3)-k15*c(6)*c(3)$$

$$-dc(7) + k15*c(5)*c(3)-k18*c(7)*c(3)];$$

ires=0;

endfunction

function sai = reator(CI,I,b,pH)

Itax=I;

```

    btax=b;

    pHtax=pH;

    global Itax,btax,pHtax;

// programa reator batelada

// Modelo Reator Batelada

t0=0;

info=list([],0,[],[],[],0,0);

info(6)=1;

//info(5)=1.e-20;

t=[0,300,600,900,1800,2700,3600,5400,7200,9000];

c = dassl(CI, t0, t, rates, info);


    // a saída c é uma matriz em que cada coluna é um vetor
vertical=[t,c1,c2,c3,...,dc1,dc2,dc3,...]

    // importante: escrever o BM na forma, p.ex: -dc(1)-k1*c(1)=0, sem o "... = 0".

    // no BM, r é um vetor em que cada elemento é o resíduo entre cada eq. do
BM e zero.

    sai=c'; // sai é agora um vetor horizontal para cada t.


endfunction

```